



**HAL**  
open science

Mise au point de revêtements protecteurs pour le  
gainage du combustible en alliage de vanadium  
V-4Cr-4Ti destiné aux RNR-Na

Nabil Chaia

► To cite this version:

Nabil Chaia. Mise au point de revêtements protecteurs pour le gainage du combustible en alliage de vanadium V-4Cr-4Ti destiné aux RNR-Na. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0149 . tel-01754633

**HAL Id: tel-01754633**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754633v1>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



Collegium Sciences et Technologies

Ecole doctorale : E. M. M. A.

**THESE**

Présentée Par

**Nabil CHAIA**

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

En Science des Matériaux

**Mise au point de revêtements protecteurs pour le gainage du  
combustible en alliage de vanadium V-4Cr-4Ti destiné aux  
RNR-Na**

Soutenance prévue le 25 octobre 2013 devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Rapporteurs

Daniel MONCEAU

Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT Université de Toulouse

Fernando PEDRAZA DIAZ

Professeur, LaSIE Université de La Rochelle

Examineurs

Yann LE PETITCORPS

Professeur, LCTS Université de Bordeaux 1

Nicolas DAVID

MdC, IJL Université de Lorraine

Stéphane MATHIEU

MdC (HDR), IJL Université de Lorraine, Co-Directeur de thèse

Michel VILASI

Professeur, IJL Université de Lorraine, Directeur de thèse

Invités

Fabien ROUILLARD

Ingénieur de Recherche, LECNA CEA/Saclay

**Institut Jean Lamour, Dept.2 CP2S, Equipe 206, SIRCM**





# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Introduction bibliographique</b> .....	5
I. Les réacteurs du futur .....	5
1. Principe de fonctionnement d'un RNR-Na .....	6
2. Assemblage du combustible.....	7
3. Choix du sodium liquide comme fluide caloporteur.....	8
4. Choix du matériau de gainage.....	9
II. L'oxydation à haute température et ses effets sur les alliages de vanadium.....	11
1. Diagramme d'équilibres de phases V-O .....	11
2. Cinétique d'oxydation sous faibles $PO_2$ .....	12
3. Comportement mécanique des alliages V-4Cr-4Ti sous faible $PO_2$ .....	15
4. Oxydation sous air.....	16
III. Les solutions de protection.....	16
Conclusion.....	17
Références bibliographiques .....	17
<b>Chapitre II : Matériels et techniques expérimentales</b> .....	19
I. Matériaux et techniques d'élaboration .....	19
1. Les métaux utilisés .....	19
2. L'alliage V-4Cr-4Ti .....	19
3. La fusion inductive.....	20
4. La fusion à l'arc.....	22
5. Le pressage uni-axial.....	22
II. Le procédé de cémentation activée en caisse .....	25
1. La chimie du ciment .....	25
2. Variantes de la cémentation activée en caisse.....	26
3. Réactions et mécanismes de dépôt .....	27
4. Aspect thermodynamique de la cémentation .....	28
III. Dispositifs d'essais pour l'évaluation de la résistance à l'oxydation.....	28
1. Thermogravimétrie.....	28

2.	Essais en four tubulaire .....	30
3.	Tests d'oxydation cyclique.....	30
4.	Essai de flexion 3 points.....	31
IV.	Techniques de préparation et d'analyse métallographique .....	32
1.	Préparation des échantillons.....	32
2.	Observation au microscope électronique à balayage .....	32
3.	Analyse à la microsonde électronique de Castaing.....	33
4.	Tests de microdureté .....	33
5.	Analyse radiocristallographique.....	34
6.	Analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	34
	Références bibliographiques .....	35

### **Chapitre III : Etude thermodynamique du système V-Cr-Si par la méthode CALPHAD**

	.....	37
	Introduction .....	37
I.	La méthode CALPHAD .....	38
1.	Les grandeurs thermodynamiques.....	40
2.	Les données diagrammatiques .....	41
II.	Les modèles thermodynamiques utilisés.....	41
1.	Description thermodynamique des corps purs .....	41
2.	Les solutions désordonnées .....	42
3.	Les solutions ordonnées – « Compound Energy Formalism ».....	43
III.	Description des bordures binaires Cr-Si, V-Si et V-Cr.....	44
1.	Description de la bordure binaire Cr-Si .....	44
a)	Données diagrammatiques .....	44
b)	Données thermodynamiques .....	47
c)	Modélisation thermodynamique .....	48
2.	Description de la bordure binaire V-Si .....	50
a)	Données diagrammatiques .....	50
b)	Données thermodynamiques .....	53
c)	Modélisation thermodynamique .....	54
3.	Description de la bordure binaire V-Cr.....	55
a)	Données diagrammatiques .....	55
b)	Modélisation thermodynamique .....	56

IV.	Etude expérimentale du système V-Cr-Si .....	57
1.	Etude de la projection liquidus .....	57
a)	Procédure expérimentale .....	57
b)	Résultats et discussion .....	60
2.	Etude de la section isotherme à 1200°C .....	63
a)	Aperçu bibliographique .....	63
b)	Procédure expérimentale .....	64
c)	Résultats et discussion .....	65
V.	Modélisation du système V-Cr-Si .....	68
1.	Modèles et données utilisés .....	68
a)	Modèles utilisés .....	68
b)	Données prises en compte .....	69
2.	Restitution .....	69
a)	Projection liquidus .....	70
b)	Section isotherme à 1200°C .....	71
VI.	Conclusions .....	72
	Références bibliographiques .....	73

**Chapitre IV : Elaboration de revêtements protecteurs de l'oxydation du vanadium et des alliages V-4Cr-4Ti**..... 77

	Introduction .....	77
I.	Dépôt de silicium avec les chlorures comme agent activant.....	78
1.	Modification de la composition chimique de l'alliage donneur.....	80
a.	Aspects thermodynamiques .....	80
b.	Morphologie des revêtements.....	82
2.	Pré-dépôt électrolytique de nickel.....	84
a.	Elaboration des revêtements .....	85
b.	Morphologie du revêtement de nickel après traitement thermique .....	86
c.	Morphologie du revêtement après co-dépôt Ti et Si .....	86
d.	Chemins de diffusion.....	89
e.	Paramètres de dépôt.....	90
II.	Dépôt de silicium avec les fluorures comme agent activant .....	90
1.	Analyse thermodynamique.....	91
2.	Aspect microstructural du revêtement.....	92

III. Conclusions .....	95
Références bibliographiques .....	96

**Chapitre V : Etude de la résistance à l'oxydation des alliages revêtus et des composés constitutifs des revêtements**..... 99

Introduction .....

I. Comportement en oxydation des revêtements binaires  $MSi_2$  (avec  $M = V, Ti, Cr$ ) et ternaires ( $Ti_4Ni_4Si_7$  et  $Ti_4NiSi_4$ ) .....

1. Comportement en oxydation des revêtements sous faible  $PO_2$ ..... 100
2. Comportement en oxydation sous air..... 104
  - a. Comportement en oxydation des revêtements binaires  $MSi_2$  sous air..... 104
  - b. Comportement en oxydation des revêtements de siliciures ternaires sous air ..... 109
3. Essai de flexion/oxydation à l'air..... 112
  - a. Résultats des essais à  $670^\circ C$ ..... 113
  - b. Résultat des essais à  $750^\circ C$  ..... 113
  - c. Résultat de l'essai à  $850^\circ C$  sous 150 MPa ..... 114
  - d. Résultat de l'essai à  $950^\circ C$  sous 75 MPa ..... 115
  - e. Observations en coupe après les essais..... 115

II. Comportement en oxydation des composés  $MSi_2$  (avec  $M = V, Ti, Cr$ ),  $Ti_4Ni_4Si_7$  et  $Ti_4NiSi_4$  .....

1. Caractérisation microstructurale après élaboration..... 116
2. Comportement en oxydation à l'air des siliciures  $MSi_2$  avec  $M = V, Ti, Cr$ ..... 119
  - a. Essais thermogravimétriques à l'air ..... 119
  - b. Expositions de longue durée en four ..... 121
  - c. Tests d'oxydation cyclique..... 122
  - d. Caractérisation des produits d'oxydation ..... 123
3. Comportement en oxydation des siliciures ternaires..... 127
  - a. Essais thermogravimétriques à l'air ..... 127
  - b. Expositions de longue durée en four ..... 128
  - c. Caractérisation des produits d'oxydation ..... 128

III. Discussion .....

Conclusions .....

Références bibliographiques .....

<b>Chapitre VI : Evaluation des coefficients d'interdiffusion et de l'évolution structurale des revêtements</b> .....	139
Introduction .....	139
I. Etude de la cinétique de croissance des siliciures de vanadium .....	139
1. Revêtements sur <i>V pur</i> et <i>V-4Cr-4Ti</i> .....	140
2. Mesure des constantes de croissance sur <i>V pur</i> et <i>V-4Cr-4Ti</i> .....	141
3. Revêtements sur <i>V-xCr</i> et <i>V-xTi</i> avec $x = 5, 10$ et $15$ at.%.....	144
4. Mesure des constantes de vitesses de croissance sur <i>V-xCr</i> et <i>V-xTi</i> .....	146
II. Détermination des coefficients d'interdiffusion.....	147
1. Application du modèle de Wagner au système V/Si.....	148
2. Application des modèles de consommation mutuelle.....	149
a. Modèle de Wang.....	149
b. Modèle de Buscaglia .....	150
c. Calcul du coefficient d'interdiffusion.....	150
3. Résultats des calculs des constantes intrinsèques et de type II .....	151
4. Calculs des coefficients d'interdiffusion.....	153
a. Coefficients d'interdiffusion dans le système V/Si et V-4Cr-4Ti/Si.....	153
b. Coefficients d'interdiffusion dans les systèmes <i>V-Cr/Si</i> et <i>V-Ti/Si</i> .....	154
III. Estimation de l'évolution structurale du revêtement.....	157
1. Méthode.....	158
2. Estimation pour une exposition à $1150^{\circ}\text{C}$ .....	161
3. Validation expérimentale .....	162
IV. Discussion .....	164
V. Conclusions .....	168
Références bibliographiques .....	169
<b>Conclusions générales</b> .....	171
<b>Annexe : Aspects bibliographiques relatifs aux modèles cinétiques de croissance multicouche</b> .....	175
I. Force motrice de la diffusion : le potentiel chimique.....	175
II. Coefficients de diffusion intrinsèque et interdiffusion.....	176
III. Croissance de couches.....	176
IV. Modèle de Kidson .....	177

V.	Analyse de Wagner .....	179
VI.	Modèles de croissance basés sur l'hypothèse de la consommation mutuelle .....	182
1.	Analyse de Wang .....	182
2.	Modèle de Buscaglia .....	189
	<b>Références bibliographiques</b> .....	194

# Introduction générale

Avec un parc de 58 réacteurs nucléaires délivrant une puissance électrique de 63 GW, la filière nucléaire est bien implantée en France. Elle permet de couvrir 78% des besoins énergétiques nationaux et ainsi d'assurer une indépendance économique certaine vis-à-vis du marché mondial des hydrocarbures. De plus, elle est considérée comme une technologie respectueuse de l'environnement car la physico-chimie du processus de production d'énergie n'implique pas d'émission de gaz à effet de serre.

Les recherches en cours dans ce domaine visent en grande partie l'amélioration de cette technologie en se penchant davantage sur des solutions prenant en compte les enjeux socio-économiques, géostratégiques et écologiques avec une meilleure gestion des ressources naturelles et des déchets radioactifs. Parmi les filières envisagées pour le futur (les réacteurs de Génération IV), la France a fait le choix de se concentrer sur l'étude des réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium (RNR-Na ou SFR en anglais). La mise en place de ce type de filière jouit d'un retour d'expérience positif, démontré par le fonctionnement de plusieurs réacteurs prototypes comme Rapsodie et Phénix, et industriels comme Superphénix et BN-600 (Russie). A cette faisabilité avérée, s'ajoute une maîtrise confirmée de l'exploitation du sodium liquide comme fluide caloporteur.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement de matériaux destinés au gainage du combustible nucléaire dans les réacteurs RNR-Na. Une géométrie de type crayon analogue à celle rencontrée dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) est envisagée. Il s'agit de tubes cylindriques de quelques millimètres de section et de plusieurs mètres de longueur contenant le combustible sous la forme de pastilles. Les réacteurs du futur visent à exploiter le spectre de neutrons rapides et non plus le spectre de neutrons thermiques comme c'est le cas actuellement. De plus, les températures de fonctionnement visées sont de l'ordre de 550-650°C contre 350°C dans les REP. Ces raisons conduisent à rejeter le zirconium pour ces applications car son coefficient d'absorption dans la gamme spectrale envisagée est trop élevé et ses propriétés mécaniques (en fluage notamment) deviennent trop faibles.

Parmi les candidats potentiels pour l'application gaine, on distingue les aciers ferrito-martensitiques à dispersion d'oxyde (ODS pour Oxyde Dispersion Strengthened), les céramiques composites SiC/SiC et les alliages à base de vanadium. Les alliages à base de

vanadium ont été étudiés dans le passé pour des applications dans les réacteurs à fusion, car ils sont réfractaires ( $T_f$  du vanadium pur = 1910°C) et transparents aux neutrons rapides.

Toutefois, tous ces candidats requièrent des méthodes de fabrication particulières et contraignantes. C'est pourquoi, le CEA s'est engagé en 2009 dans une démarche de recherche visant à évaluer le potentiel d'alliages de vanadium pour les applications « fission ». A cet effet, le CEA a considéré les données disponibles sur ces alliages dans la littérature et s'est associé avec la société allemande GfE Metalle und Materialien GmbH (Nuremberg), pour élaborer une nuance d'alliage V-4Cr-4Ti. La caractérisation métallographique et compositionnelle de l'alliage développé, noté CEA-J57, a démontré la faisabilité d'une nuance V-4Cr-4Ti de très bonne qualité métallurgique et contenant des proportions d'impuretés limitées (O < 290 ppm, N < 70 ppm et C < 110 ppm).

Le matériau de gaine est soumis lors de son utilisation dans les conditions RNR-Na à : i) un fort flux neutronique, ii) une pression interne élevée suite au gonflement du combustible, iii) une interaction avec le fluide caloporteur d'une part et avec le combustible d'autre part et iv) des températures de fonctionnement élevées. Les premiers essais en température sur la nuance élaborée, qu'ils soient mécaniques ou chimiques, notamment réalisés pour évaluer le comportement de l'alliage à l'environnement, ont rapidement mis en évidence la très forte affinité du vanadium pour l'oxygène et la rapidité des réactions mises en jeu. Celles-ci s'accompagnent d'une fragilisation importante, même sous faible teneur en oxygène, qui peut remettre en question leur emploi pour cette application.

Par conséquent, une barrière contre la diffusion de l'oxygène s'avère nécessaire et doit impérativement être élaborée pour assurer un bon fonctionnement à long terme des alliages de vanadium dans les conditions rencontrées dans un RNR-Na (3 à 4 ans à 650°C pour les gaines en conditions normales d'utilisation, supporter 1000°C en conditions accidentelles le plus longtemps possible). C'est sur cette base qu'a été initié ce travail de thèse en collaboration avec le Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux (LA2M) et le Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse (LECNA) du CEA. Il vise à définir et à synthétiser une barrière de diffusion efficace assurant le rôle de revêtement protecteur de l'oxydation, même sous faible pression d'oxygène et pour des températures où les phénomènes diffusionnels restent lents.

Parmi les matériaux assurant une protection à long terme vis-à-vis de l'oxydation à haute température figurent ceux riches en chrome, en aluminium ou en silicium. Ces éléments peuvent être apportés à la surface de substrats métalliques par traitement thermochimique. La cémentation activée en caisse est une technique particulièrement maîtrisée au laboratoire qui a



été employée ici. Suite aux premiers résultats expérimentaux, cette étude s'est essentiellement focalisée sur les alliages à base de silicium.

Les travaux réalisés au cours de ce travail ont visé d'une part à approfondir la connaissance du système V-Cr-Ti-Si et d'autre part à proposer des solutions innovantes pour protéger ces alliages contre l'oxydation à très hautes températures.

Le chapitre I a pour vocation de définir succinctement les conditions d'emploi des alliages de vanadium dans les réacteurs à neutrons rapides et à présenter les quelques travaux de recherche visant à l'étude du comportement en oxydation du vanadium et de ses alliages. Le second chapitre est consacré à la description des principaux outils et méthodes utilisés au cours de ce travail.

Les données thermodynamiques et diagrammatiques relatives aux siliciures incluant le vanadium sont peu nombreuses ; ceci nous a conduits à les acquérir pour le système V-Cr-Si. Ces résultats seront décrits au chapitre III. Les chapitres IV et V sont dédiés à l'optimisation et à l'étude du comportement en oxydation des revêtements protecteurs. Enfin, dans le sixième et dernier chapitre, les résultats des traitements thermochimiques sont utilisés afin d'évaluer les coefficients d'interdiffusion dans les différentes phases présentes. Ces coefficients permettent ensuite d'estimer numériquement l'évolution structurale du matériau en condition accidentelle.



# Chapitre I : Introduction bibliographique

Dans ce chapitre introductif, nous soulèverons les différents points et exposerons de manière non exhaustive les problématiques liées à l'emploi des alliages de vanadium comme matériau de gainage dans les réacteurs nucléaires de quatrième génération.

## I. Les réacteurs du futur

Les réacteurs nucléaires destinés à produire de l'électricité pour le secteur civil sont classés par génération selon les progrès scientifiques et la technologie employée. Dans cette classification (Figure I-1), on peut distinguer différentes filières dont le nombre peut changer d'une génération à une autre. Il existe aujourd'hui trois générations de réacteurs nucléaires qui sont : soit en service (Gen. II), en cours d'installation (Gen. III) ou encore en cours de démantèlement (Gen. I):

- La première regroupe les réacteurs construits avant les années 70 (ex : filière UNGG uranium naturel graphite gaz) ;
- La deuxième désigne les réacteurs construits entre 1970 et 1998 (ex : filières REP réacteur à eau pressurisée) ;
- La troisième est celle regroupant les versions évoluées des réacteurs précédents dont certains sont déjà entrés en service et d'autres sont conçus pour les remplacer à partir de 2010/2020 (les réacteurs de Gen. III+).

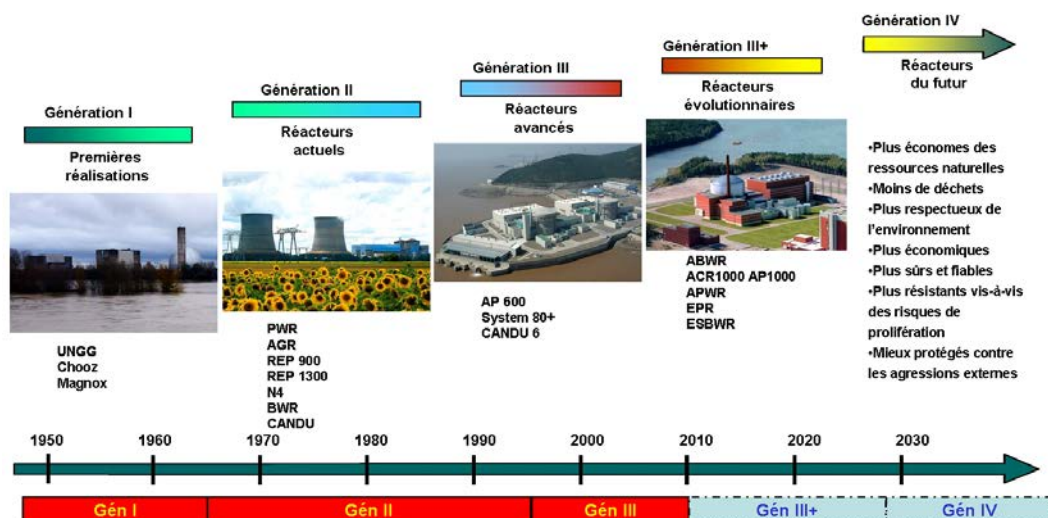


Figure I-1: Schéma chronologique traçant l'évolution de la technologie nucléaire selon les différentes générations de réacteurs pour des applications civiles

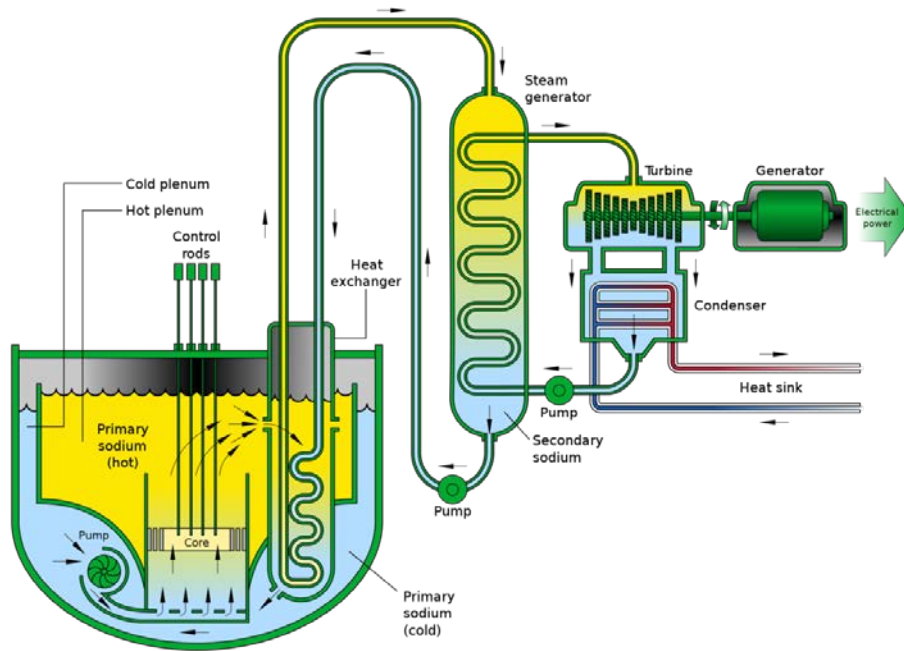
On distingue aujourd'hui une quatrième génération qui désigne une catégorie de réacteurs à l'état de concept. Elle regroupe six filières définies lors du *Forum International Génération IV* mené dans un cadre international à l'initiative des Etats Unis (2001-2002) [1]. Ce sont les réacteurs à neutrons rapides à : caloporteur sodium (SFR), à très haute température (VHTR), à sels fondus (MSR), à eau supercritique (SCWR), à caloporteur gaz (GFR) et à caloporteur plomb (LFR). L'entrée en service de ces réacteurs est prévue à l'horizon 2030. Les objectifs tracés lors du forum Gén. IV s'articulent essentiellement sur :

- l'amélioration de la sûreté nucléaire ;
- l'amélioration de la résistance à la prolifération nucléaire ;
- la minimisation des déchets nucléaires ;
- l'optimisation de la gestion des ressources naturelles ;
- la diminution des coûts d'exploitation des réacteurs.

La France a fait le choix de se concentrer sur l'étude des SFR (ou RNR-Na en français) avec notamment la volonté de construire un prototype de 600 MWe nommé ASTRID à l'horizon de 2025.

## 1. Principe de fonctionnement d'un RNR-Na

Un schéma de principe du fonctionnement d'un concept RNR-Na est présenté à la Figure I-2. Le concept de réacteur RNR-Na déjà construit par le passé en France, tel que Phénix et SuperPhénix est constitué d'un bloc réacteur intégré contenant deux circuits (primaire et secondaire) de sodium liquide et un circuit tertiaire de conversion d'énergie à l'aide d'une turbine à gaz de type Rankine fonctionnant à la vapeur d'eau [2]. Dans le cœur du réacteur, une pompe pousse le sodium à une température de l'ordre de 400 °C entre les assemblages de combustible pour qu'il échange l'énergie produite par les réactions de fission. En sortie du cœur, le sodium atteint une température d'environ 550°C. Sa chaleur est extraite du circuit primaire (bâtiment réacteur) par l'échangeur intermédiaire d'un deuxième circuit dans lequel circule également du sodium. Ainsi réchauffé, le sodium du circuit secondaire est dirigé vers le circuit tertiaire de conversion d'énergie pour communiquer sa chaleur à de l'eau qui, en devenant de la vapeur sous pression, fait tourner le turbo-alternateur. Pour éviter la gestion du risque de réaction exothermique entre le sodium et l'eau en cas de fuite dans l'échangeur de chaleur, des fluides caloporteurs alternatifs dans le circuit tertiaire sont actuellement en cours d'étude. En France, le candidat principal est l'azote à 180 bars.



**Figure I-2:** Schéma de principe d'un concept de réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium liquide

Le système RNR-Na peut se comporter comme un surgénérateur, c'est-à-dire qu'il est capable en cours de fonctionnement de régénérer le combustible nucléaire et de le recycler intégralement [3]. Ce type de réacteur est caractérisé par un rendement thermodynamique de l'ordre de 42% avec un taux de combustion\* élevé de 15 à 20% contre 6% pour les réacteurs de type REP. Les puissances électriques délivrées par le réacteur peuvent varier de 150 à 1500 MW selon la taille du réacteur mais aussi selon la nature du combustible utilisé. Le choix se porte aujourd'hui principalement sur l'utilisation de combustible métallique de type (UPuZr) ou encore oxyde de type (UPu)O<sub>2</sub> appelé MOx (Mixed oxides) [2].

## 2. Assemblage du combustible

Le combustible se présente sous forme de pastilles cylindriques frittées dont les dimensions varient selon la technologie de réacteurs. Les pastilles de combustible sont empilées dans les gaines cylindriques en laissant un jeu de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . La gaine est bouchée aux deux extrémités pour assurer un bon confinement des produits de fission. L'ensemble constitue ce qu'on appelle un crayon de combustible. Pour un RNR-Na, on prévoit des crayons de diamètre externe de 8,5 mm et de longueur totale de 2,7 m. Ces crayons sont

\* Pourcentage du nombre de noyaux atomiques d'un élément ou d'un ensemble d'éléments donnés qui disparaissent par combustion nucléaire rapporté au nombre de noyaux initiaux exprimé en FIMA (Fission per initial Metallic atom) 1%FIMA=9600 GWj/t.

assemblés parallèlement sur un squelette contenant des grilles de maintien et des embouts d'extrémités (Figure I-3).

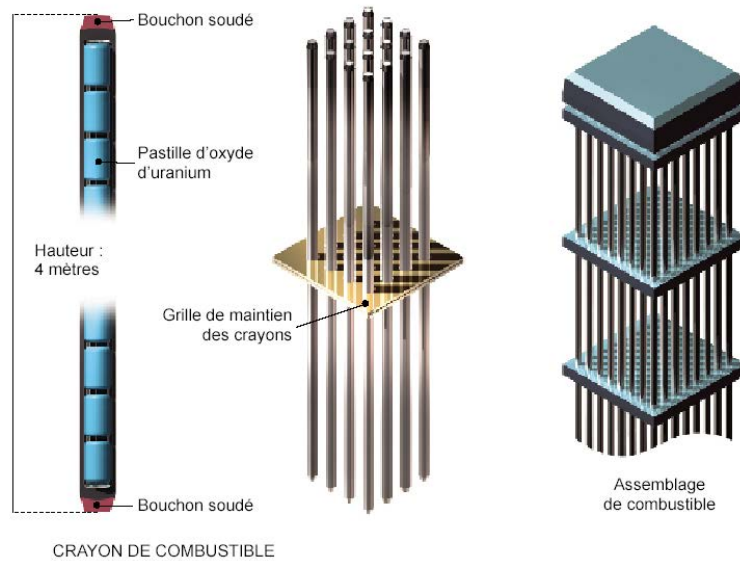


Figure I-3 : Assemblage du combustible en configuration crayon dans un REP

### 3. Choix du sodium liquide comme fluide caloporteur

De manière générale, la technologie des réacteurs à neutrons rapides est basée essentiellement sur l'utilisation d'un fluide caloporteur autre que l'eau, en d'autre terme un fluide non-modérateur<sup>†</sup> n'ayant pas la capacité de freiner les neutrons rapides. De plus, pour la filière RNR, le fluide caloporteur doit satisfaire un certain nombre de critères, à savoir [4] :

- une faible section efficace de capture<sup>‡</sup> ;
- un bon comportement sous irradiation ;
- une capacité calorifique élevée ;
- une nocivité réduite voire nulle ;
- une grande disponibilité industrielle et un faible coût.

Il apparaît que le sodium répond en grande partie à ces critères ce qui explique son choix comme fluide caloporteur dans les réacteurs expérimentaux cités mais aussi dans la nouvelle génération de RNR-Na.

<sup>†</sup> Un modérateur est un élément capable de réduire la vitesse des neutrons rapides pour augmenter le rendement des réactions en chaîne (ex : H<sub>2</sub>, D, C).

<sup>‡</sup> Une section efficace de capture est liée à la probabilité qu'un noyau fissile entre en collision avec un neutron.

#### 4. Choix du matériau de gainage

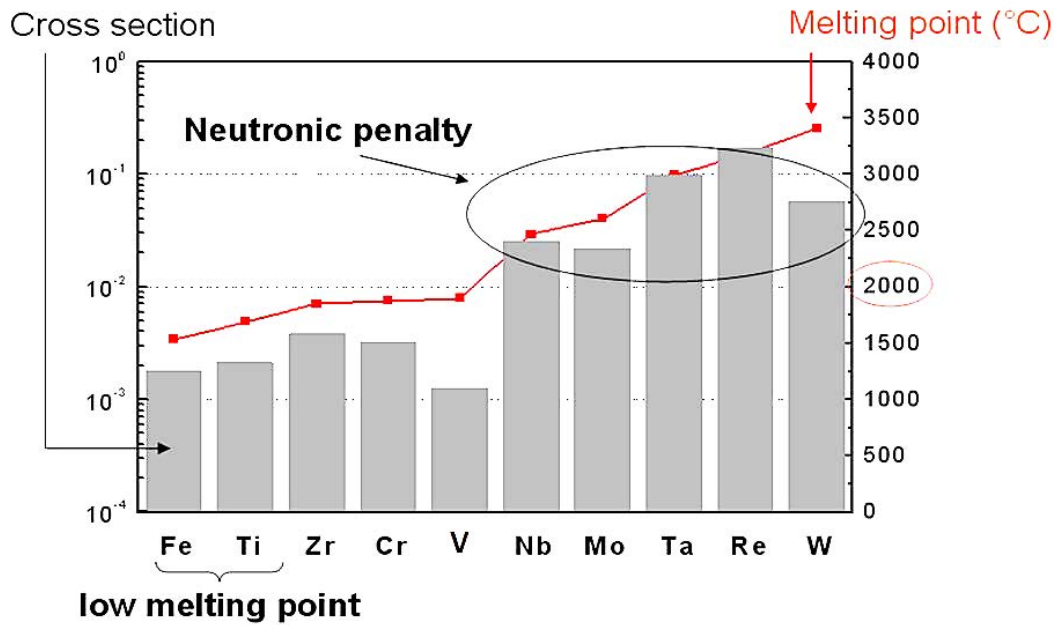
Il est admis que parmi tous les composants d'un réacteur nucléaire, le choix du matériau de gainage reste le plus difficile et le plus délicat. En effet, le matériau de gaine doit satisfaire un certain nombre de critères pour assurer le bon fonctionnement de l'installation. Ces critères sont souvent décrits selon l'approche adoptée par le Laboratoire National de Los Alamos (Etats Unis) [5] et qui sont, dans l'ordre d'importance :

- une bonne compatibilité avec le spectre de neutrons rapides, à savoir :
  - une activation<sup>§</sup> limitée ;
  - une faible section efficace d'interaction ;
- une intégrité mécanique, à savoir :
  - une bonne résistance aux pressions internes et aux déformations imposées par les produits de fission, l'expansion thermique et le gonflement par irradiation ;
  - des propriétés mécaniques appropriées (dureté, ductilité...etc) ;
  - une bonne stabilité dimensionnelle (fluage, déformation...etc) ;
- une bonne compatibilité avec le fluide caloporteur, à savoir :
  - une faible interaction chimique ;
  - une faible cinétique de corrosion/oxydation ;
- une stabilité des propriétés physico-chimiques dans le temps ;
- une relative facilité de fabrication et de mise en forme ;
- la disponibilité du matériau et autres considérations économiques.

Ainsi, l'utilisation de différentes classes de matériaux a été évoquée pour une application gaine dans les RNR. On distingue les matériaux d'alliages métalliques [6] (Aciers ODS, alliages à base de Ni, alliages de métaux réfractaires) et les alliages non métalliques (composites (SiC/SiC<sub>f</sub>), céramiques). Un intérêt tout particulier a été porté aux alliages réfractaires en raison de leurs températures de fusion élevées, ce qui offre une stabilité mécanique élevée. Cependant, la plupart des métaux réfractaires sont exclus du fait de leur section efficace de capture élevée (Figure I-4). Ceci restreint le choix au vanadium, un métal semi réfractaire ( $T_f=1910^\circ\text{C}$ ), dont les alliages présentent beaucoup d'avantages remplissant en grande partie les critères de choix présentés ci-dessus.

---

<sup>§</sup> L'activation neutronique est le processus par lequel un flux neutronique induit de la radioactivité dans les matériaux qu'il traverse.



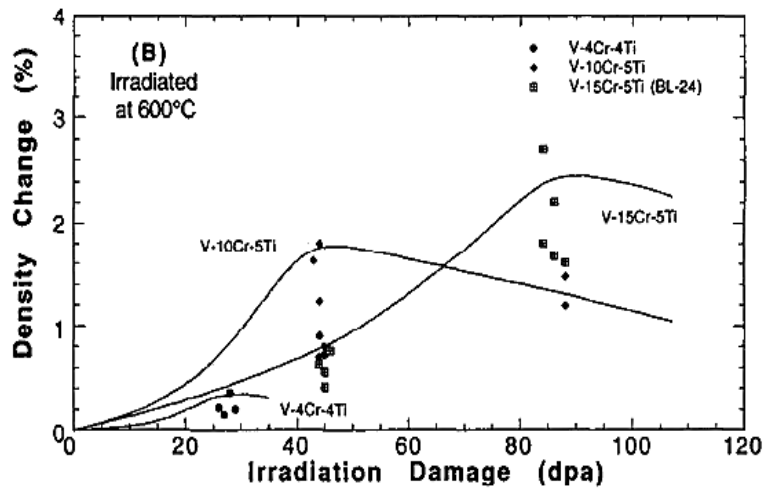
**Figure I-4:** Section efficace de capture pour plusieurs éléments métalliques, réfractaires et semi-réfractaires [7]

Les alliages de vanadium les plus étudiés dans la littérature sont ceux contenant du Cr et du Ti. Leurs propriétés mécaniques sont stables mêmes aux hautes températures. En effet, ils conservent une bonne résistance à la rupture et une excellente tenue au fluage jusqu'à 750°C en l'absence d'oxygène. La résistance au fluage et la tenue à la corrosion de ces alliages sont améliorées par l'addition, en faibles quantités (inférieures à 1%), de silicium, d'aluminium ou encore d'yttrium. La nuance optimisée et la plus étudiée dans le passé pour des applications dans les réacteurs à fusion inertielle\*\* est celle désignée par V-4Cr-4Ti [8, 9, 10, 11]. C'est cette nuance d'alliage qui est considérée pour une éventuelle utilisation comme gainage du combustible dans les RNR-Na et qui sera à la base de ce travail.

Selon plusieurs études réalisées dans le cadre du programme fusion, le comportement de l'alliage V-4Cr-4Ti sous irradiation reste tout à fait correct [12, 13, 14, 15, 16]. Ce dernier présente une bonne résistance au gonflement à des températures allant jusqu'à 600°C (Figure I-5).

\*\* Une centrale à fusion inertielle est destinée à produire de l'électricité à partir de l'énergie de fusion par des techniques de confinement inertielle. Le contrôle de la fusion est réalisé à l'aide de forces inertielles (électrostatiques, magnétiques ...etc).





**Figure I-5 :** Changement de la densité des alliages de vanadium en fonction de la dose d'irradiation donnée en dpa (déplacement par atome) à une température de 600°C

D'autre part, le vanadium et ses alliages présentent une très bonne compatibilité avec le fluide caloporteur considéré [17]. Aux températures élevées, ils affichent de manière générale une résistance remarquable à la corrosion par les métaux liquides, tels que le potassium, le bismuth et le sodium [18]. Babu *et al.* [19] ont mesuré la solubilité du vanadium dans le sodium liquide et ils ont obtenu des valeurs comprises entre 0,02 et 0,15 ppm pour des températures comprises entre 284 et 478°C. Une autre étude réalisée par Eichelberger [20] montre aussi une faible solubilité d'environ 2 ppm à une température de l'ordre de 600°C. Cependant, la présence d'oxygène même à des très faibles teneurs (~ 10 ppm) dans le milieu sodium liquide, peut remettre cette compatibilité en question vue la grande affinité du vanadium pour l'oxygène.

## II. L'oxydation à haute température et ses effets sur les alliages de vanadium

### 1. Diagramme d'équilibres de phases V-O

Avant de présenter le comportement en oxydation des alliages de vanadium et son effet sur les propriétés mécaniques, il est utile de rappeler les équilibres existants entre le vanadium et l'oxygène. Sur la Figure II-1 est présentée la version communément admise du diagramme d'équilibres de phases du système V-O proposée par Wriedt en 1989 [21]. Le diagramme est assez complexe et décrit la présence de plusieurs oxydes stœchiométriques tous groupés dans la partie riche en vanadium. Parmi ces composés, l'oxyde  $V_2O_5$  possède le degré d'oxydation le plus élevé (+V) et la température de fusion la plus faible de l'ordre de 678°C. Par ailleurs,

on peut constater la forte solubilité de l'oxygène dans le vanadium et la présence de plusieurs solutions solides ( $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\delta'$ ) dans la partie riche en vanadium.

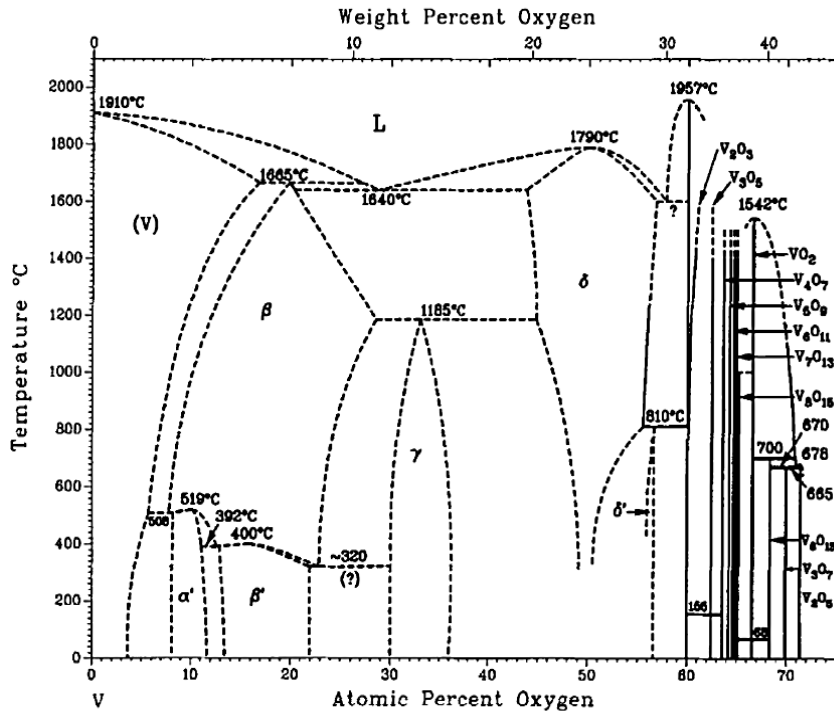


Figure II-1 : Diagramme d'équilibres de phases binaires du système V-O proposé par Wriedt [21]

## 2. Cinétique d'oxydation sous faibles $PO_2$

L'oxydation de différentes nuances d'alliages de vanadium, à différentes pressions partielles de  $O_2$  et à différentes températures, a fait l'objet de plusieurs études disponibles dans la littérature [22, 23, 24, 26, 28, 25].

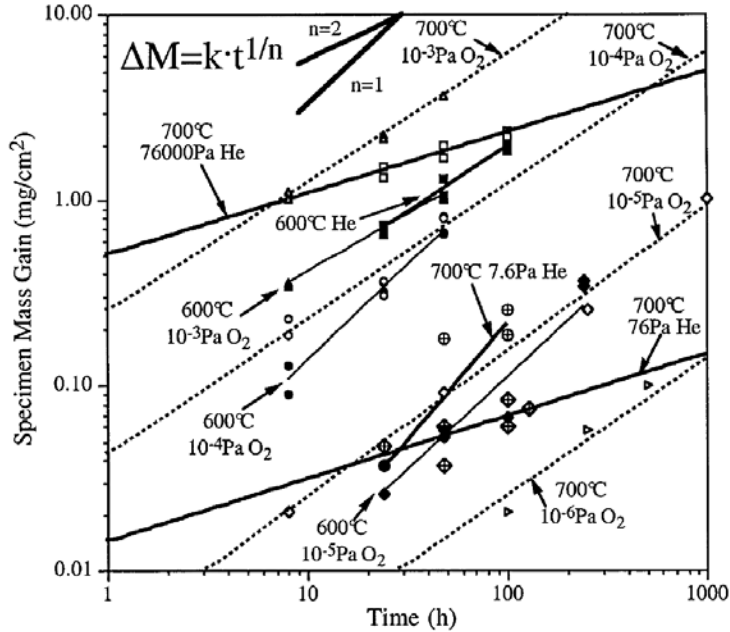
Des essais d'oxydation de l'alliage V-4Cr-4Ti ont été réalisés par Pint *et al.* [26] à 600 et 700°C sous différentes pressions de  $O_2^{\dagger\dagger}$ . Le tracé log/log des variations de masse correspondantes en fonction du temps est présenté à la Figure II-2. L'ordre cinétique de la réaction d'oxydation est déduit par le calcul de la pente de la droite dont l'équation d'origine renvoie à une loi cinétique générale d'ordre « n » ayant pour expression :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = k \cdot t$$

Les résultats obtenus par ces auteurs indiquent que les pentes mesurées sont relatives à des cinétiques d'oxydation variant entre loi cubique et linéaire en fonction de la température et la pression partielle de  $O_2$ . Toutefois, il est à noter que dans la plupart des cas, les cinétiques

<sup>††</sup> Malgré ces faibles  $PO_2$  et températures d'essai, la cinétique d'oxydation du vanadium est élevée comparativement aux alliages chromino-formeurs utilisés à haute température. L'oxyde qui se forme dans ces conditions est  $VO_2$  et non  $V_2O_5$

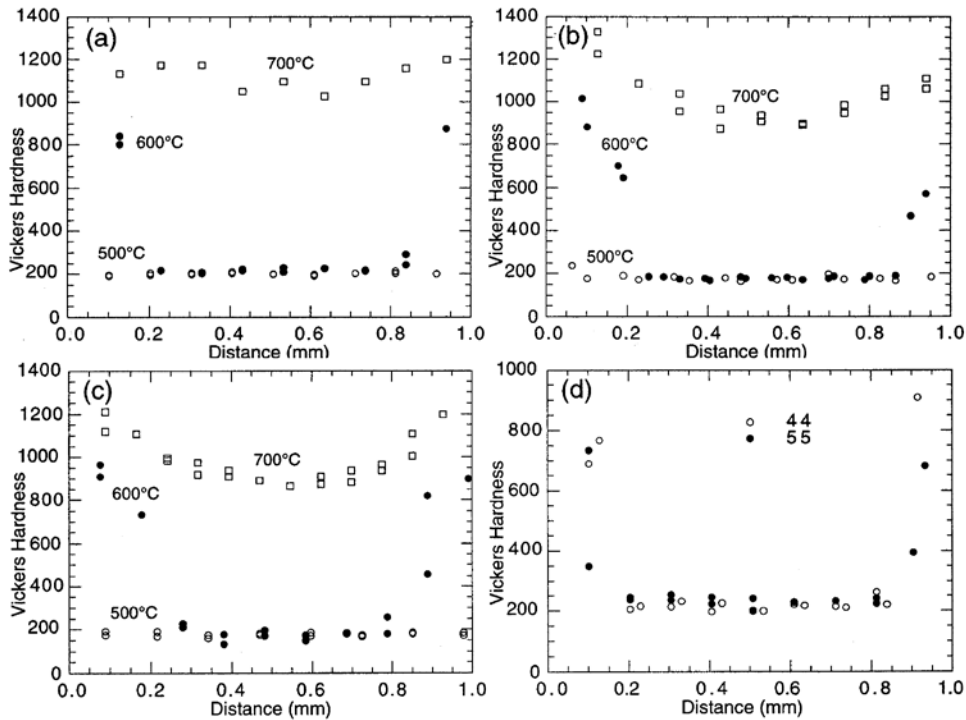
sont para-linéaires. Ce comportement est dû, selon ces auteurs, à la formation des produits d'oxydation suivant une cinétique linéaire et à la dissolution de l'oxygène dans le substrat par diffusion en phase solide.



**Figure II-2 :** Tracé log/log de la variation de masse en fonction du temps pour l'alliage V-4Cr-4Ti lors de l'oxydation à des températures de 600 et 700°C à différentes pressions partielles en oxygène selon Pint et DiStefano [26].

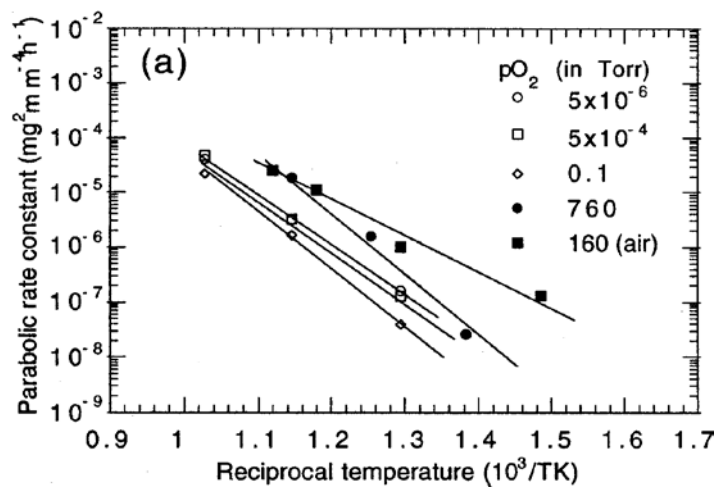
#### a. L'effet durcissant de l'oxygène dissous dans le vanadium solide

Le vanadium est connu pour avoir une grande affinité pour les impuretés (C, N, H et O) à haute température. La solubilité de l'oxygène dans le vanadium est élevée même à des températures modérées. Celle-ci atteint un maximum de l'ordre de 17 at.% à une température estimée à 1665°C [21]. La dissolution de l'oxygène provoque la ruine des propriétés mécaniques des alliages de vanadium et une augmentation considérable de leur dureté. Celle-ci peut atteindre des valeurs de 1200 Hv dans le cas de l'alliage V-4Cr-4Ti pré-oxydé alors qu'elle est de l'ordre de 200 Hv pour des échantillons d'alliage non oxydés (Figure II-3). Selon Natesan *et al.* [27], la cinétique de cette dissolution est fortement influencée par la température, le temps d'exposition et à un degré moindre par la pression partielle de l'oxygène. Les profils de dureté mesurés (Figure II-3) sur les différents échantillons oxydés illustrent ces conclusions.



**Figure II-3 :** Profils de duretés Vickers : de l’alliage V4Cr4Ti après des essais d’oxydation de 195 h à des pressions d’oxygène de (a)  $5.10^{-6}$ , (b)  $5.10^{-4}$ , and (c) 0,1 torr à 500, 600, et 700°C ; et (d) des V-4Cr-4Ti et V-5Cr-5Ti à une  $PO_2$  de 760 torr à 600°C [27].

Natesan et Uz [27] considèrent que les variations de masse lors de l’oxydation sont régies par une loi parabolique. Sur la Figure II-4, les constantes de vitesses paraboliques d’oxydation de l’alliage V-4Cr-4Ti pour différentes pressions d’oxygène sont reportées suivant une représentation de type Arrhenius. Conformément aux mesures de dureté effectuées par les mêmes auteurs, le tracé montre clairement une très faible augmentation des constantes de vitesse avec une  $P_{O_2}$  croissante.



**Figure II-4 :** Tracé de type Arrhenius des constantes paraboliques de vitesse d’oxydation en fonction de l’inverse de la température pour l’alliage V-4Cr-4Ti selon [27]

Les travaux de Pint [28] montrent également que les couches d'oxydes, formées lors de l'exposition à haute température sous des  $PO_2$  réduites, ne font en aucun cas office de barrière de diffusion permettant de freiner la dissolution de  $O_2$ .

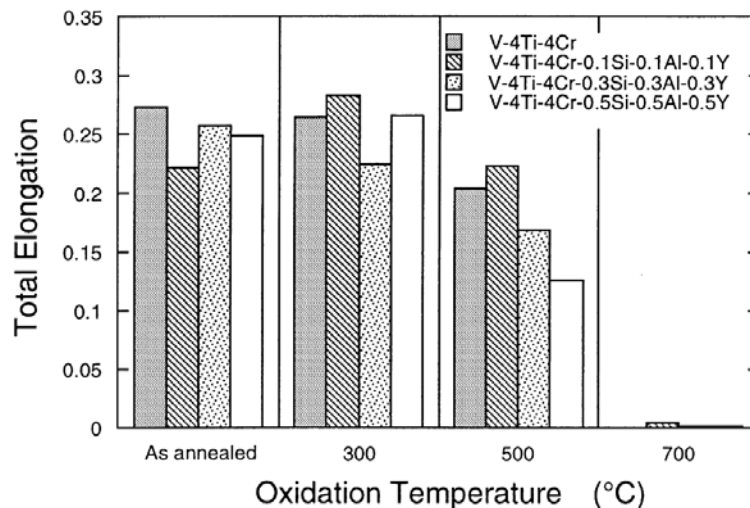
Natesan *et al.* [27] proposent qualitativement une expression du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alliage V-4Cr-4Ti en se rapportant aux profils de dureté mesurés et aux énergies d'activation extraites des tests d'oxydation sous air (Figure II-4). Ce coefficient de diffusion s'écrit en fonction de la température sous la forme :

$$D = 4,03 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-130.10^3 (J.mol^{-1})}{RT}\right) \quad \text{exprimé en } [m^2.s^{-1}]$$

Le coefficient pré-exponentiel reflète une diffusion relativement rapide de l'oxygène dans la matrice de vanadium étant donné que la profondeur de pénétration est directement proportionnelle à la racine carrée de  $D \cdot t$ . A titre d'exemple, à une température de  $700^\circ C$  l'oxygène aurait diffusé sur une distance de 1 mm en seulement 166 heures.

### 3. Comportement mécanique des alliages V-4Cr-4Ti sous faible $PO_2$

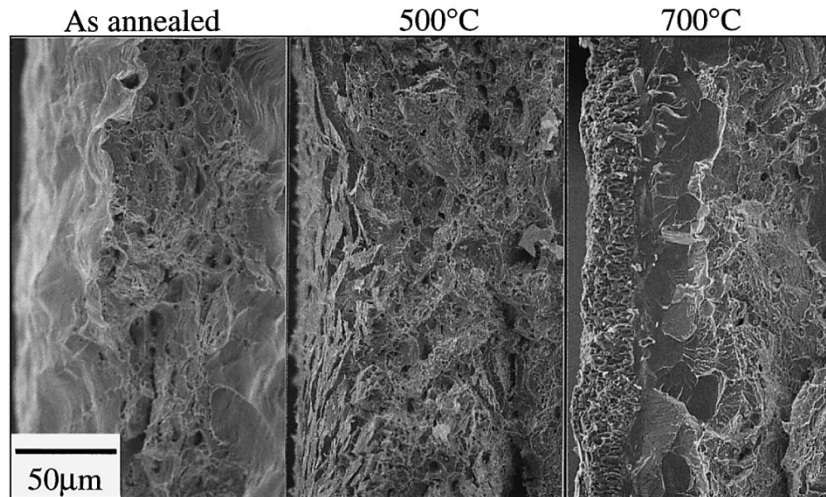
Les travaux de Fujiwara *et al.* [29] montrent, moyennant des tests de traction réalisés à température ambiante, que l'allongement total des alliages de vanadium décroît considérablement lorsque les échantillons calibrés subissent des expositions de 1h à des températures de plus en plus élevées sous air (Figure II-5).



**Figure II-5:** Allongements à rupture pour différents alliages de vanadium avant et après des tests d'oxydation

Selon les mêmes auteurs, les faciès de rupture ont montré que l'augmentation de la température d'oxydation et donc l'augmentation de l'épaisseur de la zone durcie du substrat, induit l'apparition d'une zone de clivage. Ces observations expliqueraient la chute de la

résistance à la traction du matériau. Sur la Figure II-6, on distingue clairement sur le faciès de rupture à 700°C, la zone de clivage (rupture fragile) comprise entre la couche d'oxydes et la zone ductile. A basse température, les faciès indiquent que la rupture des alliages est de type ductile, ce qui n'est plus le cas à 700°C.



**Figure II-6 :** Faciès de rupture d'éprouvettes de l'alliage V-4Cr-4Ti-0,5Al-0,5Si-0,5Y oxydés à 500 et 700°C et un échantillon recuit à 1100°C (as annealed) sous un vide de  $10^{-3}$  Pa.

#### 4. Oxydation sous air

Le comportement en oxydation des alliages de vanadium sous des pressions élevées d'oxygène aux températures de fonctionnement visées est très médiocre à cause de la formation de l'oxyde fusible  $V_2O_5$  non protecteur. A des températures plus élevées ( $T > 700^\circ C$ ), les vitesses d'oxydation peuvent devenir très rapides avec des cinétiques suivant une loi linéaire. Le métal se transforme intégralement et rapidement en oxyde  $V_2O_5$  liquide, l'étape cinétiquement limitante étant la réaction d'interface.

### III. Les solutions de protection

Puisque les alliages de vanadium ont été largement considérés pour des applications dans les réacteurs à fusion, la plupart des études réalisées portent sur le développement d'isolants électriques par des dépôts d'oxydes de type  $CaO$ ,  $Y_2O_3$  et  $Er_2O_3$ . Ces dépôts sont réalisés soit par PVD [30, 31, 32, 33, 34] ou par la technique des sels fondus [35]. D'autres dépôts d'intermétalliques (siliciures, aluminures et bérylliures) sont réalisés in situ dans un bain de lithium liquide [36].

Cependant, peu d'études portent sur la protection des alliages de vanadium contre l'oxydation à haute température. On note la solution de protection mise en place par Tobin et Busch [37] qui consiste en une modification de surface de l'alliage V-15Cr-5Ti par un enrichissement en



chrome. Le dépôt est effectué sous vide, à des températures supérieures à 1100°C sur des plaquettes d'alliage suspendues dans un creuset en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> au-dessus de copeaux de Cr. En prenant en compte les températures élevées, les auteurs suggèrent que dans le creuset, il existe une quantité suffisante de vapeur en contact du substrat qui permet le dépôt puis la diffusion en profondeur du chrome. Le dépôt ainsi réalisé permet de réduire de deux ordres de grandeur les vitesses d'oxydation à une température de 650°C sous He contenant 100 ppm de vapeur d'eau. Le comportement en oxydation de l'alliage enrichi superficiellement en chrome est ainsi rendu similaire à celui d'un acier 316.

## Conclusion

D'après ce bref aperçu bibliographique, il est vraisemblable que la réactivité élevée des alliages de vanadium vis-à-vis de l'oxygène réduit de manière considérable leurs performances mécaniques. Ainsi, de par la présence d'oxygène (quelques ppm en fonctionnement normal) dans le Na liquide des RNR, une éventuelle application future de ces alliages en tant que gaine de combustible nécessitera impérativement une amélioration de leur comportement en oxydation par la voie de revêtements protecteurs contre l'oxydation à haute température. C'est dans ce contexte précis que ce travail de thèse s'inscrit.

## Références bibliographiques

- 
- [1] <http://www.gen-4.org/>
  - [2] F. Carré et C. Renault, Techniques de l'ingénieur, BN3230 (2007)
  - [3] J.P. Cretté, Techniques de l'ingénieur, BN3170 (2005)
  - [4] G. Rodriguez, Techniques de l'ingénieur, BN3680 (2004)
  - [5] S.A Maloy, Clad and duct materials property needs for sodium fast reactors: US perspective, International Fast Reactor Working Group; (2009) ; Tokyo, Japan
  - [6] J.P. Cretté, Techniques de l'ingénieur, BN3170 (2005)
  - [7] J. L. Séran, Projet MACNA, Atelier GEDEPEON/MATINEX 19-20 mars (2011)
  - [8] S.N. Votinov, Journal of Nuclear Materials, vol. 233-237 (1996), p. 370-375
  - [9] D.L Smith *et al.*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 18 (2000), p. 213-224
  - [10] J.M. Chen *et al.*, Journal of Nuclear Materials, vol. 417 (2011), p. 289-294
  - [11] H. Matsui *et al.*, Journal of Nuclear Materials, vol. 233-237 (1996), p. 92-99
  - [12] J. Cheng *et al.*, Journal of Nuclear Materials, vol. 302 (2002), p. 135-142
  - [13] T. Chuto *et al.*, effects of radiations on materials, Proceedings of the 21<sup>th</sup> international symposium, ASTM inter. (2004), p. 693-701
  - [14] H.M. Chung *et al.*, Fusion Engineering and Design, vol. 29 ( 1995), p. 455-464

- [15] H.M. Chung *et al.*, Journal of Nuclear Materials, vol. 239 (1996), p. 139-156
- [16] M. Satou, Journal of Nuclear Materials, vol. 213-237 (1996), p.426-430
- [17] Th. Cozzika *et al.*, Contribution DPC/SCCME/LECNA pour le Go-noGo sur les alliages de vanadium, (2011).
- [18] H.U. Borgstedt and C.K. Mathews, (1987), Applied chemistry of the alkali metals, New-York, Plenum Press
- [19] S.R. Babu *et al.*, Liquid Metal Engineering and Technology, British Nuclear Energy Society, London, vol.1 (1984), P. 271-275
- [20] Eichelberger and McKisson, U.S. At. Energy Comm. Rept. AI-AEC12955, (1970)
- [21] H.A Wriedt, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 10(3) (1989), p. 271-277
- [22] K. Natesan and W.K. Soppet, Journal of Nuclear Materials, vol. 233-237 (1996) p. 482-487
- [23] K. Natesan and W.B. Hang, Journal of Nuclear Materials, vol. 245 (1997), p. 191-200
- [24] M. Fujiwara *et al.*, Journal of Nuclear Materials, vol. 329-333 (2004), p. 452-456
- [25] M. Fujiwara *et al.*, Journal of Nuclear Materials, vol. 307-311 (2002), p. 601-604
- [26] B.A. Pint and J.R. DiStefano, Journal of Nuclear Materials, vol.307-311 (2002), p. 560-565
- [27] K. Natesan and M. Uz, Fus. Eng. De. Vol. 51-52 (2000), p.145-152
- [28] B.A. Pint and J.R. DiStefano, Oxidation of Metals, vol. 63(1/2) (2005), p. 33-55
- [29] M. Fujiwara *et al.*, Journal of Nuclear Materials, vol. 258-263 (1998), p. 1507-1511
- [30] D. L. Smith *et al.*, Fusion Engineering and Design, vol. 51-52 (2000), p. 185-192
- [31] B.A. Pint *et al.*, Journal of Nuclear Materials, vol. 329-333 (2004), p. 119-124
- [32] B.A. Pint *et al.*, Journal of Nuclear Materials, vol. 367-370 (2007), p. 1165-1169
- [33] T. Muroga *et al.*, Journal of Nuclear Materials, vol. 367-370 (2007), p. 780-787
- [34] T. Muroga and B.A. Pint, Fusion Engineering and Design, vol. 85 (2010), p. 1301-1306
- [35] M.R. fox and J.H. Park, Electrical Insulator Coatings for Liquid-Metal Blanket Application - Ytria Coating on Vanadium, Fusion Reactor Semiannual Progress Report, vol. 13 (1992)
- [36] J.H. Park and W.D. Cho, Materials & Manufacturing Processes, vol. 10(5) (1995), p. 971-986
- [37] A. Tobin and G. Bush, Journal of Nuclear Materials, vol. 141-143 (1986), p. 604-606



## Chapitre II : Matériels et techniques expérimentales

Ce chapitre présente les matériaux utilisés pendant ces travaux de thèse (l'alliage du projet et les alliages donneurs synthétisés) et les techniques expérimentales mises en œuvre à la fois pour caractériser le comportement en oxydation des échantillons dans différentes conditions et pour recouvrir les pièces par pack-cémentation.

### I. Matériaux et techniques d'élaboration

#### 1. Les métaux utilisés

Dans cette étude, la synthèse d'alliages métalliques ou de composés intermétalliques a nécessité l'utilisation de métaux de haute pureté. L'ensemble des produits utilisés, leur fournisseur et leur pureté sont donnés au Tableau I-1.

**Tableau I-1** : Récapitulatif des éléments et composés utilisés dans cette étude

Eléments ou composés	Forme	Caractéristiques	Fournisseur
<b>Ti</b>	Tige	99,7%	Alfa Aesar
<b>Al</b>	Pastilles	99,9%	Alfa Aesar
<b>Cr</b>	Pièces	99,99%	Sigma Aldrich
<b>V</b>	Granules	99,7%	Alfa Aesar
<b>V</b>	Tôle (e=1 mm)	99,5%	Alfa Aesar
<b>Si</b>	Bloc	99,9999%	Alfa Aesar
<b>Fe</b>	Pièces	99,798	Alfa Aesar
<b>Ni</b>	Billes	99,95%	Alfa Aesar
<b>Cr</b>	Poudre	(325 mesh) 99,0%	Alfa Aesar
<b>Al</b>	Poudre	(325 mesh) 99,7%	Alfa Aesar
<b>Si</b>	Poudre	(325 mesh) 99,5%	Alfa Aesar
<b>CrCl<sub>3</sub></b>	Poudre	98%	Alfa Aesar
<b>MgF<sub>2</sub></b>	Poudre	99,8%	Alfa Division

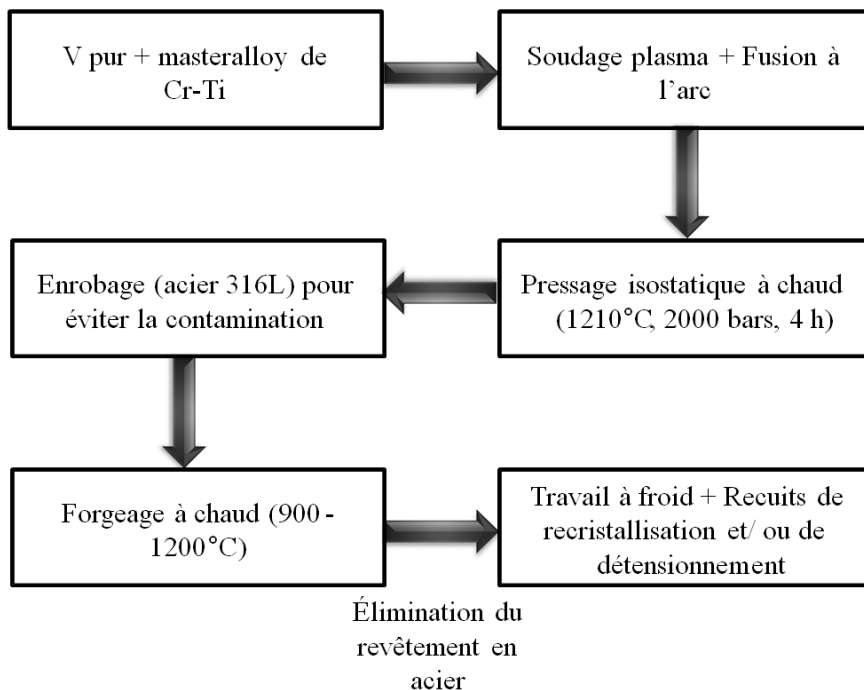
#### 2. L'alliage V-4Cr-4Ti

Les barreaux découpés à partir de plaques d'alliage V-4Cr-4Ti ont été fournis par le CEA de Saclay. Cet alliage a été fabriqué par la société allemande GfE bénéficiant d'une grande expérience dans la fabrication du vanadium pur. Les spécifications demandées ont été essentiellement formulées par référence à celles disponibles dans la littérature concernant les nuances japonaises (NIFS-HEAT) et américaines (US832665 et US832864). La composition de la nuance française de l'alliage V-4Cr-4Ti est donnée dans le Tableau I-2.

**Tableau I-2 :** Composition de l'alliage V-4Cr-4Ti pour la nuance française

Eléments	Spécification CEA	Fabrication Gfe
V	Balance	Balance
Cr % massique	3,9-4,2	3,83
Ti % massique	3,8-4,2	3,86
Si ppm	300-700	310
O ppm	200-400	290
N ppm	100-200	110
C ppm	30-60	70
Autres (Mo, Ni, B ...etc)	< 220	<170

Le schéma ci-dessous (Figure I-1) donne un récapitulatif des différentes étapes de fabrication de l'alliage V-4Cr-4Ti [1].



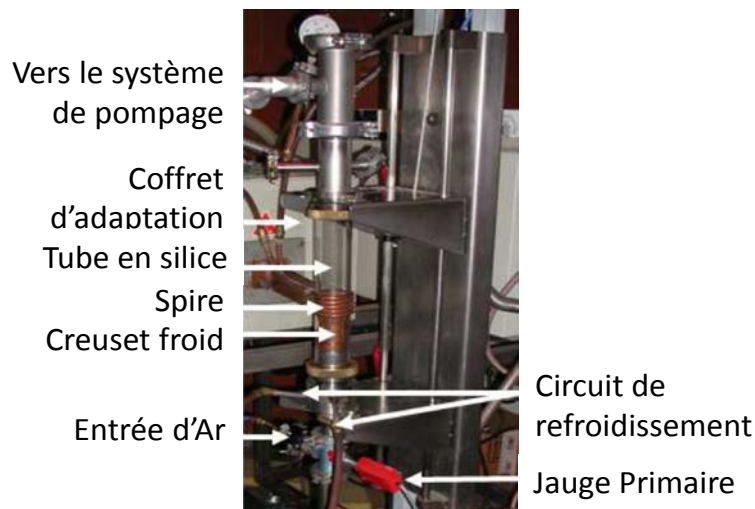
**Figure I-1:** Schéma du processus de fabrication de l'alliage V-4Cr-4Ti

### 3. La fusion inductive

Le système inductif fait partie des techniques qui permettent de chauffer un matériau sans contact direct avec la source d'énergie. Il consiste à plonger le corps à chauffer dans un champ électromagnétique variable dans le temps généré par une bobine entourant tout ou une partie du corps et à dissiper, sous forme de chaleur, l'énergie entrant dans le corps. Le dispositif dont dispose le laboratoire (Figure I-2) est constitué de trois parties :

- un générateur branché sur le réseau électrique délivrant une puissance électrique de 50 KW,

- un coffret d'adaptation d'impédance permettant l'ajustement de la tension et de la fréquence,
- un inducteur, sous forme de spire, alimenté par un courant alternatif sinusoïdal créant un champ électromagnétique agissant sur la charge. La charge est alors le siège de courants induits assurant son chauffage par effet Joule.



**Figure I-2:** Dispositif de fusion inductive

Cette méthode est particulièrement indiquée pour l'élaboration de charges de taille importante à l'échelle du laboratoire ( $> 20$  g) et pour des matériaux dont les points de fusion sont relativement élevés, à condition qu'ils soient conducteurs de l'électricité. La charge à fondre est placée dans un creuset en cuivre sectorisé refroidi par une circulation d'eau interne et parcouru par des courants induits qui circulent autour de chaque secteur.

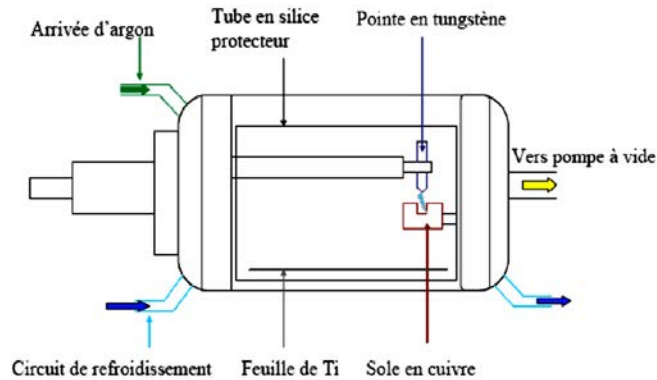
Des cycles de pompage/balayage argon sont effectués dans le but de chasser l'air contenu dans l'enceinte réactionnelle. La fusion des pièces est ensuite réalisée sous pression d'environ 0,7 atm d'argon afin de limiter les pertes par volatilisation (Cr, Ti, V ou Si) et leur condensation sur les parois froides du tube de silice. Le liquide en fusion est maintenu en température pendant quelques minutes pour assurer une bonne répartition des éléments. L'échantillon est ensuite retourné et refondu 3 à 4 fois pour garantir une bonne homogénéité.

Cette méthode a été utilisée pour élaborer les composés intermétalliques employés dans les céments (alliages donneurs) dédiés à la cémentation activée en caisse ou comme étape initiale en vue de réaliser une consolidation par frittage sous charge de composés intermétalliques dédiés à l'étude de l'oxydation ( $VSi_2$ ,  $Ti_4NiSi_4$ ...etc).

#### 4. La fusion à l'arc

La préparation de certains alliages donneurs pour le procédé de cémentation activée en caisse ou les alliages binaires V-xCr et V-xTi a été réalisée dans un four à arc. Il en est de même pour les échantillons destinés à l'étude du système V-Cr-Si. Ce procédé est particulièrement recommandé pour la préparation d'alliages dont :

- les points de fusion sont particulièrement élevés,
- la quantité de matière peut être faible (quelques grammes),
- le couplage magnétique est faible ou nul et donc ne peuvent être élaborés par fusion à hautes fréquences.



**Figure I-3:** Schéma du four à arc utilisé

La fusion à arc est réalisée dans une enceinte fermée sous une atmosphère d'argon. L'échantillon à fondre est placé sur une sole en cuivre refroidie à l'eau pressurisée (Figure I-3). L'arc électrique nécessaire à la fusion est produit par application d'une différence de potentiel entre une électrode consommable en tungstène et une bille de titane qui joue aussi le rôle de getter pour purifier le milieu de l'oxygène résiduel. L'intensité de l'arc électrique (donc sa température) peut être réglée en faisant varier l'intensité du courant utilisée pour son amorçage. Selon les dimensions de la sole utilisée, ce procédé permet d'obtenir des échantillons allant de quelques grammes jusqu'à une dizaine de grammes. La solidification rapide des échantillons au contact de la sole conduit à des microstructures particulières qui ont été étudiées pour établir la nappe liquidus du système V-Cr-Si au cours de ce travail.

#### 5. Le pressage uni-axial

Devant la grande fragilité des composés de type siliciures, il est rapidement apparu que les techniques de fusion, induisant des vitesses de solidification rapides sont inadaptées pour obtenir des échantillons de qualités métallurgiques satisfaisantes et procéder aux tests

d'oxydation. Ainsi, le passage par la métallurgie des poudres s'est avéré indispensable. Le frittage sous charge permet l'élaboration d'échantillons denses à partir de poudres pré-alliées ou non.

Plusieurs paramètres influent sur la qualité finale des produits frittés :

- La granulométrie des poudres de départ et donc leur taille conditionne le temps de réaction, dans le cas de poudres fines les temps nécessaires au frittage sont plus courts car les surfaces spécifiques importantes favorisent à une réactivité élevée.
- La température de frittage influe sur la cinétique de diffusion des éléments en phase solide.
- La pression appliquée permet d'amener davantage les grains en contact et ainsi de faciliter les phénomènes de transport de matière.

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

- L'étape préliminaire consiste en la préparation des charges constituées des éléments purs sous forme massive dans les proportions stœchiométriques pour chaque composé. Une première fusion dans un four à induction est effectuée et conduit à la formation des lingots de géométrie conique.
- A l'issue de cette première étape les lingots sont récupérés et broyés dans un mortier en acier afin de réduire les composés post-fusion en une poudre de granulométrie grossière. Un second broyage des poudres pré-alliées est réalisé dans un mortier en agate. La granulométrie est contrôlée par un tamisage dans le but d'obtenir des poudres de taille inférieure à 80  $\mu\text{m}$ . Un premier contrôle par diffraction des rayons-X est effectué avant de procéder à l'étape finale qui consiste en un compactage à chaud par pressage uni-axial.

La poudre à compacter est placée au sein d'une matrice en graphite de diamètre 25 mm. La charge (27 MPa) est transmise aux poudres par l'intermédiaire de deux contre-pistons et pistons placés de part et d'autre du mélange. Les poudres sont isolées des contre-pistons par des disques de graphite recouverts de nitrure de bore (BN). L'ensemble (pistons + poudres) est emballé dans une feuille de graphite (Papyex) elle-même recouverte de BN. Le nitrure de bore joue le rôle de barrière de diffusion entre les poudres et la matrice en carbone et permet d'éviter une éventuelle carburation des échantillons. Le schéma de principe de la matrice contenant les poudres est donné à la Figure I-4-a.

La matrice est placée au sein d'un four Lilliput commercialisé par ECM (Figure I-4 b). La chauffe est assurée par un élément chauffant en graphite pouvant atteindre une température

maximale de 1600°C. La cloche est refroidie à l'eau pressurisée et l'enceinte est reliée à un système de vide primaire couplé à un circuit de gaz inerte (Argon). La pression nécessaire à la consolidation des poudres est délivrée par un groupe hydraulique pouvant imposer une charge maximale de 100 kN. Les consignes de pressions et températures sont contrôlées à l'aide d'un régulateur Eurotherm série 900HP.

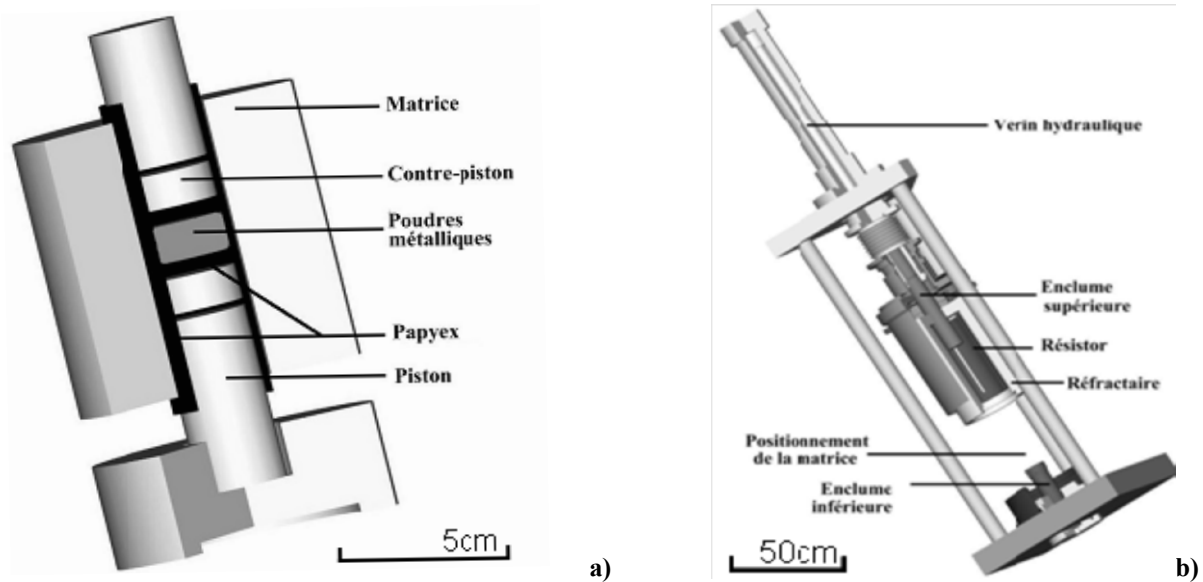


Figure I-4 : a) Système matrice-pistons utilisé pour le frittage uniaxial ; b) schéma du four-presse

Les cycles pression/température pendant le traitement de compactage à chaud sont décrits sur la Figure I-5. La préparation est chauffée sous un vide primaire jusqu'à 150°C et subit un premier palier de désorption de 10 minutes. Le chauffage se poursuit jusqu'à 800°C ; à partir de ce nouveau palier, l'enceinte est placée sous un balayage continu d'argon et la charge est appliquée. Par la suite le four est monté à la température de frittage et maintenu pendant 4 heures. A l'issue de ce dernier palier, la pression est retirée. Cette étape a pour but de limiter les contraintes appliquées aux siliciures lors de la transition ductile-fragile présumée.

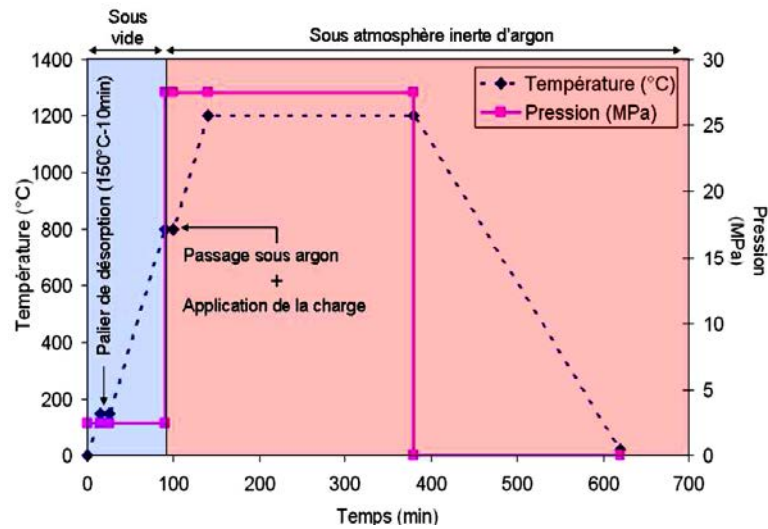


Figure I-5: Cycle pression-température utilisé pendant le frittage à chaud des phases pures

## II. Le procédé de cémentation activée en caisse

La cémentation activée en caisse (appelée aussi pack cémentation) est une technique de conversion largement utilisée dans le domaine du traitement des surfaces des matériaux réfractaires ou semi-réfractaires destinés à travailler dans des milieux agressifs à des températures élevées. Cette technique a commencé à être largement adoptée par les industriels au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle avec l'apparition des moteurs à réaction [2,3]. Il s'agissait de traiter les pièces devant fonctionner dans les parties chaudes de la turbine par un ciment aluminisant. Le principe de cette technique repose essentiellement sur l'interaction d'un gaz généré à partir d'un mélange de poudre (le ciment) avec la surface de la pièce à traiter. C'est donc une technique appartenant à la famille des techniques CVD (Chemical Vapor Deposition = dépôt chimique en phase vapeur).

### 1. La chimie du ciment

De manière générale, le procédé de pack cémentation consiste à réunir dans le même réacteur (la caisse), la pièce à traiter et le ciment, et à porter l'ensemble à une température  $T$ . C'est pour cette raison que cette technique est dite de *CVD-in situ*.

Le ciment se présente sous la forme d'un mélange de poudres qui comprend dans la majorité des cas trois constituants principaux qui sont [4,5] :

- l'alliage donneur (ou masteralloy) : un corps pur élémentaire dont on veut enrichir la surface de la pièce à traiter ;

- l'agent activant : un halogénure (chlorure, iodure ...etc) qui, par réaction chimique, assure le transport du donneur en phase vapeur à la température de traitement ;
- un diluant : une charge inerte introduite dans le mélange pour éviter le frittage du donneur lors du processus de dépôt. Les diluants les plus souvent utilisés sont  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les procédés de cémentation peuvent être classés en deux catégories [6]. Lorsque l'alliage donneur possède une activité élevée, généralement égale à 1, le procédé de cémentation est dit de haute activité. Parfois, il est préférable de travailler avec une activité inférieure à l'unité afin de favoriser la formation d'un composé ayant une composition définie. Dans ce cas on parle de cémentation basse activité pour laquelle l'ajout d'un quatrième constituant, le modérateur, est nécessaire. Ce dernier est introduit allié ou non au donneur afin de réduire son activité thermodynamique sans pour autant participer au processus de dépôt.

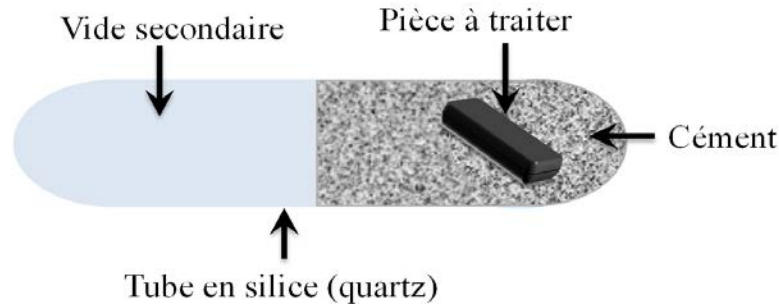
## 2. Variantes de la cémentation activée en caisse

Il existe deux configurations possibles pour réaliser une cémentation en caisse :

- dans le pack (in pack) : où la pièce à traiter est complètement enfouie dans le ciment et donc en contact direct avec ce dernier ;
- hors pack (out of pack) : où la pièce à traiter est séparée physiquement du ciment et est généralement suspendue juste au-dessus dans la même enceinte réactionnelle isotherme.

Dans ce travail, le choix s'est porté essentiellement sur la première configuration pour l'élaboration des revêtements en utilisant un réacteur en silice scellé sous un vide secondaire comme schématisé à la Figure II-1 qui offre un certain nombre d'avantages. Dans cette configuration, étant donné que la pièce à traiter est enfouie dans le mélange de poudre, il est rare que la cinétique de croissance des revêtements soit limitée par le transport des espèces dans la phase gazeuse. De plus la bonne répartition du ciment autour de la pièce, confère au revêtement une homogénéité en termes d'épaisseur et de composition. Cependant, ce procédé peut s'accompagner de quelques effets secondaires, parfois nuisibles à la qualité du dépôt. En effet, le contact direct du substrat avec le ciment peut conduire à l'incorporation de particules de ciment dans le revêtement et/ou à un léger frittage de la poudre à la surface de la pièce traitée. D'où l'intérêt de converger parfois vers le deuxième procédé et donc de sortir le substrat du ciment.





**Figure II-1:** Dispositif expérimental permettant la réalisation de cémentation à l'échelle du laboratoire

### 3. Réactions et mécanismes de dépôt

La formation du revêtement par pack cémentation s'effectue par des réactions de type solide-gaz. De manière générale on peut définir cinq étapes réactionnelles une fois le palier isotherme atteint :

- l'agent activant se décompose totalement ou partiellement pour libérer des halogènes qui forment des espèces volatiles par réaction avec le donneur ;
- les espèces volatiles du métal à déposer, dont les pressions partielles sont élevées diffusent à travers le gradient d'activité existant entre le substrat et la phase gazeuse et s'adsorbent en surface ;
- les halogénures métalliques se décomposent et libèrent l'élément (ou les éléments) à déposer ;
- les espèces libérées diffusent en phase solide ce qui conduit à la formation des composés intermédiaires prévus par le diagramme de phases ;
- l'halogène se désorbe à l'interface gaz/revêtement et diffuse vers le ciment pour générer à nouveau les espèces volatiles.

Dans la majorité des cas, lorsque les conditions proches de l'équilibre thermodynamique sont remplies, une fois le régime quasi-stationnaire établi, les réactions interfaciales semblent ne plus influencer les cinétiques de dépôt en cémentation activée en caisse. Par conséquent, seules les étapes de transports de matière en phase solide ou gaz peuvent impliquer une limitation cinétique.

A la surface de la pièce, les réactions responsables de l'apport de matière nécessaire à la croissance du revêtement peuvent être classées en trois catégories : dissociation, dismutation ou échange avec le substrat. Dans certains cas des réactions de type réduction peuvent avoir lieu en présence d'un réducteur comme  $H_2$  ou encore des alcalins gazeux (Mg, Ca, ...etc.).

#### 4. Aspect thermodynamique de la cémentation

La prévision et la compréhension des réactions chimiques entre substrat et phase gazeuse passe par une analyse thermodynamique du processus de pack cémentation. Cette analyse est réalisée en deux étapes considérant des équilibres thermodynamiques, physiquement séparés dans l'espace de l'enclume réactionnelle, d'une part entre l'alliage donneur et l'agent activant et d'autre part entre la phase gazeuse créée et le substrat.

Les réactions entre donneur et activant conduisent à la formation d'halogénures de l'espèce à déposer (la phase gazeuse) et peuvent être classées en deux catégories. Une réaction directe avec le donneur ou encore une décomposition de l'activant puis réaction avec le donneur. Dans le passé, l'écriture de ces réactions a été nécessaire pour le calcul de la composition de la phase gazeuse par combinaison des constantes d'équilibres thermodynamiques. Aujourd'hui, de puissants outils (Thermocalc, HSC Chemistry, Factsage ... etc.) permettent la réalisation de calculs d'équilibres thermodynamiques par minimisation de l'enthalpie libre totale du système (énergie de Gibbs) [7].

Si on considère des équilibres entre des phases condensées et des phases gazeuses dans un système multiconstitué, l'énergie de Gibbs totale du système peut être écrite sous sa forme la plus générale de la manière suivante:

$$G_{totale} = \sum_{Gaz\ idéaux} n_i (g_i^0 + RT \ln P_i) + \sum_{Phases\ pures\ condensées} n'_i g'_i{}^0 + \sum_{Solutions\ solides} n''_i (g''_i{}^0 + RT \ln a_i)$$

Le calcul des équilibres thermodynamiques permet ainsi de déterminer la combinaison la plus optimale possible des compositions, pressions partielles et activités des espèces de telle manière à diminuer l'enthalpie libre totale du système. La réalisation de ce type de calcul nécessite toutefois la disposition d'une base de données thermodynamiques fiables et rassemblant le plus d'informations possibles sur le système considéré.

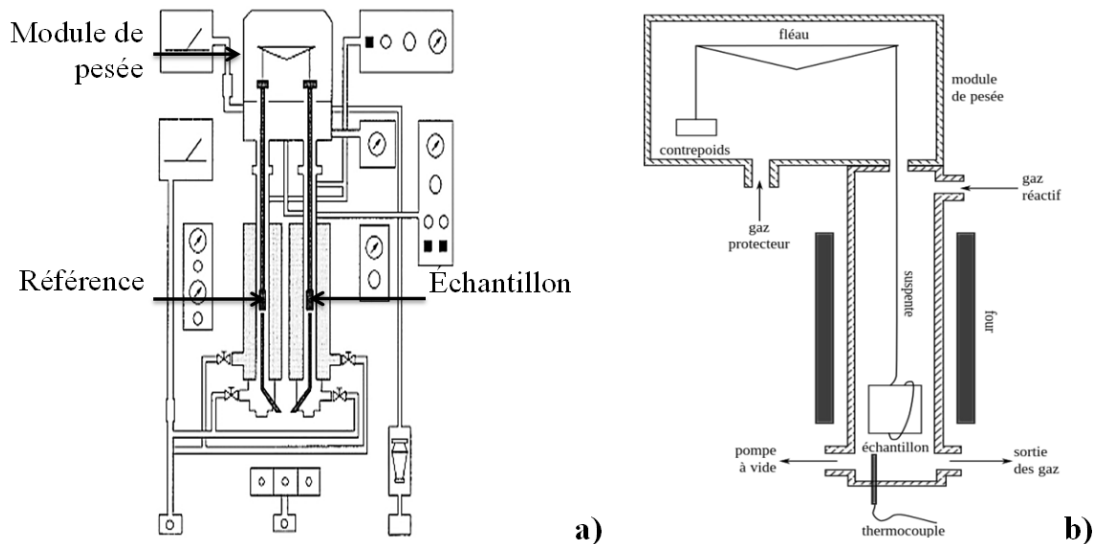
### III. Dispositifs d'essais pour l'évaluation de la résistance à l'oxydation

#### 1. Thermogravimétrie

Le suivi thermogravimétrique continu à haute température nécessite l'utilisation de thermobalances à fléau (Figure III-1). Dans cette étude, le suivi des cinétiques d'oxydation

sous air sur des courtes durées (de quelques dizaines d'heures) a été réalisé en se servant essentiellement de deux types de thermobalances. Une thermobalance monoplateau (ou encore dite monofour) de type SETARAM TG-92, dont la sensibilité est de l'ordre d'une dizaine de microgrammes est utilisée. Cet appareil est constitué d'un seul four chauffé à l'aide d'une résistance en graphite dans lequel l'échantillon est suspendu par un fil de platine lié directement à un fléau permettant la mesure des variations de masse.

Un autre dispositif a été utilisé en particulier pour les tests d'oxydation aux basses températures, il s'agit d'une thermobalance symétrique de type SETARAM TAG-1750. Cet appareil est particulièrement adapté pour les systèmes dont les variations de masse lors de la chauffe sont très faibles grâce à sa grande sensibilité, de l'ordre de 1  $\mu\text{g}$ . Ce système comprend deux fours, dans le premier l'échantillon à traiter est suspendu dans la zone chaude par un fil de platine. Le second four contient un échantillon référence inerte et de géométrie comparable à celle de l'échantillon traité pour assurer une symétrie maximale du système. La symétrie permet de s'affranchir de la poussée d'Archimède lors de la montée en température, des mouvements de convection des gaz, des variations de débit de gaz mais aussi de la volatilisation éventuelle de la suspension en platine lors de mesure à  $T > 1000^\circ\text{C}$ . La chauffe est assurée par deux résistances en graphite.



**Figure III-1:** Thermobalances à fléau a) avec un four symétrique ; b) monofour (monoplateau)

Pour les essais sous air, un flux d'air sec est introduit avec un débit constant de  $1,5 \text{ l.h}^{-1}$ . La montée en température jusqu'au palier isotherme est effectuée avec une vitesse de chauffe de  $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ . A la fin des tests, les échantillons sont refroidis avec une vitesse de l'ordre de  $5^\circ\text{C.min}^{-1}$  afin de limiter l'effet d'éventuelles contraintes mécaniques au sein des couches

d'oxydes formées qui peuvent induire la desquamation des couches d'oxydes au refroidissement.

## **2. Essais en four tubulaire**

Lors de son oxydation à des pressions partielles d'oxygène élevées, le vanadium se transforme principalement en  $V_2O_5$ . Cet oxyde ayant un point de fusion de l'ordre de 680 °C, sa formation peut conduire à la contamination des fours des thermobalances. Pour éviter de tels problèmes, l'évaluation des cinétiques d'oxydation des échantillons susceptibles de former ce type d'oxyde a été effectuée par un suivi discontinu des variations de masse en four. Les échantillons sont alors placés sur des nacelles en alumine puis exposés à la température désirée dans des fours tubulaires sous air du laboratoire comme milieu oxydant. Ces derniers sont retirés plusieurs fois sur la période des tests pour être pesés à l'aide d'une balance analytique ayant une erreur instrumentale sur la mesure de l'ordre de 0,1 mg.

## **3. Tests d'oxydation cyclique**

Les tests d'oxydation isotherme ne suffisent pas pour évaluer la résistance des matériaux de revêtement. Les essais cycliques doivent permettre d'évaluer l'effet de la désquamation des d'oxydes et la compatibilité revêtement/substrat du point de vue thermo-mécanique.

Les composés intermétalliques étudiés dans ce travail sont réputés pour être susceptibles à des dégradations importantes en particulier en milieux oxydants. Ainsi les revêtements à base de siliciure élaborés dans cette étude pour les alliages de vanadium, aussi bien que certaines de leurs phases constitutives, ont été testées dans des conditions cycliques sur une large gamme de température (650-1100°C). Ces derniers sont effectués afin de retranscrire les conditions pouvant être rencontrées lors du démarrage et de l'arrêt de l'installation voire lors de conditions accidentelles. Les tests sont réalisés à l'air à l'aide d'un montage consistant en un four tubulaire se déplaçant sur des rails (Figure III-2). Les échantillons sont disposés sur une nacelle en alumine et le tout est placé sur l'extrémité d'un support en mullite. Pendant la première étape du cycle, les échantillons subissent une exposition à la température du test pour une durée de 1 h, suite à quoi ils sont refroidis de manière brutale à la température ambiante pendant 10 min. Pendant cette période les échantillons peuvent être pesés à l'aide d'une balance analytique pour le suivi des variations de masse.

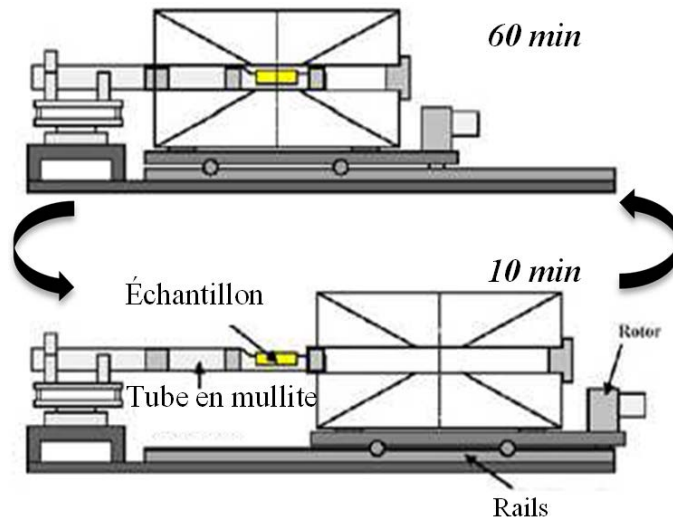


Figure III-2: Dispositif utilisé pour les essais de cyclage thermique

#### 4. Essai de flexion 3 points

Cet essai a été mis en place dans le but de reproduire la déformation induite par la dilatation du combustible dans la gaine. Il consiste à appliquer, à une température donnée, une force constante à l'échantillon induisant une traction sur la face inférieure de l'échantillon et une compression sur sa face supérieure. Le test est conduit dans un four à moufle équipé d'un capteur de déplacement permettant de suivre la déformation de la pièce pendant l'essai (Figure III-3). Les éprouvettes revêtues sur lesquelles les tests sont réalisés ont une dimension de 30x10x2 mm.

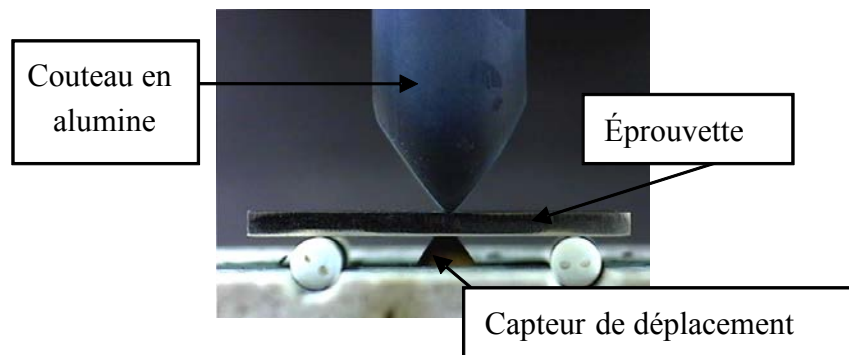


Figure III-3: Montage expérimental pour les essais de fluage trois points

La contrainte appliquée est déterminée à partir de la formule suivante:

$$\sigma = 3/2 F.L/(b.h^2) \quad \text{exprimée en MPa}$$

avec :

F : la charge totale appliquée en N

L : la distance en mm entre les appuis inférieurs

b et h : respectivement la largeur et la hauteur de l'éprouvette (en mm)

## IV. Techniques de préparation et d'analyse métallographique

### 1. Préparation des échantillons

Les échantillons, revêtus par le procédé de cémentation activée en caisse ou les composés purs élaborés par frittage sous charge dédiés aux tests d'oxydation se présentent sous forme de plaquettes de dimension 10x10x2 mm. Les premiers sont découpés à partir de barreaux de l'alliage V-4Cr-4Ti fournis par le CEA Saclay, les seconds sont découpés à partir de pastilles frittées sous charge au laboratoire. La découpe est réalisée pour les deux types d'échantillons à l'aide d'une micro-tronçonneuse de précision de type SECOTOM-50 (STRUERS). Les échantillons sont polis avec des papiers abrasifs de carbure de silicium jusqu'au niveau 2400 en prenant soin d'arrondir les bords afin de réduire les contraintes liées à la croissance des couches d'oxydes ou de revêtements. Ils sont par la suite nettoyés aux ultrasons dans un bain d'éthanol pour enlever d'éventuelles traces de contaminations et séchés juste avant utilisation. En ce qui concerne les échantillons destinés à l'observation microscopique, ceux-ci sont revêtus d'une couche de Ni électrolytique élaborée à partir d'un bain de Watts classique avec une éventuelle pré-métallisation à l'or (couche de quelques dizaines de nanomètre) dans le cas où la surface est non conductrice du courant électrique. Le dépôt de Ni par la voie électrolytique est réalisé dans un bain thermostaté à une température de 50°C, avec une densité de courant de l'ordre de 20 mA.cm<sup>-2</sup> ce qui conduit à une vitesse de dépôt de 24 μm.h<sup>-1</sup>. Cette couche de protection assurera une bonne adhérence des couches d'oxyde lors de l'étape de polissage. Les échantillons sont ensuite placés dans des moules puis enrobés à l'aide d'une résine polymérique de type Araldite DBF durcie à froid par ajout d'un durcisseur de type HY956, ESCIL. Les échantillons enrobés subissent ensuite un prépolissage graduel à l'aide de disque de polissage de type SiC du niveau 240 jusqu'au 2400. Le polissage de finition est réalisé selon la dureté du matériau avec des draps de polissage appropriés en utilisant des solutions diamantées ou encore des suspensions colloïdales d'oxydes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>).

### 2. Observation au microscope électronique à balayage

Les observations de routine en microscopie électronique à balayage sont effectuées à l'aide d'un microscope à filament de tungstène de type JEOL JSM-6010LA. Il est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires type Everhart Thornley, d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés multi-segments BSED, d'un analyseur EDS (Energy-Dispersive X-ray

Spectroscopy) intégré de type SDD (Silicon Drift Detector) refroidi par effet Peltier. Cet appareil est conçu pour travailler sous vide poussé ou partiel avec des tensions d'accélération comprises entre 5 et 20 kV.

Pour effectuer de l'imagerie à haute résolution, le MEB JEOL à effet de champs J7600F est utilisé. Ce type de microscope est aussi dédié à l'analyse combinée EDS/WDS grâce à un spectromètre EDS de type SDD couplé à un spectromètre WDS (wavelength dispersive x-ray spectroscopy) Oxford INCA-Wave. Le faisceau d'électrons est généré par effet Schottky avec une intensité de courant stable et maximale de l'ordre de 100 nA nécessaire pour l'analyse et la réalisation rapide de cartographies de photons X. Les tensions d'accélération utilisées peuvent varier entre 0,1 et 30 kV. Des standards dédiés à l'analyse quantitative ont été réalisés en collaboration avec le personnel du SCMEM de Nancy (Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses) afin d'améliorer la qualité des analyses effectuées.

### 3. Analyse à la microsonde de Castaing

L'appareil utilisé est de type CAMECA SX100 équipé de cinq analyseurs WDS et d'une cathode en tungstène pour émettre le faisceau d'électrons dont la tension d'accélération peut atteindre 20 KV avec un courant d'émission de 10 nA. L'avantage qu'offrent les spectromètres à dispersion de longueur d'onde est la capacité de couvrir une très large gamme d'éléments et une meilleure résolution spectrale et un seuil de détection plus faible qu'avec un spectromètre EDS. Le dosage nécessite un étalonnage préalable à l'aide de standards, cette étape permet la calibration des spectromètres à dispersion de longueur d'onde pour chacun des éléments. Les calibrations sont effectuées sur des métaux purs et l'oxygène est dosé à partir d'un étalon de chromine.

### 4. Tests de microdureté

Un microduromètre de type Micromet 5104 (Buelher) a été utilisé pour la réalisation des essais de microdureté avec indenteur de type Vickers. Il dispose de huit types de charges allant de 0,01 à 1 kg à adapter au type de matériau à analyser, et de trois lentilles objectives (x10, x20 et x50) pour l'observation. Les essais sont réalisés pour une durée de 10 s. L'équation ci-dessous permet de relier la taille de l'empreinte à la dureté Vickers.

$$HV = \frac{2 \sin\left(\frac{136}{2}\right) * F_{(N)}}{g \cdot d^2}$$

Avec :

$g$  : L'accélération terrestre ( $=9,80 \text{ m.s}^{-2}$ )

$F_{(N)}$  : La force appliquée donnée en [N]

$d$  : La moyenne des diagonales de l'empreinte donnée en [mm]

### 5. Analyse radiocristallographique

La diffraction des rayons X a été réalisée sur poudre ou sur matériau massif pour identifier les phases en présence. Les analyses sont effectuées à l'aide un goniomètre de type PHILIPS X'PERT PRO en utilisant un montage Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . Le faisceau de rayon X est émis par une anticathode en cuivre avec une longueur d'onde caractéristique  $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$ . Le déplacement angulaire s'effectue par pas de  $0,01671^\circ$  et couvre un domaine de  $10$  à  $120^\circ$ . L'indexation des pics de diffraction est effectuée à l'aide du module EVA du logiciel Diffrac plus en se servant des fiches JCPDS disponibles dans la base de données qui lui est associée.

### 6. Analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction) est une technique basée sur la détection d'électrons rétrodiffusés diffractés par une surface polie d'un matériau cristallin. Elle est utilisée lorsqu'il s'agit de déterminer des informations cristallographiques et microstructurales. Elle permet de révéler les joints de grains, la texture ainsi que les orientations cristallographiques des grains. Dans ce travail, un détecteur EBSD de type HKL Nordlys Nano (fabriqué par Oxford Instruments) monté sur un microscope électronique à effet de champ a été utilisé. L'analyse est réalisée, à l'aide d'un faisceau d'électrons accéléré avec une tension de  $20 \text{ KV}$ , sur des échantillons montés sur une platine inclinée de  $70^\circ$  par rapport à l'axe de détection.



## Références bibliographiques

---

- [1] V. Duquesnes *et al.*, Journal of Nuclear Materials, vol. 426 (2012), p. 96-101
- [2] G.W Howard and L.W. Cannon, J. Eng. Gas Turbines Power, 110(1) (1988), 150-154
- [3] G.W Howard, Surface and Coatings Technology, vol. 108–109 (1998) 73-79
- [4] T. Van Aller, US Patent 1,155,974 (1915)
- [5] R. Bianco and R.A. Rapp, Metallurgical and Ceramic Coatings, Ed. K.H. Stern, (1996) Chapman & Hall, London, p. 236-260
- [6] A. Galerie, Traitements de surfaces en phase vapeur, Ed. Hermès Science Publications, 2002, p. 395
- [7] N. David *et al.*, Utilisation de l’outil thermodynamique : application à la pack cémentation, Ecole thématique : corrosion et protection des matériaux à haute température, Porquerolles, (2010), p. 51-57



## **Chapitre III : Etude thermodynamique du système V-Cr-Si par la méthode CALPHAD**

### **Introduction**

L'apport du silicium aux alliages V-4Cr-4Ti par la méthode de pack cémentation fait appel aux caractéristiques thermodynamiques du système V-Cr-Ti-Si. La connaissance de ce système implique celle de ses sous-systèmes constitutifs. A ce jour, seuls les diagrammes de phases relatifs aux systèmes Cr-Ti-Si [1], V-Cr-Ti [2] et V-Ti-Si [3] sont décrits dans la littérature. Par conséquent, une étude du système ternaire V-Cr-Si a été entreprise de façon à disposer des données associées à ce dernier. C'est une étape nécessaire pour envisager l'étude du système quaternaire représentatif de l'ensemble substrat/revêtement à base de siliciures.

D'une manière générale, la connaissance des données thermodynamiques et diagrammatiques est d'une importance capitale dans le domaine des sciences des matériaux. Dans le cas de développement de revêtements par cémentation activée en caisse, la disponibilité de ces données permet d'optimiser le procédé et les dépôts sous plusieurs aspects. Elles permettent notamment :

- la réalisation d'une analyse thermodynamique fiable du processus de pack cémentation ;
- l'ajustement des paramètres du pack en guidant le choix des alliages donneurs, de l'agent activant et aussi de la température de traitement thermique afin d'élaborer les phases de compositions visées à la surface de la pièce ;
- la prévision des différents chemins de diffusion possibles lors du dépôt ;
- le calcul des paramètres cinétiques (coefficients de diffusion, flux de matière) qui contrôlent la croissance des différentes phases dans le revêtement ;
- la prévision et l'interprétation des différentes transformations de phases qui peuvent se manifester lors de l'exposition à des températures élevées.

Ainsi, il serait intéressant de pouvoir disposer de données thermodynamiques et diagrammatiques caractéristiques des équilibres entre phases du système multi-élémentaire V-Cr-Ti-Si. Cependant, si la plupart des sous-systèmes binaires sont connus, les systèmes d'ordre supérieur le sont beaucoup moins, voire pas du tout. La description thermodynamique complète des équilibres entre phases dans ces systèmes multiconstitués s'avère irréalisable à

partir de méthodes uniquement expérimentales dès lors qu'il s'agit de décrire les systèmes ne serait-ce que ternaires. Le recours à la modélisation numérique est l'approche qui permet de répondre au besoin actuel. Elle a été rendue possible par les développements de l'informatique et par la mise au point de logiciels de calcul thermodynamique.

La méthode CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) qui prévaut dans ce domaine est décrite dans de nombreux ouvrages tels que celui de Saunders et Miodownik [4]. Une première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation de cette méthode et des modèles thermodynamiques qui sont mis en œuvre dans la description du système ternaire V-Cr-Si établie dans ce travail. Après une description détaillée des trois bordures binaires, une deuxième partie est dédiée aux résultats de l'étude expérimentale du système ternaire réalisée à partir de la caractérisation d'alliages ternaires de compositions définies. Nous y exposerons notamment nos investigations de la projection liquidus (équilibres liquide-solide) et de la section isotherme à 1200°C (équilibres solide-solide). Enfin, une dernière partie est relative à la modélisation du système ternaire par la méthode CALPHAD.

## **I. La méthode CALPHAD**

La description thermodynamique d'un système se ramène à l'étude des fonctions potentielles des différentes phases de ce système. L'enthalpie libre est la fonction thermodynamique la plus importante en thermochimie puisque c'est celle qui joue le rôle de potentiel lorsque la pression (P), la température (T) et la composition (nombre de moles  $n_i$  de chaque constituant  $i$ ) sont les variables contrôlant l'évolution du système [5]. La détermination de la stabilité des phases ou des équilibres entre elles se fait par minimisation de l'enthalpie libre du système polyphasé comme l'illustre la figure I.1.

La description d'un système n'est achevée que lorsque celle de toutes ses grandeurs thermodynamiques est complète. Lorsque le système est multiphasé, cela n'est possible qu'à partir d'une modélisation qui consiste à décrire l'évolution en température et en composition de l'enthalpie libre de chaque phase.

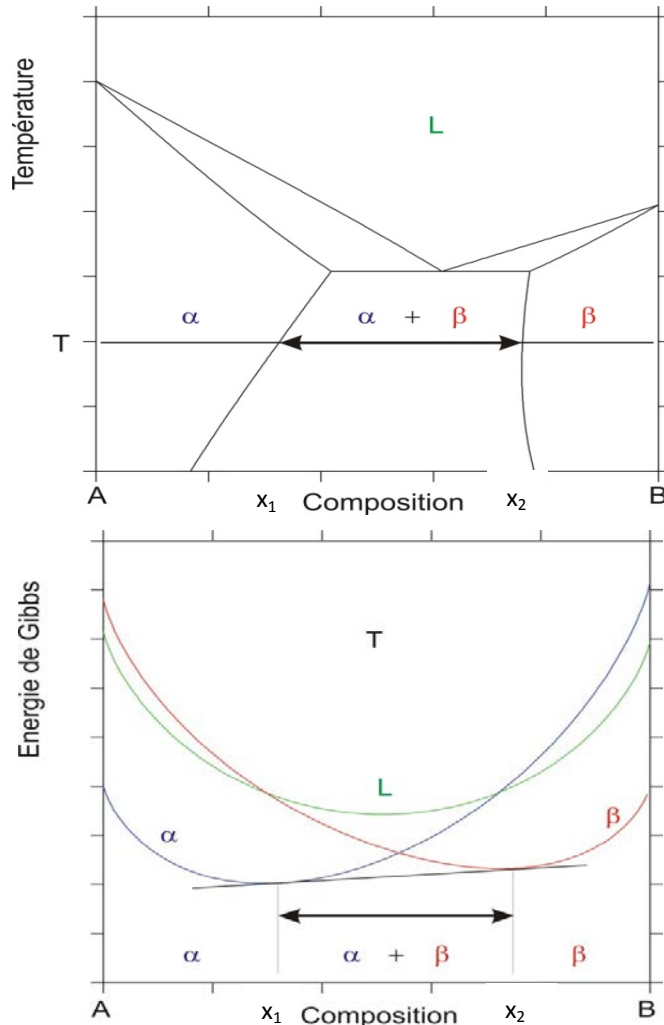


Figure I-1: Diagramme d'équilibres de phases et énergies de Gibbs

A la température  $T$ , trois domaines d'équilibres existent en fonction de la composition (Figure I-1). Ainsi, seule la solution solide primaire  $\alpha$  est stable jusqu'à la composition  $x_1$ . Puis, les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont équilibrées jusqu'à  $x_2$ . Au-delà de  $x_2$ , la solution solide primaire  $\beta$  est stable. Ces domaines de stabilité sont liés à la minimisation de l'enthalpie libre du système sur le domaine de composition à la température  $T$ . La tangente commune aux deux fonctions  $G^\alpha$  et  $G^\beta$  conduit à délimiter un intervalle de composition  $x_1$  à  $x_2$  dans lequel les deux phases sont en équilibre. De part et d'autre, seules sont stables les solutions solides primaires issues des éléments purs.

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

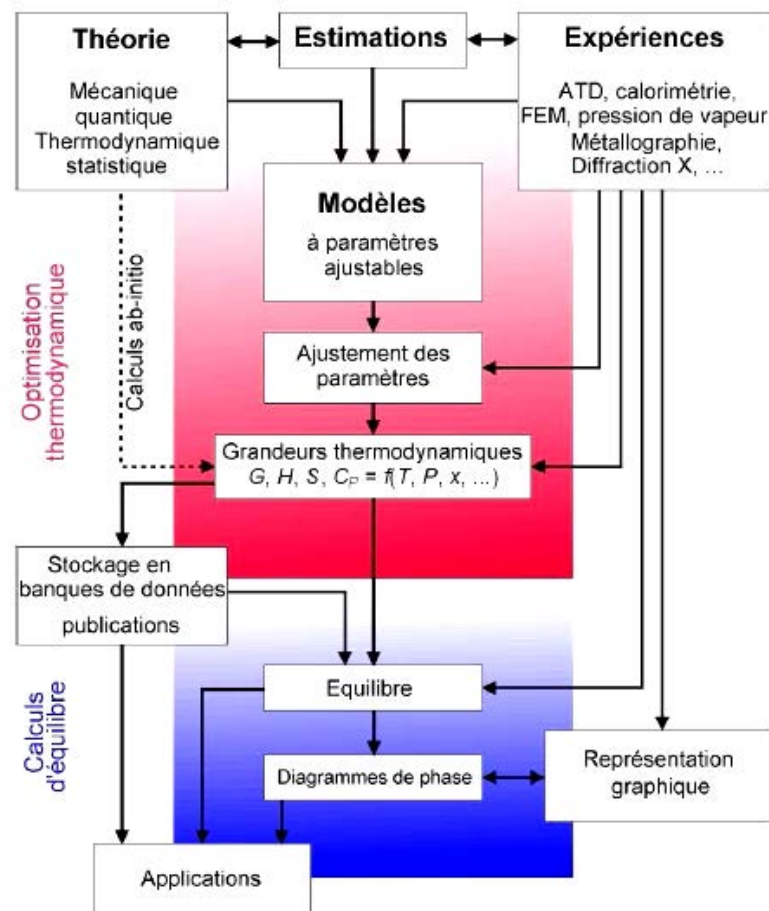


Figure I-2: Procédure de modélisation d'un système multiconstitué

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

### 1. Les grandeurs thermodynamiques

Ces grandeurs qu'elles soient partielles ou intégrales, sont directement liées à l'enthalpie libre ou à ses composantes enthalpique et ou entropique et sont donc les informations les plus pertinentes :

- les potentiels chimiques sont obtenus principalement par des techniques d'équilibres en phase gazeuse (mesure de pression de vapeur, cellule d'effusion de Knudsen...) ou bien par des techniques potentiométriques (mesures f.é.m de cellules électrolytiques à électrolytes liquides ou solides) ;
- la calorimétrie permet d'obtenir les chaleurs spécifiques, les enthalpies de réaction et de formation. Dans ce dernier cas, la mesure peut se faire soit par réaction directe (ex : calorimétrie de chute) ou alors par réaction indirecte (ex : calorimétrie de dissolution).

## 2. Les données diagrammatiques

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

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

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

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le logiciel Thermo-Calc [6] et plus particulièrement son module PARROT pour optimiser les paramètres ajustables à partir des informations considérées. L'ajustement s'effectue par minimisation de l'écart quadratique.

## II. Les modèles thermodynamiques utilisés

### 1. Description thermodynamique des corps purs

Contrairement à l'entropie, il n'existe pas d'échelle absolue pour les enthalpies. Il convient donc de définir un état de référence dans la description de l'enthalpie libre. Celui couramment utilisé provient du formalisme développé par le S.G.T.E (Scientific Group Thermodata Europ) qui recense, établit et compile les descriptions thermodynamiques des corps purs dans des bases de données [7]. Selon le SGTE, l'état de référence noté SER (Standard Element Reference) d'un constituant  $i$  est celui de l'état standard de  $i$  correspondant au corps pur  $i$  dans la structure de sa phase stable  $\Phi$  sous la pression  $P = 10^5$  Pa et à la température  $T = 298,15$  K. L'enthalpie standard de formation pour cet état de référence est une fonction dépendante de la température, fixée à 0 pour  $T = 298,15$  K et notée  ${}^0H_i^\Phi(298,15\text{ K})$ . L'évolution avec la température de l'énergie de Gibbs ainsi référencée d'un élément  $i$  dans son état  $\varphi$  (stable ou métastable) est donnée par l'équation :

$${}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^\Phi(298,15\text{ K}) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 + iT^7 + jT^{-9} \quad \text{Eq. (1)}$$

où  ${}^0G_i^\varphi(T)$  est l'enthalpie libre molaire de l'élément pur  $i$  dans son état  $\varphi$ , à la température  $T$ .

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

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

Il existe par ailleurs des contributions additionnelles tenant compte de la pression [8] ou des effets magnétiques [9, 10, 11]. Elles ne sont pas utilisées dans cette étude.

## 2. Les solutions désordonnées

Le modèle présenté ci-dessous convient particulièrement à la description des solutions solides primaires étendues, de certaines solutions intermédiaires présentant un large domaine de non-stoechiométrie ainsi qu'à la description de la phase liquide rencontrée dans les systèmes intermétalliques. L'énergie de Gibbs de ce type de phase s'exprime à partir de trois contributions :

$${}^0G^\varphi(T) = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad \text{Eq. (3)}$$

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

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

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

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad \text{Eq. (5)}$$

- le terme d'excès  ${}^{ex}G^\varphi$  sur lequel porte l'essentiel de la modélisation est décrit dans le cas d'une solution binaire par un polynôme de Redlich-Kister [12] :

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



où  ${}^{\nu}L_{i,j}^{\varphi}$  est le paramètre d'interaction binaire des deux constituants  $i$  et  $j$  dans la solution  $\varphi$  et est dépendant du degré de développement  $\nu$ . Ce paramètre s'exprime en fonction de la température par une équation du type (1) et est souvent simplifié par une fonction linéaire :

$${}^{\nu}L_{i,j}^{\varphi} = {}^{\nu}A_{i,j}^{\varphi} + {}^{\nu}B_{i,j}^{\varphi} T \quad \text{Eq. (7)}$$

L'extrapolation du terme d'excès dans les solutions ternaires à partir des descriptions binaires se fait par le modèle de Redlich-Kister-Muggianu [13] qui, lorsque celles-ci sont faites par un polynôme de Redlich-Kister se ramène à :

$${}^{ex}G^{\varphi} = \sum_i \sum_j x_i x_j \sum_{\nu} {}^{\nu}L_{i,j}^{\varphi} (x_i - x_j)^{\nu} \quad \text{Eq. (8)}$$

La prise en compte de paramètres d'interactions purement ternaires se traduit par l'adjonction d'un terme ou de trois termes dans les cas les plus complexes [14] :

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

ou

$$+ x_i x_j x_k ({}^0L_{i,j,k}^{\varphi} x_i + {}^1L_{i,j,k}^{\varphi} x_j + {}^2L_{i,j,k}^{\varphi} x_k) \quad \text{Eq. (10)}$$

### 3. Les solutions ordonnées – « Compound Energy Formalism »

Le formalisme appelé « Compound Energy Formalism » ou à « sous-réseaux » est décrit en détail par Hillert et Staffansson [15] et par Sundman et Ågren [16]. Il permet la description des propriétés thermodynamiques de phases présentant un ordre à grande distance plus ou moins important ce qui se traduit par l'utilisation de sous-réseaux. L'enthalpie libre de la phase  $\varphi$  est décrite dans ce formalisme par l'équation (3) avec les termes suivants :

$$-{}^{ref}G^{\varphi} = \sum_{end} G_{end}^{\varphi} \prod y_i^s \quad \text{Eq. (11)}$$

$$\text{avec } G_{end}^{\varphi} = \Delta G_{end}^{\varphi} + \sum_i n^s {}^0G_i^{\Phi} \quad \text{Eq. (12)}$$

et où  $y_i^s$  représente la fraction molaire du constituant  $i$  sur le sous réseau  $s$  et  $n^s$  le nombre de sites du sous-réseaux ;  $\Delta G_{end}^{\varphi}$  est l'enthalpie libre de formation de chaque composé stoechiométrique possible dépendant des constituants présents sur chaque sous réseau ;  ${}^0G_i^{\Phi}$  est l'énergie de Gibbs du constituant  $i$  dans son état standard  $\Phi$ .

$$-{}^{id}G^{\varphi} = RT \sum_s n^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \quad \text{Eq. (13)}$$

Le terme d'excès prenant en compte les interactions est décrit par un développement de Redlich-Kister [12]:

$$-^{ex}G^\varphi = \sum_i \Pi y_i^s \sum_v {}^vL_{y_i:y_j}^\varphi (y_i^s - y_j^s)^v \quad \text{Eq. (14)}$$

le terme d'excès représente toutes les solutions binaires possibles sur le sous-réseau  $s$  et  ${}^vL_{y_i:y_j}^\varphi$  leurs paramètres d'interactions.

Le « Compound Energy Formalism » (CEF) permet donc de décrire les phases totalement ordonnées telles que les composés stoechiométriques aussi bien que les phases totalement désordonnées telles que les solutions désordonnées de substitution sans ordre à courte distance. Il suffit alors dans ce dernier cas de considérer un seul sous-réseau et le CEF se ramène au modèle présenté au paragraphe 2. Les phases ordonnées sont traitées par la prise en compte de plusieurs sous-réseaux dont l'occupation par les espèces (atomes, composés, ions, charges, lacunes) dépend du type de phase considérée. Ce formalisme permet également de décrire les transitions de types ordre/désordre.

### III. Description des bordures binaires Cr-Si, V-Si et V-Cr

#### 1. Description de la bordure binaire Cr-Si

##### a) Données diagrammatiques

La première ébauche du diagramme d'équilibres de phases du système Cr-Si ayant été proposée est due aux travaux de Frilley [17]. Il est constitué de 4 composés intermédiaires stoechiométriques dont les compositions sont  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  et  $\text{CrSi}_2$ . Des études plus approfondies [18, 19, 20, 23] ont permis ultérieurement de préciser les stoechiométries ainsi que leurs structures cristallographiques et les équilibres entre phases. Les deux composés les plus riches en chrome ( $\text{Cr}_3\text{Si}$  et  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ) présentent des domaines de solubilité non nuls mais qui restent relativement étroits tandis que les deux plus riches en silicium sont considérés comme stoechiométriques ( $\text{CrSi}$  et  $\text{CrSi}_2$ ). Gokhale [21] a effectué une synthèse des connaissances relatives aux données diagrammatiques et thermodynamiques expérimentales ce qui l'a amené à proposer le diagramme d'équilibres de phases présenté à la Figure III-1.

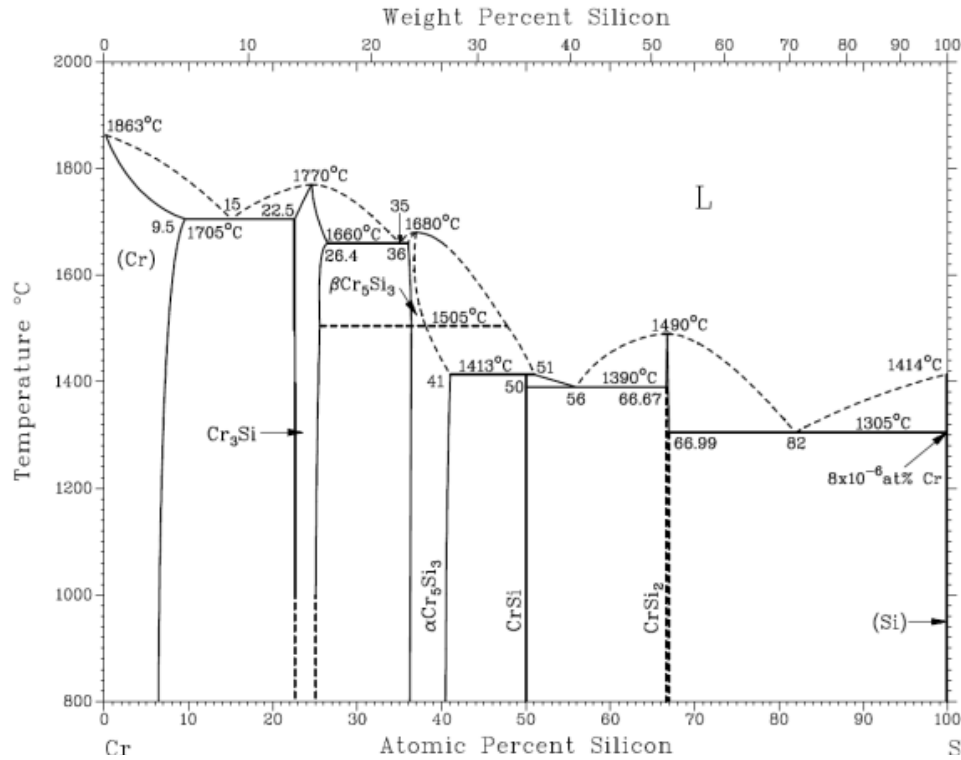


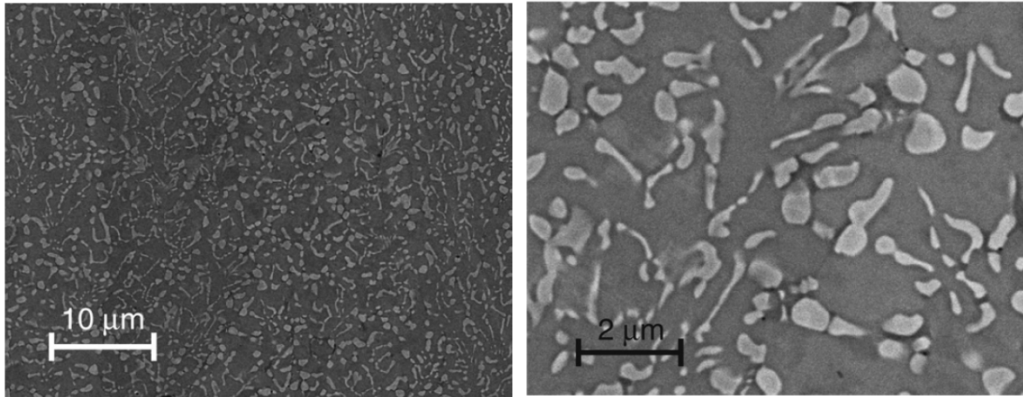
Figure III-1 : Diagramme d'équilibres de phases binaires du système Cr-Si selon [22]

Dans la version communément admise et publiée par Massalski [22], la plupart des composés intermédiaires sont à fusion congruente à l'exception de la phase CrSi, dont la fusion est péritectique. Il est à noter qu'une phase intermédiaire ( $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ) présente une transformation polymorphique. Les structures cristallographiques et les différents équilibres entre phases dans ce système sont rassemblés respectivement dans les Tableau III-1 et Tableau III-2. La solubilité du silicium dans le chrome est relativement élevée et présente un maximum de 9,5% atomique à une température de 1705°C alors que celle du chrome dans le silicium est quasi nulle puisqu'elle est de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-6}$  % atomique à une température de 1305°C.

Tableau III-1 : Données cristallographiques des phases du système Cr-Si

Phase	Prototype	Symbole Pearson	Groupe d'espace	Désignation Struktur-Bericht	Références	Domaine de composition (% at. en Si)
Cr	W	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$	<i>A2</i>	[23]	de 0 à 9,5
Si	$\text{C}_{\text{diamant}}$	<i>cF8</i>	$Fm\bar{3}m$	<i>A4</i>	[24]	100
$\text{Cr}_3\text{Si}$	$\text{Cr}_3\text{Si}$	<i>cP8</i>	$Pm\bar{3}n$	<i>A15</i>	[25]	de 22,5 à 26,4
$\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$	$\text{W}_5\text{Si}_3$	<i>tI38</i>	$I4/mcm$	$D8_m$	[26]	de 36 à 41
$\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$	$\text{Mn}_5\text{Si}_3$	<i>hP16</i>	$P6_3/mcm$	$D8_8$	[27]	-
CrSi	FeSi	<i>cP8</i>	$P2_13$	<i>B20</i>	[23]	50
$\text{CrSi}_2$	$\text{CrSi}_2$	<i>hP9</i>	$P6_222$	<i>C40</i>	[28]	66,67

Il est important de souligner qu'il subsiste des doutes quant à la nature de la fusion de la phase  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  qui reste à ce jour sujet de controverses. Dans une étude publiée par Chad [29] en 2008 concernant la caractérisation microstructurale d'alliages Cr-Si bruts de fusion, il est affirmé que la phase  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  est à fusion congruente en se basant sur l'analyse de la microstructure de solidification d'un alliage de composition  $\text{Cr}_{65}\text{Si}_{35}$ . Cette dernière a été qualifiée de microstructure de solidification eutectique.



**Figure III-2 :** Micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés de l'alliage  $\text{Cr}_{65}\text{Si}_{35}$ : phase claire= $\text{Cr}_3\text{Si}$ , phase sombre= $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  d'après [30]

Cependant la même année, à l'opposé des conclusions de Chad, Chen [30] suggère plutôt une solidification péritectique du liquide à partir des échantillons de compositions  $\text{Cr}_{70}\text{Si}_{30}$  et  $\text{Cr}_{65}\text{Si}_{35}$ . En effet, les observations micrographiques (Figure III-2) ont été interprétées de telle manière qu'elles apportent la preuve que la phase de solidification primaire serait le composé  $\text{Cr}_3\text{Si}$  dont les grains sont entourés d'une matrice du composé  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  de solidification secondaire. Par conséquent, d'après Chen la phase  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  doit être considérée comme une phase à fusion non-congruente. L'équilibre lié à la fusion congruente  $L \leftrightarrow \text{Cr}_5\text{Si}_3$  doit être remplacé, d'après les travaux de Chen, par l'équilibre péritectique  $L + \text{Cr}_3\text{Si} \leftrightarrow \text{Cr}_5\text{Si}_3$ .

Par ailleurs l'existence de la transformation polymorphique  $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$  à  $1505^\circ\text{C}$  est remise en question. Cette transformation a été mise en évidence par Chang [23] et sa température a été mesurée lors de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon contenant 34 % at. de silicium préparé dans un four à presse à matrice de graphite. La structure  $D8_8$  de ce composé est la même que celle observée par Du [31] lors de l'étude du système Cr-Si-C et plus particulièrement des composés  $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$  ( $0 < x < 1$ ). La stabilisation de cette structure par l'addition d'éléments interstitiels étant bien connue dans d'autres systèmes [32, 33, 34], il semble que la contamination de l'échantillon de Chang soit possible. Une étude expérimentale des systèmes Cr-Si et Cr-Si-B a été entreprise par Chad [35] couplant analyses par DRX et microsonde électronique de Castaing d'échantillons fondus au

four à arc. La forme de haute température n'a jamais été identifiée après refroidissement rapide.

**Tableau III-2 :** Equilibres entre phases présents dans le système Cr-Si [22]

Réaction invariante	Compositions (% at. en Si)			Température (°C)	Type de réaction
L ↔ Cr <sub>3</sub> Si + (Cr <sub>ss</sub> )	15	22,5	9,5	1705 ± 5	Eutectique
L ↔ Cr <sub>3</sub> Si		25		1770 ± 10	Congruente
L ↔ Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + Cr <sub>3</sub> Si	35	36	26,4	1660 ± 10	Eutectique
L ↔ Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>		37,5		1680 ± 20	Congruente
βCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ↔ αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>		36-41		1505 ± 20	Transformation polymorphique
L + Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ↔ CrSi	51	41	50	1413 ± 5	Péritectique
L ↔ CrSi + CrSi <sub>2</sub>	56	50	66,67	1390 ± 10	Eutectique
L ↔ CrSi <sub>2</sub>		66,67		1490 ± 20	Congruente
L ↔ CrSi <sub>2</sub> + Si	87	66,99	100	1305 ± 10	Eutectique
L ↔ Cr		0		1863 ± 20	Fusion corps pur
L ↔ Si		100		1414 ± 2	Fusion corps pur

### b) Données thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques des différents composés dans le système Cr-Si ont été largement étudiées expérimentalement dans le passé par plusieurs auteurs. Les enthalpies libres de formation des siliciures ont été déterminées par Eremenko par la méthode des piles électrochimiques [36, 37]. Chart a effectué des mesures de potentiels par cellule d'effusion de Knudsen pour les quatre siliciures [38].

Les capacités calorifiques pour les quatre composés en fonction de la température ont été mesurées par Golutvin [39]. Dans une autre étude sur les trisiliciures, Surikov [40] a déterminé des valeurs de Cp pour le composé Cr<sub>3</sub>Si en fonction de la température. Ses données sont en très bon accord avec celles publiées par Kalishevich [41] alors qu'elles diffèrent substantiellement avec celles de Golutvin.

Les enthalpies de formation des siliciures ont été mesurées expérimentalement ou bien calculées par plusieurs auteurs. Les différentes valeurs disponibles dans la littérature ainsi que leurs méthodes d'obtention sont présentées dans le Tableau III-3.

**Tableau III-3** : Enthalpies de formation à 298 K mesurées et calculées pour les différents siliciures du système Cr-Si (en kJ.mol<sup>-1</sup>.atomes<sup>-1</sup>)

Références	Cr <sub>3</sub> Si	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	CrSi	CrSi <sub>2</sub>	Méthode
Golutvin <i>et al.</i> [39]	-34,7	-41,0	-39,7	-40,2	Calorimétrie (combustion)
Topor et Kleppa [42]	--	--	--	-25,8	Calorimétrie (dissolution)
Meschel et Kleppa [43]	-27,2	33,6	-34,1	--	Calorimétrie (synthèse directe)
Eremenko [36]	--	--	-30,3	-25,9	Extrapolation (FEM)
Eremenko [37]	-34,4	-34,4	-29,8	-26,6	Extrapolation (FEM)
Lukashenko [44]	-34,4	-34,8	-31,0	26,9	Extrapolation (FEM)
Chart [38]	-26,4	27,9	-27,4	-26,7	Extrapolation (Spectro. de masse)
Myers <i>et al.</i> [45]	-28,2	-28,1	-26,6	-27,9	Extrapolation (Spectro. de masse)
De Boer <i>et al.</i> [46]	-24,0	-31,0	-30	-15	Estimation (Miedema)
Coughanowr <i>et al.</i> [47]	-31,6	-32,5	-30,1	-26,0	Calcul (Calphad)
Du and Schuster [48]	-28,7	-32,5	-30,4	-27,3	Calcul (Calphad)

Pour la phase liquide, Riegert [49] a déterminé par calcul l'enthalpie du mélange à partir des mesures effectuées par spectrométrie de masse à haute température (cellule de Knudsen) à 1900 K pour un domaine de composition compris entre 47% et 100% atomique en silicium. L'enthalpie de mélange a été aussi déterminée par Esin [50] à l'aide de mesures calorimétriques à 2000 K pour des compositions comprises entre 35% et 100% atomique en Si. Les données déterminées par Riegert ont été reprises par Gohkale [21] qui a proposé une expression analytique de l'enthalpie de mélange du liquide en fonction de la fraction molaire en silicium sous la forme (kJ.mol<sup>-1</sup>) :

$${}^{mél}\Delta H^{liq} = x_{Si} (1 - x_{Si}) (-394,1 - 223,1 x_{Si} + 177,9 x_{Si}^2) \quad \text{Eq. (16)}$$

L'entropie d'excès est donnée par (J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) :

$${}^{ex}\Delta S^{liq} = x_{Si} (1 - x_{Si}) (28,73 - 26,56 x_{Si}) \quad \text{Eq. (17)}$$

### c) Modélisation thermodynamique

Le diagramme d'équilibres de phases du système Cr-Si a été modélisé en 1994 par Coughanowr *et al.* [47] en utilisant principalement les données expérimentales issues des travaux de Chang [23] et de Svechnikov [51]. Du et Schuster [48] ont publié en 2000 une modélisation du système en introduisant de nouvelles données d'équilibres suite à des mesures des températures des invariants par des analyses thermiques différentielles dans la

partie riche en silicium (CrSi-Si). On note quelques légères différences au niveau des températures des équilibres invariants par rapport au diagramme de phases présenté à la Figure III-1. La différence la plus significative concerne la température de fusion du composé  $\text{CrSi}_2$  qui est restituée par modélisation égale à  $1439^\circ\text{C}$ . Une autre modélisation du système Cr-Si a été effectuée par Chen en 2008 [30]. Elle prend en compte la nature non congruente de la fusion de la phase  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  qui fait suite aux conclusions tirées à partir des observations métallographiques évoquées précédemment. La température du palier péritectique lié à l'équilibre  $\text{L} + \text{Cr}_3\text{Si} \leftrightarrow \text{Cr}_5\text{Si}_3$  est calculée à  $1659^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, aucune autre différence notable n'est à souligner par rapport à la version de Du et Schuster [48]. La phase liquide ainsi que les deux solutions solides terminales ont été décrites comme des solutions désordonnées de substitution. Le modèle des composés définis à deux sous-réseaux a été choisi pour modéliser les composés  $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$  et CrSi. Enfin les phases intermédiaires  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$  et  $\text{CrSi}_2$  présentant un domaine de solubilité ont été décrites avec le modèle CEF à multiples sous-réseaux  $(\text{Cr},\text{Si})_3(\text{Cr},\text{Si})_1$ ,  $(\text{Cr},\text{Si})_2(\text{Cr},\text{Si})_3(\text{Cr})_3$  et  $(\text{Cr},\text{Si})_1(\text{Cr},\text{Si})_2$  respectivement. Enfin, en 2011, Villela [52] a proposé une nouvelle description du système tenant compte des observations de Chad [28] et de Chen [29] relatives à la phase  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  et basée sur les travaux antérieurs (compilation de Massalski [21] et modélisation de Coughanowr [46]). Comparativement à la banque de données proposée par Chen, celle de Villela présente deux simplifications importantes qui concernent toutes deux  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  : les deux phases  $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$  et  $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$  sont considérées comme étant un même composé stœchiométrique. Pour des raisons de compatibilité avec la description du système V-Si, cette dernière a été sélectionnée bien que moins fidèle à la réalité. La Figure III-3 présente le diagramme d'équilibres de phases Cr-Si calculé à partir des paramètres optimisés par Villela [51] qui ont été intégrés à notre banque de données.

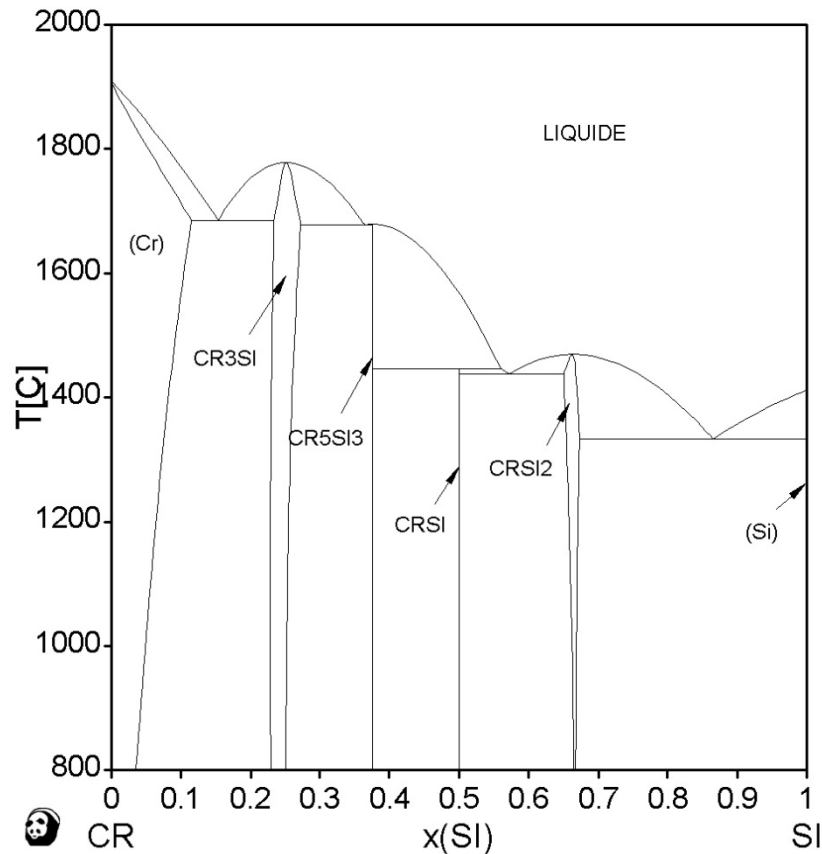


Figure III-3 : Diagramme d'équilibres de phases du système Cr-Si modélisé par Vilella [52]

## 2. Description de la bordure binaire V-Si

### a) Données diagrammatiques

Le diagramme d'équilibres de phases V-Si a été étudié par le passé par divers auteurs. La synthèse bibliographique proposée par Smith [53, 72] confirme la présence de quatre composés intermétalliques dont les stœchiométries sont  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{V}_6\text{Si}_5$ ,  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $\text{V}_3\text{Si}$  (Figure III-4). Seul ce dernier présente un domaine de solubilité (entre 19 et 25 at.% de Si) et sa fusion est congruente ( $1925^{\circ}\text{C}$ ). Les autres composés intermétalliques sont stœchiométriques à fusion congruente à l'exception de  $\text{V}_6\text{Si}_5$  qui se décompose péritectiquement à une température d'environ  $1670^{\circ}\text{C}$  selon l'équilibre  $\text{L} + \text{V}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{V}_6\text{Si}_5$ . Les composés  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $\text{VSi}_2$  ont des températures de fusion de  $2010^{\circ}\text{C}$  et  $1677^{\circ}\text{C}$  respectivement. La limite de solubilité du silicium dans le vanadium atteint un maximum de 7% atomique à une température de  $1870^{\circ}\text{C}$  alors que celle du vanadium dans le silicium est quasi nulle.



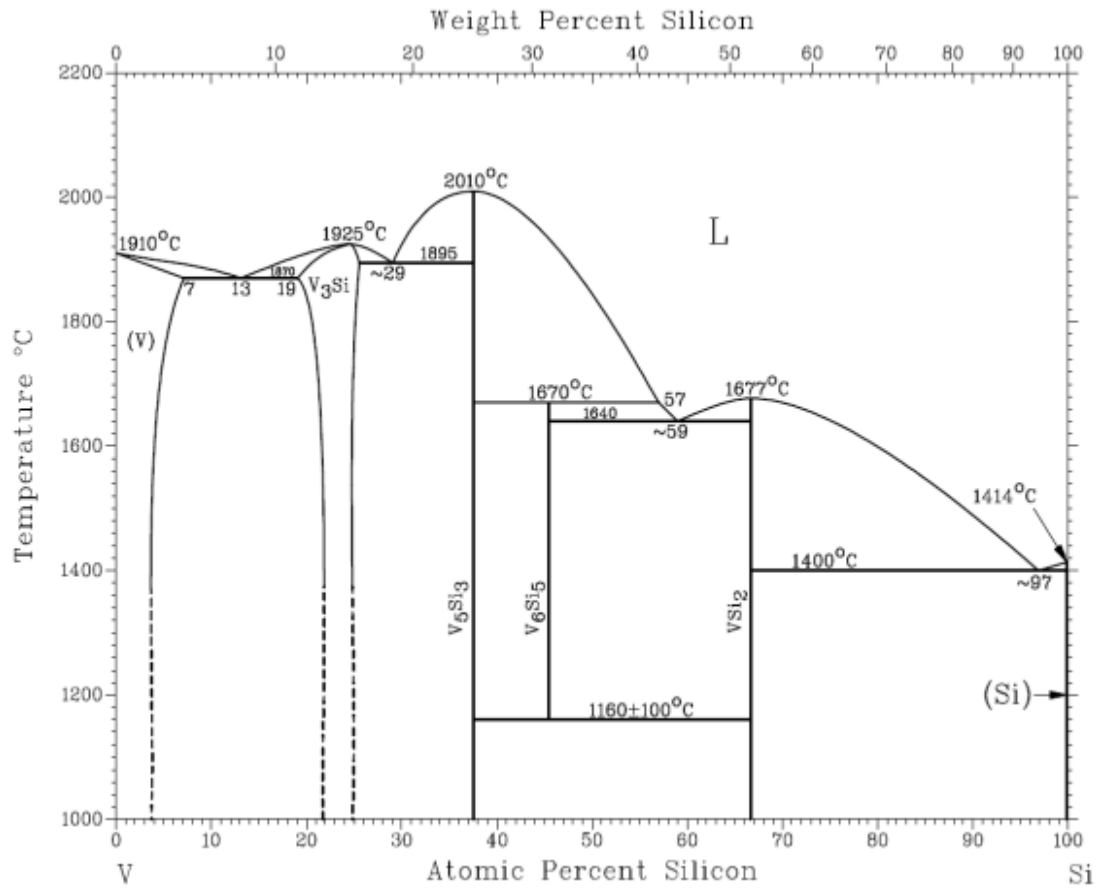


Figure III-4 : Diagramme d'équilibres de phases du système V-Si selon [53] repris par [22]

Les structures des différentes phases ont bien été déterminées et les différentes données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau III-4. Les phases siliciurées  $V_3Si$  et  $VSi_2$  cristallisent dans les mêmes structures que leurs homologues en chrome. La structure cristallographique de la phase  $V_5Si_3$ ,  $D8_m$ , est isotype de celle de la phase  $\alpha Cr_5Si_3$  qui est la variété stable aux basses températures ( $T < 1505^\circ C$ ). Le composé  $V_5Si_3$  n'admet pas de transition polymorphique dans ce système à la différence de son homologue au chrome. Cependant, en présence d'impuretés (N, C, B ou O) la structure hexagonale  $V_5Si_3$  ( $D8_8$ ) dont le prototype est le composé  $Mn_5Si_3$  peut être stabilisée selon Parthe [54]. La phase  $V_6Si_5$  cristallise dans un système orthorhombique et est formée par l'assemblage de deux blocs bidimensionnels de type  $Mn_5Si_3$  reliés par des chaînes d'atomes de Si [55].

**Tableau III-4 :** Données cristallographiques des phases du système V-Si

Phase	Prototype	Symbole Pearson	Groupe d'espace	Désignation Struktur-Bericht	Références	Domaine de composition (% at. en Si)
V	W	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$	<i>A2</i>	[56]	0
Si	C <sub>diamant</sub>	<i>cF8</i>	$Fm\bar{3}m$	<i>A4</i>	[24]	100
V <sub>3</sub> Si	Cr <sub>3</sub> Si	<i>cP8</i>	$Pm\bar{3}n$	<i>A15</i>	[57]	de 19 à 25
V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>tI38</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>D8<sub>m</sub></i>	[58]	37,5
V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	<i>oI44</i>	<i>Ibam</i>	<i>D<sub>2h</sub><sup>26</sup></i>	[59]	45
VSi <sub>2</sub>	CrSi <sub>2</sub>	<i>hP9</i>	<i>P6<sub>2</sub>22</i>	<i>C40</i>	[28]	66,7

Tous les équilibres existants dans le système V-Si sont regroupés dans le Tableau III-5. Les domaines de compositions des équilibres, les températures et la nature des réactions mises en jeu y sont rassemblées. Ces données sont issues de la version du diagramme d'équilibres de phases communément admise et compilée par Massalski [22].

**Tableau III-5 :** Equilibres entre phases présents dans le système V-Si

Réaction invariante	Compositions atomiques (% at. en Si)			Température (°C)	Type de réaction
L ↔ V <sub>3</sub> Si + (V <sub>ss</sub> )	13	19	7	1870 ± 10	Eutectique
L ↔ V <sub>3</sub> Si		24,5		1925	Congruente
L ↔ V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + V <sub>3</sub> Si	29	37,5	25	1895 ± 10	Eutectique
L ↔ V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>		37,5		2010	Congruente
L + V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ↔ V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	57	37,5	45	1670	Péritectique
V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub> ↔ V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + VSi <sub>2</sub>	45	37,5	66,67	1160 ± 100	Eutectoïde
L ↔ V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub> + VSi <sub>2</sub>	59	45	66,67	1640	Eutectique
L ↔ VSi <sub>2</sub>		66,67		1677	Congruente
L ↔ VSi <sub>2</sub> + Si	87	66,67	100	1305 ± 10	Eutectique
L ↔ V		0		1910 ± 10	Fusion corps pur
L ↔ Si		100		1414 ± 2	Fusion corps pur

De plus, il est intéressant de noter que dans leurs travaux [60, 78], Zhang *et al.* ont remis en question la stabilité de la phase V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub> et plus précisément sa température de décomposition eutectoïde qui était estimée à 1160 ± 100°C par Smith [53]. Ils ont remarqué que cette valeur de température a toujours été considérée à tort en degré Celsius alors qu'à l'origine celle-ci a été exprimée en Kelvin par Storms et Myers [71]. Pour lever cette ambiguïté, des traitements thermiques à 1000°C et 700°C d'une durée de deux semaines et à 500°C d'une durée de 1 mois ont été réalisés sur l'alliage de composition V<sub>41</sub>Si<sub>59</sub> préparé par une fusion à l'arc sous argon. Les résultats par DRX montrent l'existence de deux phases : VSi<sub>2</sub> et V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub>. Zhang *et*

*al.* ont conclu que la température de décomposition est inférieure à 500°C, autrement dit que la phase est stable au-dessus de 500°C. Cette conclusion est peu plausible puisque la phase V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub> est formée à partir du liquide pendant l'élaboration de l'alliage et il se peut que sa décomposition soit cinétiquement très lente à des températures telles que 700°C ou 500°C puisque les phénomènes de diffusion des espèces à ces températures ne sont plus contrôlés par la diffusion dans le volume mais par la diffusion aux joints de grains. Par conséquent, la phase peut se décomposer localement de telle manière que la quantité de la phase V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> formée, pendant les recuits de durées variables, ne soit pas détectable par diffraction des rayons X. Il aurait été souhaitable de réaliser de l'imagerie, de préférence à haute résolution pour lever ce doute.

### **b) Données thermodynamiques**

Une compilation des données thermodynamiques pour le système V-Si a été effectuée par Smith en 1981 [72]. Concernant la phase liquide, Esin *et al.* ont effectué des mesures calorimétriques à haute température [61]. L'enthalpie de formation du liquide a été déterminée à 2000 K pour des compositions allant de 0 à 36% atomique de silicium. L'enthalpie intégrale de mélange de la phase liquide en fonction de la composition en vanadium peut être exprimée de la façon suivante (en kJ.mol<sup>-1</sup>) :

$${}^{mél}\Delta H^{liq} = (1 - x_V)^2 (-113 - 444 x_V) \quad \text{Eq. (18)}$$

Basées essentiellement sur des données de force électromotrice publiées dans les travaux d'Eremenko *et al.* [62, 63, 70], Smith [72] propose des expressions analytiques des enthalpies libres de formation des différents siliciures V<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>. Ces énergies peuvent ainsi être exprimées en fonction de la température de la manière suivante (en kJ.mol<sup>-1</sup>.atome<sup>-1</sup>) :

$$\text{VSi}_2 : \Delta G_{f,298K}^0 = -40,7 (\pm 0,9) + 3,15 (\pm 0,60) 10^{-3} T \quad \text{Eq. (19)}$$

$$\text{V}_6\text{Si}_5 : \Delta G_{f,298K}^0 = -49,6 (\pm 2,6) + 3,10 (\pm 2,50) 10^{-3} T \quad \text{Eq. (20)}$$

$$\text{V}_5\text{Si}_3 : \Delta G_{f,298K}^0 = -53,8 (\pm 2,0) + 4,10 (\pm 0,72) 10^{-3} T \quad \text{Eq. (21)}$$

$$\text{V}_3\text{Si} : \Delta G_{f,298K}^0 = -43,1 (\pm 1,3) + 3,30 (\pm 0,60) 10^{-3} T \quad \text{Eq. (22)}$$

Une autre compilation plus récente a été publiée par Schlesinger [64] mais cette dernière n'inclue pas les données concernant le composé V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub>. Le Tableau III-6 présente une compilation des valeurs des enthalpies de formation des différents siliciures issues de la littérature et obtenues soit par expérience, soit par calcul.

**Tableau III-6** : Enthalpies de formation à 298 K mesurées ou calculées pour les différents siliciures du système V-Si (en kJ.mol<sup>-1</sup>.atome<sup>-1</sup>)

Références	V <sub>3</sub> Si	V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	VSi <sub>2</sub>	Méthode
Golutvin <i>et al.</i> [65]	-28,0	--	-50,0	-105,0	Calorimétrie (combustion)
Topor et Kleppa [66]	--	--	--	-37,5	Calorimétrie (dissolution)
Meschel et Kleppa [43]	-46,4	-59	--	--	Calorimétrie (synthèse directe)
Gorelkin <i>et al.</i> [67]	--	-58,6	--	-50,2	Calorimétrie (synthèse directe)
O'Hare <i>et al.</i> [68, 69]	-41,7	--	--	-44,4	Bombe calorimétrique
Eremenko <i>et al.</i> [70]	-45,1	-54,2	-50,7	-41,5	Extrapolation (FEM)
Stroms et Myers [71]	-38,7	-50,4	--	-39,6	Extrapolation (Spectro. de masse)
Smith [72]	-43,1	-53,8	-49,6	-40,7	Evaluation critique
Chen et Podlouchky [73]	-33,8	-45,9	-48,1	-29	Estimation (Miedema)
Zhang <i>et al.</i> [60]	-45,2	-53,7	-51,2	-45,9	Calcul (ab-initio/Calphad)

Smith [72] propose aussi des expressions analytiques des capacités calorifiques en se basant sur les mesures expérimentales publiées par Pankratz et Kelly [74] pour le composé V<sub>3</sub>Si et sur celles publiées par Kalishevich [75] pour les autres composés. Elles sont exprimées en J.g<sup>-1</sup>.atome<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

$$V_3Si (298 < T < 2273) : C_p = 22,61 + 4,173 \cdot 10^{-3}T - 1,79 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{Eq. (23)}$$

$$V_5Si_3 (298 < T < 2413) : C_p = 28,38 + 1,87 \cdot 10^{-3}T - 4,2 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{Eq. (24)}$$

$$V_6Si_5 (298 < T < 1943) : C_p = 25,48 + 2,53 \cdot 10^{-3}T - 4,2 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{Eq. (25)}$$

$$VSi_2 (298 < T < 1950) : C_p = 25,48 + 2,53 \cdot 10^{-3}T - 4,2 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{Eq. (26)}$$

### c) Modélisation thermodynamique

Le système V-Si a été modélisé par plusieurs auteurs [72, 76, 77]. Les modélisations thermodynamiques les plus récentes sont celles effectuées par Zhang *et al.* [60, 78] se basant essentiellement sur une analyse critique de l'ancienne version du diagramme de phases présentée auparavant relativement à la stabilité à basse température du composé V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub>. La phase liquide ainsi que les deux solutions solides terminales ont été décrites comme des solutions désordonnées de substitution. Le modèle des composés définis à deux sous-réseaux a été choisi pour modéliser les composés V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub> et VSi<sub>2</sub>. Enfin la phase intermédiaire V<sub>3</sub>Si, présentant un domaine de solubilité, a été décrite avec le modèle CEF à deux sous-réseaux (Si,V)<sub>3</sub>(Si,V)<sub>1</sub>. Le diagramme d'équilibres de phases obtenu est présenté à la Figure

III-5. Leur calcul montre que la température de décomposition de la phase  $V_6Si_5$  est restituée à  $458^\circ\text{C}$ .

Une autre description plus récente due à Nunes *et al.* [79], datant de 2011, n'a pas été retenue du fait de l'utilisation du modèle dit du liquide associé, qui n'est pas compatible directement avec les descriptions de la phase liquide des systèmes Cr-Si et V-Cr.

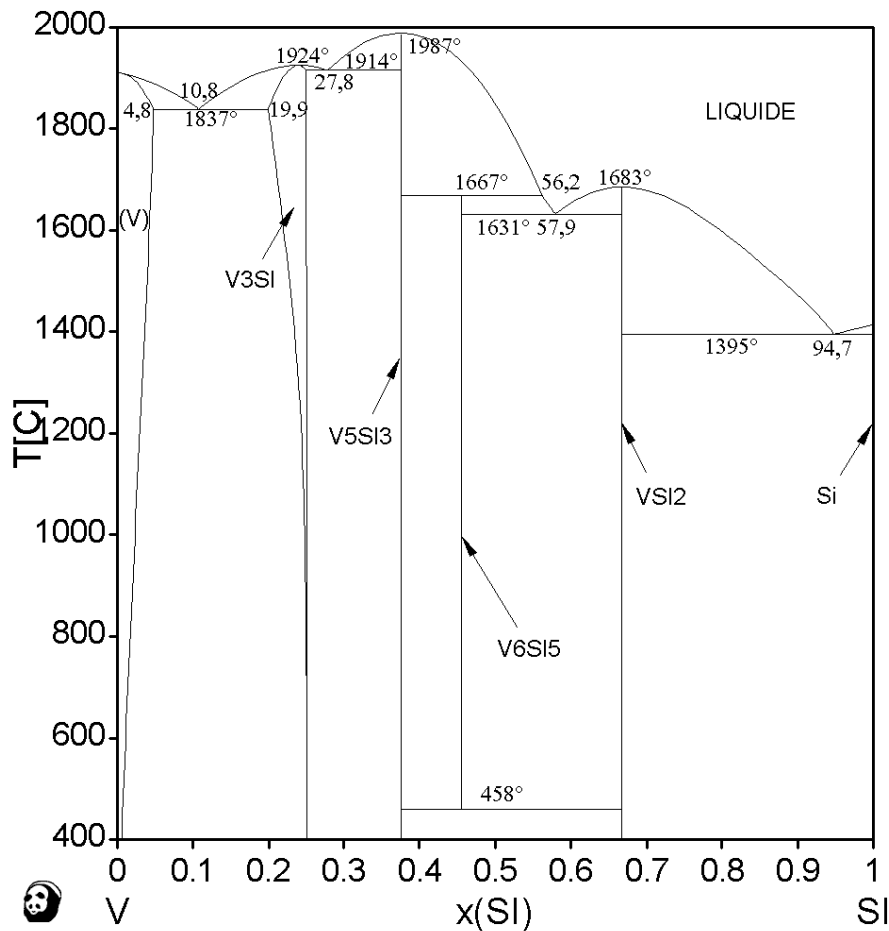


Figure III-5 : Diagramme d'équilibres de phases V-Si calculé d'après Zhang *et al.* [78]

### 3. Description de la bordure binaire V-Cr

#### a) Données diagrammatiques

Le diagramme d'équilibres de phases V-Cr calculé et publié par Smith [80] est présenté à la Figure III-6. Ce dernier se présente sous la forme d'un diagramme d'équilibres à miscibilité totale entre les deux éléments Cr et V sans la formation d'une quelconque phase intermédiaire. Ce diagramme d'équilibre a été déterminé par calcul en se basant sur les données expérimentales de liquidus et solidus, dues à Carlson *et al.* [81] et à Kocherzhinskii et Shishkin [82], ainsi que sur les mesures d'activités du chrome à hautes températures ( $1450\text{-}1650^\circ\text{C}$ ) dues à Aldred *et al.* [83]. Elle est considérée à ce jour comme la version la plus

fiable représentant les équilibres dans ce système. Les travaux de Molokanov *et al.* [84] indiquent l'existence d'une congruence présentant un minimum de température. Smith estime que cette congruence existe à une température de 1768°C pour une composition d'environ 70 % atomique de chrome. Les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau III-7.

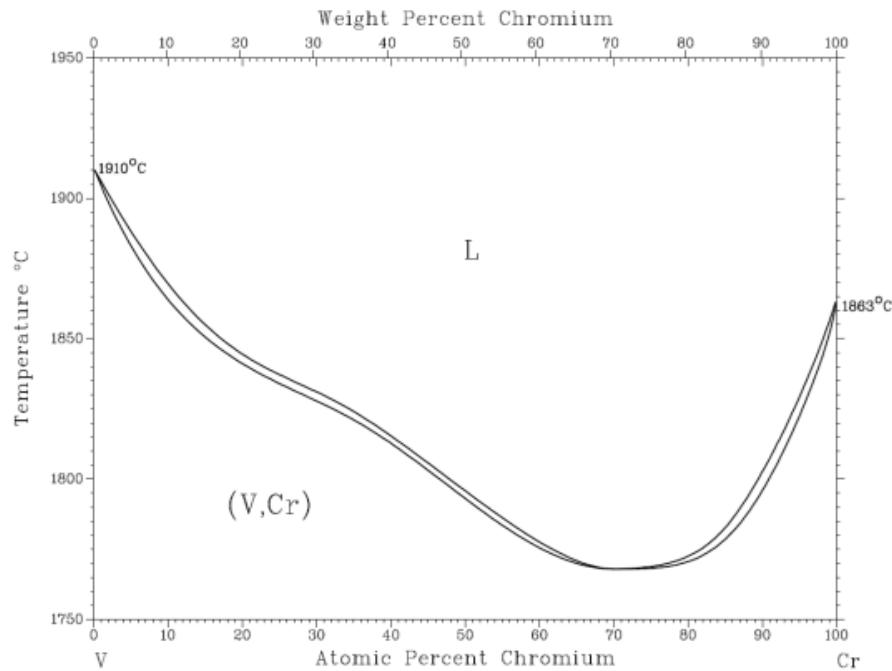


Figure III-6 : Diagramme d'équilibres de phases du système V-Cr d'après [80]

Tableau III-7 : Données cristallographiques des phases dans le système V-Cr

Phase	Prototype	Symbole Pearson	Groupe d'espace	Désignation Struktur-Bericht	Référence	Domaine de composition % at. en Cr
(Cr,V)	W	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$	<i>A2</i>	[23]	de 0 à 100

### b) Modélisation thermodynamique

Basée sur les paramètres de stabilité de réseau *SGTE*, Lee a proposé une description du système V-Cr en 1992 [85]. Son incompatibilité avec les termes d'excès des phases en solution reportés par Smith [80] a conduit Lee *et al.* à proposer une autre version lors de l'étude du système Fe-Cr-V [86]. A l'inverse, choisissant de privilégier les bases de données *SGTE*, Ghosh [87] a effectué une modélisation du système V-Cr-Ti. La phase liquide ainsi que la solution solide ont été décrites comme des solutions désordonnées de substitution. La restitution du diagramme d'équilibres de phases est présentée à la Figure III-7.

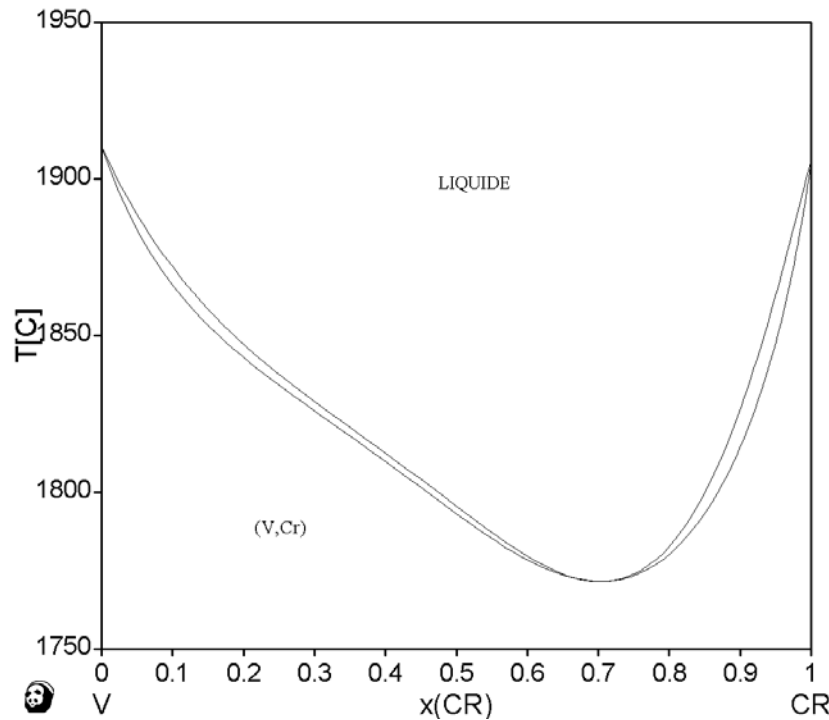


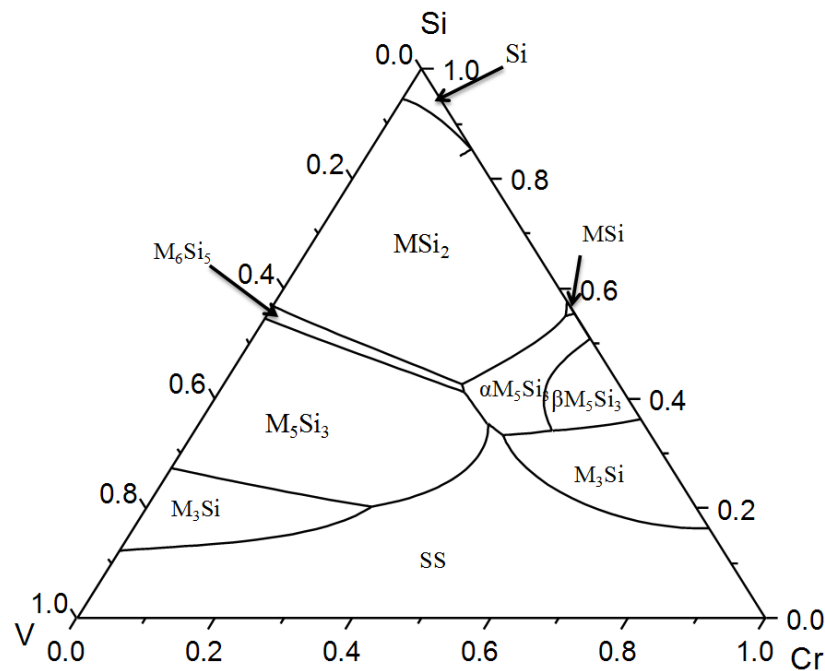
Figure III-7 : Diagramme d'équilibres de phases du système V-Cr calculé d'après [87]

#### IV. Etude expérimentale du système V-Cr-Si

##### 1. Etude de la projection liquidus

###### a) Procédure expérimentale

Dans le cadre de l'étude expérimentale du système ternaire, une étude des équilibres entre la phase liquide et les phases solides a été réalisée. Dans un premier temps, une base de données a été créée uniquement à partir des paramètres relatifs aux trois bordures binaires Cr-Si [52], V-Si [78] et V-Cr [87]. Une projection liquidus a été calculée dans le but de guider le choix des compositions d'alliages (Figure IV-1). Elle a permis d'estimer la position des points invariants et des lignes monovariantes qui délimitent les surfaces de solidification primaire des composés binaires existant dans ce système.



**Figure IV-1 :** Projection liquidus calculée à partir des bordures binaires Cr-Si [52], V-Si [78] et V-Cr [87]

Dix régions de solidification primaire sont dénombrées et sept points invariants. Cette première estimation a conduit à préparer 13 échantillons dont les compositions sont dispersées sur le triangle de composition afin de permettre l'identification des composés de solidification primaire, voire les chemins de solidification suivis par le liquide de composition choisie, et ainsi confirmer ou non le calcul prévisionnel.

Des masses de 1 g répondant aux compositions présentées dans le Tableau IV-1 sont préparées à l'aide des éléments purs massifs (cf. chapitre II). Les différents alliages sont ensuite portés à l'état liquide par une fusion dans un four à arc. Les échantillons sont fondus 3 à 4 fois afin de faire disparaître d'éventuels infondus et assurer leur homogénéité. Pour assurer un refroidissement rapide, l'arc électrique est interrompu pendant la dernière fusion de l'échantillon de manière abrupte sans variation de l'intensité du courant appliqué. La chaleur dégagée par l'échantillon est rapidement évacuée par la sole refroidie par eau grâce aux bonnes propriétés de conduction thermique du cuivre. Après refroidissement complet, les échantillons sont enrobés, découpés puis analysés dans la direction perpendiculaire à la sole (Figure IV-2). La solidification de la partie de l'échantillon en contact direct avec la sole est instantanée ce qui permet donc d'identifier le composé en équilibre thermodynamique avec le liquide en analysant les compositions et les microstructures observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage et une microsonde électronique de Castaing. L'analyse du



cœur de l'échantillon peut renseigner éventuellement sur les chemins de solidification suivis lors du refroidissement. Cependant, ceci doit être considéré avec beaucoup d'attention et exploité avec beaucoup de précautions puisque le refroidissement est tellement rapide que dans certains cas, le chemin suivi par le liquide s'écarte nettement des conditions d'équilibre thermodynamique.

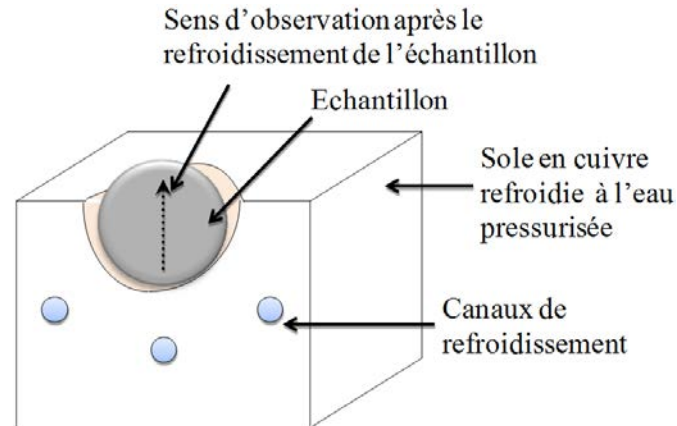


Figure IV-2 : Méthode de préparation des échantillons en vue de l'étude de la projection liquidus dans le système V-Cr-Si

Tableau IV-1 : Compositions nominales des mélanges réalisés et des phases de solidification primaire mesurées par analyse EDS pour les différents alliages préparés

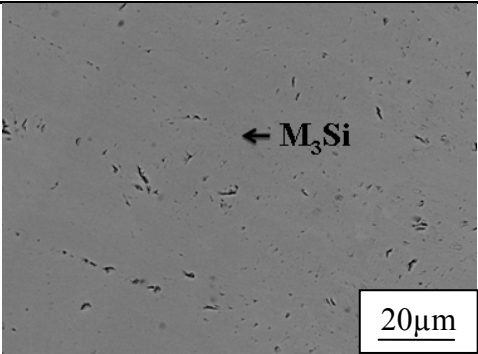
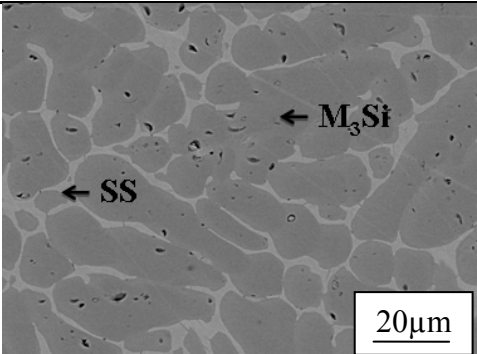
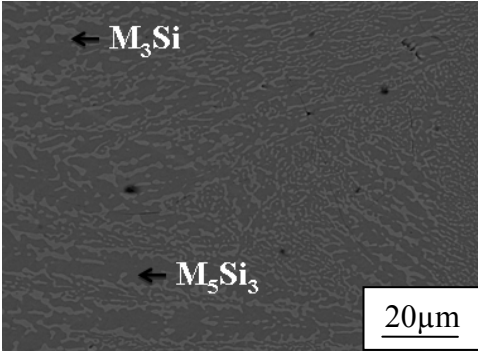
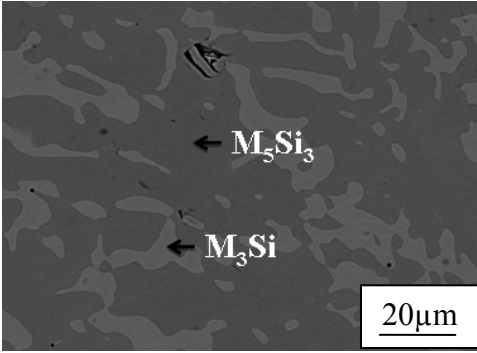
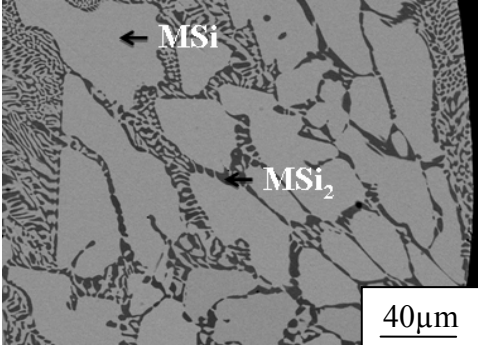
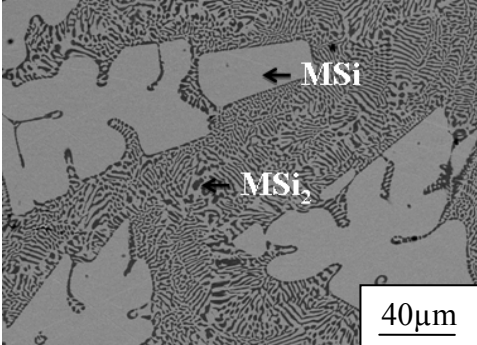
Alliage	Composition initiale de l'alliage (% atomique)			Composition de la phase primaire (% atomique)			Nature de la phase primaire
	Si	V	Cr	Si	V	Cr	
1	20,58	46,93	32,49	22,84	47,43	29,73	$M_3Si$
2	33,99	14,12	51,89	37,15	17,77	45,08	$M_5Si_3$
3	55,01	1,58	43,41	49,26	1,42	49,32	$MSi$
4	33,24	21,42	45,34	36,5	26,2	37,3	$M_5Si_3$
5	34,94	22,82	42,24	36,79	28,94	34,27	$M_5Si_3$
6	42,57	22,78	34,67	39,64	23,82	36,54	$M_5Si_3$
7	49,06	34,29	16,65	38,84	43,29	17,87	$M_5Si_3$
8	40,92	23,04	36,03	38,92	23,16	37,92	$M_5Si_3$
9	13,32	75,83	10,85	19,5	72,2	8,3	$M_3Si$
				6,78	81,06	12,16	$(Cr,V)_{ss}$
10	21,21	49,29	29,50	19,99	50,46	29,55	$M_3Si$
11	23,05	18,37	58,58	21,73	17,84	60,43	$M_3Si$
12	37,15	13,33	49,52	35,75	10,82	53,43	$M_5Si_3$
13	47,46	13,25	39,29	39,28	20,44	40,28	$M_5Si_3$

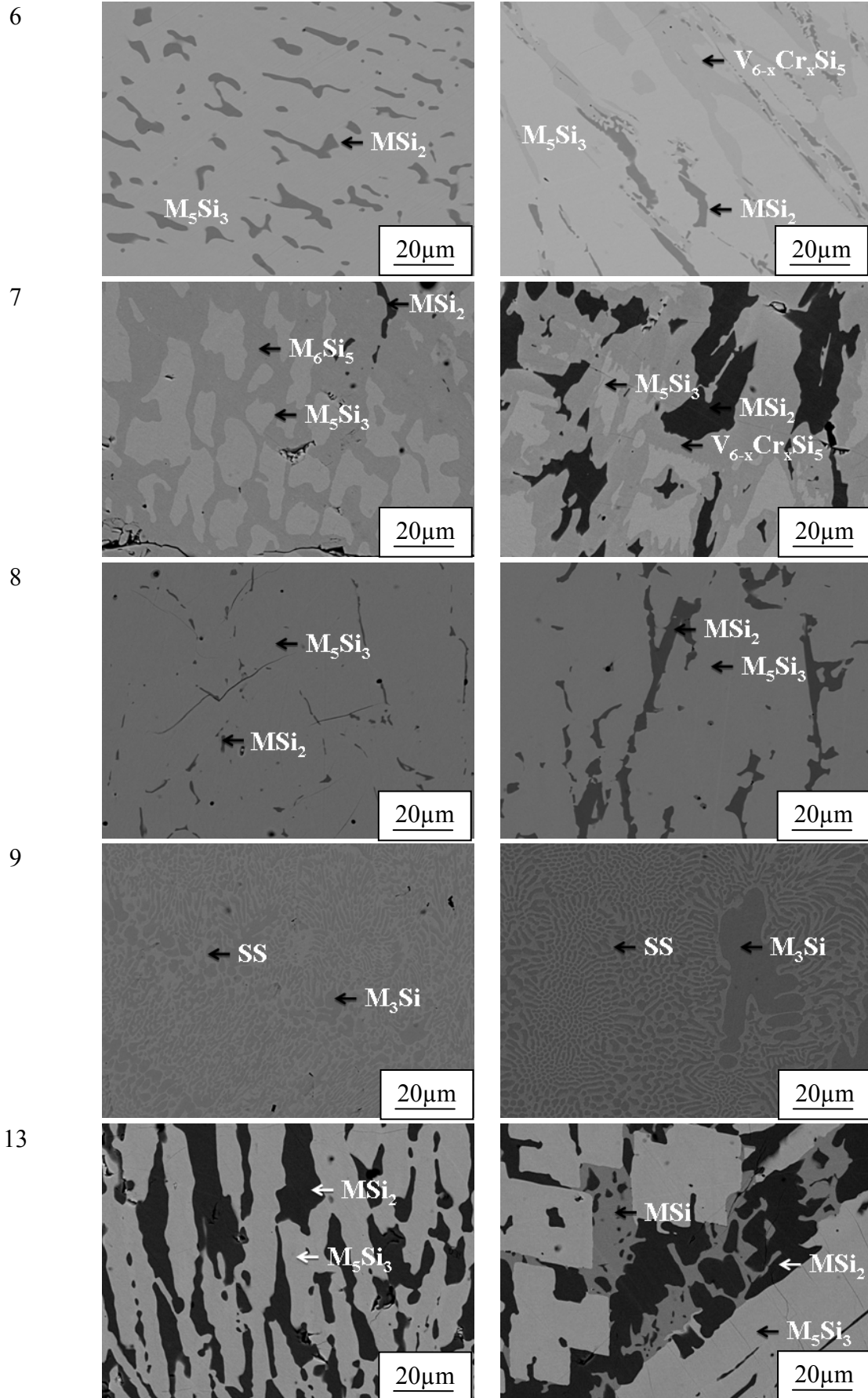
**b) Résultats et discussion**

Les observations microstructurales de deux zones pour les 13 nuances sont regroupées dans le Tableau IV-2 :

- la zone de solidification rapide (en contact direct avec la sole) ;
- la zone de solidification lente (au cœur de l'échantillon).

**Tableau IV-2 :** Microstructure post-fusion (as-cast) pour les alliages V-Cr-Si dans les zones de solidification rapide et les zones de solidification lente

Alliage	Zone de solidification rapide	Cœur de l'échantillon
1, 10, 11		
2, 4, 5, 12		
3		



Pour les échantillons 1, 10 et 11, la phase de solidification primaire identifiée lors des observations est la phase  $M_3Si$ . La composition du liquide évolue ensuite pour les trois alliages vers une composition eutectique vers une vallée séparant les nappes de solidification de la solution solide (V,Cr) et celle de la phase  $M_3Si$ .

Pour les échantillons 5 et 12, la phase de solidification primaire identifiée est la phase  $M_5Si_3$ . La composition du liquide évolue ensuite vers la vallée eutectique séparant les nappes de solidification des phases  $M_3Si$  et  $M_5Si_3$ . La précipitation primaire de la phase  $M_5Si_3$  a été aussi observée pour l'alliage 8 mais dans ce cas le liquide évolue vers la ligne  $MSi_2/M_5Si_3$ .

La phase  $M_5Si_3$  est aussi la première phase à se solidifier pour les alliages 6, 7 et 13. Pour les deux premiers, la composition du liquide évolue vers un point péritectique ternaire situé du côté riche en vanadium et en silicium. Pour l'échantillon 13 la solidification commence avec l'apparition de la phase primaire  $M_5Si_3$ , la composition du liquide évolue par la suite vers un point péritectique situé du côté riche en chrome et en silicium. Ce qui conduit à supposer l'existence d'un maximum de température sur la ligne monovariante de séparation des deux nappes de solidification des phases  $MSi_2$  et  $M_5Si_3$  puisque l'observation a montré que la composition du liquide pour des alliages situés de part et d'autre de cette vallée évolue vers des points péritectiques.

La solidification primaire de la phase  $MSi$  est observée dans le cas de l'alliage 3. Le liquide évolue ensuite vers la vallée eutectique  $MSi_2/MSi$ . La composition de l'échantillon 9 est située proche de la vallée eutectique  $M_3Si$ /solution solide (V,Cr) avec une microstructure typique d'une solidification eutectique pendant le refroidissement. Il en est de même pour les échantillons 4 et 2 qui sont situés proche de la vallée eutectique  $M_5Si_3/M_3Si$ .

De manière générale, l'ensemble de ces résultats a permis d'identifier les phases de solidification primaire pour les différents alliages synthétisés et d'établir un tracé expérimental de la nappe liquidus du diagramme V-Cr-Si. Celle-ci est constituée de sept zones de solidification associées à six phases qui sont toutes des extensions des phases binaires dans le domaine ternaire et au silicium pur.

Les différentes zones de solidification primaire dans ce système sont:

- la zone de solidification primaire du silicium (Si) ;
- la zone de solidification primaire de la phase  $MSi_2$  ;
- la zone de solidification primaire de la phase  $MSi$  ;
- la zone de solidification primaire de la phase  $M_6Si_5$  ;
- la zone de solidification primaire de la phase  $M_5Si_3$  ;

- la zone de solidification primaire de la phase  $M_3Si$  ;
- la zone de solidification primaire de la solution solide (V,Cr).

De plus, les résultats expérimentaux indiquent qu'il doit exister deux points invariants ternaires  $P_1$  et  $P_2$  sur la ligne monovariante séparant les domaines de solidification primaire des phases  $MSi_2$  et  $M_5Si_3$ . Toutefois, en l'état, les données recueillies ne permettent pas de les positionner de manière précise sur le diagramme de composition.

Par ailleurs, aucune zone de solidification primaire associée à un composé ternaire n'a été observée dans ce système.

La projection liquidus proposée suite à ces investigations expérimentales est présentée à la Figure IV-3.

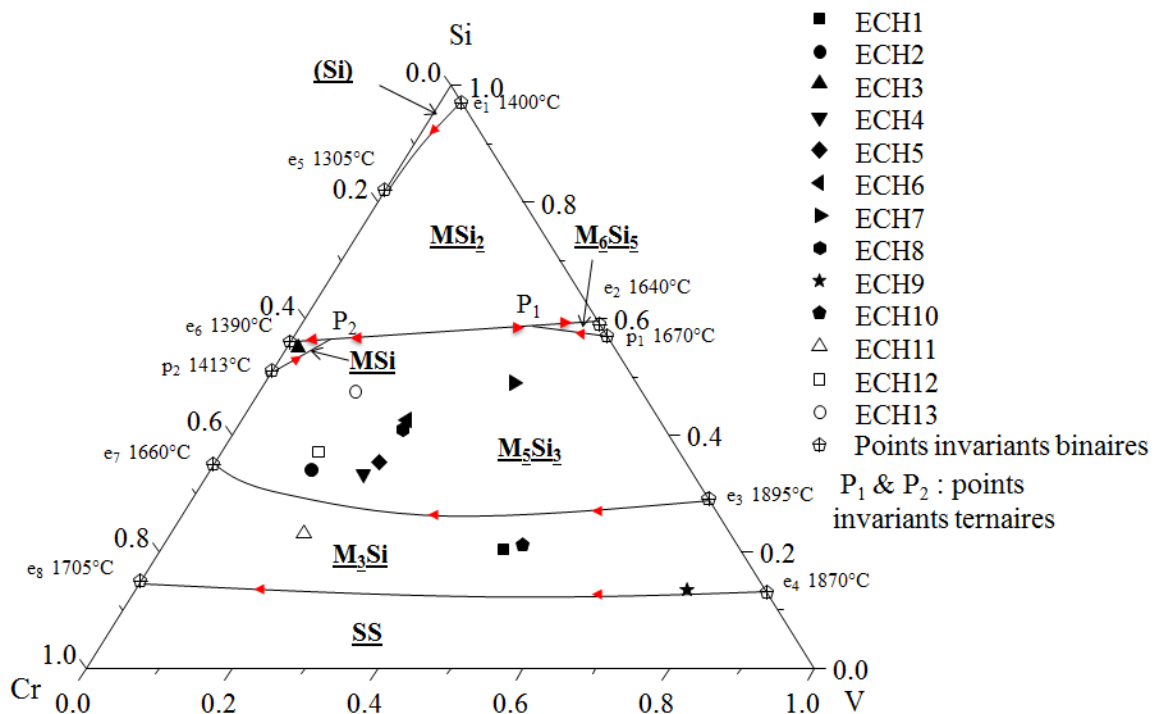


Figure IV-3 : Projection liquidus du système V-Cr-Si obtenue expérimentalement

## 2. Etude de la section isotherme à 1200°C

### a) Aperçu bibliographique

A ce jour aucune donnée thermodynamique relative au système ternaire n'est disponible dans la littérature. Les seules informations existantes sont diagrammatiques et concernent la solubilité du vanadium ou du chrome dans les phases binaires de la bordure opposée. Ainsi, selon Nowtony *et al.* [88] et Pyatkova *et al.* [89], la phase  $V_3Si$  peut dissoudre complètement la phase  $Cr_3Si$  de même structure cristallographique en formant une solution solide complète de substitution  $(Cr_{1-x}V_x)_3Si$  ( $0 < x < 1$ ). Son paramètre de maille présente une légère déviation



par rapport à la loi de Vegard. De même, d'après les travaux de Rykova *et al.* [90],  $V_5Si_3$  et  $Cr_5Si_3$  qui cristallisent tous les deux dans la structure  $D8_m$ , forment une solution solide de substitution de formule  $(Cr_{1-x}V_x)_5Si_3$  ( $0 < x < 1$ ). Enfin, Gladyshevskii *et al.* [91] et Zelenin *et al.* [92] s'accordent pour dire que la solubilité entre les deux composés  $CrSi_2$  et  $VSi_2$  est complète à des températures de 800°C et 1150°C. Zelenin note que la solubilité de  $CrSi_2$  dans la structure de  $VSi_2$  s'effectue avec une déviation par rapport à la loi de Vegard. Ce comportement a été expliqué comme étant dû à des différences dans les réactions de substitution entre le V et Cr ou encore par des considérations purement énergétiques liées à des différences des structures électroniques. Celles-ci conduisent à d'éventuelles déformations structurales pouvant expliquer la variation non linéaire des paramètres de maille avec la composition.

Par ailleurs, l'existence d'une phase ternaire de stœchiométrie  $VCrSi$  et de prototype  $TiNiSi$  est mentionnée dans les travaux de Mittal *et al.* [93]. Les phases de ce type structural sont fréquemment rencontrées dans les systèmes intermétalliques impliquant le silicium [94].

### **b) Procédure expérimentale**

Vue la faible quantité d'informations disponibles relatives aux équilibres en phase solide, le système reste globalement à explorer expérimentalement. Une première série d'échantillons a été réalisée à 1000°C pour une durée de recuit de 250 h à partir des éléments constitutifs à l'état massif. Les charges de 1 g ont subi dans un premier temps une fusion à l'arc sous atmosphère d'argon (en prenant soin d'effectuer trois fois de suite la fusion à fin de faire disparaître toute trace d'infondus) avant d'être placées dans des ampoules de silice scellées ensuite sous vide secondaire avant introduction dans les fours de recuits pour un traitement thermique de longue durée. A 1000°C, il s'est avéré difficile d'atteindre un équilibre thermodynamique stable du fait d'une diffusion relativement lente des espèces. Pour surmonter ce problème il a été décidé d'élever la température du maintien isotherme à 1200°C afin d'augmenter la mobilité des espèces. Ainsi une deuxième série d'alliages de compositions définies (Tableau IV-3) a été préparée suivant le même protocole expérimental. Les ampoules ont été introduites dans un four à moufle et les alliages ont été recuits à 1200°C pendant 1000 h. Elles ont été trempées à la sortie du four dans un bain d'eau à la température ambiante afin de figer l'état d'équilibre microstructural.

**Tableau IV-3 :** Composition et nature des phases à l'équilibre déterminées par microsonde électronique et DRX

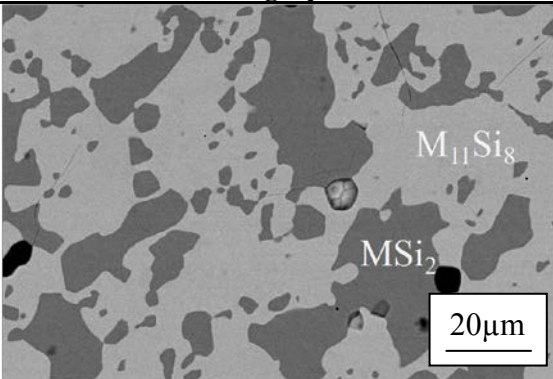
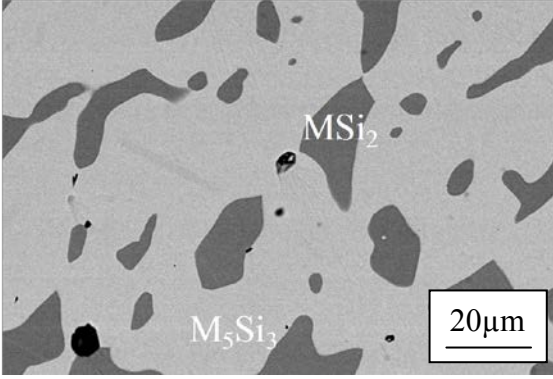
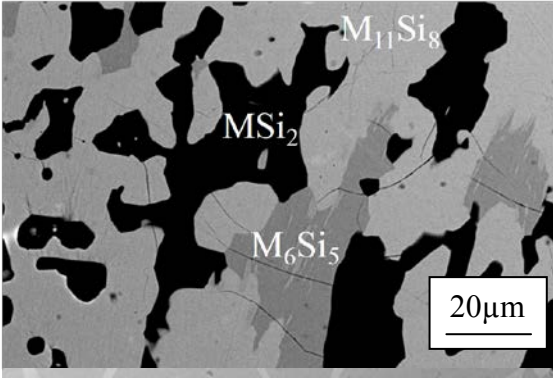
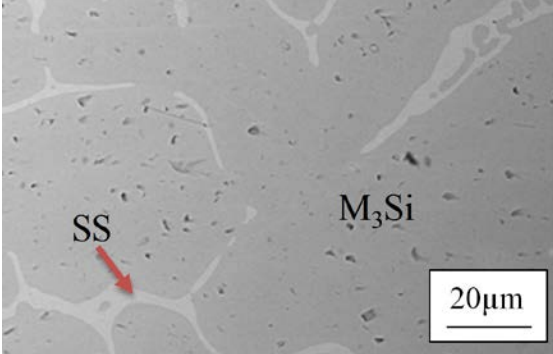
Alliage	Compositions nominales (% atomique)			Compositions à l'équilibre (% atomique)			Nature des phases à l'équilibre
	Si	V	Cr	Si	V	Cr	
1	45,45	29,55	25	42,38	33,77	23,85	$M_{11}Si_8$
				66,47	23,38	10,15	$MSi_2$
2	45,45	19,55	35	42,92	20,70	36,38	$M_{11}Si_8$
				65,41	16,14	18,45	$MSi_2$
3	45,45	9,55	45	66,57	8,09	25,34	$MSi_2$
				39,64	11,2	49,16	$M_5Si_3$
4	50	10	40	66,42	8,16	25,42	$MSi_2$
				42,81	13,11	44,08	$M_{11}Si_8$
5	50	20	30	66,27	16,87	16,86	$MSi_2$
				42,45	22,32	35,23	$M_{11}Si_8$
6	50	30	20	45,53	33,51	20,96	$M_6Si_5$
				42,45	32,79	24,76	$M_{11}Si_8$
				66,33	24,07	9,60	$MSi_2$
7	20	30	50	23,25	31,24	45,51	$M_3Si$
				3,72	26,78	69,5	$(V,Cr)_{ss}$
8	20	50	30	22,8	51,66	25,54	$M_3Si$
				2,55	50,27	47,18	$(V,Cr)_{ss}$
9	38	25	37	37,62	26,07	36,31	$M_5Si_3$
10	38	37	25	37,56	37,42	25,02	$M_5Si_3$
11	43	17	40	42,46	17,51	40,03	$M_{11}Si_8$
12	44	22	34	66,10	17,95	15,95	$MSi_2$
				42,67	23,10	34,23	$M_{11}Si_8$
13	55	10	35	42,50	14,05	43,45	$M_{11}Si_8$
14	50	5	45	66,28	8,71	25,01	$MSi_2$
				39,90	8,18	51,92	$M_5Si_3$
				50,27	2,47	47,26	$MSi$
15	44	8	48	66,54	5,67	27,79	$MSi_2$
				39,61	9,81	50,58	$M_5Si_3$
				50,08	2,46	47,46	$MSi$
16	44	3	53	66,44	5,82	27,74	$MSi_2$
				49,9675	1,6975	48,3375	$MSi$
				39,42	4,35	56,23	$M_5Si_3$
17	40	30	30	38,82	30,06	31,12	$M_5Si_3$
				42,52	27,01	30,47	$M_{11}Si_8$

### c) Résultats et discussion

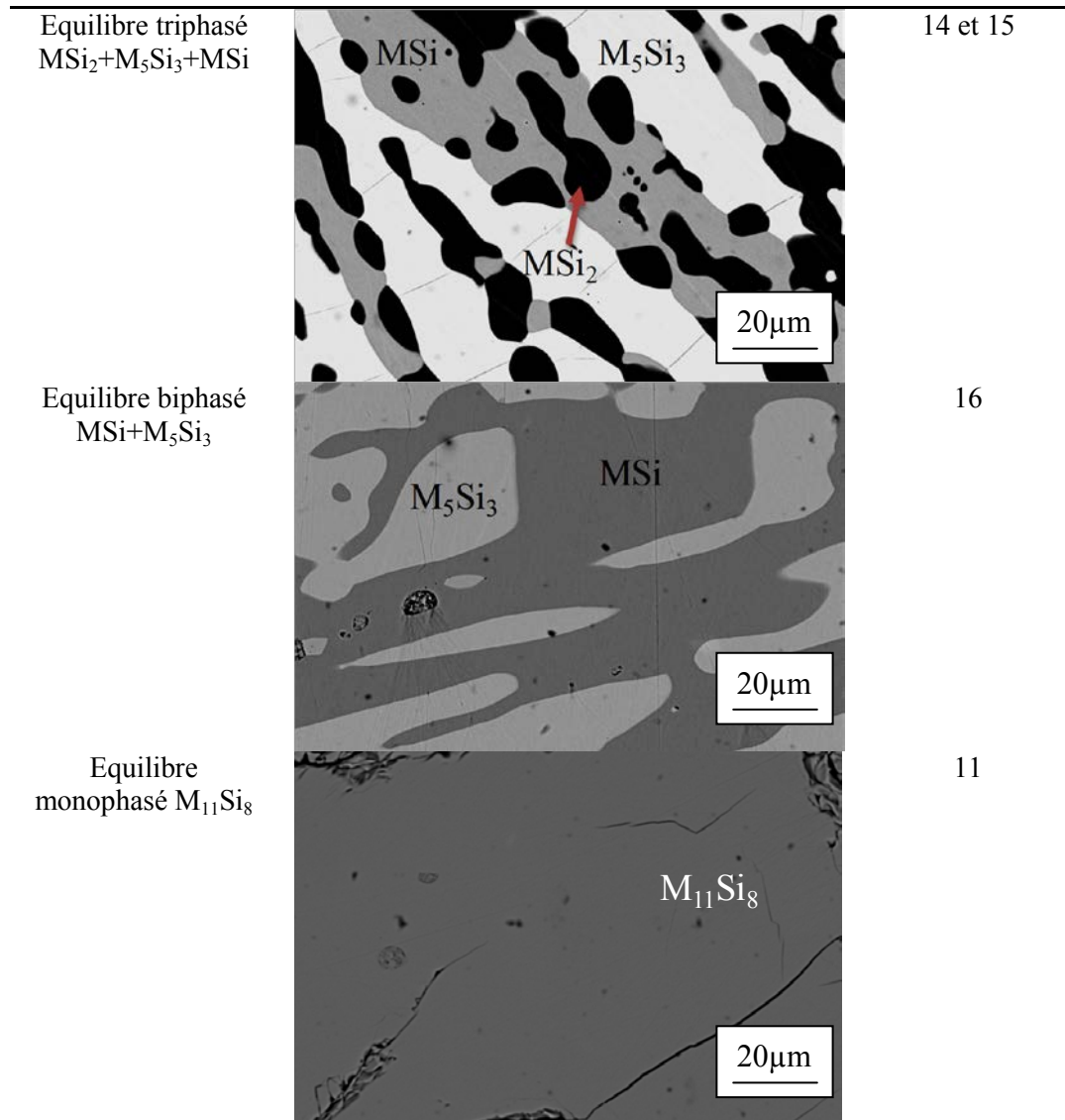
L'observation des échantillons recuits à 1200°C a permis de mettre en évidence différents domaines d'équilibres monophasés, biphasés ou encore triphasés. Les résultats des analyses

compositionnelles par WDS (microsonde électronique de Castaing) et structurales par DRX sont présentées dans le Tableau IV-3. Les micrographies prises au MEB relatives à ces équilibres sont présentées dans le Tableau IV-4.

**Tableau IV-4 :** Micrographies MEB des alliages  $V_xCr_ySi_z$  recuits à 1200°C pendant 1000 h

Equilibres	Micrographies	Alliages
Equilibre biphasé $MSi_2+M_{11}Si_8$		1, 2, 4, 5, 12 et 13
Equilibre biphasé $MSi_2+M_5Si_3$		3
Equilibre triphasé $MSi_2+M_6Si_5+M_{11}Si_8$		6
Equilibre biphasé $M_3Si+(V,Cr)_{SS}$		7 et 8





Le composé équimolaire VCrSi n'a pas été mis en évidence lors de nos investigations contrairement à ce qui a été proposé par Mittal *et al.* [93]. La seule phase ternaire stable à cette température est une phase de stoechiométrie  $(V,Cr)_{11}Si_8$  isotype de la phase  $(Nb,Cr)_{11}Si_8$  déjà répertoriée dans le diagramme de phase Nb-Cr-Si [95]. Cette phase se présente sous forme d'une solution solide dont la composition en silicium est constante (environ 43% atomique). Les limites de solubilité de cette phase peuvent être données par les compositions stoechiométriques  $V_{2,5}Cr_{8,5}Si_{11}$  du côté riche en chrome et  $V_{6,5}Cr_{4,5}Si_{11}$  du côté riche en vanadium. Par ailleurs, il a été observé une solubilité 2,5 % atomique en vanadium dans le composé CrSi et de 21 % atomique en chrome dans le composé  $V_6Si_5$ .

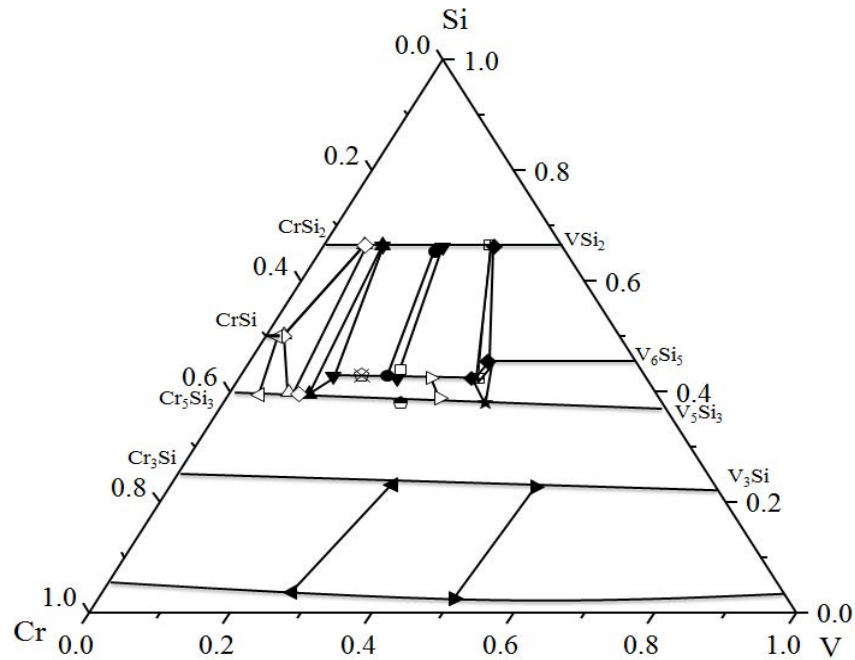


Figure IV-4 : Equilibres expérimentaux observés à 1200°C dans le système V-Cr-Si

L'ensemble des résultats obtenus suite au recuit prolongé des échantillons à la température de 1200°C a permis de tracer la section isotherme expérimentale présentée à la Figure IV-4. Les extensions ternaires des phases binaires sont représentées par des traits pleins. La caractérisation a confirmé l'existence des solutions solides continues formées par les phases isomorphes  $V_3Si/Cr_3Si$  ( $M_3Si$ ),  $V_5Si_3/Cr_5Si_3$  ( $M_5Si_3$ ) et  $VSi_2/CrSi_2$  ( $MSi_2$ ), conformément aux données bibliographiques et cristallographiques [88-92]. De plus, la section isotherme a été complétée de manière à représenter également les équilibres entre phases qui n'ont pas été révélés par les échantillons préparés. Ainsi, par déduction, elle contient 2 domaines d'équilibres à trois phases supplémentaires ( $MSi_2/M_{11}Si_8/M_5Si_3$  et  $M_6Si_5/M_{11}Si_8/M_5Si_3$ ).

## V. Modélisation du système V-Cr-Si

### 1. Modèles et données utilisés

#### a) Modèles utilisés

Pour modéliser le système V-Cr-Si, une banque de données a été créée à partir des descriptions binaires détaillées précédemment. Ainsi, les paramètres optimisés par Vilella [52], Zhang *et al.* [78] et Ghosh [87] relatives respectivement aux bordures Cr-Si, V-Si et V-Cr ont été directement intégrés dans notre base de données. Concernant le système ternaire, la phase liquide et les trois solutions solides terminales sont décrites par le modèle des solutions

désordonnées  $(Cr, Si, V)_1(Va)_3$ . Le silicium n'admettant aucune solubilité en chrome ou en vanadium, sa description est limitée à (Si). Toutes les phases intermédiaires ont été modélisées avec le modèle CEF à deux sous-réseaux adapté à leurs particularités. Ainsi,  $MSi_2$  et  $M_3Si$  présentant un léger écart à la stœchiométrie, les modèles choisis sont  $(Cr, Si, V)_1(Cr, Si)_2$  et  $(Cr, Si, V)_3(Cr, Si, V)_1$  respectivement. Toutes les autres présentant une teneur en silicium constante, le modèle choisi est  $(Cr, V)_x(Si)_y$ .

### b) Données prises en compte

Concernant la phase liquide, les données retenues sont diagrammatiques et issues de la présente étude. Il s'agit :

- du tracé des sept zones de solidification et de leurs délimitations ;
- de l'existence des deux points péritectiques ternaires localisés sur la ligne monovariante séparant les domaines de solidification primaire des phases  $MSi_2$  et  $M_5Si_3$ .

Concernant les phases solides, ont été prises en compte :

- les miscibilités totales à silicium constant pour les phases  $M_3Si$ ,  $M_5Si_3$  et  $MSi_2$  ;
- les résultats des analyses compositionnelles des phases en équilibres à  $1200^\circ C$ , notamment les solubilités en chrome dans  $V_6Si_5$  et en vanadium dans  $CrSi$  ;
- l'existence de la phase ternaire  $M_{11}Si_8$ .

Afin de décrire l'évolution de l'enthalpie libre de chaque phase en fonction de la composition et de la température, il est nécessaire d'avoir connaissance de quelques valeurs numériques afin de parfaire la modélisation. A défaut de la fonction  $G$ , des données relatives à l'enthalpie  $H$  et/ou à l'entropie  $S$  sont opportunes. Dans le cas présent, aucune donnée thermodynamique relative au système ternaire n'étant disponible dans la littérature, la partition  $H/S$  de l'enthalpie libre est liée à l'évolution des équilibres entre  $1200^\circ C$  et les lignes de liquidus.

## 2. Restitution

Le Tableau V-1 récapitule l'ensemble des paramètres thermodynamiques optimisés pour la description de ce système.

**Tableau V-1:** Paramètres optimisés pour le système V-Cr-Si ( $298,15 \leq T \text{ (K)} \leq 6000$ ). Les paramètres non énumérés sont égaux à 0

Phase	Valeurs optimisées des paramètres (J/mole d'atome)
Liquide (Cr,Si,V)	$L_{Cr,Si,V}^{1,Liquide} = + 164390$
MSi (Cr,V) <sub>1</sub> (Si) <sub>1</sub>	${}^0G_{V:Si}^{MSi} = + 5000 + {}^0G_V^{BCC}(T) + {}^0G_{Si}^{Dia}(T)$ $L_{Cr,V:Si}^{0,MSi} = - 89411$
M <sub>6</sub> Si <sub>5</sub> (Cr,V) <sub>6</sub> (Si) <sub>5</sub>	${}^0G_{Cr:Si}^{M6Si5} = - 28000 + 0,54545 {}^0G_{Cr}^{BCC}(T) + 0,45455 {}^0G_{Si}^{Dia}(T)$ $L_{Cr,V:Si}^{0,M6Si5} = - 26991 + 10,939 T$
M <sub>11</sub> Si <sub>8</sub> (Cr,V) <sub>11</sub> (Si) <sub>8</sub>	${}^0G_{Cr:Si}^{M11Si8} = - 582903 + 11 {}^0G_{Cr}^{BCC}(T) + 8 {}^0G_{Si}^{Dia}(T)$ ${}^0G_{V:Si}^{M11Si8} = - 784140 + 11 {}^0G_V^{BCC}(T) + 8 {}^0G_{Si}^{Dia}(T)$ $L_{Cr,V:Si}^{0,M11Si8} = - 10159257 + 6702,893 T$

**a) Projection liquidus**

La projection liquidus calculée à partir des paramètres optimisés est donnée à la Figure V-1. De manière générale, la restitution des informations expérimentales est satisfaisante. La forme des domaines de solidifications primaires est conforme à ceux tracés à la Figure IV-3. Les données diagrammatiques, comme les compositions des phases en équilibre, ont servi de données d'entrée au calcul thermodynamique. L'optimisation des paramètres qui en résulte aboutit à la définition d'un jeu de coordonnées pour les points P1 et P2 qu'il est possible alors de positionner dans le triangle de Gibbs. Les compositions du liquide en équilibre avec ces des deux points péritectiques sont reportées dans le Tableau V-2.

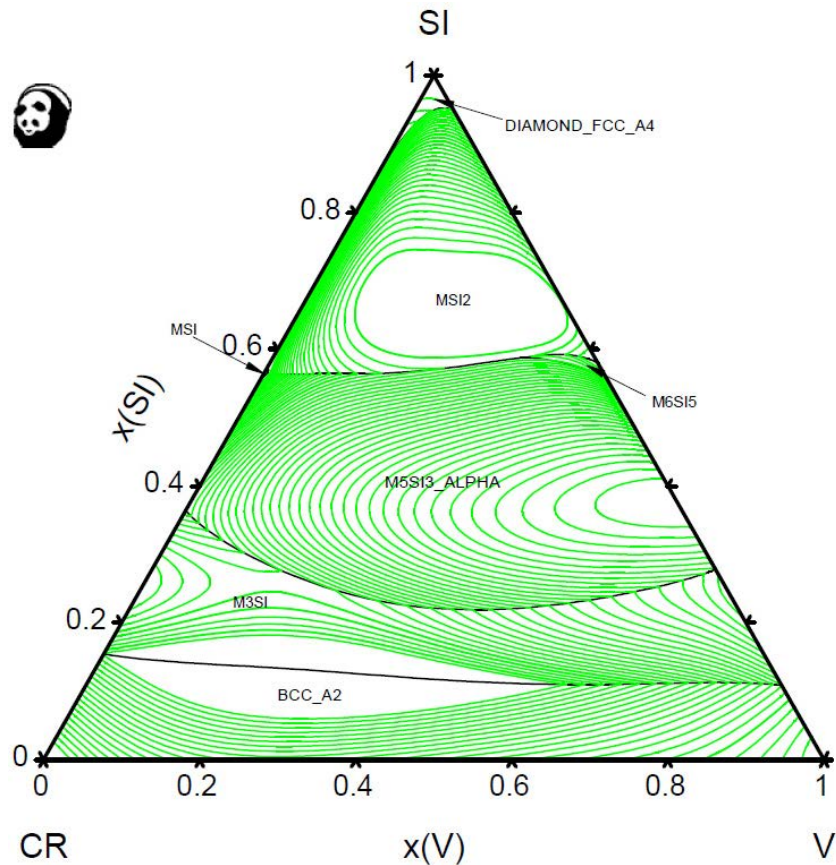


Figure V-1 : Projection liquidus du système V-Cr-Si calculée à partir des paramètres optimisés

Tableau V-2: Compositions de la phase liquide des deux équilibres péritectiques ternaires calculées dans le système V-Cr-Si

Equilibre invariant	Type	Température (°C)	Composition de la phase liquide (% atomique)		
			Cr	Si	V
Liquide + $M_5Si_3 \rightarrow MSi_2 + M_6Si_5$	Quasi-péritectique	1677,4	9,0	58,8	32,2
Liquide + $MSi_2 + M_5Si_3 \rightarrow MSi$	Péritectique	1463,4	43,0	56,5	0,05

### b) Section isotherme à 1200°C

La section isotherme calculée à 1200°C à l'aide des paramètres optimisés est tracée sur la Figure V-2. Les équilibres triphasés et les compositions des phases associées sont reportés dans le Tableau V-3. La modélisation restitue parfaitement les données expérimentales.

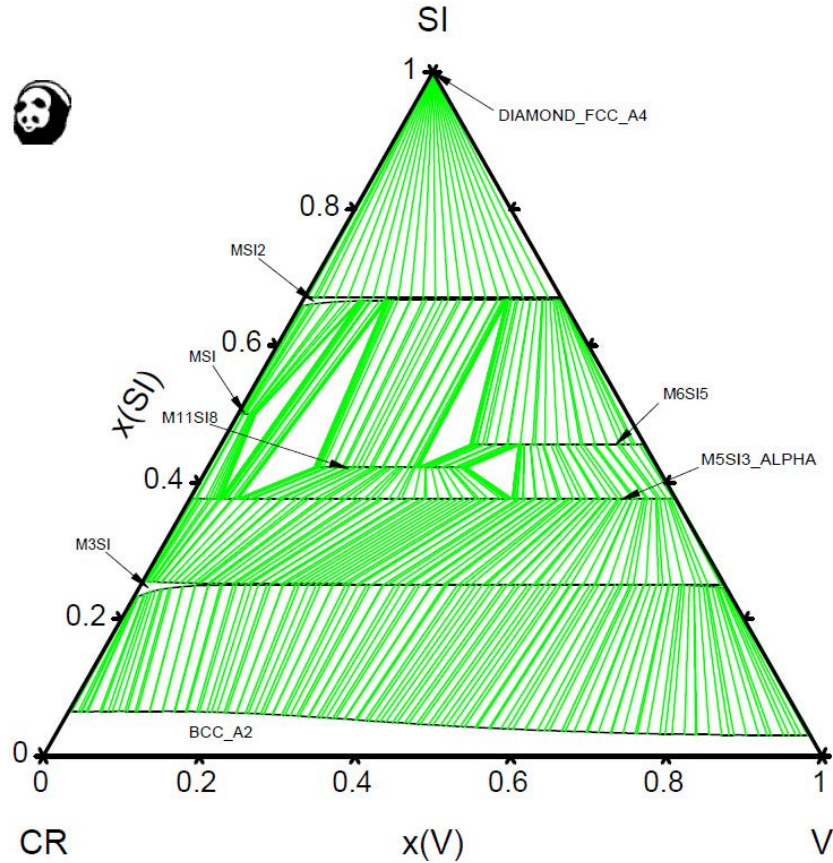


Figure V-2 : Section isotherme à 1200°C du système V-Cr-Si calculée à partir des paramètres optimisés

Tableau V-3: Compositions des équilibres triphasés calculés dans le système V-Cr-Si

Equilibres	Compositions des phases respectives (% atomique)								
	Cr	Si	V	Cr	Si	V	Cr	Si	V
MSi + M <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + MSi <sub>2</sub>	47,8	50,0	2,2	58,6	37,5	3,9	26,1	66,5	7,4
M <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + MSi <sub>2</sub> + M <sub>11</sub> Si <sub>8</sub>	56,4	37,5	6,1	22,7	66,6	10,7	44,2	42,1	13,7
M <sub>11</sub> Si <sub>8</sub> + MSi <sub>2</sub> + M <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	30,9	42,1	27,0	7,2	66,7	26,1	22,5	45,5	32,0
M <sub>11</sub> Si <sub>8</sub> + M <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + M <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	24,7	42,1	33,2	21,1	37,5	41,4	16,3	45,4	38,3

## VI. Conclusions

L'étude expérimentale du système V-Cr-Si menée dans ce travail a permis de déterminer ou de confirmer les domaines d'équilibres des phases présentes à la température de 1200°C et de



préciser les solubilités ternaires des phases ou composés issus des bordures binaires. De plus, cette étude a permis de détecter l'existence d'un composé ternaire de formule type  $M_{11}Si_8$  à cette température dans lequel Cr et V s'échangent à Si constant. La forme de la nappe liquidus ainsi que tous les domaines de solidification primaire ont été identifiés. La présence d'un col et de deux points péritectiques ont été mis en évidence le long de la ligne : Liquide +  $M_5Si_3$  +  $MSi_2$ .

La modélisation thermodynamique du système selon la méthode CALPHAD a permis de restituer au mieux les données diagrammatiques issues de la littérature et celles acquises au cours de ce travail. Toutefois, cette description n'est pas parfaite du fait de l'absence de données relatives aux grandeurs thermodynamiques ternaires aussi bien sur la phase liquide que sur les phases solides.

## Références bibliographiques

---

- [1] Y. Du and J. C. Schuster, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 31 (2002), p. 25-33
- [2] M. Enomoto, *J. of Phase Equilibria*, vol. 13(2) (1992), p. 195-200
- [3] M. Enomoto, *J. of Phase Equilibria*, vol. 13(2) (1992), p. 201-205
- [4] N. Saunders and A.P. Miodownik, *Calphad*, Pergamon, Oxford, (1998)
- [5] N. David *et al.*, *Introduction à la méthode CALPHAD*, Ecole thématique: corrosion et protection des matériaux à haute température, Porquerolles, (2010), p : 36-49
- [6] B. Sundman *et al.*, *Calphad*, vol. 9(2) (1985), p. 153-190
- [7] A.T. Dinsdale, *Calphad*, vol. 15(4) (1991), p. 317-425
- [8] F.D. Murnaghan, *Proc. of the Nat. Acad. of Sc. of the USA*, vol. 30(9) (1944), p. 244-247
- [9] G. Inden, *Proceeding Calphad-V (Düsseldorf)*, vol. III(4) (1976), p. 1
- [10] M. Hillert and M. Jarl, *Calphad*, vol. 2(3) (1978), p. 227-238
- [11] G. Inden, *Physica B+C*, vol.103, (1981), p. 82-100
- [12] O. Redlich and A.T. Kister, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 40 (1948), p. 341-345
- [13] Y.M. Muggianu *et al.*, *J. de Chem. Phys. et de Phys.-Chem. Biol.*, vol. 72(1) (1975), p. 83-88
- [14] M. Hillert, *Calphad*, vol. 4(1) (1980), p. 1-12
- [15] M. Hillert and L.I. Staffansson, *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 24(10) (1970), p. 1947-1973
- [16] B. Sundman and J. Ågren, *J. of Phys. and Chem. of Sol.*, vol. 42(4) (1981), p. 297-301
- [17] R. Frilley, *Rev. Metall.*, vol.8 (1911), p. 476
- [18] H. Nowotny *et al.*, *Monatsh. Chem.*, vol.84 (1953), p. 579-584
- [19] H.J. Goldschmidt and J.A. Brand, *J. Less-common Met.*, vol.3 (1961), p.34-43
- [20] Yu. A. Kocherzhinsky, *Therm. Anal., Proc.3rd ICTA DAVOS*, vol.1 (1971), p. 549-559
- [21] A.B. Gokhale and G.J. Abbaschian, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol.8(5) (1987), p.474-484
- [22] *Binary Alloy Phase Diagrams*, T.B. Massalski, 2nd ed., ASM Intl., Mater. Park, OH., USA, 1990
- [23] Y.A. Chang, *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 242 (1968), p. 1509-1515
- [24] G. Phragmen, *J. Inst. Met.*, vol.77 (1950), p. 489-552
- [25] W.J. Jauch, *Appl. Crystallogr.*, vol. 20 (1987), p. 117-119
- [26] J. Russ., *Inorg. Chem.*, vol. 27 (1982), p. 1538-1540

- [27] B. Aronson, *Acta Chem. Scand.*, vol. 9 (1960), p. 1414
- [28] K. Tanaka *et al.*, *Intermetallics*, vol. 9 (2001), p. 603-607
- [29] V.M. Chad *et al.*, *Materials Characterizations*, vol. 59 (2008), p.74-78
- [30] H. Chen *et al.*, *Calphad*, vol. 33 (2008), p. 211-214
- [31] Y. Du *et al.*, *J. of the American Ceramic Society*, vol. 83 (8) (2000), p. 2067-2073
- [32] W. Jeitschko *et al.*, *Monatsh. Chem.*, vol.95 (1964), p. 1242-1246
- [33] J. Corbett *et al.*, *Chemistry of Materials*, vol. 10 (1998) p.2824-2836
- [34] A.J. Thom *et al.*, *J. of Alloys and Compounds*, vol. 296 (2000), p. 59-66
- [35] V.M. Chad, *Avaliação experimental da seção isotérmica a 1200°C da projeção liquidus na região rica em Cr do sistema Cr-Si-B*, Thèse, (2007), Universidade de São Paulo
- [36] V.N. Eremenko *et al.*, *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 45(8) (1971), p. 1133-1134
- [37] V.N. Eremenko *et al.*, *Poroshk. Metall.*, vol. 12(7) (1972), p. 61-65
- [38] T.G. Chart, *Met. Sci.*, vol.9 (1975), p.504-509
- [39] Y.M. Golutvin *et al.*, *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 35(1) (1961), p. 62-67
- [40] V.I. Surikov *et al.*, *Russ. J. Phys. Chem.*, vol.49(2) (1975), p. 326-327
- [41] G.I. Kalishevich *et al.*, *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 39(12) (1965), p. 1602-1603
- [42] L. Topor and O.J. Kleppa, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 19 (1987), p.69
- [43] S.V. Meschel and O.J. Kleppa, *J. of Alloys and Compounds*, vol. 267 (1998), p. 128-135
- [44] G.M. Lukashenko *et al.*, *Poroshk. Metall.*, vol.9 (1986), p. 73-76
- [45] M. Myers *et al.*, *Proc. Electrochem. Soc.*, vol. 86(2) (1986), p. 47-58
- [46] F.R. de Boer *et al.*, *Physica B+C*, vol. 113B (1982), p. 18
- [47] C.A. Coughanowr *et al.*, *Calphad*, vol. 18(2) (1994), p. 125-140
- [48] Y. Du and J.C. Schuster, *Journal of Phase Equilibria*, vol. 21(3) (2000), p. 281-286
- [49] J.P. Riegert *et al.*, *High Temp.-High Pressures*, vol.5 (1973), p.231-235
- [50] Yu. O. Esin *et al.*, *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 50(10) (1976), p. 1584-1585
- [51] Svechnikov *et al.*, *Sb. Nauchn. Tr. Inst. Metallofiz., Akad. Nauk Ukr. SSR*, vol. 19 (1964), p. 212-218
- [52] T.F. Villela, *Modelagem termodinâmica do sistema Cr-Si-B e avaliação experimental de pontos críticos na região rica em cromo*, Thèse, (2011) Universidade de São Paulo
- [53] J.F. Smith, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol.6(3) (1985), p. 266-271
- [54] E. Parthe *et al.*, *Mantsh. Chem.*, vol. 86 (1955), p. 385
- [55] J. Steinmetz, *Etude structurale de siliciures et germaniures ternaires associant deux éléments de transition de taille différente*, Thèse d'état (1980) Université de Nancy
- [56] Y.V. Efimov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 8 (1963), p. 790-792
- [57] Y. Kishimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 64 (1995), p. 1275-1286
- [58] C.J. Rawn *et al.*, *Acta Mater.*, vol. 53 (2005), p. 2431-2437
- [59] J. Hallais, *Ann. Chim.*, vol.6 (1971) (Paris), p. 321-330
- [60] C. Zhang *et al.*, *J. Mater. Sci.*, vol. 42 (2007), p. 7046-7048.
- [61] Yu.O. Esin *et al.*, *Russ. Met.*, vol. 2 (1981), p. 71-72
- [62] V.N. Eremenko *et al.*, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. B*, vol. 36 (1974), p. 712-714
- [63] V.N. Eremenko *et al.*, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, vol. 12 (1975), p. 237-240
- [64] M.E. Schlesinger, *Chemical Reviews*, vol. 90(4) (1990), p. 607-628
- [65] Y.M. Golutvin and al., *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 34 (1960), p. 1116-1118
- [66] L. Topor and O.J. Kleppa, *J. Metall. Trans. A*, vol. 17A (1986), p.1217
- [67] O.S. Dorelkin *et al.*, *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 46 (1972), p. 431-432
- [68] P.A.G. O'hare *et al.*, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 31 (1999), p. 1385-1395



- [69] P.A.G. O'hare *et al.*, J. Chem. Thermodyn., vol. 32(4) (2000), p. 427-437
- [70] V.N. Eremenko and al., Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. A, vol. 38 (1976), p. 365-368
- [71] E.K. Storms and M. Myers, High Temp. Sci. vol.20 (1985), p. 87-96
- [72] J.F. Smith, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol.2(1) (1981), p. 42-48
- [73] X.Q. Chen and Podlouchky, Calphad, vol. 30 (2006), p. 266-269
- [74] L.B. Pankratz and K.K. Kelley, U.S. Bur. Mines Rep. Invest. 6241, (1963).
- [75] G.I. Kalishevich *et al.*, High Temp. (USSR), vol. 6 (1968), p. 959-962
- [76] R. Luoma in: Thermodynamic analysis of the binary systems Mo-V, Ni-V, Si-V and Ti-V. (NTIS Report TKK-V-B76, 1992), p. 19
- [77] M.H. Rand and N. Saunders in: I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand (Eds) COST 507: Thermochemical database for light metal (1998)
- [78] C. Zhang *et al.*, Calphad, vol.32 (2008), p. 320-325
- [79] C.A. Nunes *et al.*, Proceedings of the XLth Calphad (2011) Rio de Janeiro
- [80] Phase diagrams of binary vanadium alloys, J.F. Smith, ASM Int., Mater. Park, OH., USA, 1989
- [81] O.N. Carlson *et al.*, Reactive Metals, vol. 2 (1956), p. 227-295
- [82] Yu.A. Kocherzhinskii and E.A. Shishkin, Metallofizika, vol. 38 (1971), p. 93-94
- [83] A.T. Aldred *et al.*, Trans. AIME, vol. 230 (1964), p. 736-740
- [84] V.V. Molokanov *et al.*, Russ. J. Phys. Chem., vol. 51 (1977), p. 1181-1183
- [85] B.-J. Lee, Z. Metallkde, vol. 83 (1992), p. 292-299
- [86] J.Y. Lee *et al.*, J. Alloys and Compounds, vol. 291 (1999), p. 229-238
- [87] G. Ghosh, J. of Phase Equilibria, vol. 23(4) (2002), p. 310-328
- [88] H. Nowotny *et al.*, Monatsh. Chem., vol.85 (1954), p. 241-244
- [89] T.M. Pyatkova *et al.*, Inorg. Mater., vol.7 (1971), p. 1567-1570
- [90] M.A. Rykova *et al.*, Inorg. Mater. vol.10 (1974), p. 122-123
- [91] E.I. Gladyshevskii *et al.*, Sov. Powder Metall. Met. Ceram. (Engl.), vol.3 (1964), p. 278-282
- [92] L.P. Zelenin *et al.*, Poroshk. Metall., vol. 11(47) (1966), p. 66-71
- [93] R.C. Mittal *et al.*, J. Less-Common Met., vol. 60 (1978), p. 75-82
- [94] Pearson Crystal Data, Crystal Database for Inorganic Compounds, ASM Inter. (2008)
- [95] N. David *et al.*, Intermetallics, vol. 14 (2006), p. 464-473



## **Chapitre IV : Elaboration de revêtements protecteurs de l'oxydation du vanadium et des alliages V-4Cr-4Ti**

### **Introduction**

La forte réactivité du vanadium vis-à-vis de l'oxygène et sa tendance à développer des oxydes non protecteurs a conduit à évaluer la possibilité de protéger le vanadium par un traitement de surface. Les pistes envisagées ont visé à enrichir la surface avec les éléments Al, Cr et Si dont les oxydes sont connus pour être protecteurs et à croissance lente que ce soit sous air ou dans des conditions où la pression partielle d'oxygène est réduite.

La réactivité du vanadium avec l'oxygène dès les faibles températures impose d'une part l'utilisation d'une méthode de dépôt par voie chimique de façon à couvrir de manière parfaitement homogène la surface et d'autre part l'usage d'une haute température pour assurer le lien métallurgique nécessaire avec le substrat. C'est pourquoi la cémentation activée en caisse a été mise en œuvre au cours de ce travail. Elle permet en outre de véhiculer les éléments à déposer en phase vapeur.

Dans ce qui suit, nous mettrons volontairement de côté les essais d'aluminisation et de chromisation qui n'ont pas apporté satisfaction pour les raisons suivantes.

- Pour les premiers, les revêtements obtenus ne sont pas alumine formeurs, même pour une très forte teneur en aluminium déposée ( $Al_{23}V_4$  [1]). A  $650^{\circ}C$  et sous air, ces phases forment en effet des oxydes mixtes de type  $AlVO_4$  dont la température de fusion est de l'ordre de  $695^{\circ}C$  [2].
- Les revêtements riches en chrome ne peuvent être réalisés directement sur le vanadium car les chlorures de vanadium sont plus stables que ceux de chrome. En conséquence, la cémentation conduit à transporter le vanadium du substrat sur les grains de chrome introduit comme ciment. De plus quand l'enrichissement a été possible, l'oxyde mixte  $CrVO_4$  [3] se forme au lieu de  $Cr_2O_3$ .
- Des dépôts électrolytiques de nickel ont également été réalisés préalablement à ces dépôts d'aluminium et de chrome. La formation d'une phase  $\sigma'$  (Ni-V) [4] rend le revêtement prompt à la fissuration.

Aussi dans ce qui suit, nous nous focaliserons sur les dépôts de silicium dont le procédé de dépôt a dû être adapté au cours de cette étude.

## I. Dépôt de silicium avec les chlorures comme agent activant

Le choix des chlorures comme agent activant le transport lors de la cémentation activée se justifie par leur faible stabilité thermodynamique ; leur décomposition à haute température est donc aisée et conduit à la formation d'une quantité importante d'espèces gazeuses même pour de faibles quantités de chlorure introduites. Une autre raison justifiant l'utilisation des chlorures est l'avantage qu'ils offrent pour déposer simultanément plusieurs éléments. En effet, ils forment aisément de nombreux halogénures métalliques et de stabilité souvent voisine (Tableau I-1).

**Tableau I-1:** Enthalpies libres de formation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à  $1150^\circ\text{C}$  calculées par rapport à une mole de dichlore pour quelques chlorures envisagés comme agent activant [5,6,7,8,9].

Halogénure	Solide	Gaz
$\text{CrCl}_3$	-184,4	-211,74
$\text{AlCl}_3$	-297,95	-337,14
$\text{ZnCl}_2$	-226,73	-272,36
$\text{FeCl}_2$	-190,94	-202,81

Les essais de cémentation ont été réalisés entre  $900$  et  $1200^\circ\text{C}$  sur des plaquettes de vanadium à partir de silicium pur en utilisant  $\text{CrCl}_3$  comme agent activant. Le test est réalisé en utilisant un ciment contenant  $2$  g de Si et  $17$  mg de  $\text{CrCl}_3$ , la dilution étant assurée par  $\text{SiO}_2$ . Le diluant est introduit de façon à éviter le frittage du ciment sur le substrat. Les  $17$  mg d'agent activant utilisés représentent la quantité de matière nécessaire permettant de fixer la pression totale du gaz formé lors du traitement à environ  $1$  bar dans une enceinte réactionnelle de  $15\text{ cm}^3$ .

Dans ces conditions, le dépôt de silicium est possible. Toutefois, les observations ont rapidement montré que le dépôt était de qualité médiocre et que de nombreuses porosités étaient visibles à l'interface substrat-revêtement.

Pour expliquer la mauvaise qualité du revêtement, une analyse thermodynamique du processus de dépôt a été réalisée. Celle-ci est menée en deux temps :

- la composition d'équilibre de la phase gazeuse générée par le ciment à une température  $T$  est déterminée sur la base des quantités introduites,

- les quantités en espèces gazeuses du premier calcul sont placées au contact d'une petite quantité de matière définissant le substrat.

De cette façon, il est possible d'identifier les réactions responsables de la formation des revêtements.

Les calculs des équilibres thermodynamiques présentés dans l'ensemble de ce chapitre sont effectués à l'aide du module *Equilib* du logiciel *FactSage* [10] (version 6.3) qui emploie l'algorithme de minimisation de l'énergie de Gibbs et les fonctions thermochimiques de *ChemSage* introduits et développés auparavant par Eriksson [11,12]. Les données thermodynamiques nécessaires aux calculs prévisionnels sont celles optimisées en utilisant les modèles développés au CRCT\* (Centre de Recherche en Calcul Thermochimique) de l'École Polytechnique de Montréal [13]. Les variables intensives considérées sont la pression (fixée à 1 atm) et la température.

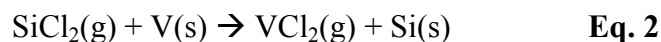
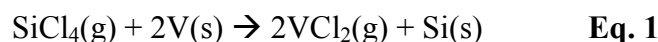
Les résultats de ces calculs menés à la température de 1150°C sont donnés au Tableau I-2.

**Tableau I-2:** Pressions partielles des gaz dans l'enceinte réactionnelle calculées pour un ciment de silicium activé par des chlorures (Gaz-Cément) puis mis au contact d'un substrat de vanadium pur (Gaz-Substrat) à la température de 1150°C

Espèces	Pressions partielles à l'équilibre (en atm)		$\Delta P$
	Gaz-Cément	Gaz-Substrat	
VCl <sub>2</sub>	-	4,67E-01	+4,67E-01
VCl <sub>3</sub>	-	1,34E-02	+1,34E-02
VCl <sub>4</sub>	-	8,16E-05	+8,16E-05
SiCl <sub>2</sub>	1,89E-01	1,18E-02	-1,77E-01
SiCl <sub>3</sub>	2,57E-03	5,08E-04	-2,06E-03
SiCl <sub>4</sub>	8,08E-01	5,07E-01	-3,01E-01

Les calculs thermodynamiques montrent que les pressions partielles de tous les chlorures de silicium (SiCl<sub>x</sub>) générés dans le ciment diminuent lorsque ce mélange de gaz est placé au contact du substrat de vanadium. Ils conduisent à la formation de chlorures de vanadium (VCl<sub>x</sub>) et majoritairement au dichlorure de vanadium. Ainsi, les réactions mises en jeu entre le substrat et le gaz riche en chlorures de silicium sont essentiellement des réactions d'échange qui peuvent être écrites sous la forme :

\* Les bases de données ont toutes été mises au point par évaluation et optimisation des données primaires de la littérature en se basant sur des modèles thermodynamiques appropriés. Les données d'équilibre sont évaluées simultanément afin d'obtenir un ensemble d'équations pour les énergies de Gibbs en fonction de la température et de la composition. Une telle optimisation permet de rendre auto-cohérentes toutes les données, résoudre les écarts dans les données mais aussi interpoler et extrapoler les données de manière fiable.



Bien que ces réactions conduisent à un dépôt de silicium, les fortes pressions partielles associées aux chlorures de vanadium  $\text{VCl}_2$  et  $\text{VCl}_3$  perturbent la qualité du revêtement.

Devant ces constats, différentes voies ont été évaluées afin de réduire l'interaction entre le vanadium et les chlorures. Il s'agit d'une part, d'envisager **une modification de la composition chimique de l'alliage donneur** et d'autre part, **d'isoler le substrat par un pré-dépôt électrolytique de nickel** de sorte à ce qu'il ne rencontre pas de chlorures lors de la cémentation. Ces deux voies sont décrites ci-dessous.

### 1. Modification de la composition chimique de l'alliage donneur

Afin d'éviter la forte consommation du substrat par formation de chlorures volatils, l'idée est d'introduire dans le ciment :

- soit du vanadium, qui pourra former les chlorures et minimiser la consommation du vanadium du substrat ;
- soit des éléments métalliques M capables de former des chlorures assez stables de sorte à réduire la quantité des espèces  $\text{VCl}_x$  libres (ici M sera Ti et Cr).

#### a. Aspects thermodynamiques

Pour rappel les enthalpies libres de formation des espèces considérées sont données dans le **Tableau I-3**. Les enthalpies libres voisines des chlorures de vanadium et de chrome peuvent être remarquées, ainsi que la faible enthalpie libre des chlorures de titane.

**Tableau I-3:** Enthalpies libres de formation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) des chlorures de silicium, de vanadium, de chrome et de titane calculées à  $1150^\circ\text{C}$  pour une mole de dichlore [14, 15, 16, 17].

	Composés	Enthalpie libre de formation
<b>Espèces gazeuses</b>	SiCl	-11,09
	SiCl <sub>2</sub>	-214,81
	SiCl <sub>3</sub>	-189,26
	SiCl <sub>4</sub>	-238,56
	CrCl <sub>2</sub>	-193,37
	CrCl <sub>3</sub>	-211,74
	TiCl <sub>2</sub>	-269,22
	TiCl <sub>3</sub>	-319,91
	TiCl <sub>4</sub>	-295,61
	VCl <sub>2</sub>	-261,45
	VCl <sub>3</sub>	-217,22

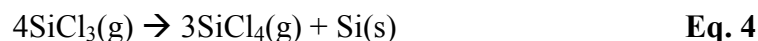
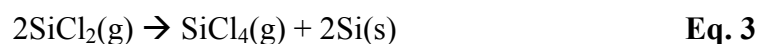
Les calculs thermodynamiques ont été repris dans les mêmes conditions que précédemment (2g de ciment, 17 mg de CrCl<sub>3</sub>) en considérant comme ciment un mélange équimolaire de VSi<sub>2</sub> et Si. Cette addition de vanadium ne modifie pas l'activité en silicium du ciment qui reste égale à 1. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le Tableau I-4.

**Tableau I-4:** Pressions partielles des gaz dans l'enceinte réactionnelle calculées pour un ciment composé de VSi<sub>2</sub> + Si activé par des chlorures (Gaz-Cément) puis mis au contact d'un substrat de vanadium pur (Gaz-Substrat) à la température de 1150°C

Espèces	Pressions partielles à l'équilibre (en atm)		ΔP
	Gaz-Cément	Gaz-Substrat	
VCl <sub>2</sub>	1,45E-03	7,71E-02	+7,57E-02
VCl <sub>3</sub>	1,31E-05	1,36E-05	+5,00E-07
SiCl	1,48E-04	1,04E-03	+8,92E-04
SiCl <sub>2</sub>	1,89E-01	8,71E-02	-1,02E-01
SiCl <sub>3</sub>	2,56E-03	1,77E-03	-7,90E-04
SiCl <sub>4</sub>	8,07E-01	8,33E-01	+2,60E-02

L'introduction de vanadium dans le ciment conduit bien à une modification des pressions partielles des espèces gazeuses. La formation de VCl<sub>2</sub> est encore notable lorsque l'atmosphère de cémentation est placée au contact du substrat, mais la pression partielle est environ 6 fois inférieure à celle générée lorsque la pièce est placée directement en contact avec du silicium pur. Par conséquent, la consommation du substrat doit pouvoir être diminuée par cette voie.

De plus, le résultat de ce calcul montre que la pression partielle des tétrachlorures de silicium augmente alors que celles des dichlorures et trichlorures de silicium diminuent indiquant ainsi un changement dans la nature des réactions entre substrat et gaz. Les réactions de dismutation (Eq.3 et 4) semblent prendre le pas sur les réactions d'échange :

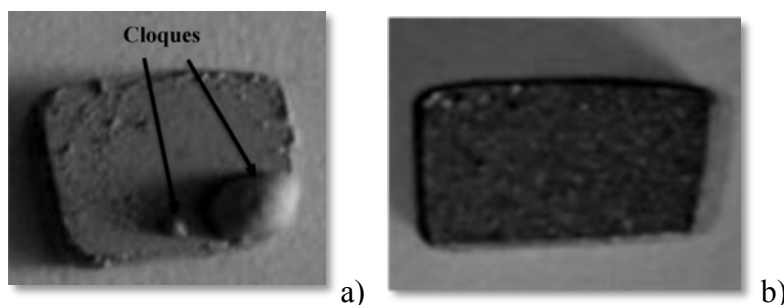


Nous avons pu vérifier par le calcul que le même comportement est attendu en utilisant des ciments à base de TiSi<sub>2</sub>+Si et CrSi<sub>2</sub>+Si. Dans le premier cas, la formation des chlorures de titane très stables permettent de réduire encore la quantité de chlorure disponible pour le vanadium et la pression partielle de chlorure de vanadium à l'équilibre avec le substrat. Dans le second cas, les enthalpies de formation des chlorures de chrome et de vanadium étant voisines, un effet voisin de celui observé avec l'introduction de vanadium est obtenu.

## b. Morphologie des revêtements

Suite aux considérations thermodynamiques exposées ci-dessus, les essais de revêtement ont été menés à 1200°C avec des alliages donneurs correspondant à des mélanges équimolaires  $MSi_2+Si$  (avec  $M = V, Cr$  ou  $Ti$ ).

L'aspect des dépôts après cémentation est présenté à la Figure I-1. Les prises de masse sont notables et équivalentes dans tous les cas. Toutefois, pour les céments  $VSi_2+Si$  et  $CrSi_2+Si$ , de grosses cloques (Figure I-1.a) sont présentes à la surface de la pièce. Le revêtement élaboré à partir de  $TiSi_2+Si$  présente une légère rugosité de surface mais pas de cloque (Figure I-1.b).

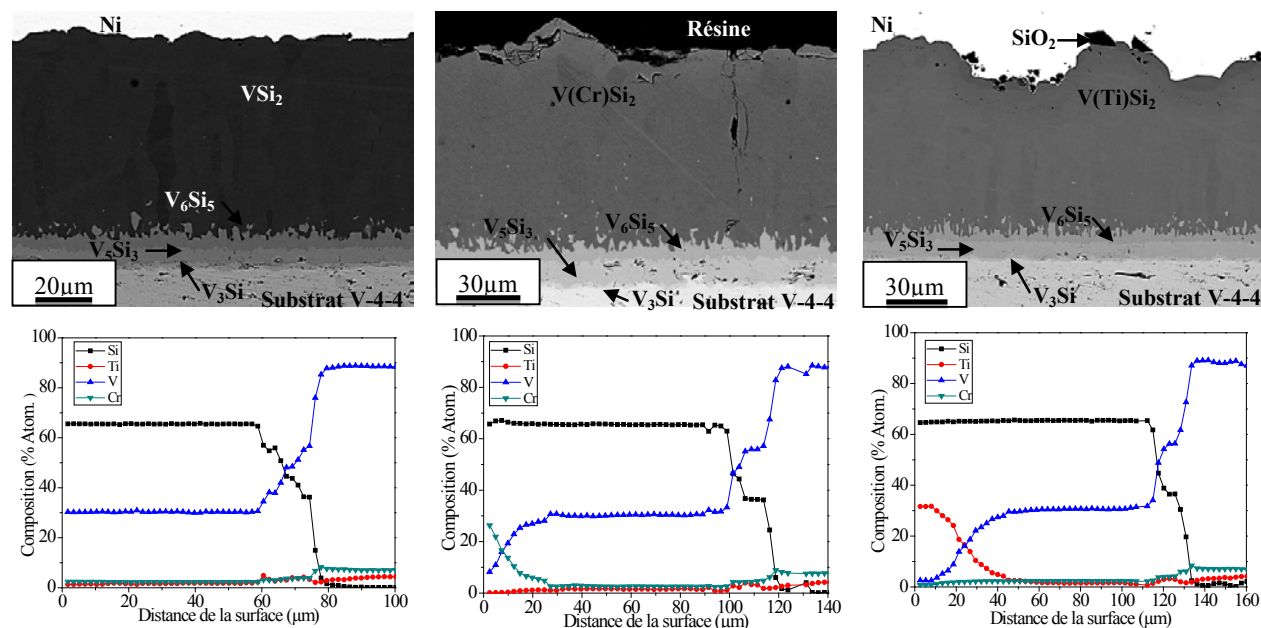


**Figure I-1:** Aspect macroscopique des revêtements en employant a)  $VSi_2+Si$  et b)  $TiSi_2+Si$  comme alliage donneur et l'agent activant  $CrCl_3$

Les coupes transverses de ces revêtements élaborés sur l'alliage V-4Cr-4Ti sont données à la Figure I-2. Tous les revêtements ont une morphologie similaire. Ils se composent majoritairement d'une phase de type  $MSi_2$  en surface dont l'épaisseur atteint environ 80-100  $\mu m$  après 6h de traitement à 1200°C.

Le dépôt de silicium à la surface du vanadium conduit à la croissance de revêtements multicouches avec la séquence attendue au regard du diagramme de phase V-Si à cette température. Aucune phase n'est manquante dans la zone d'interdiffusion. Les quatre siliciures  $VSi_2$ ,  $V_6Si_5$ ,  $V_5Si_3$  et  $V_3Si$  apparaissent successivement. Les trois derniers siliciures, les plus internes, se développent avec des épaisseurs assez faibles.





**Figure I-2:** Coupes transverses et profils de concentration des revêtements réalisés avec les alliages donneurs équimolaires  $MSi_2+Si$  (avec  $M = V, Cr$  et  $Ti$ ) à  $1200^\circ C$ .

Les analyses de composition réalisées à la microsonde montrent que toutes les couches sont stœchiométriques. Le chrome et le titane de l'alliage se dissolvent dans chacune des phases. Toutefois, lorsque les alliages donneurs contiennent du titane et du chrome, la composition de la couche superficielle s'en trouve modifiée :

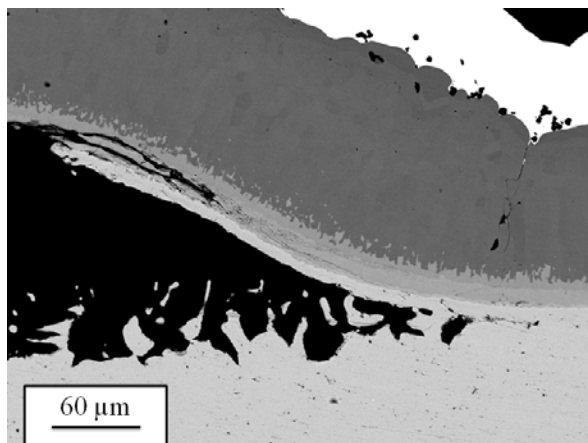
- dans le cas du ciment  $CrSi_2+Si$ , un gradient de concentration en chrome est observé sur les  $30\ \mu m$  les plus externes. La teneur en vanadium superficielle n'atteint que 7-8 at.% pour 26-27 at.% Cr ;
- dans le cas du ciment  $TiSi_2+Si$ , un gradient de concentration en titane est observé sur les  $50\ \mu m$  les plus externes. Le vanadium n'est quasiment plus présent dans les 10 premiers micromètres du revêtement.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que la phase superficielle dans le premier cas est de forme structurale  $CrSi_2$  (G.E.  $P6_222$ ), donc identique à celle de  $VSi_2$ . Ses paramètres de maille sont  $a = 4,472\ \text{Å}$  et  $c = 6,353\ \text{Å}$ , alors que ceux de  $VSi_2$  sont de  $4,573$  et  $6,374\ \text{Å}$  respectivement [18]. En revanche, la phase superficielle dans le cas du titane correspond au composé  $TiSi_2$  cristallisant dans le système orthorhombic (G.E.:  $Fddd$ ) avec les paramètres de maille  $a = 8,249\ \text{Å}$ ;  $b = 4,773\ \text{Å}$ ;  $c = 8,523\ \text{Å}$ .

Au-delà de  $35\ \mu m$  de profondeur, tous les revêtements correspondent à  $VSi_2$  où le vanadium est légèrement substitué par le chrome et le titane. Finalement, les couches internes de  $V_6Si_5$ ,  $V_5Si_3$  et  $V_3Si$  possèdent une teneur en Ti et Cr d'environ 50% de la concentration en ces

éléments dans l'alliage. Ce qui suggère que, dans ce domaine de concentration, ces éléments se substituent totalement au vanadium dans les composés  $V_xSi_y$ .

En parallèle à ces observations, nous avons tenté de comprendre l'origine des cloques formées dans ce type de revêtements. Sous ces cloques, les observations en coupe ont montré la présence de trous de manière plus ou moins systématique à l'interface métal-revêtement.



**Figure I-3 :** Coupe transverse du revêtement au niveau d'une cloque

Pour caractériser si ces trous sont à associer à la formation de chlorures, nous avons suivi le protocole suivant :

- Après cémentation par les chlorures, l'échantillon est parfaitement rincé jusqu'à ce que son immersion dans une solution de nitrate d'argent ne résulte plus en la formation de chlorure d'argent.
- Les échantillons sont ensuite maltraités de façon à briser les cloques, l'échantillon est alors rincé et quelques gouttes de nitrate d'argent sont ajoutées à la solution de rinçage.

A l'issue de ce test, la précipitation d'AgCl en proportion importante a clairement été mise en évidence. Aussi, il est fort probable que des composés de type  $VCl_2$  se trouvaient piégés dans ces porosités avant les préparations métallographiques. Les données thermodynamiques sur ce composé sont rares mais il est probable que cet halogénure soit, comme  $CrCl_2$ , liquide à la température de dépôt.

## **2. Pré-dépôt électrolytique de nickel**

La qualité des revêtements élaborés à partir des chlorures posant des difficultés, une seconde voie a été envisagée. Elle consiste à réaliser un pré-dépôt de nickel avant toute étape de pack-cémentation en milieu chlorure.

Toutefois l'introduction du nickel conduit à modifier profondément le système étudié :

- les équilibres entre le vanadium et le nickel sont à considérer ; d'autant que des composés binaires de type  $\sigma'$  fragiles peuvent se former dans ce système [4],
- le dépôt de silicium à haute activité n'est pas envisageable directement sur le nickel puisque le diagramme de phase Ni-Si [19] laisse apparaître des équilibres à bas points de fusion dans la partie riche en silicium.

Aussi les objectifs de cette étude sont d'éviter autant que possible la formation de la phase fragile  $\sigma'$ , et d'élaborer des revêtements de siliciures ternaires voire quaternaires suffisamment réfractaires. En outre, ces siliciures doivent être suffisamment riches en silicium pour rester silice-formeurs.

Par exemple le composé de type  $Ni_4Ti_4Si_7$ , isotype de  $Zr_4Co_4Ge_7$ , est susceptible d'apporter la réfractarité nécessaire et la résistance à l'oxydation dans ce domaine de température [20]. En effet, des compositions voisines ( $Nb_4Fe_4Si_7$ ), dites complexes, à base de Fe et de Nb ont démontré leur aptitude à protéger des alliages à base de niobium (Figure I-4). Ainsi, les essais de cémentation activée en caisse ont visé à établir ce type de composé à la surface de l'alliage V-4Cr-4Ti.

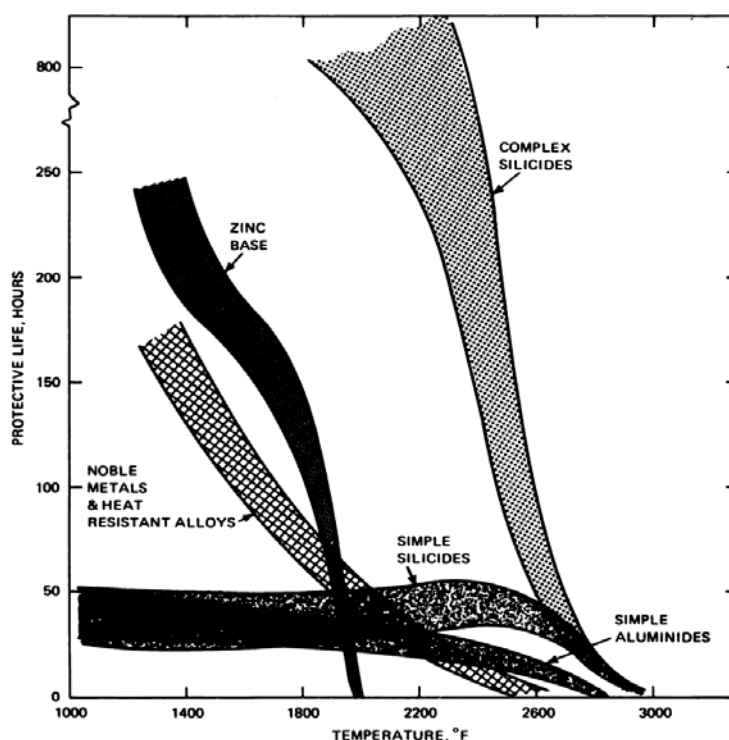


Figure I-4: Durée de vie de plusieurs types de revêtements pour les alliages à base de niobium [21]

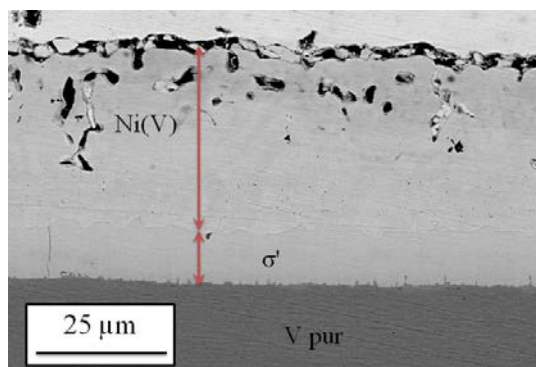
#### a. Elaboration des revêtements

Les dépôts s'effectuent en deux étapes :

- La première étape consiste à déposer une couche de Ni d'une épaisseur comprise entre 25 et 50  $\mu\text{m}$  par voie électrolytique. Le substrat revêtu de nickel est ensuite recuit à 900°C pendant 4 h pour permettre à la fois la désorption de l'hydrogène piégé dans le dépôt de nickel au cours du dépôt électrolytique et l'augmentation de l'adhérence du dépôt au substrat.
- La deuxième étape consiste à co-déposer Ti et Si simultanément par pack-cémentation activée par les chlorures.

### b. Morphologie du revêtement de nickel après traitement thermique

Le dépôt initial de Ni effectué par voie électrolytique a une épaisseur de l'ordre de 25  $\mu\text{m}$  pour une durée de 1h en fixant la densité de courant appliqué à 20  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Le traitement thermique post-dépôt réalisé à 900°C favorise l'interdiffusion du Ni et du V et conduit la formation d'une solution solide Ni(V) comme couche externe et de la phase  $\sigma'$  comme couche de liaison avec le substrat (Figure I-5). Quelques porosités sont présentes dans le revêtement dues probablement à la désorption de l'hydrogène piégé dans le revêtement lors du nickelage. La formation du dihydrogène peut s'effectuer par réduction des protons  $\text{H}^+$  présents dans le bain de Watts.



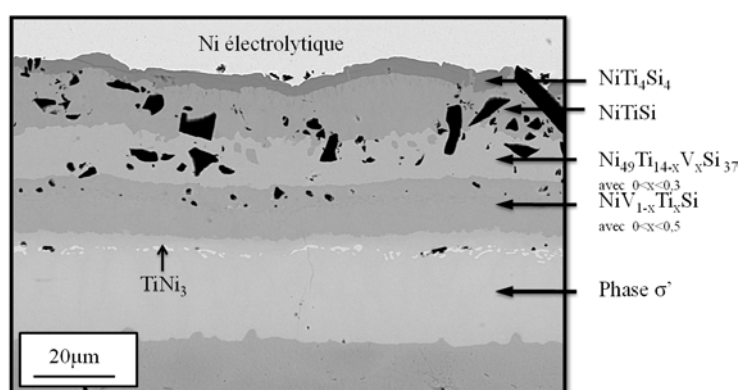
**Figure I-5:** Coupe transversale du revêtement de Ni déposé par voie électrolytique ensuite traité thermiquement à 900°C pendant 4 h

### c. Morphologie du revêtement après co-dépôt Ti et Si

Les essais de cémentation ont été effectués avec deux alliages donneurs : l'un constitué exclusivement du composé TiSi et l'autre du mélange biphasé TiSi + TiSi<sub>2</sub>. L'agent activant et le diluant utilisés sont respectivement CrCl<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> comme précédemment.

La coupe transversale correspondant à l'essai de cémentation à 1000°C-6 h avec l'alliage donneur TiSi est donnée à la Figure I-6. Le revêtement est parfaitement adhérent et ne présente pas de cloques comme précédemment montrant que la couche de nickel joue son

office de barrière de diffusion aux chlorures. Le revêtement est composé de près de 6 couches dont la plus interne correspond à la phase  $\sigma'$ . Les compositions déterminées à la microsonde sont données sur la Figure I-6. Les composés superficiels correspondent bien à des composés ternaires Ni-Ti-Si ce qui indique que le codépôt de silicium et de titane est possible dans ces conditions. La phase la plus externe, d'épaisseur 4 à 5  $\mu\text{m}$  correspond à la phase  $\text{NiTi}_4\text{Si}_4$  et contient 45 at.% $\text{Si}^\dagger$ . Sous cette couche la concentration en silicium tombe à 33 at.% et l'on retrouve le composé équiatomique  $\text{NiTiSi}$ .



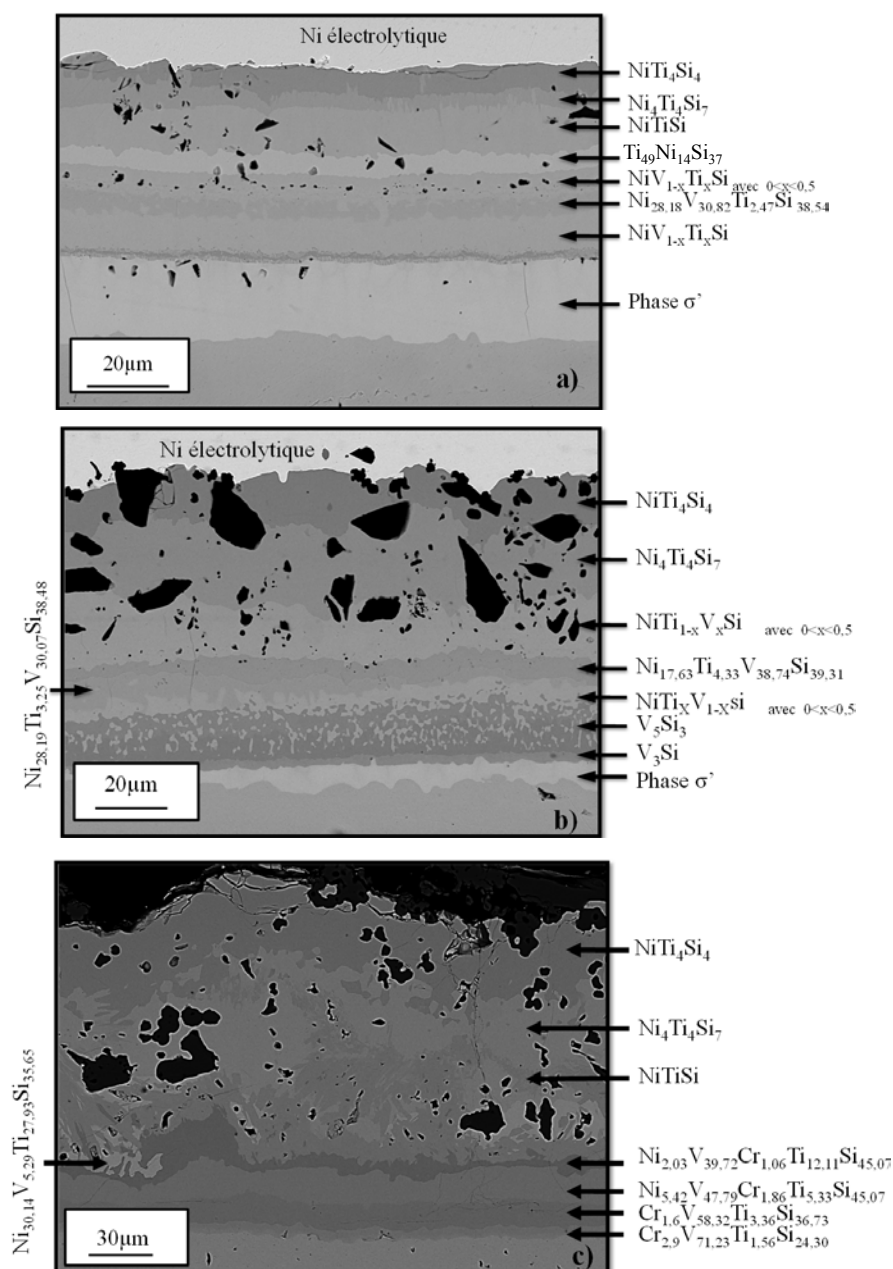
**Figure I-6 :** Coupe transverse du revêtement déposé par cémentation à partir de l'alliage donneur  $\text{TiSi}$  à  $1000^\circ\text{C}$  pour une durée de 6h sur l'alliage V-4Cr-4Ti pré-nickelé

L'utilisation du ciment  $\text{TiSi}+\text{TiSi}_2$  a été mis en œuvre pour augmenter la teneur en silicium dans les couches superficielles. Les essais de cémentation ont été menés à trois températures différentes :  $1000$ ,  $1100$  et  $1200^\circ\text{C}$  sur des durées allant jusqu'à 12 heures de façon à éliminer la phase  $\sigma'$ .

Dans tous les cas, les revêtements sont adhérents à la surface du substrat et ne présentent pas de cloques. La coupe transverse de ces revêtements est présentée à la Figure I-7. Les observations montrent que les hautes températures ( $1200^\circ\text{C}$ ) sont inappropriées car elles mènent à la formation de couches superficielles dont les épaisseurs sont très irrégulières. Des fissures sont parfois observées, sans qu'elles ne rejoignent toutefois le substrat. Des grains de diluant ( $\text{SiO}_2$ ) sont observés dans les couches les plus superficielles indiquant que ces couches croissent plutôt de manière externe en englobant, au passage, les grains de diluant. Cette tendance est toutefois minimisée pour les températures les plus faibles ( $1000^\circ\text{C}$ ) où peu de silice est incluse dans le revêtement.

<sup>†</sup> On mentionnera que la structure cristallographique de ce composé n'était définie dans aucune base au moment de sa mise en évidence dans nos revêtements. Aussi, ce composé a été élaboré pur et caractérisé au Synchrotron. Sa structure est présentée dans l'article correspondant adossé à ce document et succinctement dans la discussion du chapitre V.

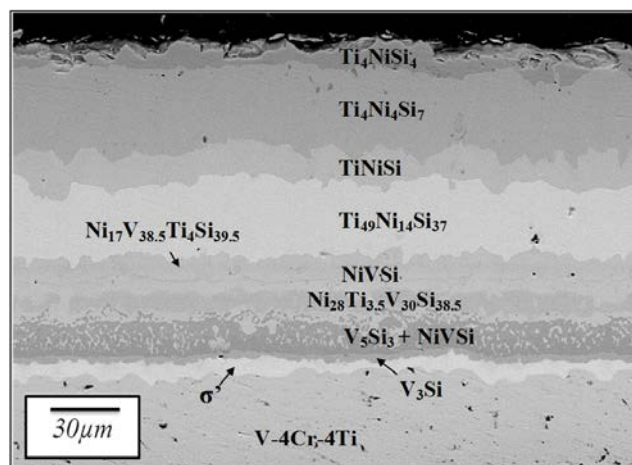
La phase  $\sigma'$  est presque totalement éliminée à l'issue de 12 h de traitement à 1100°C. Elle n'est plus visible après ce délai à 1200°C. Comme pour le ciment TiSi, la couche superficielle correspond à la phase  $\text{NiTi}_4\text{Si}_4$ . Toutefois la succession des couches ne suit pas tout à fait le même chemin de diffusion. En effet, sous cette couche se forme le composé souhaité  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ . Son épaisseur atteint une vingtaine de micromètres à 1100°C après 12 h de traitement. Les strates les plus externes respectent les phases prévues dans le système Ni-Ti-Si [22] alors que les couches internes suivent le diagramme Ni-V-Si [23].



**Figure I-7 :** Coupes transverses des revêtements déposés par cémentation sur l'alliage pré-nickelé V-4Cr-4Ti à partir de l'alliage donneur TiSi+TiSi2 à : a) 1000°C - 6h ; b) 1100°C - 12h ; c) 1200°C - 12h.



La présence des inclusions de silice pouvant être préjudiciable à la tenue à l'oxydation (création d'interfaces supplémentaires où la diffusion peut être facilitée), un ciment dépourvu de diluant a été utilisé dans les conditions définies : 20  $\mu\text{m}$  de nickel, 9 h à 1100°C en présence de  $\text{TiSi}+\text{TiSi}_2$ . Le revêtement obtenu par cette procédure est présenté à la Figure I-8.

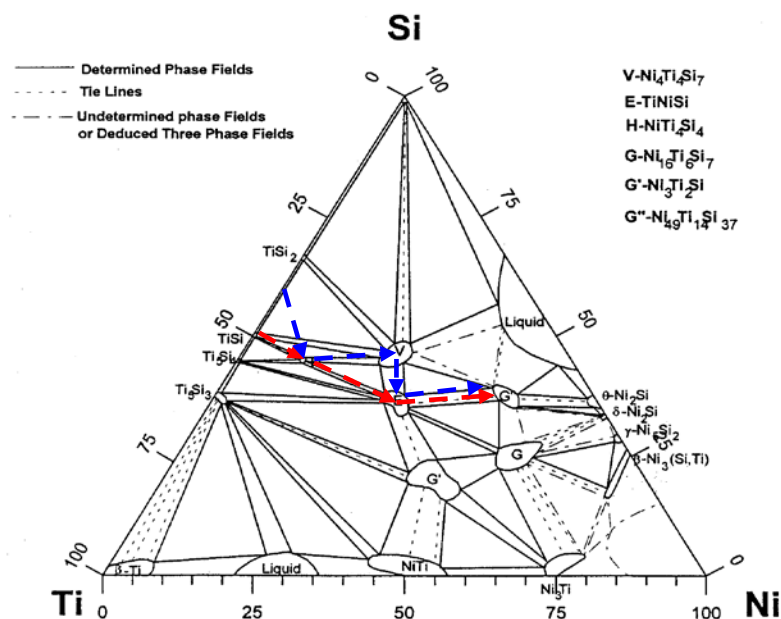


**Figure I-8:** Coupe transversale du revêtement déposé par cémentation à partir de l'alliage donneur  $\text{TiSi}+\text{TiSi}_2$  sur l'alliage pré-nickelé V-4Cr-4Ti sans diluant.

Les couches observées sont globalement les mêmes que celles présentées précédemment. Par contre le revêtement est parfaitement continu et d'épaisseur constante sur l'ensemble de la pièce.

#### d. Chemins de diffusion

La coupe isotherme du diagramme de phases ternaires Ni-Ti-Si est représentée à la Figure I-9 où ont été reportés les chemins de diffusion suivis lors de la formation des revêtements à partir de  $\text{TiSi}$  et  $\text{TiSi}+\text{TiSi}_2$ . Les résultats indiquent que l'activité du silicium dans le ciment  $\text{TiSi}$  n'est pas suffisante pour former la phase  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ .



**Figure I-9 :** Chemins de diffusions suivis lors de la cémentation par les alliages donneurs TiSi (en rouge) et TiSi+TiSi<sub>2</sub> (en bleu) tracés sur la section isotherme Ti-Ni-Si à 1100°C proposée par X. Hu *et al.* [24]

Remarque : la représentation des chemins n'est pas conforme à celle qui est préconisée par Van Loo mais ainsi, elle a le mérite de mettre en évidence la différence entre les deux revêtements [25]

### e. Paramètres de dépôt

Enfin, les paramètres influant sur la nature et les épaisseurs des phases formées sont nombreux avec le protocole en deux étapes mis en œuvre :

- ✓ l'épaisseur initiale du dépôt de nickel,
- ✓ la durée du traitement thermique post dépôt,
- ✓ la température et le temps de traitement de cémentation.

Une étude plus détaillée serait nécessaire si un dépôt protecteur de nature et de structure particulière devait être élaboré par ce biais. Elle requiert notamment de mieux connaître les équilibres entre phase du système quaternaire Ni-Ti-V-Si.

## II. Dépôt de silicium avec les fluorures comme agent activant

Si le dépôt de nickel a permis de réaliser les dépôts de siliciures ternaires voulus sans rencontrer les problèmes associés à la volatilisation des chlorures de vanadium, la solution consistant à introduire des « modérateurs » (le vanadium, le chrome et le titane) dans la composition du pack n'a pas permis de résoudre totalement ce problème. Ainsi en milieu chlorure, il n'est pas possible d'élaborer des siliciures simples de type MSi<sub>2</sub>, riches en silicium, sans obtenir des dépôts cloqués où des porosités peuvent être localement présentes à l'interface substrat revêtement.



Toutefois au regard des résultats obtenus lors des essais d'oxydation (présentés au chapitre V) menés sur ces composés binaires, nous avons entrepris de poursuivre dans cette voie et de substituer les chlorures par des fluorures. Dans ce cas, le diluant inerte doit être modifié car la silice réagit avec les fluorures. Nous avons donc employé de l'alumine comme diluant.

**Tableau II-1:** Enthalpies libres de formation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à  $1150^\circ\text{C}$  calculés par rapport à une mole de difluor pour quelques fluorures envisagés comme agent activant [6,7,8,9,15,17,26].

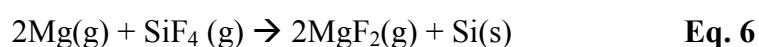
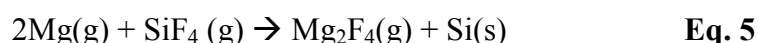
Halogénure	Solide	Gaz
$\text{MgF}_2$	-877,15	-742,07
$\text{CaF}_2$	-989,39	-812,86
$\text{MgF}_2$	-981,17	-840,08
$\text{SrF}_2$	-979,45	-802,46

Les fluorures de métaux alcalinoterreux sont, à l'inverse des chlorures, particulièrement stables à l'état solide et donc peu volatils (Tableau II-1). Les quantités de fluorures gazeux mises en œuvre doivent donc être très faibles. Par contre elles doivent être constantes tout au long du procédé et fixées par le même équilibre thermodynamique que ce soit au contact du ciment ou du substrat.

### 1. Analyse thermodynamique

Un ciment constitué de 2 g de silicium pur ( $a_{\text{Si}} = 1$ ) est envisagé comme alliage donneur et de  $\text{MgF}_2$  en tant qu'agent activant (60 mg). Les résultats des calculs prédictifs menés à  $1150^\circ\text{C}$  sont donnés dans le Tableau II-2.

On constate que la pression totale dans le pack est fixée globalement par les fluorures de magnésium ( $\text{MgF}_2$  et  $\text{Mg}_2\text{F}_4$ ). Les fluorures de silicium restent à des pressions partielles assez faibles. L'évolution des pressions lorsque le mélange gazeux est placé au contact du vanadium montre que le transport du silicium en phase gazeuse s'effectue principalement par  $\text{SiF}_4$ . Les pressions partielles de  $\text{MgF}_2$  et  $\text{Mg}_2\text{F}_4$  augmentent légèrement alors que celle de  $\text{Mg}(\text{g})$  et  $\text{SiF}_4$  se réduisent. Les réactions de réduction du silicium par le magnésium peuvent être donc proposées :



**Tableau II-2:** Pressions partielles des gaz dans l'enceinte réactionnelle calculées pour un ciment siliciurant considérant un substrat de vanadium pur et MgF<sub>2</sub> comme activant à 1150°C.

Espèces	Pressions partielles à l'équilibre (en atm)		ΔP
	Gaz-Cément	Gaz-Substrat	
<b>Mg</b>	4,87E-02	2,87E-02	-2,01E-02
<b>MgF</b>	7,25E-03	5,62E-03	-1,63E-03
<b>MgF<sub>2</sub></b>	1,60E-01	1,64E-01	+3,41E-03
<b>Mg<sub>2</sub>F<sub>4</sub></b>	7,57E-01	7,90E-01	+3,25E-02
<b>VF<sub>2</sub></b>	--	1,22E-03	+1,22E-03
<b>SiF<sub>2</sub></b>	2,26E-04	5,42E-05	-1,72E-04
<b>SiF<sub>3</sub></b>	6,69E-07	2,11E-07	-4,58E-07
<b>SiF<sub>4</sub></b>	2,61E-02	1,08E-02	-1,52E-02

La consommation du silicium par formation du revêtement tend à déplacer ces équilibres vers la droite et à régénérer les fluorures de magnésium. Cette production conduit à reformer au cœur du ciment les espèces SiF<sub>4</sub> et Mg(g). On notera la faible réactivité du vanadium vis-à-vis des fluorures dans ces conditions puisque la pression partielle de VF<sub>2</sub> reste faible. Celle-ci est réduite d'environ 60 fois par rapport à celle produite par les chlorures dans les mêmes conditions.

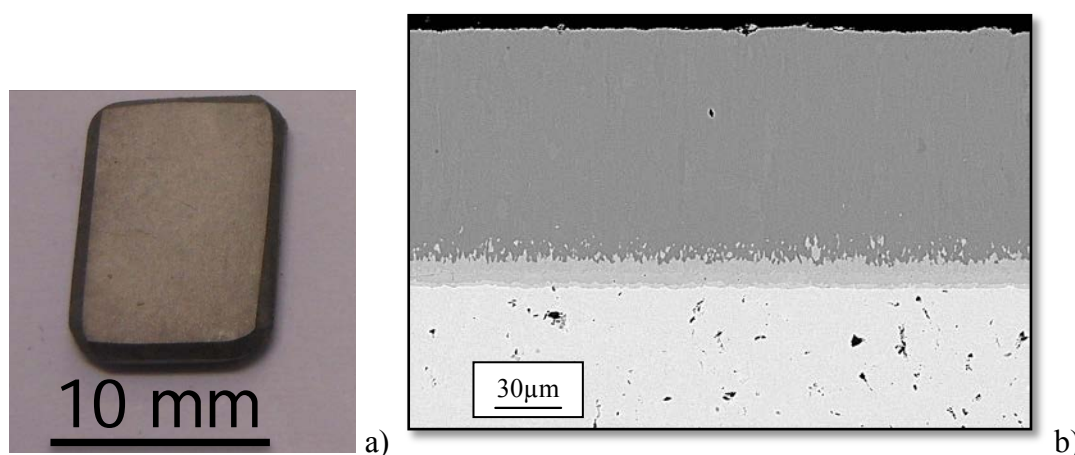
## 2. Aspect microstructural du revêtement

Suite aux considérations thermodynamiques exposées ci-dessus, les essais de dépôt ont été menés à 1150°C pendant 6 h avec un ciment composé de silicium pur d'une part et des alliages donneurs correspondant à des mélanges équimolaires MSi<sub>2</sub>+Si (avec M = Cr ou Ti) d'autre part.

Les prises de masse sont notables et équivalentes dans tous les cas. L'aspect des dépôts après cémentation est présenté à la Figure II-1.a. Il est particulièrement lisse et dépourvu d'anfractuosités. Pour les ciments MSi<sub>2</sub>+Si, l'aspect de surface est identique. On constate bien, en tenant compte de l'aspect macroscopique et des observations microscopiques en coupe (Figure II-1.b), que les revêtements obtenus en utilisant les fluorures sont beaucoup plus adhérents et d'excellente qualité que ceux élaborés avec les chlorures. En outre, le protocole utilisé mène à des revêtements parfaitement reproductibles.

Le revêtement obtenu est constitué, comme son homologue obtenu avec une activation par des chlorures, des quatre couches de siliciures binaires décrits par le diagramme de phases V-Si : VSi<sub>2</sub> (la strate la plus épaisse), V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub>, V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> et V<sub>3</sub>Si. Les trois derniers siliciures, les plus

internes, se développent avec des épaisseurs assez faibles. Les aspects cinétiques liés à la croissance de ces couches seront traités au chapitre VI.

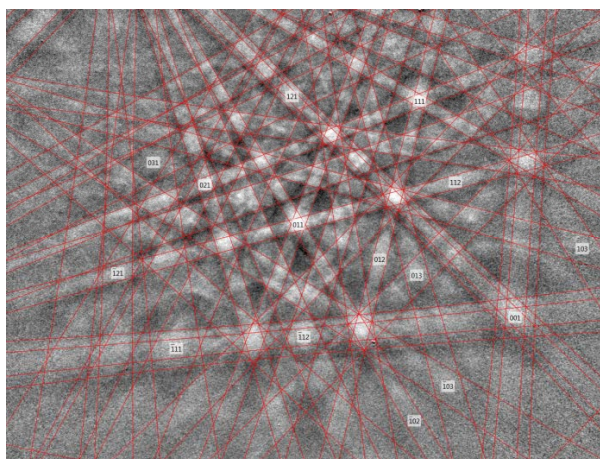


**Figure II-1 :** Aspect macroscopique a) et coupe transverse b) d'un revêtement obtenu par pack-cémentation à 1150°C pendant 6 h avec l'agent activant  $MgF_2$

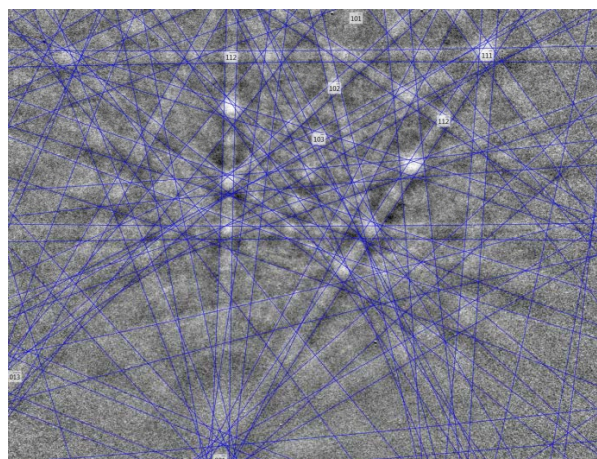
Toutefois, les analyses quantitatives menées à la microsonde ont montré que l'utilisation des fluorures ne permet pas l'enrichissement du revêtement par un autre élément métallique (comme Cr ou Ti). En effet les dépôts réalisés avec les ciments  $MSi_2+Si$  sont exactement les mêmes, en composition comme en épaisseur, que ceux obtenus à partir de silicium pur.

Cette inaptitude à la co-déposition des fluorures avait déjà été soulignée par Harper et Rapp [27,28,29] dans leurs travaux portant sur le co-dépôt de Si et de Cr sur les aciers. En utilisant des alliages donneurs  $Cr_xSi_y$  avec des activités en silicium différentes, la pression totale du gaz lors du processus de cémentation est en effet en grande partie fixée par les fluorures de silicium interdisant toute possibilité de co-dépôt. Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'utilisation de chlorures conduit à la formation d'un gaz au sein duquel les halogénures porteurs des éléments à co-déposer ont des pressions partielles du même ordre de grandeur, ces caractéristiques étant nécessaires pour obtenir un co-dépôt.

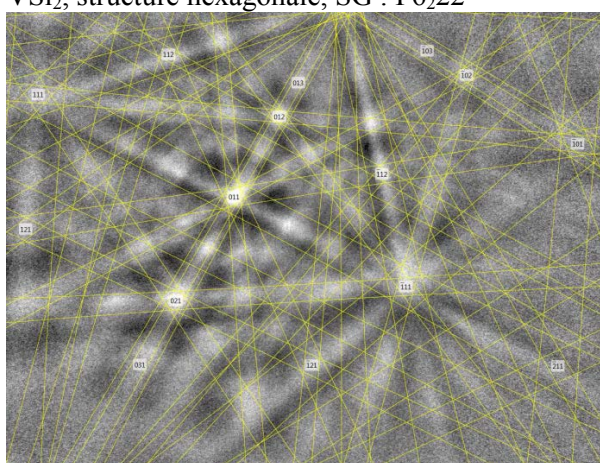
La microstructure de ces dépôts a pu être définie plus finement grâce à une collaboration avec Mr Nowakowski de la société JEOL qui a mené une étude EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction) spécifique sur ce type de revêtement.



$\text{VSi}_2$ , structure hexagonale, SG :  $P6_222$



$\text{V}_6\text{Si}_5$ , structure orthorhombique, SG :  $Ibam$



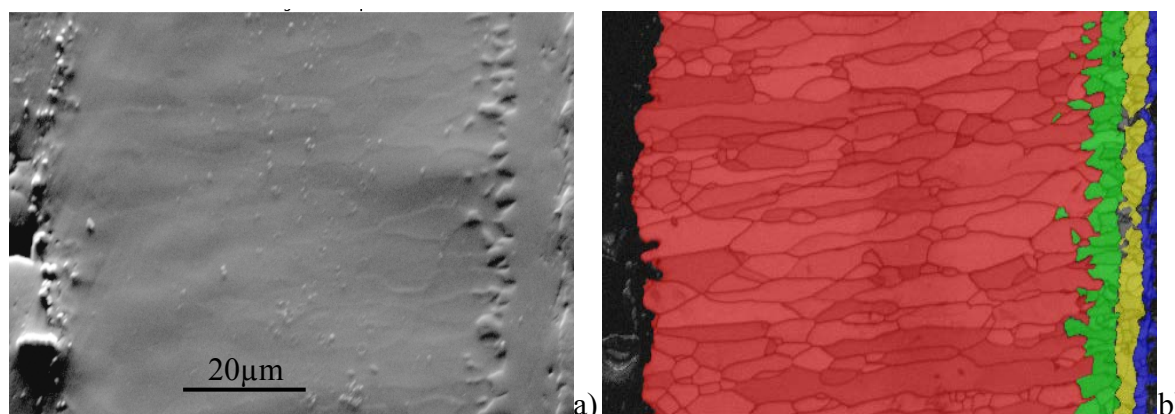
$\text{V}_3\text{Si}$ , structure cubique, SG :  $Pm-3m$

**Figure II-2** : Lignes de Kikuchi des siliciures  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{V}_6\text{Si}_5$  et  $\text{V}_3\text{Si}$  (Tension d'accélération 20 kV)

Ce type d'imagerie consiste à balayer une surface définie de façon à réaliser des clichés de diffraction électronique ponctuels. A chaque pointé, il est possible, si la surface est correctement préparée, d'obtenir l'information sur la structure cristallographique et l'orientation de la phase analysée. A titre d'exemple, le résultat de cette analyse est donné à la Figure II-2 où sont présentés les clichés de diffraction électronique pour les siliciures  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{V}_6\text{Si}_5$  et  $\text{V}_3\text{Si}$ . Les informations d'orientation structurale sont principalement déduites des angles entre lignes de Kikuchi.

Sur la base de ces données, une zone définie (Figure II-3.a) de la coupe transverse du revêtement a été balayée et le résultat de cette cartographie EBSD après traitement des données est présenté à la Figure II-3b.





**Figure II-3** : Cartographie EBSD du revêtement obtenu à 1150°C pendant 9h avec l'agent activant  $MgF_2$  (en rouge :  $VSi_2$  ; en vert :  $V_6Si_5$  ; en jaune :  $V_5Si_3$  et en bleu :  $V_3Si$  ; le substrat apparaît en noir à l'extrémité droite)

On peut remarquer la microstructure colonnaire de la couche de  $VSi_2$ . Les grains sont en effet orientés perpendiculairement à l'interface initiale, donc parfaitement alignés avec la direction de diffusion du silicium. De grands grains allongés y côtoient localement de petits grains d'à peine 2-3  $\mu m$  de diamètre. Par contre la taille de grains des couches internes est très faible, à peine quelques microns pour les plus grands grains. On notera donc une densité de joints de grains particulièrement élevée dans les couches de siliciures internes. L'interface  $VSi_2/V_6Si_5$  ne présente pas la planéité des interfaces  $V_6Si_5/V_5Si_3$  et  $V_5Si_3/V_3Si$  qui s'avèrent relativement planes à l'échelle de l'observation.

Le tracé des figures de pôles à partir de ces données de diffraction a finalement permis d'évaluer les relations d'orientation structurales entre les différentes strates de siliciures. Il a pu être montré en réalisant les figures de pôles sur deux grains adjacents que:

- la famille de plan (11-20) de  $VSi_2$  est parallèle à la famille (001) de  $V_6Si_5$ ,
- la famille de plan (001) de  $V_5Si_3$  est parallèle à la famille (001) de  $V_6Si_5$ .

### III. Conclusions

Les travaux visant à élaborer des revêtements riches en silicium ont permis de réaliser plusieurs types de revêtement :

- **des dépôts de siliciures simples de type  $MSi_2$ , avec  $M = V, Ti$  et  $Cr$**

L'emploi du ciment  $TiSi_2+Si$  et d'un halogénure de type chlorure permet de co-déposer les éléments  $Ti$  et  $Si$  simultanément en conservant un dépôt d'assez bonne qualité (peu de défauts). Par contre dans le cas du chrome, la présence de cloques ne peut être évitée en présence de chlorures.

L'emploi de fluorures a permis d'obtenir des revêtements à base de siliciures simples d'excellente qualité. Toutefois, le co-dépôt d'un tiers élément n'est pas permis lors de l'emploi de fluorures. Les composés constitutifs du revêtement correspondent alors aux seuls intermétalliques attendus dans le système V-Si.

En outre, les coupes transverses obtenues à l'issue de l'étape de cémentation par un alliage donneur à base de silicium pur correspondent parfaitement à ce qui peut être obtenu à partir du plaquage d'une plaquette de vanadium et de silicium [30]. Les mêmes durées et températures de traitement amènent aux mêmes composés et à des épaisseurs similaires. Ainsi, la croissance de ces revêtements est parfaitement gouvernée par la diffusion en phase solide. Autrement dit l'approvisionnement de la surface de la pièce n'est pas limitée par la diffusion en phase gazeuse. L'activité du silicium à la surface reste égale à l'unité tout au long du processus.

➤ **des dépôts à base de siliciures ternaires  $\text{NiTi}_4\text{Si}_4$  et  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$**

En isolant la surface du vanadium des chlorures par une couche de nickel électrolytique, nous avons pu résoudre le problème lié à l'interaction V-Cl. Les revêtements sont réalisables avec des chlorures. Ils sont cette fois basés sur le système Ni-Ti-Si et n'engagent plus le vanadium. Les composés  $\text{NiTi}_4\text{Si}_4$  et  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$  constituent ainsi les phases les plus externes du revêtement. Ils contiennent 45 at.% de silicium qui peut être une quantité suffisante pour apporter la protection contre l'oxydation recherchée.

La cinétique de croissance de ces revêtements n'a pas été abordée ici car elle sera développée au chapitre VI. Le chapitre V donne un aperçu exhaustif des propriétés en oxydation de ces revêtements.

## Références bibliographiques

- 
- [1] H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria, vol. 22(1) (2001), p.86  
[2] A. Burdese, Ann. Chim., (Rome), vol. 47 [7-8] (1957), p. 797-805  
[3] J.F. Amiel *et al.*, C. R. Seances Aca. Sci., Ser, C, vol. 263(3) (1966), p.224-227  
[4] J.F. Smith *et al.*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol.3 (3) (1982), p. 342-348  
[5] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, Thermochemical properties of inorganic substances, Supplement, Springer-Verlag, Berlin, 861, 1977.  
[6] JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., M.W. Chase, et. al., eds., J. of Phys. and Chem. Ref. Data, Vol.14 , Suppl.1, pp. 1-1856, 1985.

- [7] I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1989.
- [8] Malcolm Chase, NIST-JANAF, Thermochemical Tables - Fourth Edition, J. of Phys. and Chem. Ref. Data, Monograph No. 9, 1998.
- [9] Glushko Thermocenter of the Russian Academy of Sciences, IVTAN Association, Izhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russia, 1996.
- [10] C.W Bale *et al.*, Calphad, vol. 26 (2) (2002), p. 189-228
- [11] G. Eriksson, Chem. Scr., vol. 8 (1975), p. 100-103.
- [12] G. Eriksson and K. Hack, Metall. Trans., vol. 21B (1990), p. 1013-1023
- [13] FACT, [www.crct.polymtl.ca](http://www.crct.polymtl.ca)
- [14] Glushko Thermocenter of the Russian Academy of Sciences; IVTAN Association, Izhorskaya 13/19; 127412 Moscow, Russia (1994)
- [15] Landolt-Börnstein, vol 19, Thermodynamics properties of Inorganic materials, Subvol. A2, Franke and Neuschütz Gest (Eds.) (1999)
- [16] O. Knacke and O. Kubaschewski, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, K. Hesselmann (Eds.) (1991)
- [17] Landolt-Börnstein, Vol 19, Thermodynamics properties of Inorganic materials, Subvol. A3, Franke and Neuschütz Gest (Eds.) (2000)
- [18] K. Tanaka *et al.*, Intermetallics, vol. 9 (2001), p. 603-607
- [19] P. Nash and A. Nash, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 8 (1) (1987), p. 6-14
- [20] S. Knittel, *Elaboration et caractérisation du comportement en oxydation d'alliages composites à base de niobium et de siliciures de type  $M_7Si_6$  et  $M_8Si_7$  envisagés comme revêtements protecteurs*, Thèse de l'université de Nancy 1 (2011)
- [21] High-Temperature Oxidation-Resistant Coatings, National academy of science, Washington DC (1970), 239 pages
- [22] T. Tokunaga *et al.*, Mater. Trans., JIM, vol. 45 (2004), p. 1507
- [23] D.I. Bardos and P.A. Beck, Trans AIME, vol. 236 (1966), p. 64
- [24] X. Hu and al., *Journal of phase equilibria*, vol. 20(5) (1998), p. 508-514
- [25] F.J.J. Van Loo, Prog. Solid St. Chem., vol. 20 (1990), p. 47-99
- [26] Barin I: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1993
- [27] M.A. Harper and R. A. Rapp, Fourth International Conference on Surface Modification Technologies, Paris, 1990
- [28] R. Bianco *et al.*, The Journal of Minerals, Metals and Materials Society, vol. 43(11) (1991), p. 20-25
- [29] M.A. Harper and R.A. Rapp, Oxidation of Metals, vol. 42(3/4) (1994), p. 303-333
- [30] S. Prasad and A. Paul, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, vol. 32(3) (2011), p. 212-218





## **Chapitre V : Etude de la résistance à l'oxydation des alliages revêtus et des composés constitutifs des revêtements**

### **Introduction**

L'objet de ce travail visait à définir des revêtements protecteurs de l'oxydation pour les alliages de vanadium, matériau envisagé pour le gainage du combustible dans les réacteurs de génération IV refroidis par un fluide caloporteur sodium. En conditions normales de fonctionnement, les conditions oxydantes rencontrées par la gaine sont supposées être faibles puisque la température de service ne doit pas excéder 650°C et la teneur en oxygène dans le sodium liquide une dizaine de ppm. Toutefois, et même dans ces conditions peu agressives, l'intégrité des alliages de vanadium peut être affectée car l'oxygène présent peut entrer facilement en insertion dans le vanadium et durcir considérablement la pièce. Bien que cette technologie soit très différente de celle des REP actuels, les performances attendues se calquent, pour certaines, sur le cahier des charges relatifs aux alliages de zirconium.

Par exemple, il est supposé que la durée de fonctionnement des gaines doit atteindre 4 ans à 650°C (soit 1 an de plus que sur les gaines actuelles pour une température de 300°C supérieure à la température de fonctionnement des REP actuels). De plus l'interaction pastille-gaine, qui mène à la déformation locale des gaines en zirconium, est supposée être rencontrée avec la gaine en alliage de vanadium. Enfin, les élévations plus ou moins marquées de température des gaines lors d'un problème mineur ou majeur lié à la circulation du fluide caloporteur doivent être prises en compte.

Il faut également rappeler que les revêtements ne sont jusqu'ici pas d'usage dans l'industrie nucléaire du fait bien souvent de préjugés négatifs liés aux risques encourus lors de la rupture éventuelle du revêtement. Aussi il est nécessaire d'apporter des données convaincantes sur l'efficacité des systèmes proposés. Ceci justifiera les conditions sévères de test (conditions cycliques, en présence d'air, à haute et très haute température, sous charge mécanique) employées parfois au cours de ce travail.

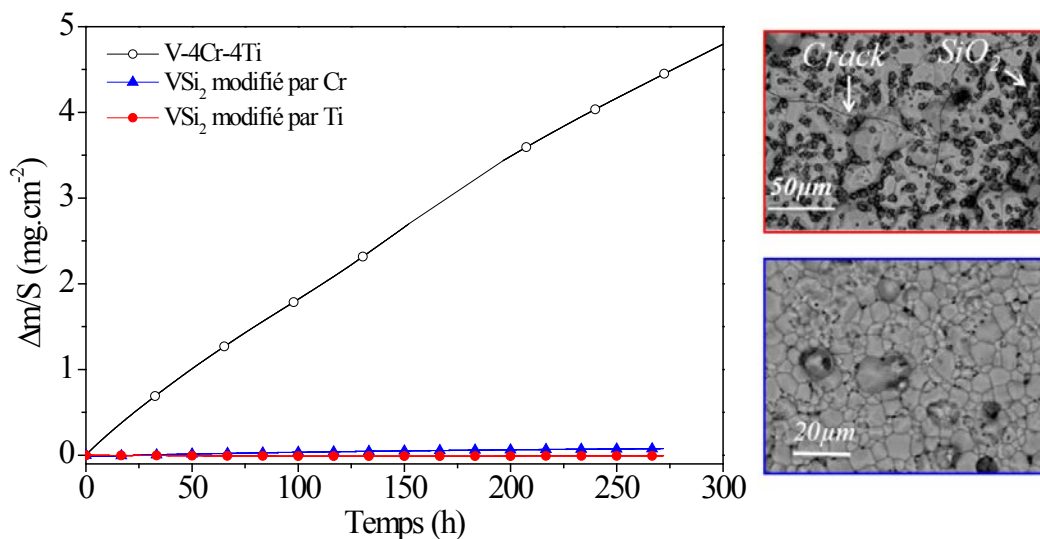
Ce chapitre présente donc les résultats de ces différents essais menés à la fois sur les alliages de vanadium revêtus et sur les composés de revêtement élaborés purs de façon à étudier leur comportement en oxydation sans l'effet de substrat.

## I. Comportement en oxydation des revêtements binaires $MSi_2$ (avec $M = V, Ti, Cr$ ) et ternaires ( $Ti_4Ni_4Si_7$ et $Ti_4NiSi_4$ )

### 1. Comportement en oxydation des revêtements sous faible $PO_2$

Pour évaluer la résistance en oxydation dans les conditions de faibles  $PO_2$  rencontrées en service, des essais sous hélium contenant 5 ppm d'oxygène, ainsi que des essais de compatibilité en milieu sodium (quelques dizaines de ppm d'oxygène) ont été menés dans l'installation CORRONa [CEA/Saclay] respectivement aux températures de 650 et 550°C. Les revêtements testés dans ces conditions sont essentiellement les revêtements à base de siliciures simples élaborés en présence de l'agent activant de type chlorure. Pour mémoire, ces revêtements de  $V_xSi_y$  sont composés en surface du siliciure  $VSi_2$  enrichi en chrome (27-28 at.%) et du siliciure  $TiSi_2$  pour les revêtements intitulés  $VSi_2$  modifiés respectivement par chrome et titane. L'alliage V-4Cr-4Ti a été testé dans les mêmes conditions à titre de comparaison.

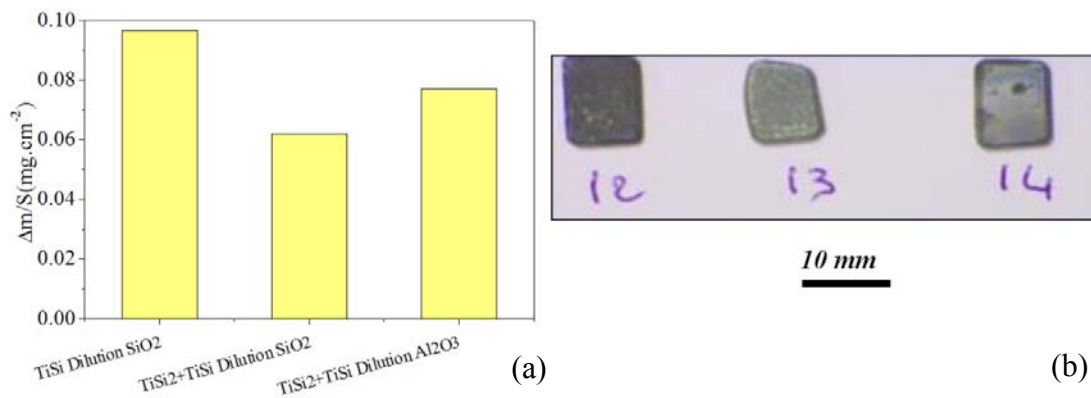
Le comportement sous hélium (Figure I-1) a été suivi en thermobalance à 650°C sous un flux de 1,5 l.h<sup>-1</sup>.



**Figure I-1** : Essai thermogravimétrique sous He, 5ppm  $O_2$  à 650°C de l'alliage V-4Cr-4Ti nu, de l'alliage revêtu de  $VSi_2$  modifiés respectivement par chrome et titane

Les prises de masse des échantillons revêtus restent extrêmement faibles en comparaison de celle de l'alliage nu testé dans les mêmes conditions. Après 300 h de traitement, les valeurs sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude de la balance. Les observations en surface au MEB ne montrent aucun produit d'oxydation. Les quelques oxydes de  $SiO_2$  observés sont associés à des résidus de diluant introduit lors de la pack-cémentation.

Le bon comportement en oxydation des revêtements ont été confirmés par le biais d'essais complémentaires réalisés au SCCME/LECNA (CEA/Saclay) en 2012. Les tests ont été menés dans un four tubulaire maintenu à une température de 650°C sous un flux d'hélium contenant 5 ppm O<sub>2</sub> avec un débit de gaz contrôlé à 40 l/h. Le test est d'une durée de 1000 h après laquelle les échantillons sont récupérés et pesés à l'aide d'une microbalance analytique afin de vérifier les changements de masse pour chaque échantillon, ces valeurs rapportées à la surface unitaire sont reportées sur les graphes de la Figure I-2. Les échantillons testés ici correspondent aux revêtements ternaires appartenant au système Ti-Ni-Si-V. L'aspect macroscopique des échantillons après le test d'oxydation est présenté sur la Figure I-2. Sur cette figure, les échantillons 12, 13 et 14 désignent respectivement les revêtements obtenus : par une cémentation avec TiSi avec un diluant SiO<sub>2</sub>, par une cémentation avec TiSi<sub>2</sub>+TiSi avec un diluant SiO<sub>2</sub> et par une cémentation avec TiSi<sub>2</sub>+TiSi avec un diluant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On peut constater que les revêtements ont gardé leur parfaite adhérence et aucun phénomène d'oxydation catastrophique ne s'est produit dans ces conditions. Pour les trois revêtements, les changements de masse restent très faibles et ne dépassent pas 0,1 mg.cm<sup>-2</sup> indiquant clairement un très bon comportement en oxydation. Quant aux échantillons 13 et 14 pour lesquels l'effet du diluant utilisé sur la tenue en oxydation a été évalué, on ne constate aucune différence quant à leur comportement en oxydation dans ces conditions.



**Figure I-2** : Prises de masses (a) relevées après les tests d'oxydation de 1000 h sous He impur pour les revêtements ternaires et (b) aspect de surface après essai.

Devant les résultats obtenus en oxydation sous hélium impur à 650°C, un premier essai d'immersion de V-4Cr-4Ti non revêtu et de V-4Cr-4Ti revêtu des siliciures simples, a été effectué sur l'installation CORRONa du du SCCME/LECNA (CEA/Saclay) (Figure I-3), dans du sodium liquide contenant quelques dizaines de ppm d'oxygène, à 550°C pendant 336 h. Ces essais courts et réalisés à une teneur en oxygène supérieure à celle du fonctionnement

nominal du réacteur (de l'ordre de 3 ppm) permettent de disposer de premières informations quant au comportement de l'alliage V-4Cr-4Ti et des revêtements dans le sodium liquide.



**Figure I-3 :** Dispositif d'essai CORRONa utilisé pour tester les échantillons en alliage de vanadium V-4Cr-4Ti avec et sans revêtement dans le milieu sodium liquide


Après 336 h d'immersion, les échantillons sont émergés et rincés à l'éthanol. Les produits de corrosion sont récupérés dans la solution. Le rinçage des échantillons est réalisé en deux étapes au cours desquelles les échantillons sont pesés :

- La première pesée est réalisée après l'opération de rinçage simple,
- La seconde après un rinçage plus poussé (ultrasons 30 min dans la solution d'éthanol), suivi d'un étuvage à 60°C pendant 1h30, et d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Les résultats de variation de masse finale sont rassemblés au Tableau I-1.

**Tableau I-1 :** Résultats des pesées effectuées sur les échantillons de V-4Cr-4Ti et sur les alliages revêtus après essai de compatibilité dans le sodium liquide (550°C, 336h, [O] < 10ppm), aspect initial et final de l'alliage nu.

	$\Delta m/S$ (mg.cm <sup>-2</sup> )
V-4Cr-4Ti nu	- 1,9
Revêtement CrSi <sub>2</sub> +Si	+ 0,3
Revêtement TiSi <sub>2</sub> +Si	+ 1,2



A l'issue de cette immersion, les échantillons revêtus gagnent légèrement de la masse (0,3 et 1,2 mg.cm<sup>-2</sup> pour les revêtements modifiés au Cr et au Ti respectivement) alors que les

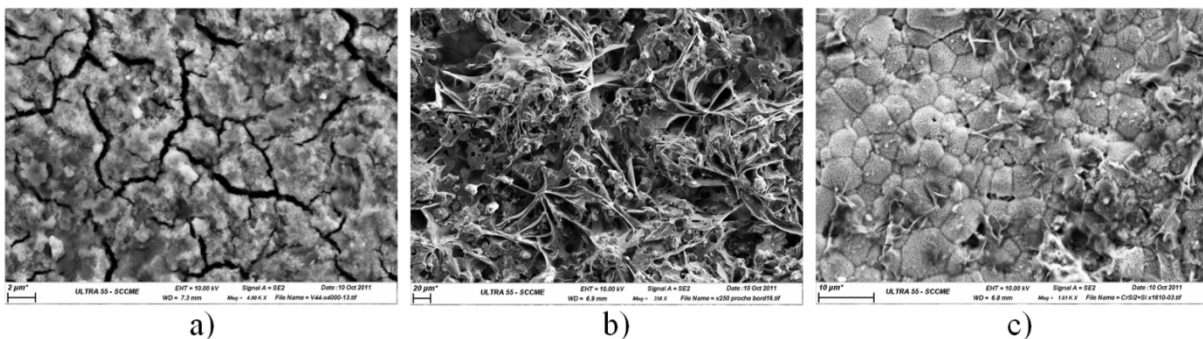
échantillons nus présentent systématiquement des pertes de masse assez significatives (-1,2 mg.cm<sup>-2</sup>). Cette perte de masse s'explique par la desquamation de la couche d'oxyde ternaire V-Na-O non adhérente lors du rinçage de l'échantillon dans l'éthanol.

Le dosage du bain de rinçage met en évidence la présence de silicium dans le bain. Par contre les teneurs en chrome et en titane restent très faibles. Sachant qu'à cette température l'oxydation de TiSi<sub>2</sub> se fait par oxydation simultanée du titane et du silicium comme nous le verrons plus loin, il apparaît que ces échantillons revêtus semblent très peu affectés par ce traitement en milieu sodium liquide.

**Tableau I-2 :** Mesures ICP-AES des solutions de nettoyage après immersion 336h dans Na liquide. Les mesures expriment la quantité totale de chaque élément dans les solutions de nettoyage analysées. Les résultats sont exprimés en µg/g. L'incertitude de mesure est de 3 % relatif.

	In	Si	Mn	Fe	Mo	Cr	Cu	Ni	Al	Ti
V44 + (TiSi <sub>2</sub> +Si)	<1	30	<1	7.5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
V44 + (CrSi <sub>2</sub> +Si)	<1	14	<1	2	<1	5	<1	<1	5	1

Les observations de surface (Figure I-4) réalisées après essai sur l'échantillon d'alliage nu et sur les échantillons revêtus montrent qu'une couche d'oxyde poreuse est présente à la surface de l'alliage. Par contre les alliages revêtus ne présentent que quelques oxydes ou silicates en surface. L'indexation des diffractogrammes est difficile sur ces échantillons. Pour l'un, des traces de silicate de sodium hydraté semblent présentes (Na<sub>3</sub>HSiO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>) alors que pour l'autre échantillon la silice a été clairement identifiée. Ces différents constats nous amènent à penser que l'interaction entre le sodium et les siliciures ou leurs produits d'oxydation reste faible. Ces conclusions sont également supportées par les observations de surface de l'échantillon revêtu par VSi<sub>2</sub> modifié au chrome puisque la microstructure de la couche initialement déposée reste visible après l'essai (Figure I-4-c).



**Figure I-4 :** Micrographie MEB en électrons secondaires de la surface a) de l'alliage V-4Cr-4Ti nu, b) de l'alliage revêtu VSi<sub>2</sub> modifié Ti, c) de l'alliage revêtu VSi<sub>2</sub> modifié Cr après immersion pendant 336h dans le sodium liquide à 550°C et 10 ppm d'O<sub>2</sub> environ.

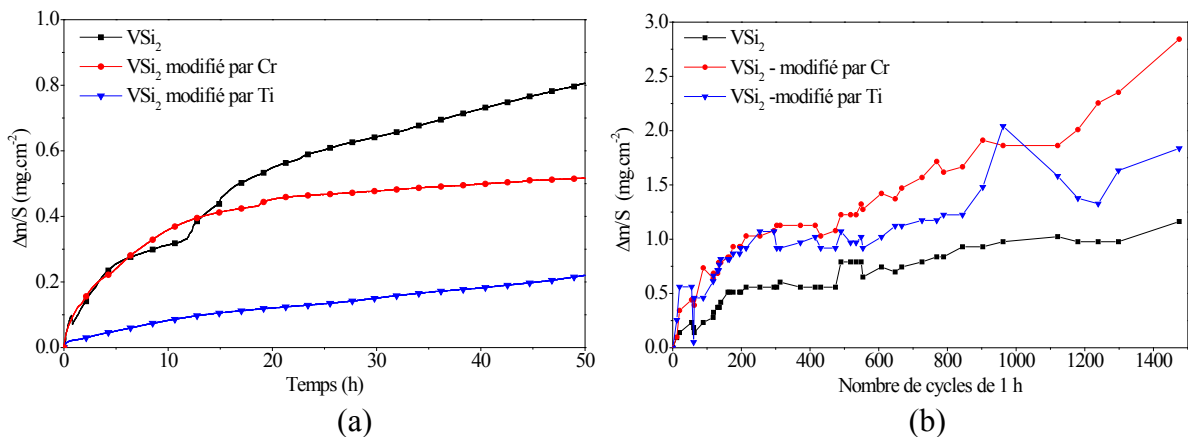


## 2. Comportement en oxydation sous air

L'étude des performances en l'oxydation des revêtements de siliciure a été poursuivie sous air. Bien que moins représentative que les essais précédents dans les conditions opératoires ( $T \sim 600^\circ\text{C}$  et faible  $\text{PO}_2$ ), l'évaluation du comportement en oxydation sous air apparaît beaucoup plus sévère et discriminante à l'égard du choix du matériau de revêtement. En effet, dans ces conditions, l'affinité du vanadium pour l'oxygène conduit à la ruine quasi instantanée du matériau en cas de rupture du revêtement.

### a. Comportement en oxydation des revêtements binaires $\text{MSi}_2$ sous air

Ces essais ont tout d'abord été menés en conditions isotherme et cyclique à  $650^\circ\text{C}$  sur les échantillons revêtus en milieu chlorures ( $\text{VSi}_2$  modifié ou non par Cr et Ti). Par la suite de nouveaux tests ont été menés avec les revêtements de  $\text{VSi}_2$  élaborés en milieu fluorure. Ces différences sont stipulées dans les légendes des figures.

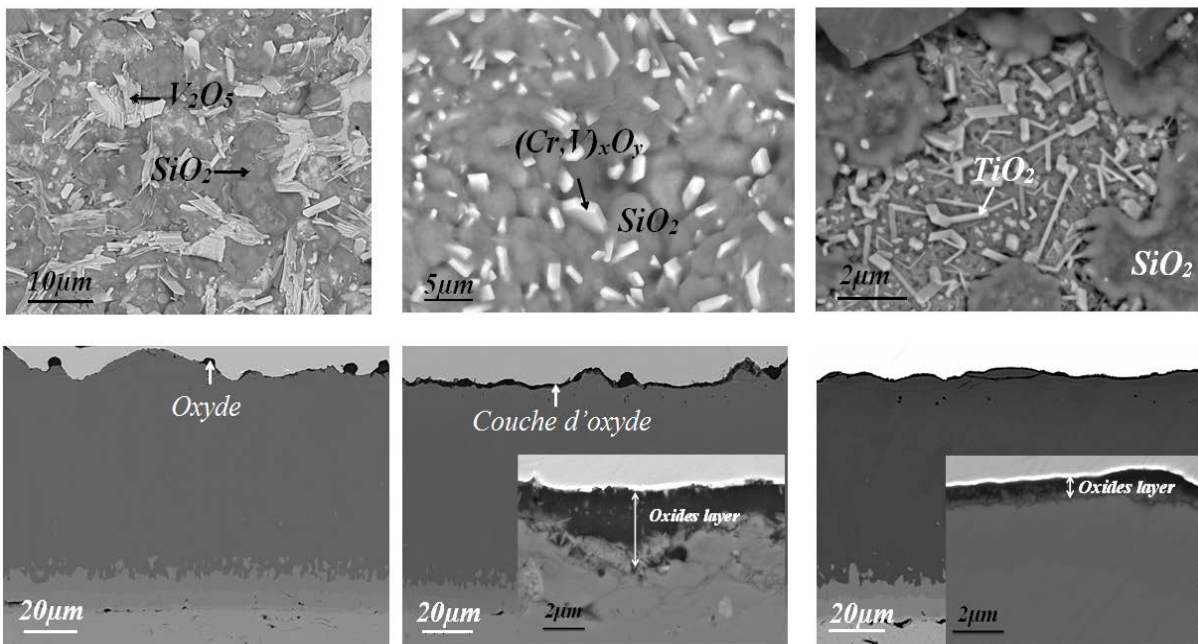


**Figure I-5 :** Essais d'oxydation isotherme (a) et cyclique (b) des échantillons revêtus de  $\text{VSi}_2$  à l'aide chlorures modifiés ou non par Cr et Ti à  $650^\circ\text{C}$  sous air

Après 50h d'oxydation à  $650^\circ\text{C}$  (Figure I-5.a), les prises de masse de tous les échantillons restent très faibles ( $< 1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Leur évolution en fonction du temps d'exposition n'est pas conventionnelle : elle ne s'apparente pas à celle des alliages se recouvrant d'un oxyde protecteur à croissance lente. En effet, dans le cas des alliages silice formeurs, la prise de masse des échantillons est généralement rapide dans les premiers moments d'exposition. Puis une fois que la couche est établie, la vitesse d'oxydation ralentit parfois drastiquement. Les échantillons ont été testés de manière cyclique afin d'avoir des conditions plus drastiques d'oxydation et soumettre le revêtement aux contraintes thermiques. Les prises de masse restent faibles de l'ordre de 1 à 3  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  après 1500 cycles de 1 h (Figure I-5.b). En conséquence, la différence de coefficient de dilatation entre substrat et revêtement ne génère

pas de contraintes suffisantes pour rompre la couche dans ces conditions. Les siliciures formés ne semblent donc dès lors pas susceptibles au phénomène de peste qui affecte les siliciures de métaux réfractaires. Ce point sera vérifié plus loin lors de l'étude des composés purs.

Des observations ont été menées à l'issue de ces essais sur la surface et la coupe transverse de ces alliages revêtus (Figure I-6). La couche d'oxyde formée est en générale très fine ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Les produits d'oxydation du vanadium, du chrome et du titane sont observés en surface.

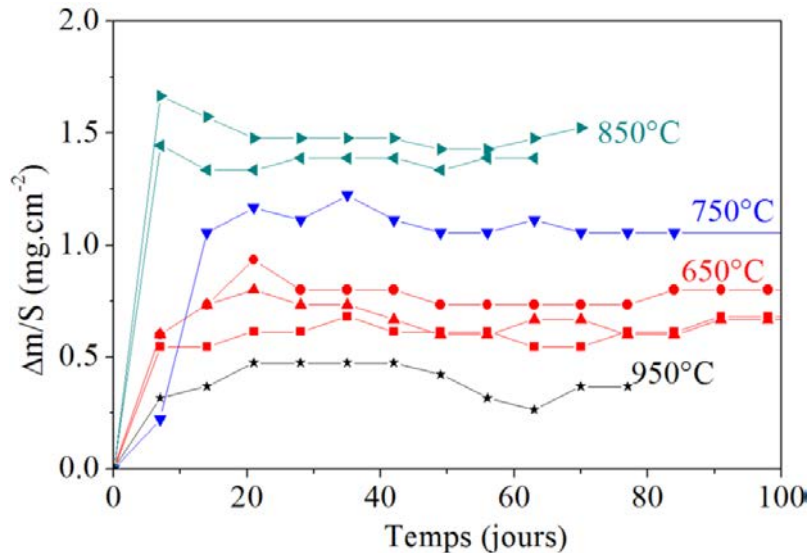


**Figure I-6 :** Observations en surface et en coupe des échantillons revêtus de  $\text{VSi}_2$  (à l'aide de chlorures) modifiés ou non par Cr et Ti après oxydation à  $650^\circ\text{C}$  sous air pendant 50 h

A l'issue de ces tests il a été tout d'abord décidé d'augmenter le temps d'essai. Les essais ont été menés jusqu'à 40 jours. A l'issue, les prises de masse des échantillons sont du même ordre de grandeur que celles observées à l'issue de l'essai de 50 h montrant qu'une fois établie la couche d'oxyde n'évolue quasiment plus à  $650^\circ\text{C}$  en condition isotherme.

Par la suite, les essais ont été réalisés sur les alliages revêtus à partir des fluorures menant à la formation du composé  $\text{VSi}_2$  pur en extrême surface. Ces revêtements de meilleure qualité métallurgique sont plus propices aux essais en conditions cycliques, notamment à plus haute température. Afin d'éviter la contamination des thermobalances en cas de rupture des revêtements, la tenue à l'oxydation des dépôts a été essentiellement réalisés dans des fours tubulaires chauffés aux températures désirées. Les échantillons sont enfournés dans la zone chaude des fours, posés sur des nacelles en alumine, pour des tests d'oxydation sous air de

longue durée entre 650 et 950°C. Au bout de chaque semaine d'essai, les échantillons sont retirés du four, refroidis pendant 5 min, inspectés et pesés à l'aide d'une balance analytique. Sur la Figure I-7 sont regroupés les résultats enregistrés en fonction du temps d'exposition. De manière générale, les gains de masses restent très faibles au regard des temps et des températures d'exposition traduisant une résistance élevée à l'oxydation.



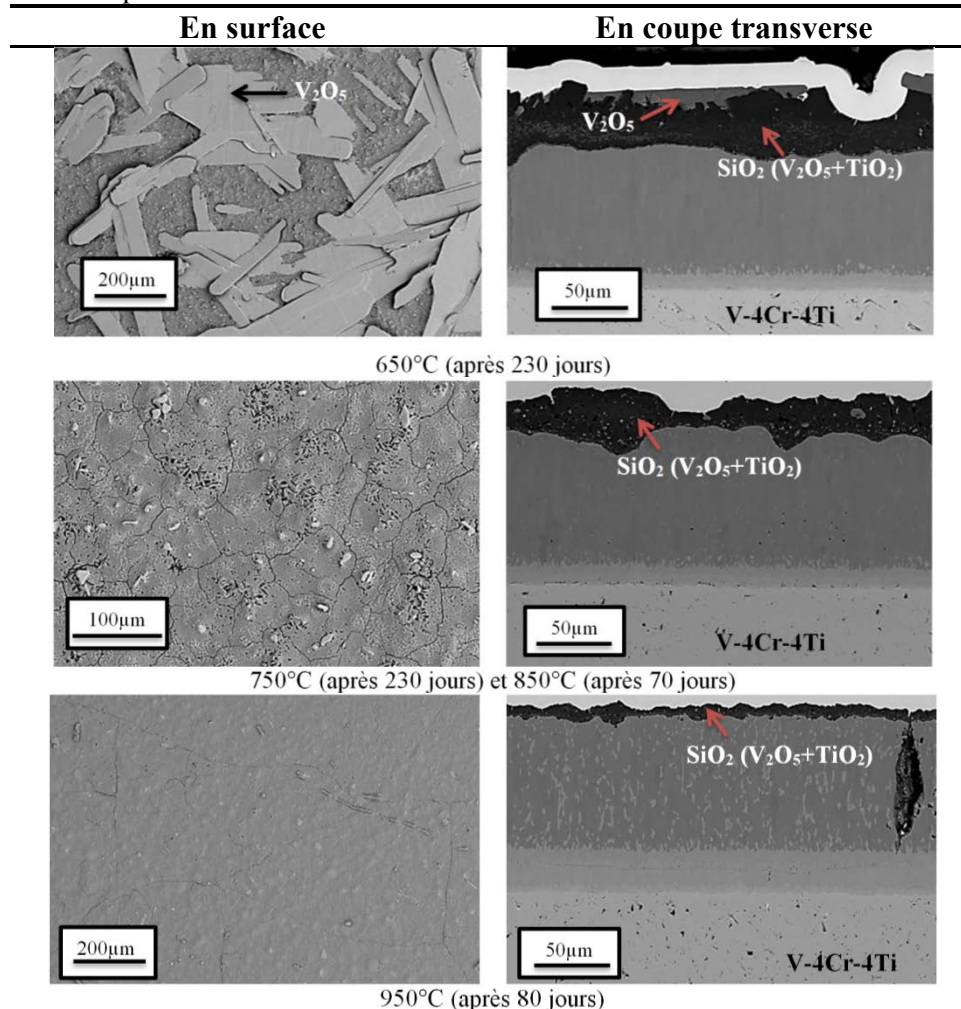
**Figure I-7:** Evolution des prises de masse en fonction du temps lors des tests d'oxydation menés entre 650°C et 950°C sur le revêtement de type VSi<sub>2</sub> élaboré avec des fluorures.

Dans tous les cas, on constate une variation de masse assez rapide au début de l'exposition. Après quoi celle-ci ne varie quasiment pas sur toute la durée de l'essai quelle que soit la température. Entre 650°C et 850°C, la variation de masse initiale suit l'évolution croissante de la température avec des gains qui atteignent 1,5 mg.cm<sup>-2</sup> à 850°C. Cependant, la masse totale n'atteint que 0,5 mg.cm<sup>-2</sup> à 950°C. Aucun échantillon n'a montré de signe de défaillance dans ces conditions de température et de temps (après 70-80 jours pour ceux exposés à T = 850 et 950°C et 230 jours pour ceux exposés à 650 et 750°C)

L'examen des sections métallographiques (Tableau I-3) après exposition à l'air montre que les revêtements sont tous protégés par une couche continue de SiO<sub>2</sub> englobant des particules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de rares particules de TiO<sub>2</sub>. D'après les résultats obtenus par DRX, la silice formée est généralement sous forme cristobalite quelle que soit la température à laquelle le test d'oxydation est mené.



**Tableau I-3:** Observations en surface et en coupe transverse des revêtements à base de siliciures simples, élaborés avec des fluorures, oxydé à des températures comprises entre 650 et 950°C après des longues durées d'exposition

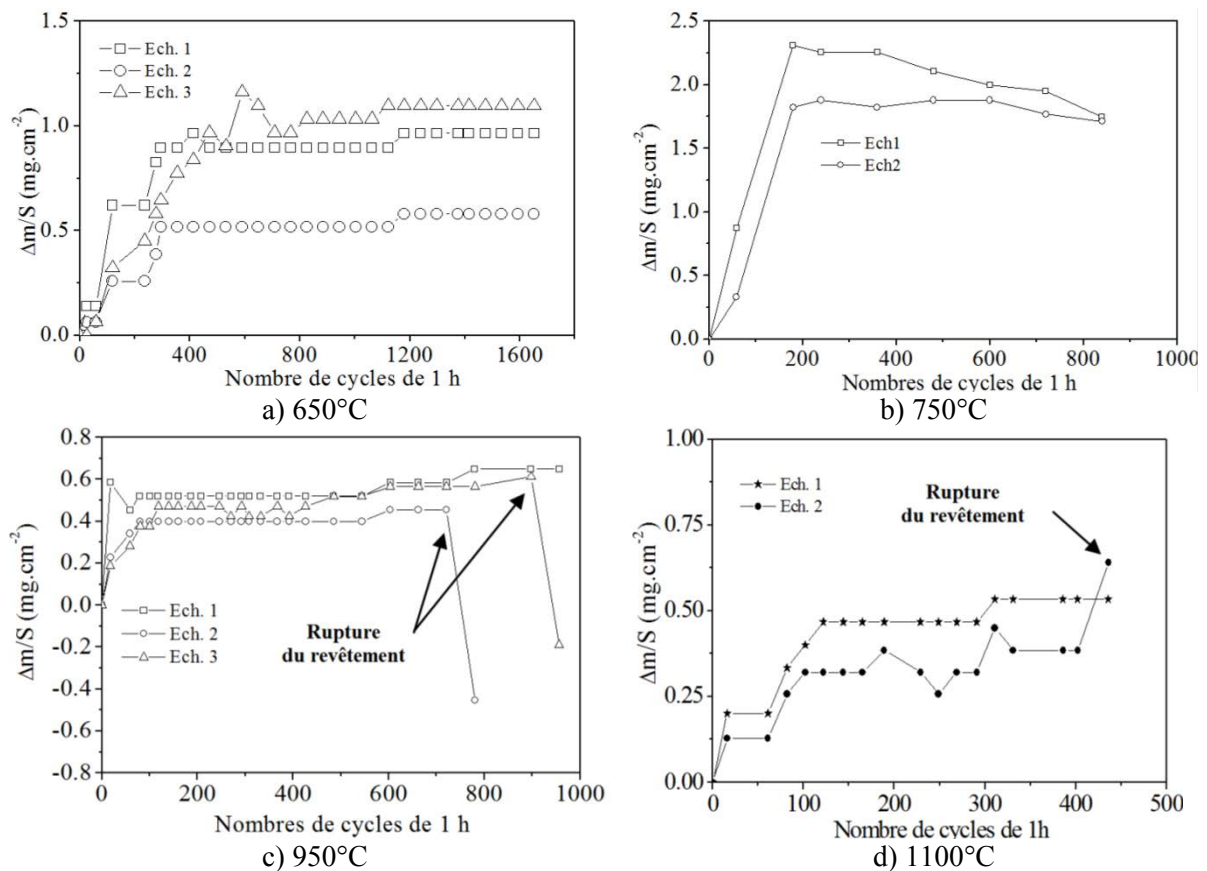


A 650°C, des plaques dispersées de l'oxyde  $V_2O_5$  sont visibles en surface et en coupe de l'échantillon oxydé. Avec l'augmentation de la température on peut constater la disparition de cet oxyde. La couche de silice ainsi formée devient de plus en plus fine avec l'augmentation de température. Ce point corrobore ce qui a été dit précédemment : si la température est suffisante, la couche de silice peut s'établir rapidement. La vitesse d'oxydation est alors très lente voire pas mesurable avec la technique employée.

A 950°C, des fissures traversant la couche  $VSi_2$  ont été observées. Toutefois leur propagation est systématiquement arrêtée par la couche  $V_6Si_5$ . Les quelques fissures sont colmatées par l'oxyde  $SiO_2$  se formant suite à l'oxydation rapide du composé  $VSi_2$ . L'évolution microstructurale de la couche de  $VSi_2$  en  $V_6Si_5+VSi_2$  est constatée ainsi que la croissance des couches  $V_6Si_5$  et  $V_5Si_3$ .

Parallèlement aux expositions isothermes, des essais d'oxydation cyclique (1 h à T, suivi de 10 min à T ambiante) ont été réalisés. Les gains de masse enregistrés lors des tests de cyclage thermique à 650, 750, 950 et 1100°C sont donnés à la Figure I-8. Les allures des courbes enregistrées sont tout à fait comparables à celles relatives aux tests d'oxydation réalisés précédemment en conditions pseudo isotherme.

Les revêtements ont parfaitement conservé leur intégrité après plus de 1600 et 800 cycles d'une heure à 650°C et 750°C respectivement. Aucun des échantillons testés n'a cédé au cours du cyclage. A 950 et 1100°C, la durée de vie moyenne du revêtement sous air en condition cyclique est estimée à 900 et 400 cycles d'une heure respectivement.



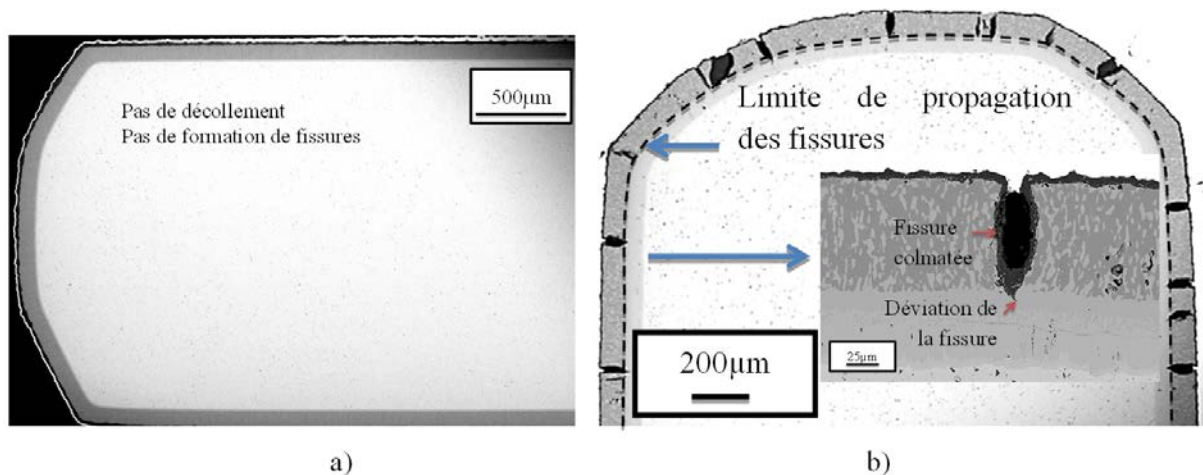
**Figure I-8:** Prises de masse en fonction du temps à des températures comprises à : a) 650°C, b) 750°C, c) 950°C et d) 1100°C lors de l'oxydation cyclique de revêtements à base de VSi<sub>2</sub>

A 650 et 750°C, le cyclage thermique ne conduit pas à la formation de fissures. Ce qui suggère que les contraintes générées entre substrat et revêtement restent modérées. La littérature indique que le coefficient de dilatation de la nuance japonaise NIFS de l'alliage V-4Cr-4Ti est l'ordre de  $11,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à une température de 700°C [1], que l'on suppose égale à celui de la nuance allemande utilisée ici. Les coefficients de dilatation thermiques à 700°C des siliciures de vanadium sont très proches de celui du substrat et sont estimés à 12, 10 et

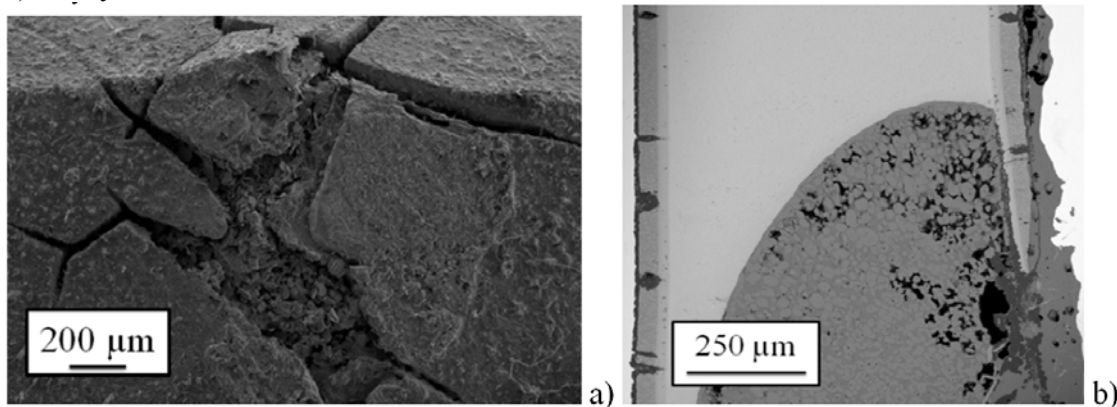
$11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $\text{VSi}_2$  respectivement [2]. On note l'absence de données relatives au composé  $\text{V}_6\text{Si}_5$ .

A plus haute température, la formation de fissures est favorisée. Elles sont toutes colmatées par  $\text{SiO}_2$  de manière systématique (Figure I-9). Il est également important de noter que les fissures formées pendant le cyclage sont déviées en arrivant sur la phase  $\text{V}_6\text{Si}_5$ . Lorsque le cyclage est prolongé jusqu'à apparition des produits d'oxydation du substrat, une oxydation locale rapide se produit (Figure I-10).

Comme précédemment, l'évolution microstructurale du revêtement est observée à partir de  $950^\circ\text{C}$ .



**Figure I-9:** Coupes transverse des revêtements à base de  $\text{VSi}_2$  après a) 1650 cycles de 1 h à  $650^\circ\text{C}$  et b) 423 cycles de 1 h à  $1100^\circ\text{C}$ .



**Figure I-10:** Oxydation locale de l'échantillon après 423 cycles de 1 h à  $1100^\circ\text{C}$ - Zone de rupture vue a) en surface et b) en coupe.

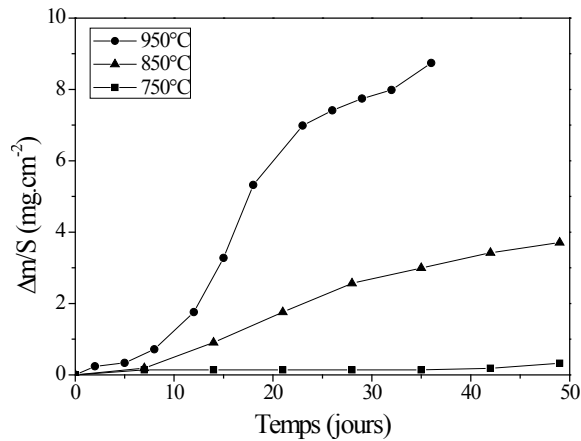
### b. Comportement en oxydation des revêtements de siliciures ternaires sous air

Des échantillons de l'alliage  $\text{V-4Cr-4Ti}$  revêtus des siliciures complexes  $\text{Ni-Ti-Si}$  contenant la phase  $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$  ont été oxydés sous air en fours tubulaires à différentes températures. Sur la Figure I-11 sont regroupées les prises de masse enregistrées en fonction du temps

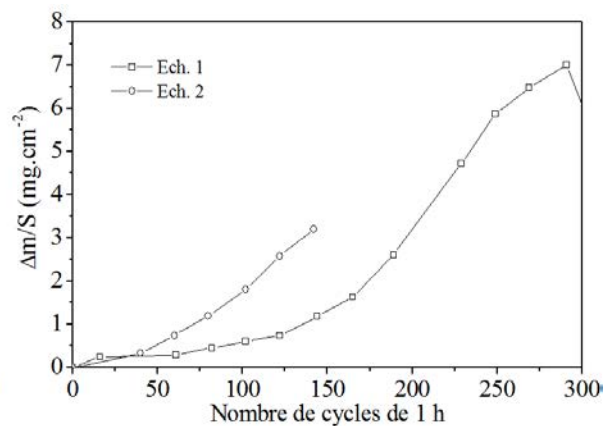
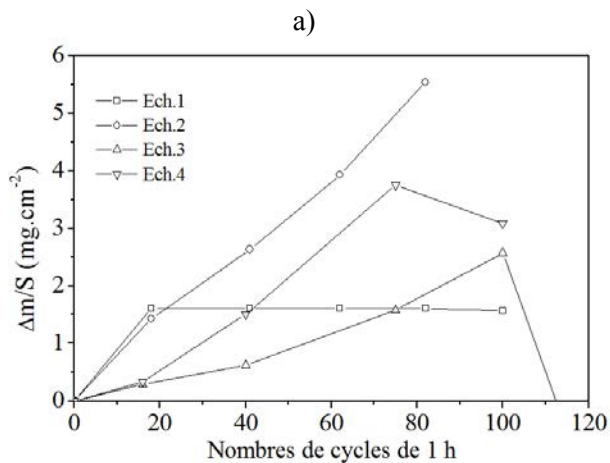
d'exposition à 750, 850 et 950°C ainsi que les résultats des essais d'oxydation cycliques menés à 950 et 1100°C.

On notera que les prises de masse enregistrées à 650°C sont quasiment nulles et par conséquent ne sont pas présentées sur le graphe. A 750°C, les gains de masses faibles traduisent une résistance également très élevée à l'oxydation de ce type de revêtement.

Le comportement de ce revêtement tend à se dégrader à partir de 850°C où les prises de masse deviennent nettement plus importantes. Elles sont d'ailleurs beaucoup plus élevées en conditions cycliques mais le comportement reste tout à fait correct. Les échantillons testés à 950°C ont une durée de vie de l'ordre de 100 cycles de 1 h (soit 4 jours) alors que l'échantillon oxydé dans un four tubulaire en isotherme à la même température a résisté 35 jours sans rupture du revêtement. A 1100°C, la durée de vie des échantillons est estimée en moyenne à 200 cycles de 1 h.



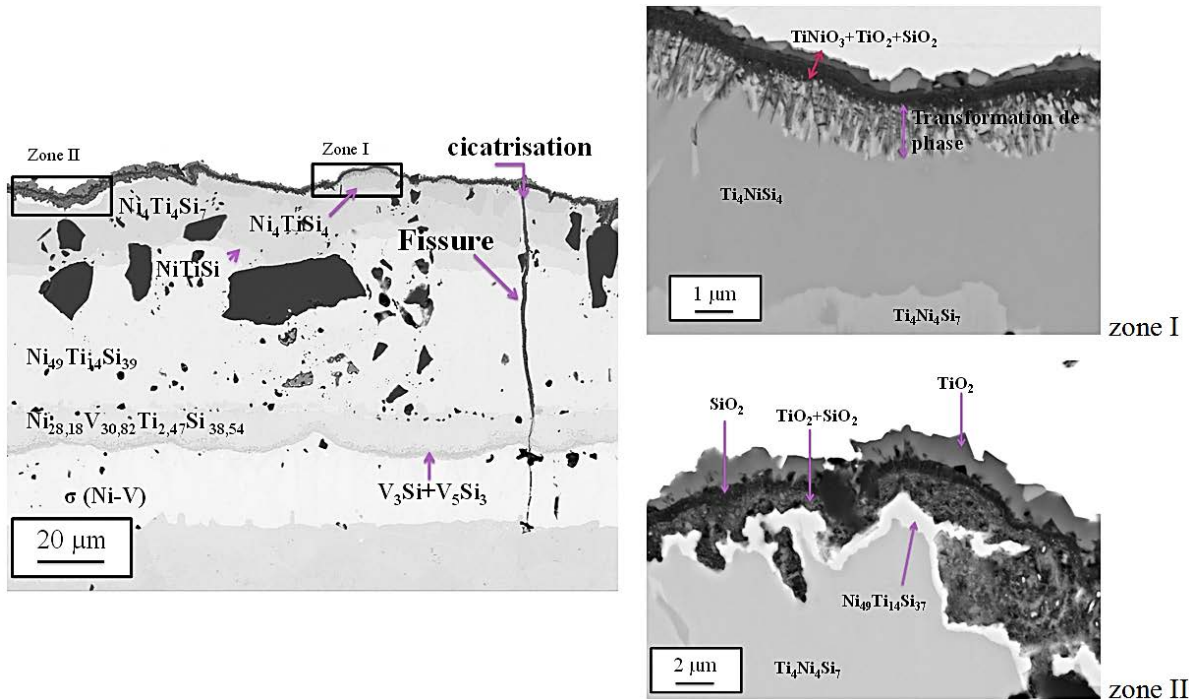
**Figure I-11:** Evolution des prises de masse des revêtements à base de siliciures ternaires Ni-Ti-Si : a) à 750, 850 et 950°C en condition isotherme ; b) à 950°C et c) 1100°C en conditions cycliques lors des tests d'oxydation sous air.



A 750°C, l'examen de la section transverse montre l'existence de deux zones d'oxydation selon la phase exposée à l'air soit  $Ni_4TiSi_4$  ou  $Ni_4Ti_4Si_7$  (Figure I-12). De manière générale et dans les deux cas, la surface est couverte d'une couche de cristaux de  $TiO_2$  pouvant contenir

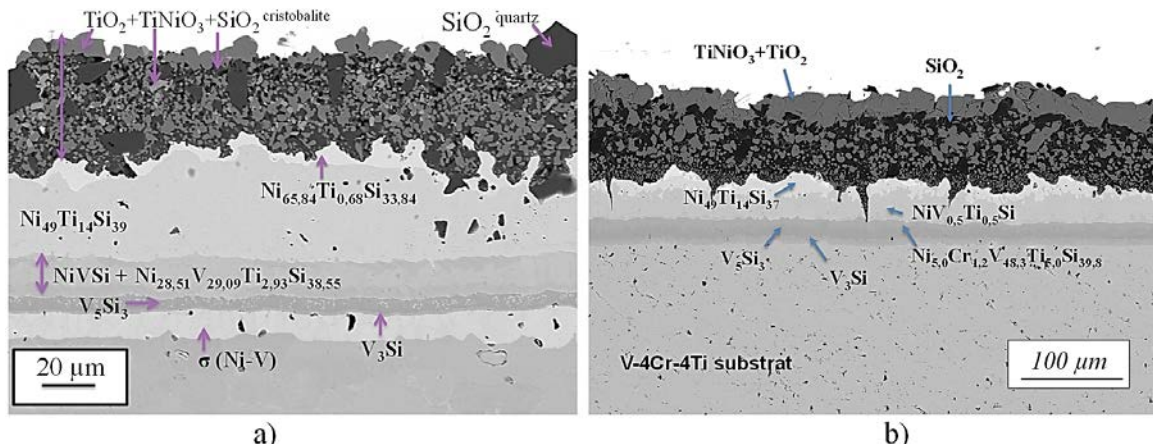


TiNiO<sub>3</sub> en très faibles quantités. En dessous de cette couche, un liseré constitué d'un mélange des oxydes TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> est mis en évidence. L'oxydation de la couche Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> conduit à sa transformation en la phase Ni<sub>49</sub>Ti<sub>14</sub>Si<sub>37</sub>. En ce qui concerne l'oxydation de la phase Ni<sub>4</sub>TiSi<sub>4</sub>, un front d'oxydation est observé entre la couche d'oxydes et le revêtement sans que l'on puisse identifier la composition des phases en présence eu égard à leur faible taille. Des fissures ont pu être observées mais qui sont cicatrisées par les produits d'oxydation.



**Figure I-12:** Coupes transverses du revêtement à base de siliciures ternaires après 50 jours d'exposition à 750°C sous air

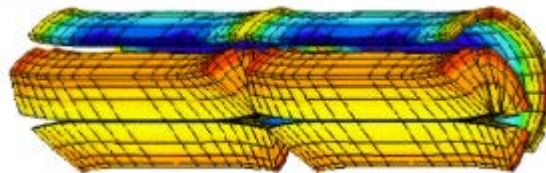
Aux températures plus élevées, la consommation des phases superficielles est complète (Figure I-13). Les sections métallographiques mettent en évidence que les produits d'oxydation sont constitués majoritairement d'un mélange de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> et minoritairement de TiNiO<sub>3</sub>. La consommation préférentielle de Ti et Si conduit à la formation, à l'interface avec la couche d'oxydes, de siliciures riches en Ni dont la teneur en Si ne dépassent pas 40 % atomique.



**Figure I-13:** Coupes transverses du revêtement à base de siliciures ternaires après a) 50 jours d'exposition à 850°C et b) 320 cycles de 1 h à 1100°C

### 3. Essai de flexion/oxydation à l'air

Lors de son utilisation le gonflement des pastilles de combustible induit des efforts mécaniques sur la gaine métallique qui peuvent provoquer sa déformation (fluage). L'interaction pastille/gaine est bien connue dans le cas des assemblages en zirconium. Des études ont en effet montré que la pastille adopte une forme particulière (Figure I-14) dite en « diabolo ». Elle va tout d'abord combler l'espace préexistant entre le combustible et la gaine, puis déformer celle-ci [3].

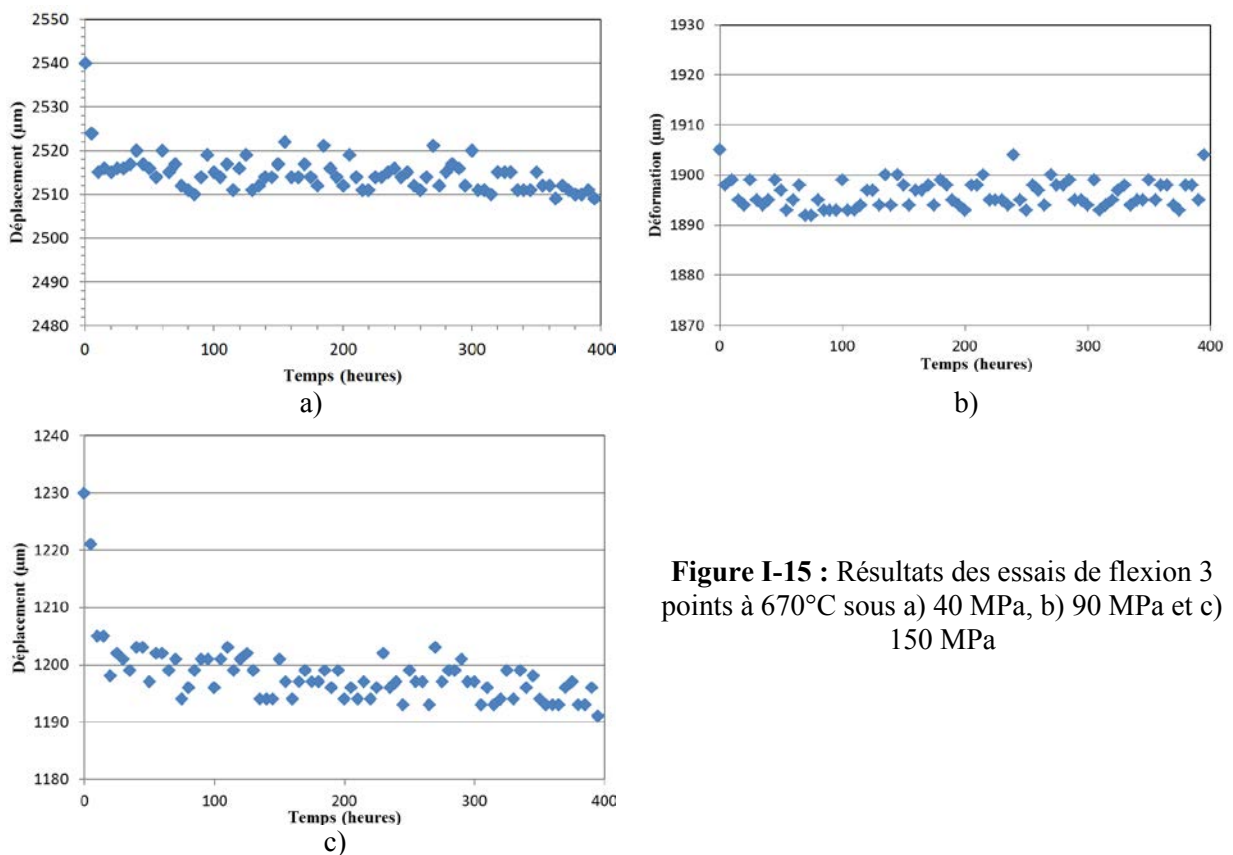


**Figure I-14 :** Simulation par éléments finis de l'interaction pastille gaine (IPG)

Aussi devant les bonnes performances du revêtement à base de siliciure simple ( $\text{VSi}_2$ ) en oxydation, l'objectif final de cette étude a été de simuler les contraintes qu'exercerait l'oxyde d'uranium sur les parois de la gaine en vanadium au cours de son utilisation et par conséquent d'éprouver mécaniquement et en température le revêtement déposé à la surface d'un alliage de gaine. Pour cela il nous est apparu intéressant d'utiliser un banc de flexion trois points de façon à appliquer des contraintes fortes localement. D'après nos collaborateurs du CEA, les contraintes exercées localement sur les gaines par le combustible se situent entre 30 MPa et 150 MPa. Les essais ont été réalisés à l'air. Le fluage des alliages de vanadium [4] n'intervient de façon importante qu'à des températures relativement élevées, les essais ont été menés entre 650°C et 950°C.

### a. Résultats des essais à 670°C

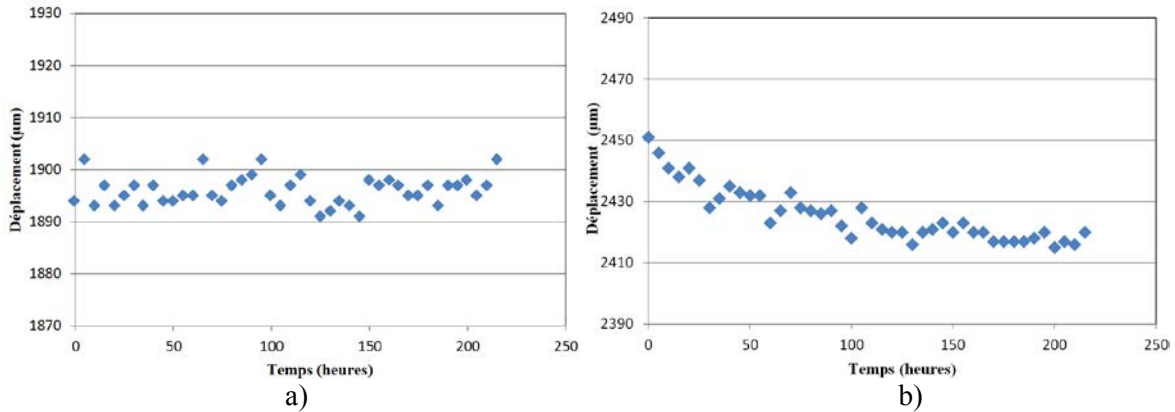
Les essais à 670°C ont été réalisés avec des charges de 40, 90 et 150 MPa sachant que la température de fonctionnement des matériaux de gainage en condition normale de fonctionnement du réacteur à caloporteur sodium est d'environ 650°C. Les résultats de l'essai sont reportés à la Figure I-15. Les essais menés à cette température se sont tous traduits par un déplacement quasi nul des capteurs. Une très légère inflexion est notée pour la charge de 150 MPa. Ce taux de déformation n'est pas suffisant pour altérer le revêtement et évaluer le risque de fissuration. Pour la suite de ce travail, les éprouvettes très peu déformées, mais déjà oxydées 400 h à 670°C, ont été réutilisées pour des essais à 750°C.



**Figure I-15 :** Résultats des essais de flexion 3 points à 670°C sous a) 40 MPa, b) 90 MPa et c) 150 MPa

### b. Résultat des essais à 750°C

Les échantillons déformés 400 h à 40 et 90 MPa ont été réutilisés. L'échantillon A-1 (40 MPa, 650°C) a été placé sous une charge de 150 MPa et l'échantillon A-2 (90 MPa, 650°C) sous une charge de 90 MPa. L'essai est mené pendant 225h dans ces conditions. Le déplacement est rapporté à la Figure I-16.

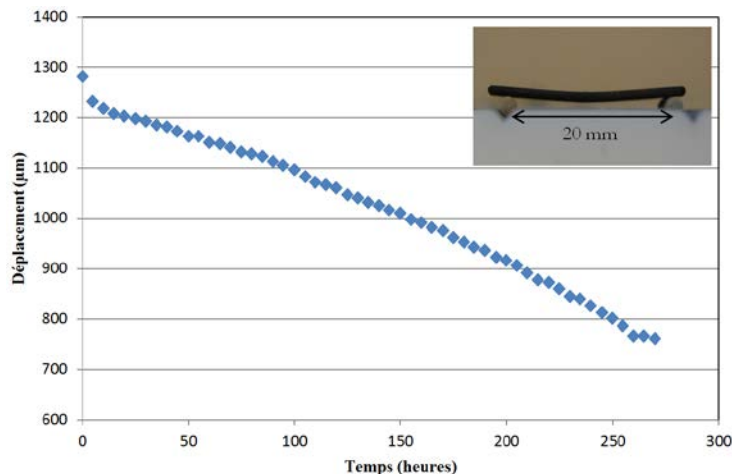


**Figure I-16 :** Résultats des essais de flexion 3 points sous a) 90 MPa et b) 150 MPa à 750°C

Une nouvelle fois la charge de 90 MPa apparaît trop faible pour induire une déformation de la pièce sur les 225 heures d'essai. Le capteur n'a pas bougé sur toute la durée de l'essai. A 150 MPa, le déplacement n'est que de 30 µm à l'issue de l'essai. La vitesse de déformation semble ralentir sur la fin de l'essai. Cette déformation est une nouvelle fois trop faible pour réellement évaluer un effet sur le revêtement.

### c. Résultat de l'essai à 850°C sous 150 MPa

A cette température, mais c'était déjà le cas à 750°C, une défaillance du revêtement de siliciure conduirait à la formation rapide de l'oxyde  $V_2O_5$  liquide. Le résultat obtenu est présenté à la Figure I-17.



**Figure I-17 :** Résultat de l'essai de flexion 3 points sous 150 MPa à 850°C

A cette température, le fluage du matériau devient élevé. La flèche de l'échantillon s'est déplacée sur plus de 450 µm en 270 heures. Dans ce cas critique, et pour une contrainte maximale (150 MPa), la vitesse de déplacement avoisine 2 µm/h. La vitesse de déformation a tendance à augmenter avec la durée de l'essai. L'essai a été arrêté à 270 heures mais aucun signe d'oxydation particulier n'est visible sur la pièce après cet essai.



#### d. Résultat de l'essai à 950°C sous 75 MPa

La température de cet essai réalisé à 950°C et sous 75 MPa (Figure I-18) est proche de la température accidentelle considérée en RNR-Na. A cette température, le fluage de la pièce est manifeste. La vitesse de déplacement de la flèche atteint environ 30  $\mu\text{m}/\text{h}$  pour un déplacement total à l'issue des 50 heures d'essai de 1,5 mm.

Même dans ces conditions extrêmement sévères, le revêtement a conservé son intégrité. En outre il a parfaitement suivi le déplacement imposé à la pièce. Aucune oxydation catastrophique du substrat n'est observée.

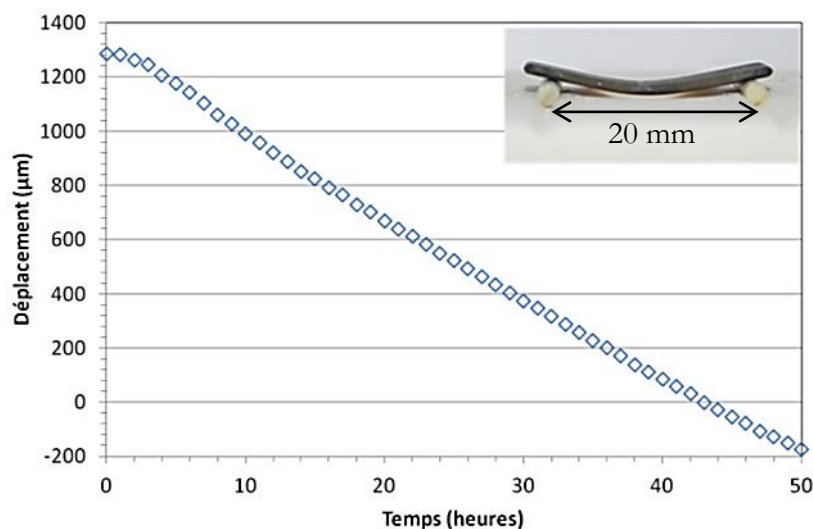
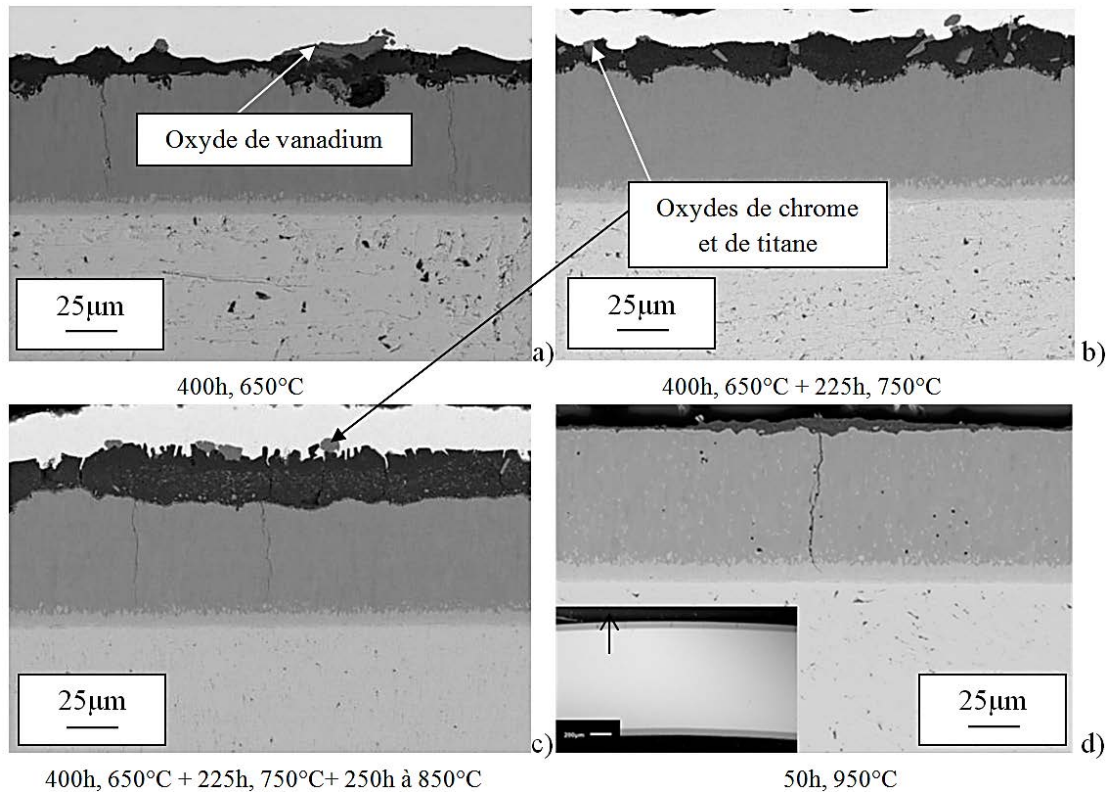


Figure I-18 : Résultat de l'essai de flexion 3 points sous 75 MPa à 950°C

#### e. Observations en coupe après les essais

A 650°C, les différentes observations n'ont pas montré de modifications flagrantes ni du revêtement, ni de l'interface alliage revêtement. L'observation des coupes transverses (Figure I-19.a, 19.b, 19.c) réalisées après les essais à 650, 750 et 850°C sous 150 MPa ont montré un revêtement très peu affecté. Les images MEB présentées correspondent aux zones les plus déformées (zone en traction sur la partie inférieure de la plaquette). Si les éprouvettes développent des couches d'oxydes assez épaisses, ces dernières apparaissent relativement continues et protectrices. Des fissures perpendiculaires au substrat sont observées, mais elles se sont probablement formées lors de la préparation des échantillons. En effet, aucune trace d'oxydation au niveau de ces fissures n'a été observée.



**Figure I-19 :** Coupes transverses de la face inférieure des échantillons exposés à 650°C (a), 750°C (b) et 850°C (c) sous 150 MPa et d) à 950°C sous 75 MPa.

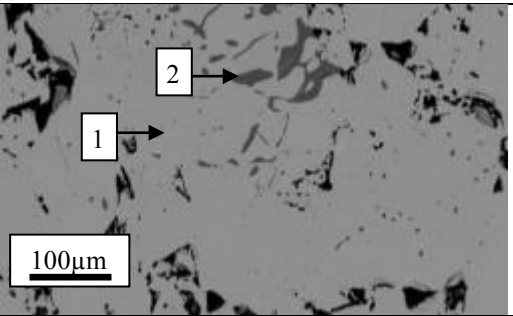
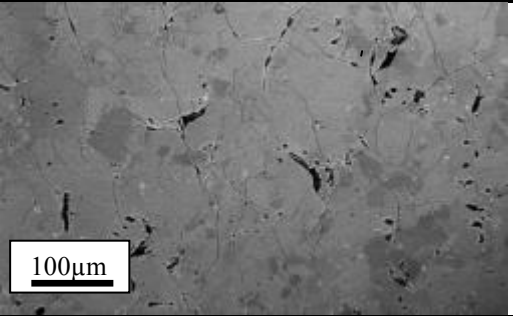
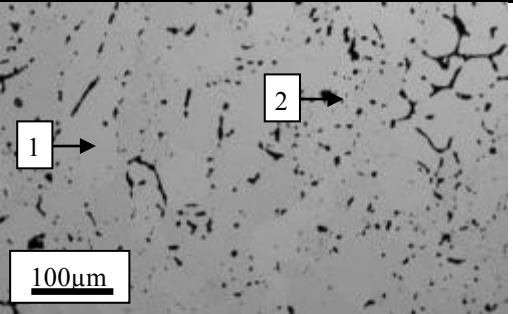
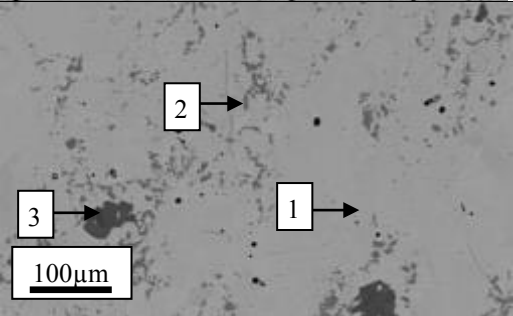
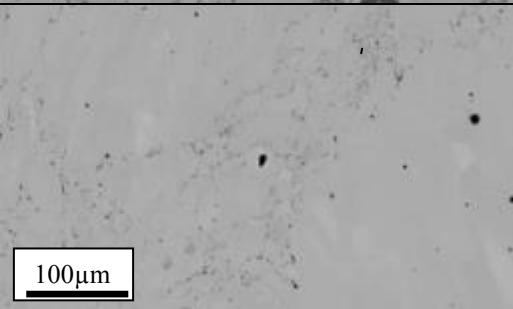
## II. Comportement en oxydation des composés $MSi_2$ (avec $M = V, Ti, Cr$ ), $Ti_4Ni_4Si_7$ et $Ti_4NiSi_4$

Cette partie est dédiée à l'évaluation du comportement en oxydation des siliciures représentant les couches externes des revêtements développés pour l'alliage V-4Cr-4Ti. Leur élaboration sous forme de matériau massif a été entreprise de façon à évaluer leur comportement intrinsèque en oxydation et surtout de manière à préserver l'instrumentation si le revêtement venait à céder lors de l'oxydation à très haute température. Les phases binaires  $MSi_2$  (avec  $M = Cr, V$  et  $Ti$ ) et les siliciures ternaires  $Ti_4Ni_4Si_7$  et  $Ti_4NiSi_4$  ont ainsi été élaborées. Ces composés ont ensuite été oxydés d'une part en condition isotherme sous air, sous hélium et en milieu sodium liquide et d'autre part en condition cyclique sous air. Leur comportement a été évalué sur la plage de température 450-950°C.

### 1. Caractérisation microstructurale après élaboration

Dans le Tableau II-1 sont présentées les microstructures, les résultats des analyses ponctuelles menées à la microsonde et la moyenne des mesures de microdureté Vickers réalisées avec une charge de 0,2 kg sur chaque composé.

**Tableau II-1:** Microstructures, résultats des analyses ponctuelles (microsonde) et moyenne des mesures de microdureté.

Echantillon	Composition visées	Compositions obtenues (EPMA)	Micrographie (BSE)
<b>VSi<sub>2</sub></b>	V <sub>33,34</sub> Si <sub>66,66</sub>  HV <sub>0,2</sub> = 886 (± 54)	1-V <sub>33,31</sub> Si <sub>66,69</sub> 2-SiO <sub>2</sub>	
<b>CrSi<sub>2</sub></b>	Cr <sub>33,34</sub> Si <sub>66,66</sub>  HV <sub>0,2</sub> = 1194 (± 75)	Cr <sub>33,4</sub> Si <sub>66,6</sub>	
<b>TiSi<sub>2</sub></b>	Ti <sub>33,34</sub> Si <sub>66,66</sub>  HV <sub>0,2</sub> = 794 (± 30)	1-Ti <sub>33,13</sub> Si <sub>66,97</sub> 2-Si <sub>98,33</sub> Ti <sub>1,67</sub>	
<b>Ti<sub>4</sub>NiSi<sub>4</sub></b> <b>A</b>	Ti <sub>44,44</sub> Ni <sub>11,11</sub> Si <sub>44,45</sub>  HV <sub>0,2</sub> = 1171 (± 40)	1-Ti <sub>4</sub> NiSi <sub>4</sub> 2-Ti <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> Si <sub>7</sub> 3-TiSi	
<b>Ti<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>Si<sub>7</sub></b> <b>B</b>	Ti <sub>26,67</sub> Ni <sub>26,67</sub> Si <sub>46,66</sub>  HV <sub>0,2</sub> = 1215 (± 51)	Ti <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> Si <sub>7</sub>	

Remarque : Les valeurs de microdureté sont des données moyennes sur 10 mesures effectuées avec une charge de 0,2kg. La dispersion autour de la moyenne des valeurs est élevée suite à la fissuration fréquente des composés au cours de l'indentation. Ces données ne sont à considérer que comme valeurs indicatives.

Les taux de densification des composés  $\text{TiSi}_2$  et  $\text{CrSi}_2$  approchent 97% des densités théoriques. Le composé  $\text{VSi}_2$  possède quelques porosités et un taux de densification aux alentours de 94%. On note la présence de zones riches en  $\text{SiO}_2$  dans le composé  $\text{VSi}_2$  et de fines particules de silicium dans le composé  $\text{TiSi}_2$ . De larges fissures sont observées pour le composé  $\text{CrSi}_2$  que l'on associera principalement à une préparation métallographique trop vigoureuse de ces composés fragiles.

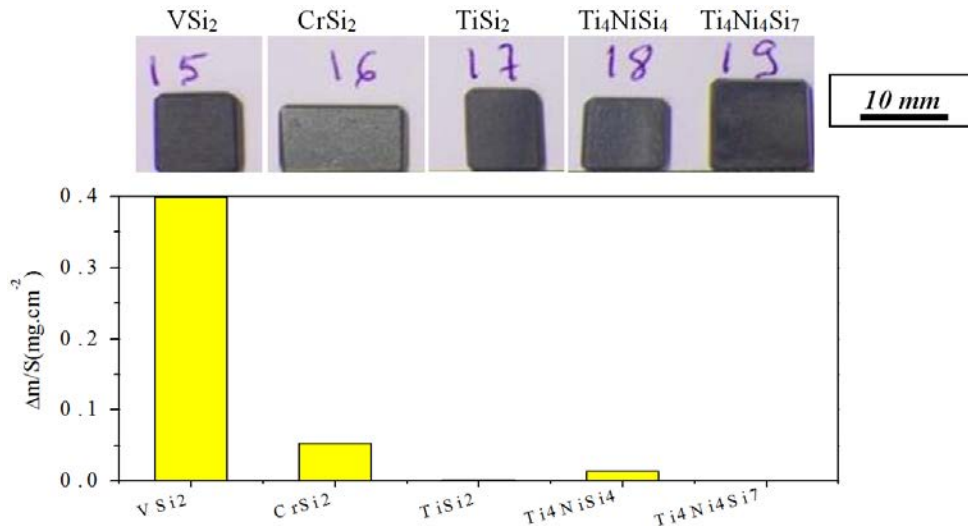
Pour le composé  $\text{Ti}_4\text{NiSi}_4$ , une légère perte de matière pendant la préparation mène à l'issue du frittage, à la présence de quelques précipités des phases  $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$  et  $\text{TiSi}$ . La densité apparente pour cette phase est de  $5,29 \text{ g.cm}^{-3}$ . L'échantillon  $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ , possédant un large domaine d'homogénéité [5], est parfaitement monophasé. Un taux de densification de 96,5% de la densité théorique est obtenu. On notera qu'aucune donnée par rapport à la cristallographie du composé  $\text{Ti}_4\text{NiSi}_4$  n'était disponible dans la littérature à l'origine de ce travail bien que l'existence de ce composé ait été mentionnée [6, 7, 8]. Son élaboration dans ce travail a permis de déterminer sa structure en collaboration avec le Professeur M. François de l'IJL. Celle-ci sera décrite et utilisée pour discuter les résultats présentés ci-après.

Des tests d'oxydation sous hélium impur contenant 5 ppm de  $\text{O}_2$  ont été effectués sur les siliciures élaborés sous forme massive dans un four tubulaire à une température de  $650^\circ\text{C}$ , sous un flux d'hélium et avec un débit de gaz contrôlé à 40 l/h. Ces essais ont été menés au SCCME/LECNA (CEA/Saclay).

Le test est d'une durée de 1000 h après laquelle les échantillons sont récupérés et pesés à l'aide d'une microbalance analytique afin de vérifier les changements de masse pour chaque échantillon. Ces valeurs, rapportées à la surface unitaire, sont présentées à la Figure II-1.

De manière générale, les variations de masse pour ces composés restent faibles et leur tenue en oxydation est remarquable. Le composé  $\text{VSi}_2$  est celui qui présente la prise de masse la plus élevée ( $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) en comparaison des autres composés binaires  $\text{CrSi}_2$  et  $\text{TiSi}_2$ . Les composés ternaires présentent également une très grande résistance à l'oxydation dans ces conditions. Les produits d'oxydation formés sont en très faibles quantités et n'ont pas pu être caractérisés avec les outils habituels (MEB, DRX).

Ces essais montrent clairement qu'une exposition sous faible  $\text{PO}_2$  à  $650^\circ\text{C}$  n'est pas suffisamment drastique pour statuer du comportement en oxydation de ces composés. Aussi, cette étude a été poursuivie sous air dans des conditions volontairement sévères.



**Figure II-1** : Prises de masses et aspect macroscopique des composés  $MSi_2$ ,  $Ti_4NiSi_4$  et  $Ti_4Ni_4Si_7$  massifs après 1000 h d'exposition sous He + 5 ppm de  $O_2$  à  $650^\circ C$

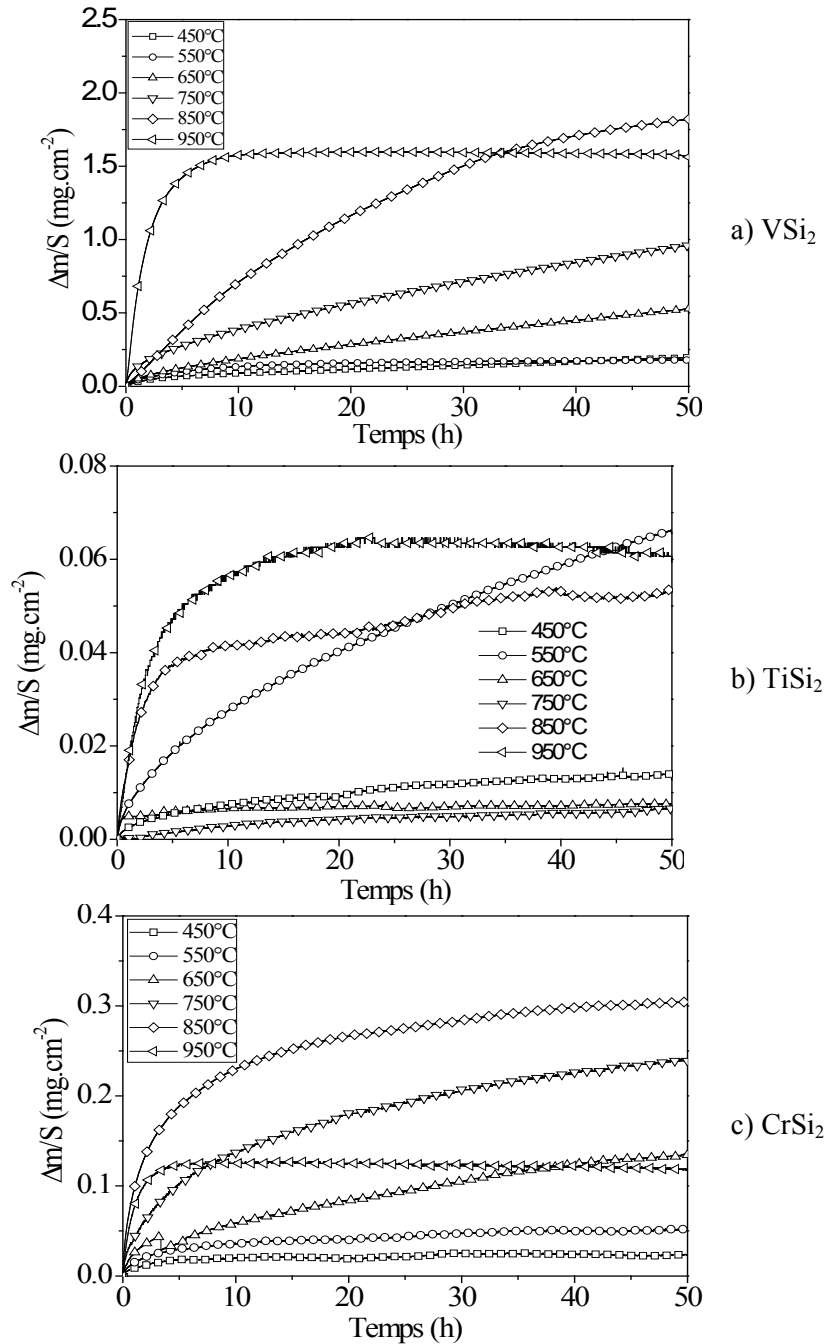
## 2. Comportement en oxydation à l'air des siliciures $MSi_2$ avec $M = V, Ti, Cr$

### a. Essais thermogravimétriques à l'air

Des plaquettes des composés  $VSi_2$ ,  $CrSi_2$  et  $TiSi_2$  ont été découpées et polies jusqu'au papier SiC 1200. Les essais d'oxydation sont menés pendant 50 h entre  $450^\circ C$  et  $950^\circ C$  avec un pas de  $100^\circ C$ . Les résultats sont présentés à la Figure II-2.

Les courbes thermogravimétriques de ces trois composés montrent des tendances générales communes même si les prises de masse s'étalent sur 2 ordres de grandeur.

Les prises de masse augmentent en effet avec la température pour tous les composés entre  $450$  et  $750^\circ C$ . Au-delà la prise de masse augmente dans les premières heures d'exposition puis ralentit nettement par la suite. C'est le composé  $VSi_2$  qui gagne le plus de masse (2 mg après 50 h à  $950^\circ C$ ) dans ces conditions et qui requiert la plus haute température pour visualiser un ralentissement. Les courbes semblent indiquer l'existence d'une perte de masse à  $950^\circ C$  mais un problème de perte de symétrie de la thermobalance différentielle utilisée peut éventuellement expliquer cette inversion. On notera les très faibles prises de masse observées pour le composé  $TiSi_2$  sur toute la gamme de mesure. Ce dernier présente une anomalie à  $550^\circ C$  où sa vitesse d'oxydation augmente fortement.



**Figure II-2** : Cinétiques d'oxydation des différents siliciures binaires à des températures comprises entre 450°C et 950°C

Le traitement des courbes est délicat car la masse des échantillons n'évolue pas de manière continue sur toute la durée de l'essai. Les résultats ont été traités sans préjuger du type de cinétique en utilisant l'équation générale (Eq.1) proposée par Kofstadt [9] :

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

et en traçant :  $\log\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = n^{-1} \log(t) + C$

la pente de cette droite permet d'accéder à  $n$ , l'ordre de la réaction.

Pour  $VSi_2$ , il ressort que les cinétiques suivent une loi parabolique avec une très légère contribution linéaire pour les températures comprises entre 450°C et 750°C. Les pentes relevées sont de 0,49 ; 0,58 ; 0,61 et 0,52 à 450, 550, 650 et 750°C respectivement. Le traitement appliqué à la courbe à 850°C conduit à une valeur de la pente de 0,94 indiquant une évolution quasi-linéaire pour les 10 premières heures d'exposition. Cette valeur tend vers 0,54 ensuite montrant une transition vers une cinétique parabolique. A 950°C, la prise de masse très rapide durant les 5 premières heures d'exposition évolue aussi quasi-linéairement (pente de 1,07). A l'issue, la prise de masse devient nulle à cette température.

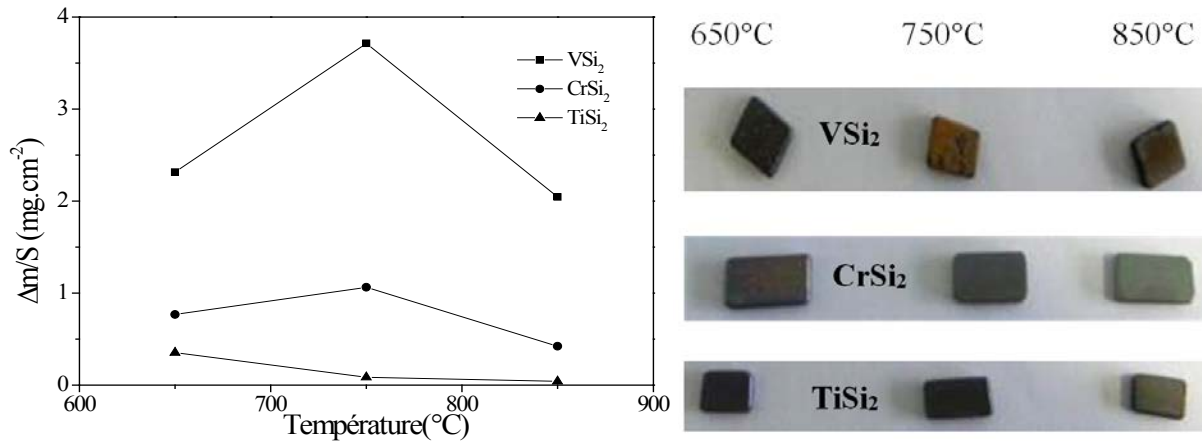
Pour  $TiSi_2$ , les variations de masse très faibles ( $< 0,07 \text{ mg.cm}^{-2}$  après 50 h d'exposition) rendent les interprétations délicates. Les cinétiques sont très lentes pour les températures allant de 650°C jusqu'à 950°C. Un comportement différent est observé à 450°C et 550°C et le traitement des courbes laisse à penser que la variation de masse suit une loi parabolique avec une légère déviation linéaire. Les valeurs des pentes calculées sont de 0,43 et 0,56 pour les températures de 450°C et 550°C respectivement.

Pour le composé  $CrSi_2$ , des variations de masse à nouveau très faibles sont enregistrées ( $0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$  après 50 heures à 950°C). Aux températures de 450°C et 550°C et pour les 10 premières heures, le tracé log/log indique une évolution parabolique légèrement perturbée avec des pentes qui valent 0,51 et 0,52 respectivement. Pour des durées plus longues les cinétiques deviennent très lentes avec des pentes de 0,14 et de 0,24 pour ces deux températures. L'évolution est également parabolique sur les 50 h d'essai à 650°C et 750°C. A 850°C, la pente calculée à des temps inférieurs à 10 h est égale à 0,5 alors qu'elle tend à nouveau à diminuer pour les durées plus longues. Enfin à 950°C, après une prise de masse rapide dans les premières heures, la masse de l'échantillon ne paraît plus varier.

#### **b. Expositions de longue durée en four**

Devant les cinétiques très lentes et les faibles prises de masse des composés binaires élaborées par frittage, des expositions de 40 jours ont été réalisées en fours tubulaires à 650°C, 750°C et 850°C. Les résultats et l'aspect des plaquettes après oxydation sont présentés à la Figure II-3.





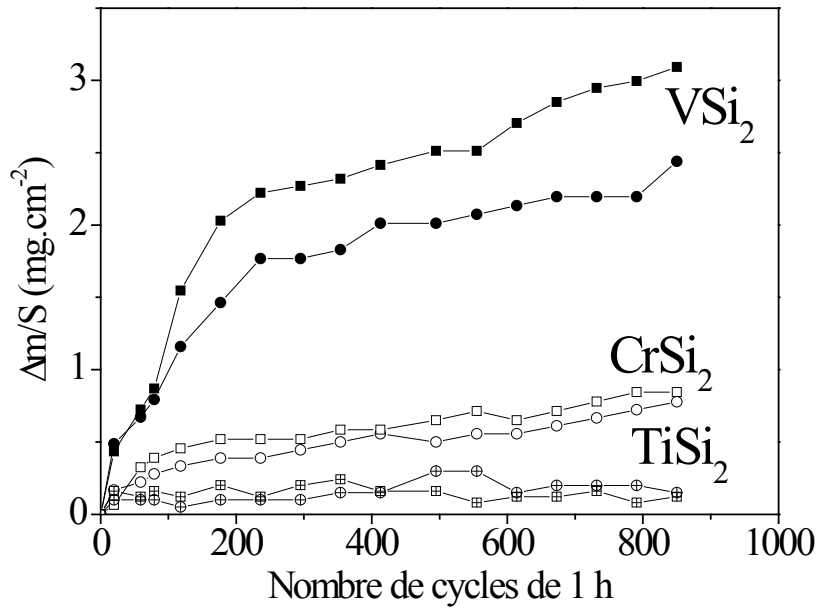
**Figure II-3 :** Prises de masse et aspect des échantillons  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$  et  $\text{TiSi}_2$  après 40 jours d'exposition à l'air à 650, 750 et 850°C.

A nouveau, ces résultats montrent que l'échantillon contenant du vanadium développe quelques oxydes non protecteurs sans toutefois conduire à des vitesses d'oxydation très élevées. Le comportement a même tendance à s'améliorer à plus haute température lorsque la silice développée devient plus couvrante. Les siliciures au titane et au chrome ne sont presque pas affectés au cours de ces traitements.

### c. Tests d'oxydation cyclique

Les trois siliciures binaires ont été oxydés en conditions cycliques à 650°C de façon à induire volontairement des contraintes thermomécaniques. En effet, leurs homologues  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{FeSi}_2$  ou encore  $\text{NbSi}_2$  sont connus pour être fragiles aux basses températures et susceptibles au phénomène de peste [10] qui conduit à une oxydation catastrophique. Dans chaque cas, deux échantillons ont été oxydés de façon à s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les variations de masse Figure II-4 sont enregistrées à l'aide d'une balance de précision dont l'erreur instrumentale est de l'ordre de  $\pm 0,1$  mg.





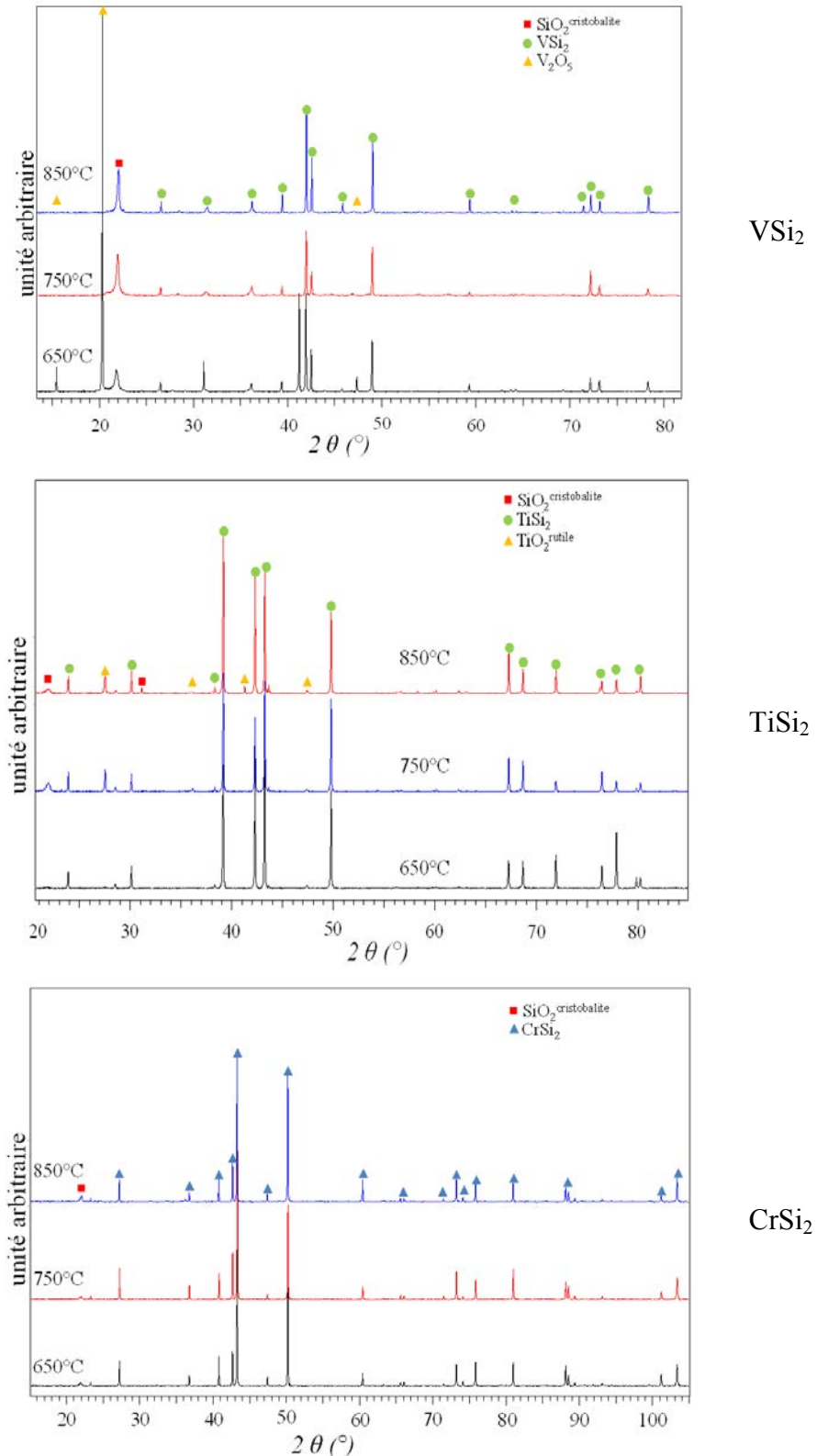
**Figure II-4 :** Prises de masse des échantillons VSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub> et TiSi<sub>2</sub> en fonction du nombre de cycle (cycle = 1 h à T= 650°C , 10' à T<sub>ambiante</sub>)

Les échantillons de VSi<sub>2</sub> et CrSi<sub>2</sub> gagnent de la masse pendant les 200 premiers cycles, puis la cinétique ralentit fortement. Après environ 850 cycles, une valeur moyenne de 2,5 mg.cm<sup>-2</sup> parfaitement en cohérence avec le gain de masse obtenu lors de l'essai d'oxydation isotherme de 40 jours est déterminée pour VSi<sub>2</sub>. Les deux autres siliciures présentent une résistance élevée à l'oxydation avec des prises de masses très faibles de l'ordre de 0,2 et 0,7 mg.cm<sup>-2</sup> respectivement pour TiSi<sub>2</sub> et CrSi<sub>2</sub> après 850 cycles. En conséquence, aucun des échantillons testés n'a présenté le phénomène de peste dans ces conditions.

#### d. Caractérisation des produits d'oxydation

L'analyse par diffraction des rayons X a montré qu'il est très difficile de détecter les couches de produits de corrosion pour les composés CrSi<sub>2</sub> et TiSi<sub>2</sub> oxydés entre 450°C et 850°C pendant 50h. Il en est de même pour la diffraction des rayons X en incidence rasante en travaillant à faibles angles d'incidence (entre 10° et 1°).

Les clichés de diffraction réalisés sur les échantillons oxydés 40 jours à 650°C, 750°C et 850°C sont présentés à la Figure II-5.



**Figure II-5:** Clichés de diffraction des rayons X en surface des échantillons de siliciures binaires oxydés à 650, 750 et 850°C pour des durées de 40 jours.

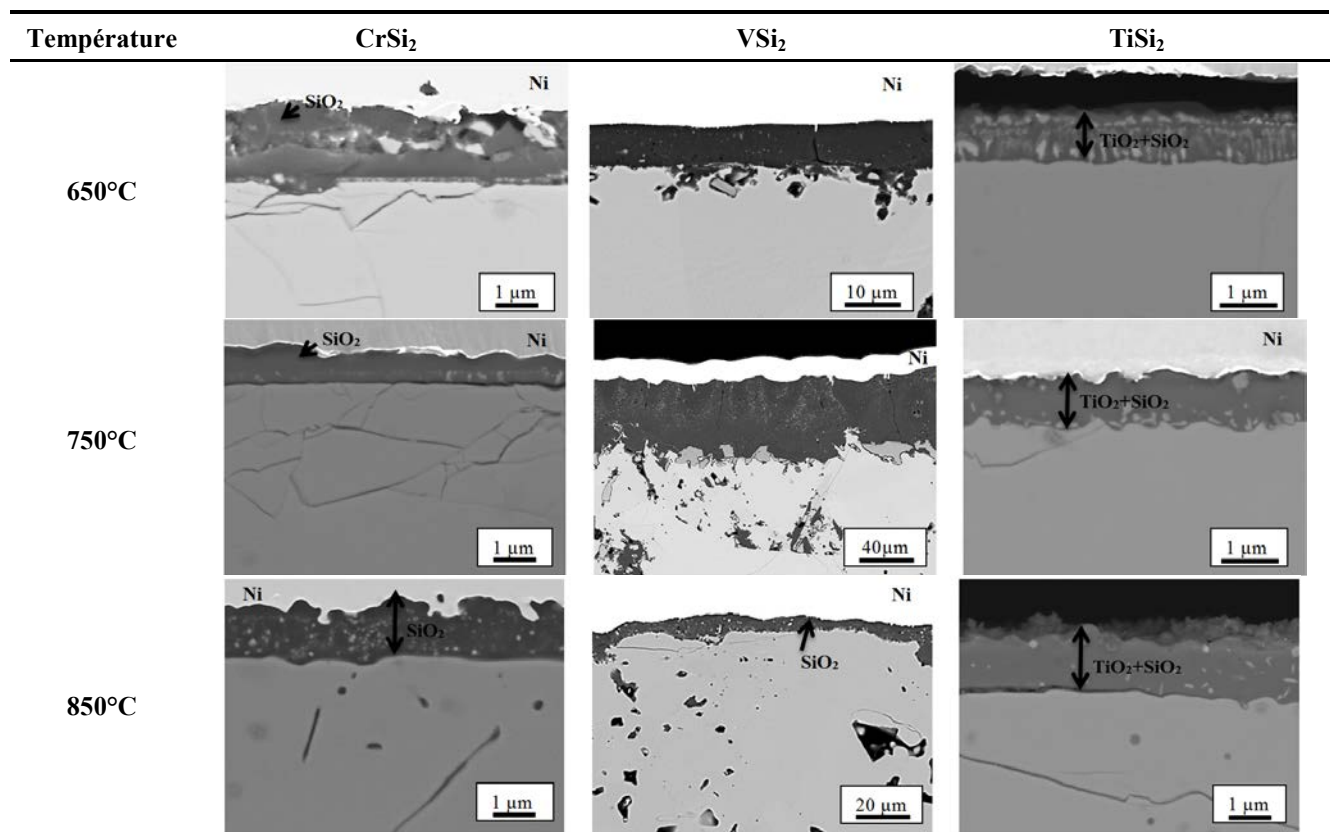
Pour les trois siliciures, le substrat est détecté montrant que les couches d'oxydes ont des épaisseurs faibles. La silice dans sa forme cristobalite variété basse température est présente

pour tous les échantillons avec des intensités plus ou moins importantes. Dans le cas du composé  $\text{VSi}_2$ , les raies de la silice sont intenses aux trois températures d'essai. L'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$  n'est détecté qu'à une température de  $650^\circ\text{C}$ , au-delà de cette température, seul le substrat et la silice sont observés. Pour le composé  $\text{CrSi}_2$  aucun autre oxyde que la silice n'est détecté. Enfin la présence de l'oxyde  $\text{TiO}_2$  de forme rutile est observé dès  $750^\circ\text{C}$  pour  $\text{TiSi}_2$ .

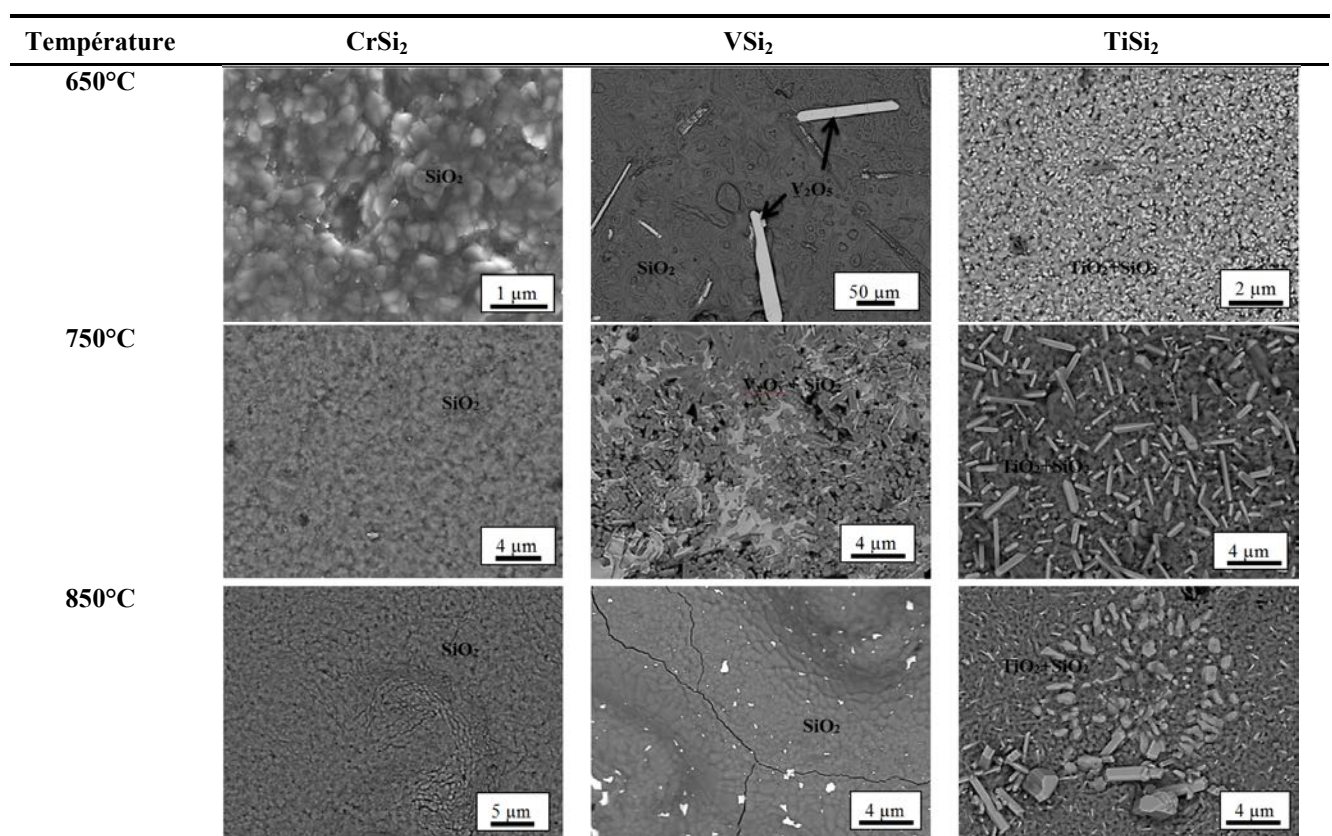
Les observations en surface et en coupe des échantillons oxydés 40 jours aux températures de  $650$ ,  $750$  et  $850^\circ\text{C}$  sont regroupées dans le Tableau II-2 et le Tableau II-3. De manière générale, les observations montrent que les couches d'oxydes qui se forment lors de l'oxydation des trois siliciures sont parfaitement adhérentes. Les quelques décollements observés peuvent être des artéfacts liés à la préparation métallographique des échantillons. Cette étape peut aussi induire la formation des fissures qui sont observées dans les substrats  $\text{CrSi}_2$  et  $\text{TiSi}_2$ . Les produits d'oxydation observés sont en parfait accord avec les résultats obtenus par DRX. Comme on peut le constater, les trois siliciures sont majoritairement silice formeurs aux trois températures. De même, les épaisseurs des couches sont très faibles pour les composés  $\text{TiSi}_2$  et  $\text{CrSi}_2$  (de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$ ) alors qu'elles sont relativement élevées pour le composé  $\text{VSi}_2$  conformément aux prises de masse enregistrées. Pour  $\text{VSi}_2$ , l'épaisseur ainsi que l'interface est discontinue et atteint localement  $60\ \mu\text{m}$  lors de l'oxydation à  $750^\circ\text{C}$ .

Dans tous les cas, aucune transformation de phase reflétant l'oxydation préférentielle du métal ou du silicium n'est visible dans ces siliciures dans ce domaine de température. Les oxydes des métaux Cr, Ti et V sont peu solubles dans la silice ce qui conduit à la formation de fins cristaux noyés dans la couche de silice. Pour  $\text{TiSi}_2$ , leur taille devient de plus en plus importante par l'augmentation de la température. Pour le composé  $\text{VSi}_2$ , des cristaux de  $\text{V}_2\text{O}_5$  se forment en bâtonnets à la surface de la silice. Un oxyde de vanadium est également visible à la surface et entre substrat et couche de silice à  $750^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus par DRX ne montrent pas d'oxyde de vanadium au-delà de  $650^\circ\text{C}$ . A  $850^\circ\text{C}$ , l'oxyde de vanadium superficiel n'est plus visible. Les quelques tâches blanches observées sont des impuretés qui ont contaminé la surface de l'échantillon. Dans le cas de  $\text{CrSi}_2$ , une microstructure très compacte composée de cristaux d'environ  $0,1\ \mu\text{m}$  est observée. Les coupes transverses montrent également la présence de particules de très petite taille dans l'épaisseur de la couche d'oxyde.

**Tableau II-2:** Observations en coupe transverse des siliciures  $MSi_2$  oxydés à 650, 750 et 850°C



**Tableau II-3:** Observations en surface des siliciures  $MSi_2$  oxydés à 650, 750 et 850°C



### 3. Comportement en oxydation des siliciures ternaires

#### a. Essais thermogravimétriques à l'air

Les essais thermogravimétriques ont été réalisés entre 650°C et 1050°C pour le composé  $Ti_4NiSi_4$  et entre 650 et 1200°C pour  $Ti_4Ni_4Si_7$ . Les courbes thermogravimétriques collectées à l'issue de ces tests sont présentées aux Figure II-6 et Figure II-7 respectivement.

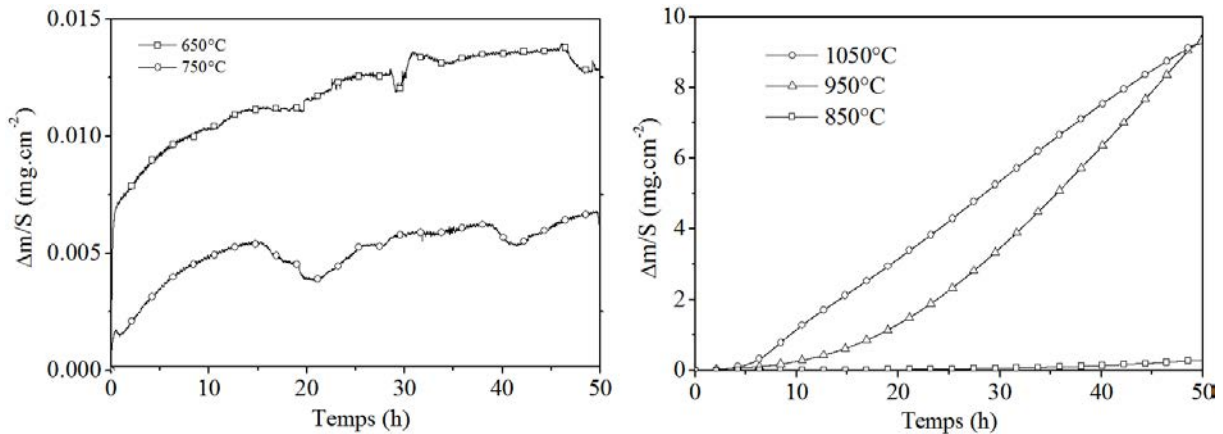


Figure II-6: Cinétiques d'oxydation du composé  $Ti_4NiSi_4$  à l'air entre 650°C et 1050°C.

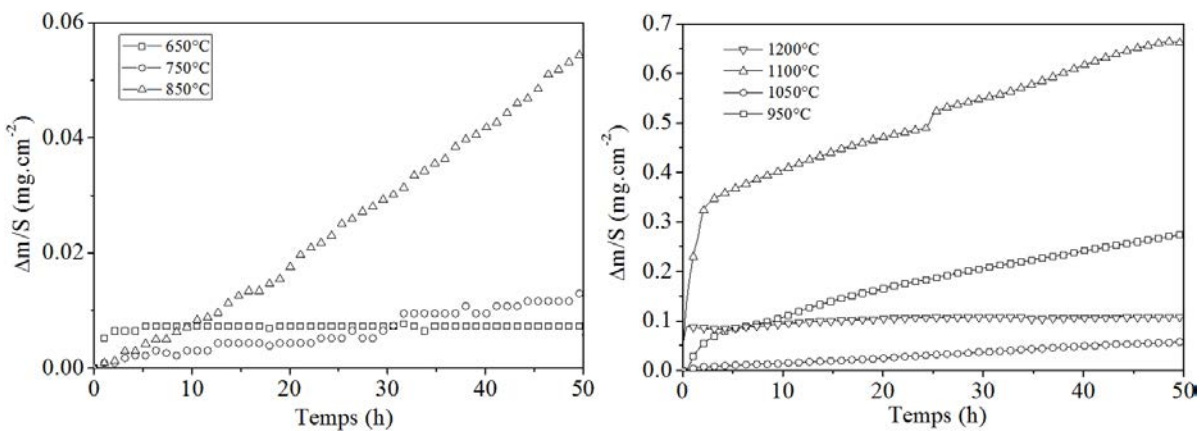


Figure II-7: Cinétiques d'oxydation du composé  $Ti_4Ni_4Si_7$  à l'air entre 650°C et 1200°C.

Pour les deux composés ternaires, les prises de masse sont extrêmement faibles à 650°C et 750°C. Les valeurs maximales après 50 h d'oxydation sont de l'ordre de  $0,015 \text{ mg.cm}^{-2}$ , ce qui conduit à des courbes perturbées car l'amplitude des prises de masse approche la limite de sensibilité de la thermobalance. Ce n'est qu'à partir de 850°C que les prises de masses commencent à devenir significatives.

Pour  $Ti_4NiSi_4$ , elles tendent même, après un temps d'incubation fonction de la température, à augmenter linéairement avec le temps. A 950 et 1050°C, les prises de masse sont élevées atteignant  $9,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  après 50 h.



Pour  $Ti_4Ni_4Si_7$ , la vitesse d'oxydation reste beaucoup plus faible et ce même à des températures aussi élevées que  $1200^{\circ}C$ . Un comportement linéaire est toutefois observé à  $850$ ,  $950$  et  $1050^{\circ}C$  montrant que la couche d'oxyde n'est pas parfaitement protectrice.

### b. Expositions de longue durée en four

Les échantillons  $Ti_4NiSi_4$  et  $Ti_4Ni_4Si_7$  ont été oxydés sur des durées de 80 jours entre  $650$  et  $950^{\circ}C$ . Les résultats des variations de masse en fonction du temps sont donnés la Figure II-8. Le composé  $Ti_4Ni_4Si_7$  présente une prise de masse faible jusqu'à 80 jours à  $850^{\circ}C$  alors que le composé  $Ti_4NiSi_4$  s'oxyde linéairement à partir de cette température. Néanmoins, la stabilité de ce composé reste très élevée jusqu'à  $750^{\circ}C$ . L'exposition à  $950^{\circ}C$  conduit à une oxydation rapide pour  $Ti_4NiSi_4$  alors que le composé  $Ti_4Ni_4Si_7$  s'oxyde linéairement et faiblement à cette température puisque l'échantillon gagne de l'ordre de  $7,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  après 50 jours d'exposition.

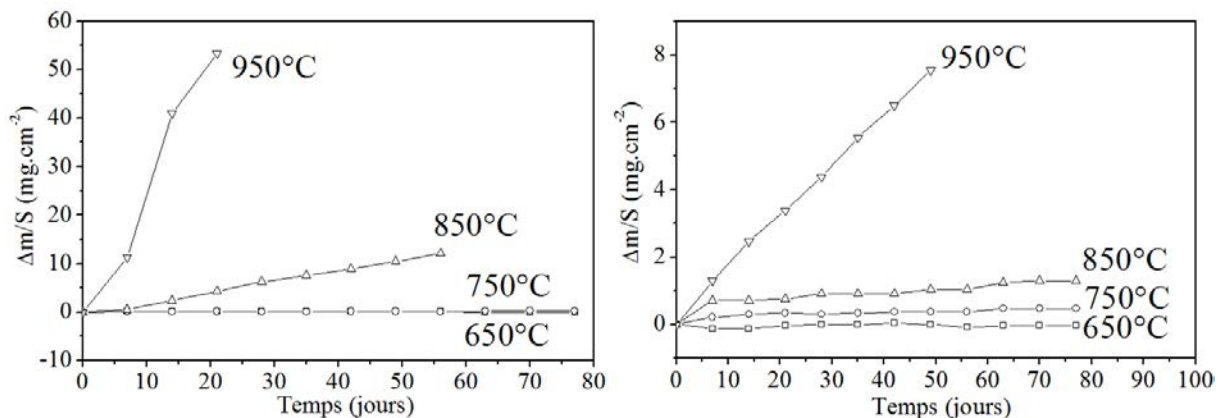
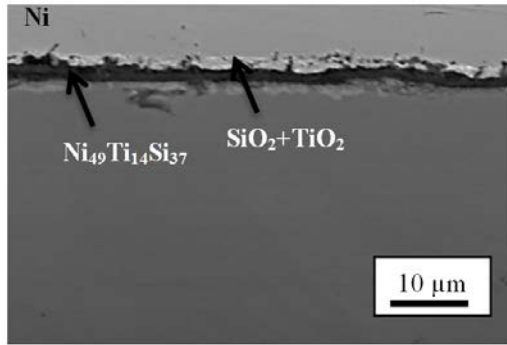
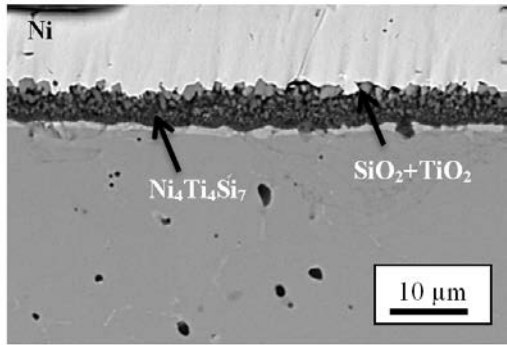
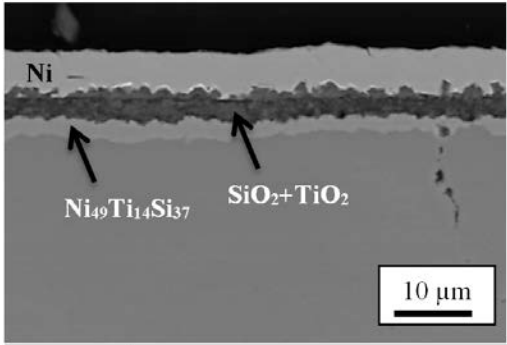
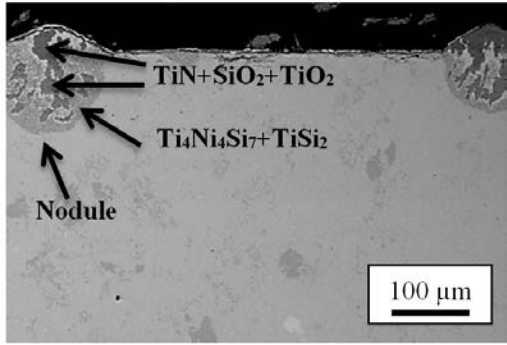
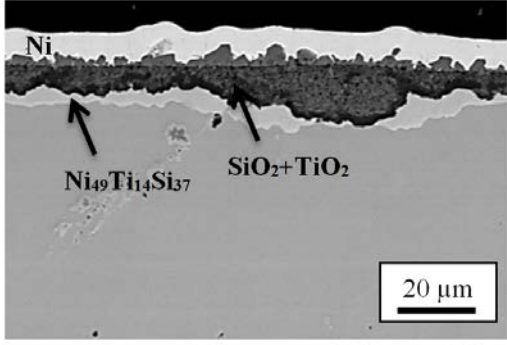
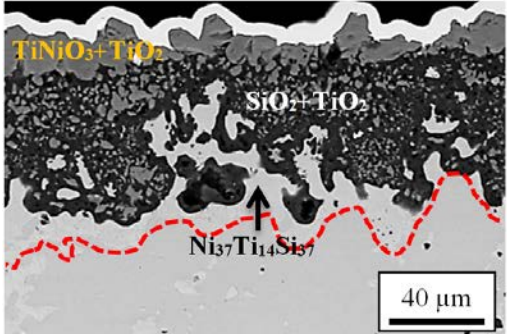
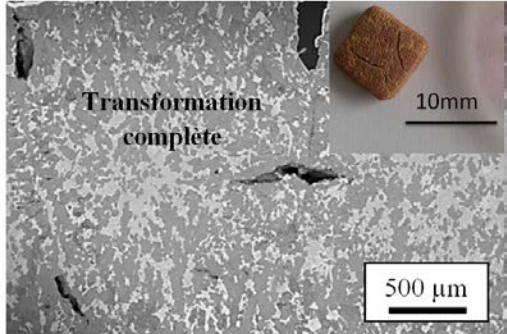


Figure II-8 : Prises de masse de l'échantillon a)  $Ti_4NiSi_4$  et b)  $Ti_4Ni_4Si_7$  en fonction du nombre de cycle (cycle = 24 h à T, 10 min à  $T_{\text{ambiante}}$ )

### c. Caractérisation des produits d'oxydation

Outre leurs épaisseurs, les couches d'oxydes formées après 50 h sur les échantillons de  $Ti_4NiSi_4$  et  $Ti_4Ni_4Si_7$  ne diffèrent pas de celles observées après les essais de longue durée. Aussi seuls les faciès d'oxydation pour les durées d'exposition élevées sont présentés ci-dessous (Tableau II-4).

**Tableau II-4 :** Coupes transverses des siliciures  $Ti_4Ni_4Si_7$  et  $Ti_4NiSi_4$  oxydés de 650 à 1050°C

Température	$Ti_4Ni_4Si_7$	$Ti_4NiSi_4$
650°C 78 jours		
750°C 78 jours		
850°C 78 jours		
950°C 50 jours pour $Ti_4Ni_4Si_7$  25 jours pour $Ti_4NiSi_4$		

En ce qui concerne  $Ti_4Ni_4Si_7$ , l'oxydation préférentielle de Ti et Si conduit à la transformation du siliciure initial en  $Ni_{49}Ti_{14}Si_{37}$ . Ce dernier apparaît sous forme d'un liseré continu intercalé entre la couche d'oxyde composée de  $SiO_2$  et de  $TiO_2$  et le siliciure initial. Les épaisseurs de ce liseré augmentent très légèrement avec la température, montrant des cinétiques de croissance des oxydes très lentes. Les oxydes contenant du nickel ne sont observés qu'au-delà



de 950°C. A cette température, les particules de  $\text{TiO}_2$  et de rares oxydes  $\text{TiNiO}_3$  coalescent pour former une couche continue cristallisée en surface de la couche de silice.

Pour  $\text{Ti}_4\text{NiSi}_4$ , l'oxydation conduit à 650°C à la formation d'une couche d'oxyde constituée de  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ . L'examen de la section transverse montre que l'oxydation préférentielle de Ti et Si mène cette fois à la formation d'un liseré de  $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$  à l'interface avec la couche d'oxyde. Pour les températures supérieures, l'oxydation de  $\text{Ti}_4\text{NiSi}_4$  apparaît localisée. A côté de fines couches qui semblent protectrices, des nodules composés d'un mélange de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$  dans leur partie supérieure et de  $\text{TiN}$  dans leur partie inférieure sont observés. La consommation préférentielle de Ti pour former  $\text{TiN}$  s'accompagne de la formation d'un mélange biphasé  $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$  et  $\text{TiSi}_2$ . Au-delà de 850°C, ce type d'attaque se généralise à tout l'échantillon de sorte que l'échantillon oxydé 25 jours à 950°C est totalement consommé.

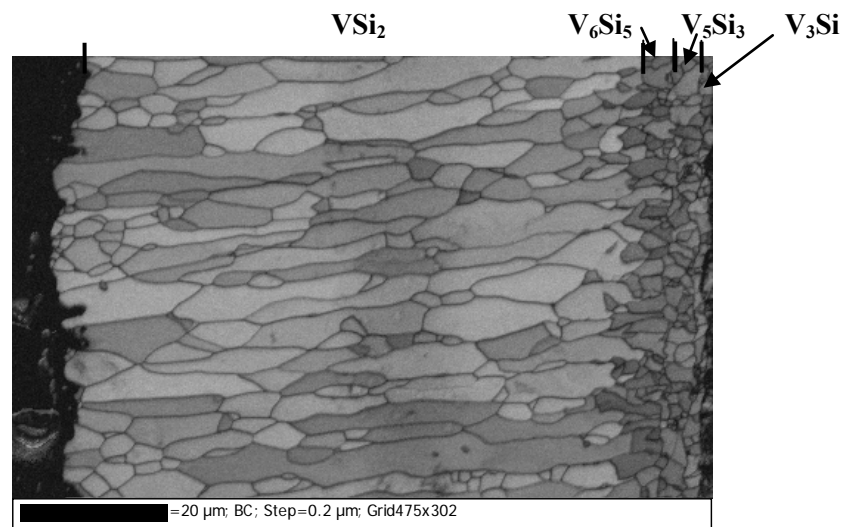
### **III. Discussion**

L'ensemble des revêtements réalisés a été soumis à différents essais d'oxydation : sous faible pression d'oxygène (sous hélium et dans le sodium liquide), sous air en conditions isotherme et cyclique, sur des plages de températures caractéristiques de celles envisagées dans l'application RNR-Na (550-650°C) et à hautes températures (1000-1150°C) représentatives d'une situation accidentelle. Le but poursuivi au cours de ces essais était d'éprouver le revêtement de façon à convaincre de son efficacité pour cette application gainage. Il faut mentionner que les revêtements ne sont pas utilisés aujourd'hui dans les matériaux du nucléaire du fait de la crainte de voir des débris de revêtement altérer l'installation ou le refroidissement des gaines. Aussi une parfaite continuité physique est nécessaire et l'adhérence avec le substrat doit être excellente.

#### **A- Comportement mécanique des composés $\text{MSi}_2$ et des revêtements associés au cours des essais d'oxydation cyclique**

Ces essais avaient vocation à solliciter mécaniquement le revêtement et à évaluer la desquamation de l'oxyde ou éventuellement du revêtement. Ces deux phénomènes n'ont pas été rencontrés au cours des essais sévères d'oxydation cyclique. Ce résultat traduit le fait que les contraintes thermomécaniques sont trop faibles pour mener à la fissuration de ces composés pourtant fragiles. Les valeurs très proches des coefficients de dilatation de l'alliage ( $11,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [1]) et de ceux des siliciures de vanadium (12, 10 et 11,2 pour  $\text{V}_3\text{Si}$  ;  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $\text{VSi}_2$  [2]) supportent ces observations.

Lorsque des contraintes plus sévères ont été appliquées (essais de flexion 3 points en température), quelques fissures, perpendiculaires au substrat ont pu être observées. Toutefois elles concernent presque exclusivement la couche de  $\text{VSi}_2$  et sont arrêtées dans celle de  $\text{V}_6\text{Si}_5$ . Ce résultat peut être lié à des propriétés mécaniques différentes pour  $\text{V}_6\text{Si}_5$  (composé pouvant se déformer plastiquement) ou encore à la microstructure particulière du revêtement. Nous avons en effet pu observer au cours des caractérisations par EBSD (Figure III-1) que les couches de  $\text{V}_6\text{Si}_5$  et  $\text{V}_5\text{Si}_3$  sont constituées de grains de petite taille (1-3  $\mu\text{m}$ ), plutôt équiaxes et où la densité de joints de grains est très élevée. Cette microstructure diffère nettement de celle de  $\text{VSi}_2$  de structure colonnaire dans la direction de propagation des fissures.



**Figure III-1:** Coupe transverse du revêtement de siliciure simple sur substrat V-4Cr-4Ti avec une résolution EBSD

Il a également été intéressant de constater que ces disiliciures  $\text{MSi}_2$  (avec  $M = \text{V}, \text{Ti}$  et  $\text{Cr}$ ) ne sont pas sujets au phénomène de peste comme leurs homologues à base des métaux réfractaires  $\text{Mo}, \text{Nb}$  et  $\text{Ta}$ . En effet, qu'ils soient élaborés de façon massive ou sous forme de revêtement, la dégradation rapide affectant à l'air les siliciures réfractaires à température modérée (400-700°C) n'a jamais été observée. Ceci confirme aussi que ces matériaux sont beaucoup moins sensibles que les siliciures réfractaires aux contraintes mécaniques pouvant apparaître au cours de l'oxydation ou du cyclage thermique.

### **B- Réactivité chimique des composés $\text{MSi}_2$ et des revêtements associés**

L'ensemble des résultats obtenus avec les revêtements de siliciures simples ( $\text{M}_x\text{Si}_y$ ) a permis de montrer que la vitesse d'oxydation des composés  $\text{MSi}_2$  envisagés est très lente même à l'air sur le domaine de températures 550-1150°C. Les résultats, obtenus sur revêtement et sur matériau massif, sont parfaitement cohérents.

Il est toutefois particulièrement délicat de proposer une loi cinétique qui permettrait de prédire la vitesse d'oxydation après un temps  $t$  défini pour ces composés. En effet, les extrapolations des prises de masse aux temps courts ne permettent généralement pas de prédire la prise de masse aux temps longs. L'oxydation à l'air des composés  $MSi_2$  avec ( $M = Ti, Cr$  et  $V$ ) peut être décrite en trois étapes successives :

- 1<sup>ère</sup> étape : Elle met en jeu la réaction directe de l'oxygène avec le composé. Elle se traduit par l'oxydation simultanée du composant métallique et du silicium. Cette première étape est d'autant plus rapide que la température et la pression d'oxygène régnant dans l'environnement avoisinant la pièce sont élevées. En effet, il a été observé que sous hélium à 5 ppm  $O_2$ , cette réaction n'avait pratiquement pas lieu, les prises de masse étant quasiment nulles et la surface des échantillons reflétant parfaitement la surface initiale des revêtements après 300 h d'exposition.
- 2<sup>nde</sup> étape : Les produits d'oxydation deviennent protecteurs. La vitesse d'oxydation tend à diminuer avec la quantité d'oxyde développé. Une évolution de type parabolique a été notée pour la plupart des composés  $MSi_2$ . La durée de cette étape semble dépendre de la température.
- 3<sup>ème</sup> étape : La compacité de la couche d'oxyde est telle que la diffusion de l'oxygène à travers elle n'est plus possible. A haute température ( $T > 950^\circ C$ ) où les processus diffusionnels assurant la formation de la couche compacte sont rapides, les étapes 1 et 2 ne nécessitent que quelques heures. Après quoi, la vitesse d'oxydation à l'air devient nulle sur la durée des essais (jusqu'à 80 j à l'air).

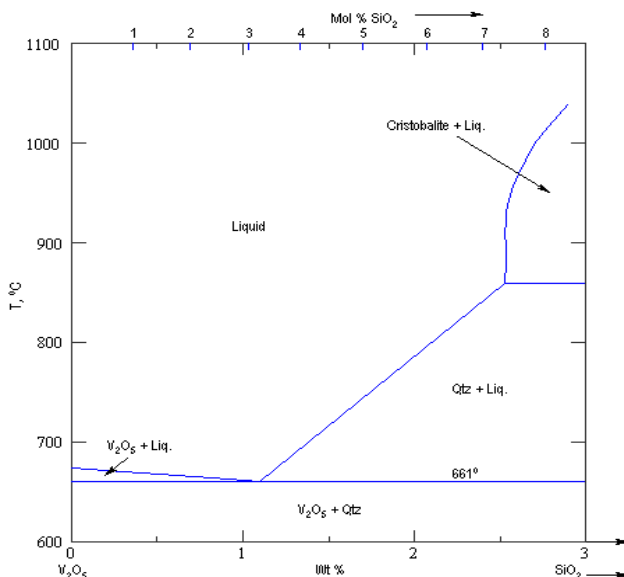
L'étude du mécanisme d'oxydation des composés  $MSi_2$  à l'état massif à l'air sur le domaine  $650-850^\circ C$  a systématiquement montré l'oxydation simultanée du métal et du silicium. En effet, aucune transformation de phase, qui serait le reflet d'une oxydation sélective du métal ou du silicium, n'a été mise en évidence au cours de ce travail dans ce domaine de température. Ces composés ayant des structures cristallines (cas de  $CrSi_2$  et  $VSi_2$ ), des températures de fusion et surtout des affinités pour l'oxygène [11] relativement voisines (Tableau III-1), une différence de réactivité et de comportement en oxydation n'est pas spécialement attendue.



**Tableau III-1:** Données caractéristiques des composés  $MSi_2$  [12, 13]

	$T_{\text{fusion}}$	Groupe d'espace	Système cristallin
$VSi_2$	1677°C	$P6_222$	Hexagonal
$TiSi_2$	1500°C	$Fddd$	Orthorhombique
$CrSi_2$	1457°C	$P6_222$	Hexagonal

Néanmoins, nous avons pu observer que la substitution partielle du vanadium par le chrome ou totale par le titane de façon à obtenir les composés  $(Cr,V)Si_2$  riche en chrome et  $TiSi_2$  respectivement en surface des revêtements  $MSi_2$  est bénéfique en terme de résistance à l'oxydation sous air. En effet, quels que soient les essais, l'oxydation de  $VSi_2$  conduit à des prises de masse et des épaisseurs de couche d'oxyde plus élevées que celles observées pour les composés  $(Cr,V)Si_2$  riche en chrome et  $TiSi_2$  ne contenant pas ou peu de vanadium. Cette différence peut éventuellement être associée à la formation de l'oxyde  $V_2O_5$ . Ce dernier devient liquide au-delà de 681°C, voire à 661°C s'il dissout 3 at.% de  $SiO_2$  (Figure III-2). La diffusion de l'oxygène moléculaire à travers ce liquide semble donc facilitée devant celle qui a lieu dans les oxydes solides  $TiO_2$  et  $Cr_2O_3$ . D'autre part nous avons pu remarquer que la présence de cette phase liquide favorisait la cristallisation de la forme cristobalite de la silice alors que de faibles proportions de cette phase se forment sur  $TiSi_2$  et  $CrSi_2$ . Ici encore, la solubilité élevée de  $SiO_2$  dans  $V_2O_5$  peut expliquer cette tendance et éventuellement justifier une accélération de la cinétique d'oxydation.



**Figure III-2:** Diagramme d'équilibres de phases  $V_2O_5$ - $SiO_2$  [14]

Ces deux phénomènes semblent donc influencer sur la durée de la première et de la seconde étapes menant à la formation d'une couche protectrice. Ceci se traduit par la formation d'une quantité importante de produits d'oxydation avant que la couche ne soit parfaitement compacte et isole le matériau de l'environnement. La fluidité de  $V_2O_5$  augmente à mesure que

la température augmente et ainsi l'influence néfaste de cet oxyde liquide peut diminuer avec la température. Kurokawa *et al.* [15] indiquent que la pression de vapeur de cet oxyde devient élevée avec la température et donc que ce dernier peut s'évaporer à l'interface oxyde-air. Les observations de surface que nous avons effectuées sur les temps longs d'exposition à haute température semblent confirmer cette donnée.

Enfin, la compatibilité de ces composés avec le sodium liquide à 550°C semblent avérée puisque la présence des éléments métalliques composant ces phases n'a pas été déterminée dans le sodium à l'issue de 300 heures d'immersion. Toutefois, du fait du mode opératoire employé, les essais ont sans doute été menés dans un milieu contenant de très faibles proportions d'oxygène et l'effet de l'oxygène n'est sans doute pas visible dans ces tests. En effet, d'autres échantillons, d'alliage de vanadium non revêtu notamment, étaient présents dans l'enceinte réactionnelle. Leur surface et leur affinité pour l'oxygène étant importante, ils ont pu jouer le rôle de piège pour l'oxygène et réduire de manière notable la quantité d'oxygène libre dans l'enceinte réactionnelle. Il est donc nécessaire de réaliser de nouveaux tests en évitant la présence de ces « getters ». Des essais sont actuellement en cours au CEA.

### **C- Comportement en oxydation des revêtements à base de $Ti_4NiSi_4$ et $Ti_4NiSi_7$**

Concernant les revêtements dont la résistance à l'oxydation repose sur la stabilité des composés  $Ni_4Ti_4Si_7$  ou  $NiTi_4Si_4$ , les essais ont montré que ces composés ternaires étaient également tout à fait aptes à protéger l'alliage de vanadium de l'oxydation que ce soit sous faible pression d'oxygène ou à l'air sur des durées élevées sur le domaine de températures 650-750°C. Toutefois, dès lors que la température excède 750°C, la vitesse d'oxydation devient élevée et cette solution devrait avoir une efficacité limitée dans le cas d'incidents conduisant à une élévation de température des gaines.

Ces revêtements sont constitués en extrême surface du composé  $Ti_4NiSi_4$ . Ce dernier doit donc contrôler le comportement en oxydation dans les conditions d'emploi envisagées. Plusieurs auteurs ont mentionné par le passé l'existence de ce composé noté H de stœchiométrie 4-1-4 [16;17]. Weitzer [17] indique qu'il est stable jusqu'à 900°C. Hu *et al.* [18], comme Tokunaga [19], en tiennent compte dans la description de la section isotherme du diagramme Ni-Ti-Si à 1100°C, en mentionnant son domaine de composition étroit. Au cours de ce travail et après avoir élaboré le composé par métallurgie des poudres, nous avons eu la possibilité de collaborer avec le Pr Michel François qui nous a aidés à déterminer la structure cristallographique de ce composé par le biais de mesures expérimentales sur poudres menées au synchrotron SOLEIL. Les données cristallines de  $Ti_4NiSi_4$  qui en ont été déduites

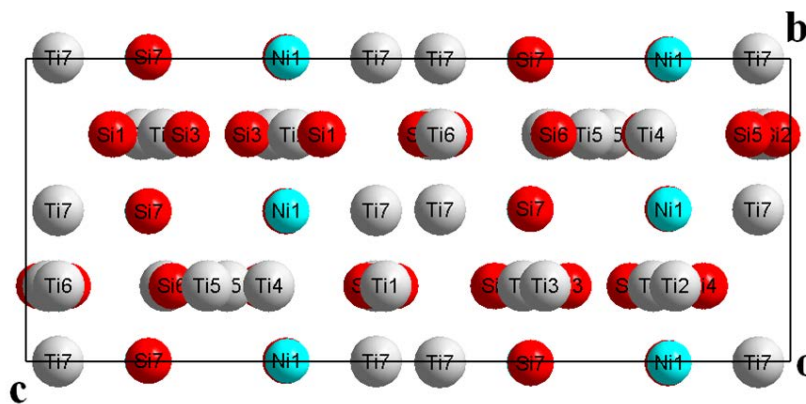
sont données dans le Tableau III-2. Les outils et la méthode utilisés pour définir ces paramètres sont donnés dans la référence [20].

**Tableau III-2:** Données cristallines et paramètres d'affinement structural de  $Ti_4NiSi_4$

Composé	$Ti_4NiSi_4$
Fw(g.mol <sup>-1</sup> )	366,091
Système	Orthorhombique
Groupe d'espace	P n m a
a (Å)	15,63931(4)
b (Å)	5,08321(1)
c (Å)	12,75151(3)
V (Å <sup>3</sup> )	1013,718(5)
Z	8
Dx (g.cm <sup>-3</sup> )	4,751
Longueur d'onde (Å)	0,78912
Domaine de mesure 2θ (deg)	2,0-75,0
N obs de points	14200
N <sub>ref</sub>	2345
R <sub>p</sub>	0,0407
R <sub>wp</sub>	0,0704
R <sub>Bragg</sub>	0,067
R <sub>F</sub>	0,079
N paramètres du profil	20
N paramètres d'intensité	48

Des structures isotypes de  $Ti_4NiSi_4$  ont été recherchées dans la base de données Pearson en considérant les paramètres de maille. Aucun résultat n'a été trouvé, confirmant l'originalité structurale du composé  $Ti_4NiSi_4$ .

Cette structure consiste en une succession de plans atomiques se superposant selon l'axe b avec  $y = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  and  $\frac{3}{4}$  (Figure III-3). De fait, la structure peut être considérée comme une structure pseudo-lamellaire. La composition des plans à  $y = \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  (feuillet) et à  $y = \frac{1}{2}$  (interfeuillet) correspond respectivement à  $Ti_3Si_3$  et  $TiNiSi$ .



**Figure III-3:** Projection de la structure de  $Ti_4NiSi_4$  dans le plan bc

La distance entre les plans atomiques de cette structure pseudolamellaire est donnée dans le Tableau III-3 et peut être discutée en fonction de la composition de l'interfeuille. Dans les composés  $Ti_4Ni_4Si_7$  et  $Ti_5Si_3$  de structures voisines, la période augmente avec la teneur en titane dans l'interfeuille. Elle apparaît moins sensible à la composition des feuillets puisque celle-ci reste globalement inchangée dans ces trois structures.

En conclusion, ces observations montrent que ces phases ont toutes un caractère pseudo-lamellaire et que la structure de  $Ti_4NiSi_4$  possède des similitudes fortes avec celles de  $Ni_4Ti_4Si_7$  et  $Ti_5Si_3$ .

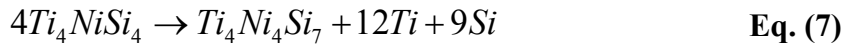
**Tableau III-3:** Périodes d'empilement et compositions des plans dans les structures  $Ti_4NiSi_4$ ,  $Ti_4Ni_4Si_7$  et  $Ti_5Si_3$ .

<b>Phases pseudo lamellaire</b>	<b><math>Ti_4Ni_4Si_7</math></b>	<b><math>Ti_4Ni_1Si_4</math></b>	<b><math>Ti_5Si_3</math> (hexagonal)</b>
<b>Période d'empilement</b>	4,9343	5,0832	5,171
<b>Composition de l'interfeuille</b>	$Ni_{0,80}Si_{0,20}$	$Ti_{0,33}Ni_{0,33}Si_{0,33}$	$Ti_{1,00}$
<b>Rayon métallique moyen dans l'interfeuille</b>	1,2598	1,3289	1,462
<b>Composition du feuillet</b>	$Ti_{0,40}Si_{0,60}$	$Ti_{0,50}Si_{0,50}$	$Ti_{0,50}Si_{0,50}$

La très faible vitesse d'oxydation mesurée pour  $Ti_4NiSi_4$  à 650 et 750°C peut sans doute être liée à ces caractéristiques structurales. En effet, il a été observé que l'oxydation de  $Ti_4NiSi_4$  à 650°C mène à des quantités de produits d'oxydation difficilement décelables même après de très longues durées d'exposition (plus de 200 jours). Ce comportement n'est donc pas le même que celui observé avec les siliciures simples tels que  $TiSi_2$ ,  $VSi_2$ ,  $CrSi_2$ ,  $MoSi_2$  [21,22] dans ce domaine de températures. En effet, ces derniers développent des couches d'oxyde fines mais en général observables (quelques centaines de nm à quelques  $\mu m$  après 800 h d'exposition). Aussi, nous pensons que la très haute résistance à l'oxydation de  $Ti_4NiSi_4$  dans l'air à 650°C et 750°C résulte de la libération facile de Si et Ti de la structure  $Ti_4NiSi_4$  pour former une très fine couche de  $SiO_2 + TiO_2$ . Ce film peut se former car à ces faibles températures, la transformation de phase de  $Ti_4NiSi_4$  en  $Ni_4Ti_4Si_7$  requiert une faible énergie d'activation compte tenu de la proximité de leur structure cristalline. Ceci n'est pas le cas des siliciures réfractaires comme  $TiSi_2$ ,  $VSi_2$ ,  $CrSi_2$ ,  $MoSi_2$ . En effet, la transformation par exemple de  $MoSi_2$  en  $Mo_5Si_3$ , n'apparaît qu'au-delà de 800°C. En dessous de cette température, l'agitation thermique n'est pas suffisante pour activer la diffusion du silicium dans  $MoSi_2$  [23] et permettre la transformation de phase. De fait, l'oxydation simultanée de Mo et Si conduit à une couche d'oxyde relativement épaisse et plus épaisse que celle se



formant à haute température où la transformation de phase est possible. Dans ce travail, la transformation de phase de  $Ti_4NiSi_4$  en  $Ni_4Ti_4Si_7$  a été observée dès 650°C pour des temps longs d'exposition. Ainsi la réaction est possible à température modérée (650°C) car la dépense énergétique pour transformée  $Ti_4NiSi_4$  en  $Ni_4Ti_4Si_7$  est faible suite aux similitudes structurales observées. En effet, au cours de cette transformation, seule la composition de l'interfeuillet évolue, de  $Ni_{0,33}Ti_{0,33}Si_{0,33}$  à  $Ni_{0,8}Si_{0,2}$ .



La diffusion de Ti et de Si paraît alors facilitée dans l'interfeuillet, ce qui pourrait expliquer la formation d'un film protecteur dès les basses températures.

## **Conclusions**

Les différents essais réalisés ont permis de mettre en évidence l'intérêt des composés de type  $MSi_2$  avec  $M=V$ , Ti et Cr pour une application à température modérée que ce soit en milieu oxydant (air) ou sous faible pression partielle d'oxygène. Ces derniers peuvent assurer la protection du substrat de vanadium même lors d'incursion en température jusqu'à 1150°C. La desquamation des revêtements ou des oxydes formés n'a pas été observée au cours de ce travail que ce soit en conditions isotherme ou cyclique. Les essais en milieu sodium liquide menés en condition statique ont montré une bonne compatibilité des revêtements avec ce milieu. Des essais en mode dynamique seraient nécessaires pour vérifier ce point.

Les composés ternaires de type  $Ti_4NiSi_4$  ou  $Ti_4Ni_4Si_7$  peuvent également convenir mais leur résistance à plus haute température à l'air est limitée. Ce système mettant en jeu le nickel est également moins réfractaire et les phénomènes de vieillissement (interdiffusion substrat-revêtement) du revêtement seront plus rapides.

## **Références bibliographiques**

- 
- [1] Y. Ueda *et al.*, Journal of Nuclear Materials, vol. 313–316 (2003), p. 32–41
  - [2] K.A. Gschneider, L.R. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (North-Holland Publishing Company, 1978), vol. 1 Metals, vol. 2 Alloy and Intermetallics (1979)
  - [3] J. Ruste, Les matériaux du nucléaire endommagement et évolution
  - [4] J.P. Bâillon, J.M Dorlot, troisième édition des matériaux, Presses internationales Polytechnique (2000)
  - [5] X. Hu *et al.*, Journal of Phase Equilibria, vol. 20, Issue 5 (1999), p. 508-514
  - [6] K. J. Williams, J. Inst. Metals, vol. 99 (1971), p. 310-315
  - [7] T. Tokunaga, Mat. Trans., vol. 45(5) (2004), p. 1507-1514
  - [8] F. Weitzer, Z. Anorg. Allg. Chem., vol. 636 (2010), p. 982-990

- [9] P. Kofstad, High temperature corrosion, Elsevier Applied Science (1988)
- [10] E. A. Aitken: Intermetallic compounds (Ed. J.H. Westbrook). Wiley, New York, p. 491-516
- [11] I. Barin *et al.*, Thermochemical data of pure substances, in: VCH (Eds.), Weinheim, New York, 1989.
- [12] K. Tanaka *et al.*, Intermetallics, vol. 9(7) (2001), p. 603-607
- [13] F. Weitzer *et al.*, J. Alloys Compd., vol. 350 (2003), p. 155-159
- [14] N. C. Gravette *et al.*, Trans. Br. Ceram. Soc., vol. 65(4) (1966), p. 199-206.
- [15] K. Kurokawa and A. Yamauchi, Diffusion and defect data, solid state data, part B : solid state phenomena, vol. 127 (2007), p. 227
- [16] K. J. Williams, J. Inst. Metals, vol. 99 (1971), p. 310
- [17] F. Z. Weitzer, Anorg. Allg. Chem., vol. 636 (2010), p. 982
- [18] X. Hu *et al.*, Journal of Phase Equilibria, vol. 20 (1999), p. 508
- [19] T. Tokunaga *et al.*, Mater. Trans. JIM, vol. 45 (2004), p. 1507
- [20] N. Chaia *et al.*, Intermetallics, vol. 40 (2013), p. 1-9
- [21] S. Knittel *et al.*, Intermetallics, vol. 18 (2010), p. 2267-2274
- [22] S. Knittel *et al.*, Intermetallics, vol. 19 (2011), p.1207-1215
- [23] Y. Liu *et al.*, Intermetallics, vol. 9 (2001), p. 125-136

## **Chapitre VI : Evaluation des coefficients d'interdiffusion et de l'évolution structurale des revêtements**

### **Introduction**

Nous avons présenté au chapitre IV la méthode d'élaboration des revêtements protecteurs et les principes permettant de former ces composés intermétalliques à la surface des alliages de vanadium. Les essais d'oxydation réalisés dans différents milieux ont permis de sélectionner définitivement la solution siliciure comme matériau de revêtement. Nous avons pu montrer que le résultat de la cémentation par du silicium pur était identique à ce qui pouvait être obtenu en réalisant un couple de diffusion entre le silicium et l'alliage, étant donné que l'étape limitant la croissance des revêtements est la diffusion en phase solide.

Par conséquent, il apparaît possible d'utiliser les données obtenues lors des caractérisations des revêtements (nature, épaisseur des couches) afin d'estimer, outre les cinétiques de croissance à une température donnée, les coefficients d'interdiffusion dans les différents siliciures formés. Ces données sont particulièrement intéressantes dans la perspective d'estimer la stabilité thermique du revêtement par rapport au substrat.

Ce chapitre présente tout d'abord les résultats expérimentaux obtenus pour les couples de diffusion V/Si, V-4Cr-4Ti/Si, V-xCr/Si et V-xTi/Si (avec  $x = 5, 10$  et  $15$  at.%) réalisés à des températures comprises entre  $1100$  à  $1250^{\circ}\text{C}$ . Ces résultats sont ensuite traités mathématiquement de façon à établir les cinétiques de croissance des différents siliciures formés et à déterminer leurs coefficients d'interdiffusion. Ces coefficients sont finalement utilisés et injectés dans le modèle de Wagner [1] de façon à estimer l'évolution structurale du revêtement en fonction du temps d'exposition à haute température. La confrontation des résultats avec la réalité expérimentale nous permet de définir laquelle des méthodes de détermination de coefficient d'interdiffusion est la plus apte à rendre compte de l'évolution structurale observée.

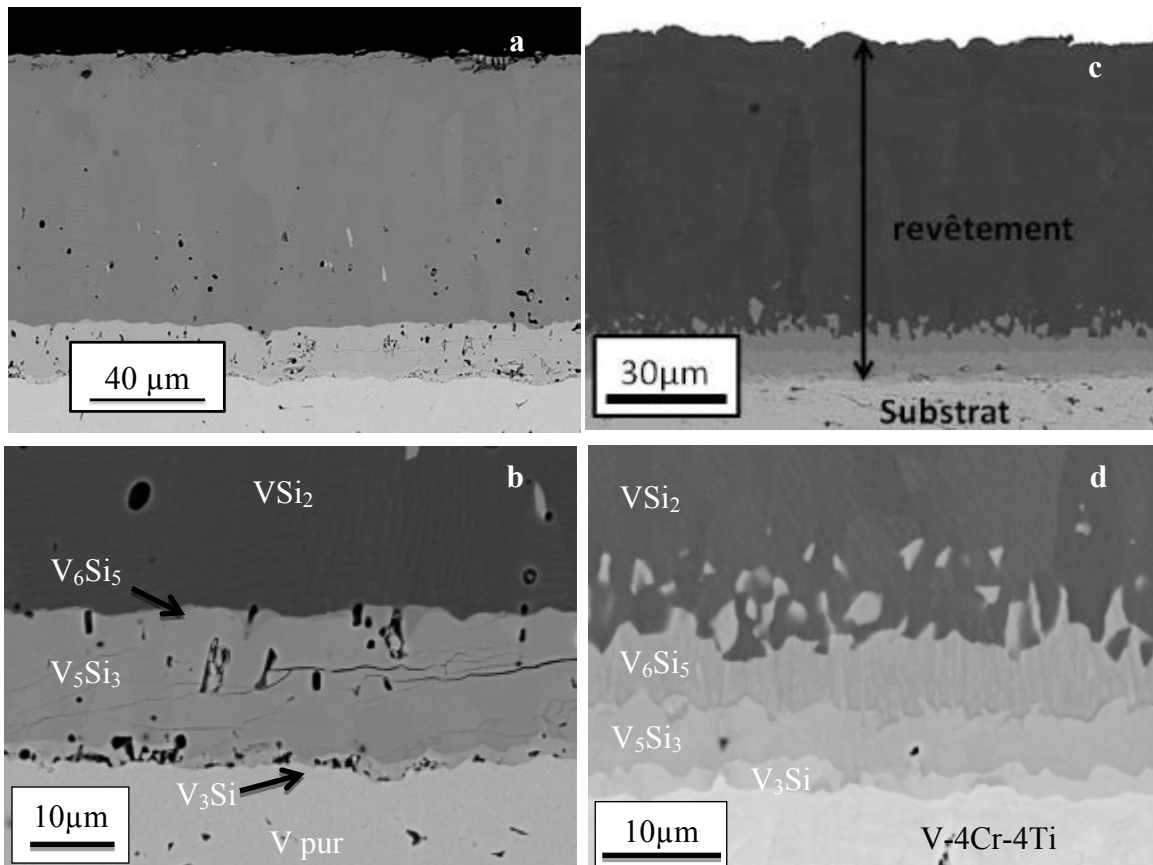
### **I. Etude de la cinétique de croissance des siliciures de vanadium**

Dans cette partie sont présentés les résultats expérimentaux obtenus pour les couples de diffusion V/Si, V-4Cr-4Ti/Si, V-xCr/Si et V-xTi/Si avec  $x = 5, 10$  et  $15$  at.%. Chaque couple

de diffusion a été réalisé aux températures de 1100, 1150, 1200 et 1250°C. Le pack utilisé pour ces cémentations est constitué de silicium pur, de l'agent activant  $\text{CaF}_2$  et du diluant inerte  $\text{SiO}_2$ .

### 1. Revêtements sur *V pur* et *V-4Cr-4Ti*

La Figure I-1 présente les coupes transverses obtenues sur le vanadium pur et l'alliage V-4Cr-4Ti après un traitement de cémentation effectué à 1150°C.



**Figure I-1** : Coupes transverses de substrat de vanadium (a-b) et de l'alliage V-4Cr-4Ti (c-d) revêtus après un traitement de siliciuration à 1150°C – les micrographies b et d correspondent à des agrandissements au niveau de la partie interne

L'examen des coupes transverses montre que l'épaisseur totale du revêtement (la somme des épaisseurs de toutes les couches) est globalement identique pour le vanadium et l'alliage V-4Cr-4Ti. Pour les températures allant de 1100°C à 1250°C, tous les siliciures de vanadium décrits sur le diagramme d'équilibres de phases V-Si ont été observés. La phase superficielle  $\text{VSi}_2$  y est toujours la phase la plus épaisse. Les phases sous-jacentes croissent nettement plus lentement. Il peut être observé que ces deux couples de diffusion diffèrent principalement par l'épaisseur des couches internes ( $\text{V}_6\text{Si}_5$  et  $\text{V}_5\text{Si}_3$ ). La phase  $\text{V}_5\text{Si}_3$  épaisse sur le substrat de vanadium voit son épaisseur diminuer lors de sa croissance sur l'alliage alors que celle de la

phase  $V_6Si_5$  augmente de manière significative. En ce qui concerne le substrat de vanadium pur à  $1100^\circ\text{C}$ , la phase  $V_6Si_5$  croît sous la forme de petits îlots dispersés le long de l'interface entre les composés  $VSi_2$  et  $V_5Si_3$  plutôt qu'en formant une véritable strate continue. Ainsi aucune mesure d'épaisseur n'a été effectuée pour ce composé à cette température de traitement. De plus, on remarquera également que l'interface entre la phase  $V_6Si_5$  et la phase  $VSi_2$  ne se développe pas de manière plane parallèlement à l'interface initiale dans le cas de la croissance sur l'alliage à l'opposé de ce qui est observé pour le vanadium pur pour l'ensemble des phases.

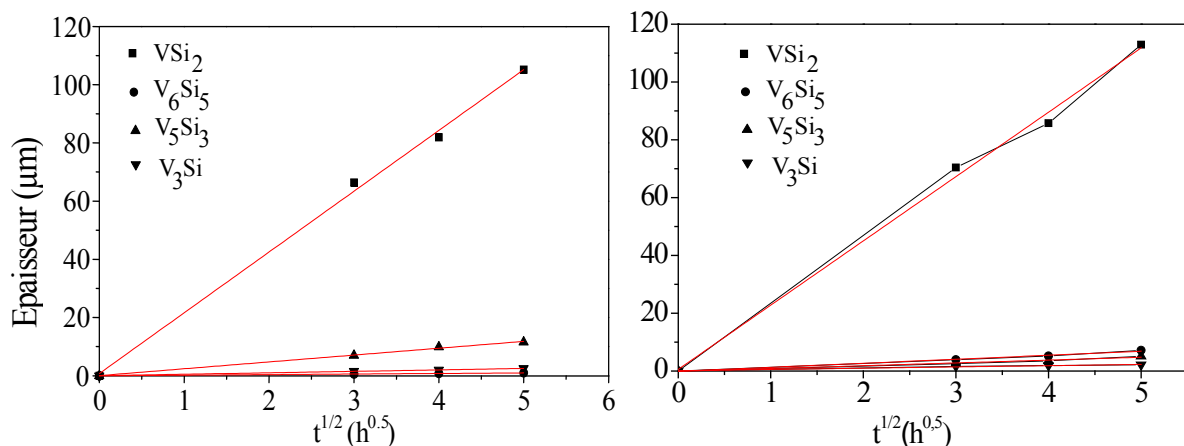
## 2. Mesure des constantes de croissance sur *V pur* et *V-4Cr-4Ti*

Les constantes de croissance des différents siliciures sont obtenues directement à partir des mesures d'épaisseurs sur les sections transverses des couples de diffusion V/Si et V-4Cr-4Ti/Si. Les épaisseurs des couches  $V_6Si_5$  et  $V_3Si$  étant en général très faibles, leur mesure a été réalisée au microscope électronique à balayage. Les épaisseurs mesurées pour la phase  $V_6Si_5$  sont comprises entre 0,8 et 2  $\mu\text{m}$  sur toute la gamme de température ; celles mesurées pour la phase  $V_3Si$  varient entre 1,5 et 4,5  $\mu\text{m}$ .

En supposant que le processus de dépôt par cémentation est régi uniquement par la diffusion à l'état solide, la variation d'épaisseur de chaque couche doit suivre une loi parabolique du type :

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{k_p}{\Delta x} \quad \text{qui après intégration devient } \Delta x^2 = 2k_p t$$

Le tracé de la variation de l'épaisseur en fonction de la racine carrée du temps permet d'une part de valider le caractère parabolique de la croissance et de mesurer les constantes de vitesse paraboliques pour chaque couche. La Figure I-2 présente les résultats correspondant à la siliciuration du vanadium pur et de l'alliage V-4Cr-4Ti à  $1150^\circ\text{C}$ .



**Figure I-2** : Cinétique de croissance des couches de siliciures binaires sur un substrat de vanadium pur (a) et sur V-4Cr-4Ti (b) à 1150°C

Quelle que soit la température, la cinétique de croissance des différents composés est régie par la loi parabolique. Les constantes de vitesse ont été calculées pour les autres températures (1100, 1200 et 1250°C) et l'ensemble des données est présenté au Tableau I-1. Ces constantes seront nommées **constantes apparentes** dans la suite de ce travail. Chacune des valeurs de constante est obtenue grâce à une régression linéaire sur la base de 3 points. Ces points représentent une moyenne arithmétique d'épaisseurs mesurées pour des cémentations réalisées respectivement pendant 9, 16 et 25 heures.

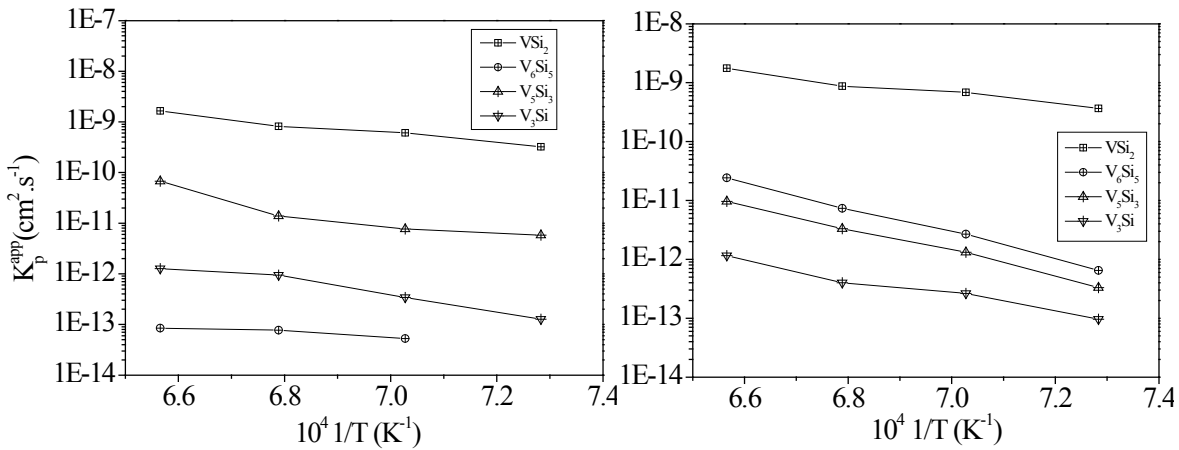
Que ce soit pour le vanadium pur ou l'alliage, les valeurs des constantes apparentes s'échelonnent entre  $10^{-13}$  et  $10^{-9}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  sur la gamme de températures 1100-1250°C. On constate pour le vanadium pur que la vitesse de croissance apparente de la phase  $\text{VSi}_2$  est 30 à 40 fois plus rapide que celle du composé  $\text{V}_5\text{Si}_3$ , 1000 fois plus rapide que celle du composé  $\text{V}_3\text{Si}$  et de 4 ordres de grandeur plus rapide que celle du composé  $\text{V}_6\text{Si}_5$ . Elle n'est plus que de 2 ordres de grandeur plus rapide pour la phase  $\text{V}_6\text{Si}_5$  dans le cas de l'alliage V-4Cr-4Ti.

**Tableau I-1**: Constantes de vitesse apparentes ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) en fonction de la température (entre 1100 et 1250°C) pour la croissance du revêtement de siliciure sur le vanadium pur (à gauche) et sur l'alliage V-4Cr-4Ti (à droite)

Substrat	Vanadium pur				Alliage V-4Cr-4Ti			
	Température (°C)	$\text{V}_3\text{Si}$	$\text{V}_5\text{Si}_3$	$\text{V}_6\text{Si}_5$	$\text{VSi}_2$	$\text{V}_3\text{Si}$	$\text{V}_5\text{Si}_3$	$\text{V}_6\text{Si}_5$
1100	1,3E-13	5,8E-12	-	3,2E-10	9,6E-14	3,3E-13	6,5E-13	3,7E-10
1150	3,4E-13	7,7E-12	5,2E-14	6,1E-10	2,6E-13	1,3E-12	2,7E-12	6,9E-10
1200	9,4E-13	1,4E-11	7,7E-14	8,2E-10	4,0E-13	3,3E-12	7,4E-12	8,7E-10
1250	1,3E-12	6,7E-11	8,5E-14	1,6E-09	1,2E-12	9,6E-12	2,4E-11	1,8E-09

Les données obtenues sur le vanadium pur et l'alliage V-4Cr-4Ti montrent que les vitesses de croissance des phases  $\text{V}_3\text{Si}$  et  $\text{VSi}_2$  ne sont pas influencées par les éléments d'additions. Par contre la principale différence, comme cela a déjà été mentionné, réside dans la croissance des phases  $\text{V}_6\text{Si}_5$  et  $\text{V}_5\text{Si}_3$ .

Les constantes de vitesse sont reportées dans un graphique de type Arrhenius [2] à la Figure I-3 de façon à déterminer si une énergie d'activation peut être extraite de ces résultats.



**Figure I-3:** Représentation de type Arrhenius des constantes de croissance apparentes des différentes couches formées sur le vanadium pur et l'alliage V-4Cr-4Ti

Dans cette représentation, les constantes de vitesse paraboliques évoluent globalement de manière linéaire pour toutes les couches. Nous avons calculé les énergies d'activation correspondantes (Tableau I-2) pour chaque composé dans les couples V/Si et V-4Cr-4Ti/Si.

**Tableau I-2:** Energies d'activation en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  déterminées à partir des constantes de vitesse apparentes pour le vanadium pur et l'alliage V-4Cr-4Ti. (1) cette étude ; (2) Prasad *et al.*[3]

Vanadium				V-4Cr-4Ti			
VSi <sub>2</sub>	V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	V <sub>3</sub> Si	VSi <sub>2</sub>	V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	V <sub>3</sub> Si
179 <sup>(1)</sup>	—	284 <sup>(1)</sup>	256 <sup>(1)</sup>	171 <sup>(1)</sup>	413 <sup>(1)</sup>	384 <sup>(1)</sup>	274 <sup>(1)</sup>
130 <sup>(2)</sup>	—	297 <sup>(2)</sup>	230 <sup>(2)</sup>				

On notera, avant de discuter ces données, que les énergies d'activation obtenues doivent être considérées avec prudence et que cette démarche n'a été menée que dans le but de les comparer avec les données publiées par Prasad [3]. En effet la représentation obtenue (Figure I-3) n'est pas parfaitement linéaire et n'a pas forcément à l'être si plusieurs mécanismes sont mis en jeu simultanément. Par plusieurs mécanismes, on entend d'une part la diffusion simultanée des éléments vanadium et silicium sur leurs sous-réseaux respectifs et d'autre part la diffusion simultanée aux joints de grains et en volume. Bien qu'aux températures élevées considérées ici la contribution de la diffusion aux joints de grains peut paraître négligeable, la morphologie de croissance de chaque couche lors du dépôt peut la faciliter. En somme il est particulièrement délicat d'associer une seule et même énergie d'activation à plusieurs phénomènes se déroulant simultanément.

Ces précautions rappelées, nous avons pu constater que les valeurs calculées dans cette étude sont en bon accord avec les données de Prasad [3] obtenues en accolant directement des

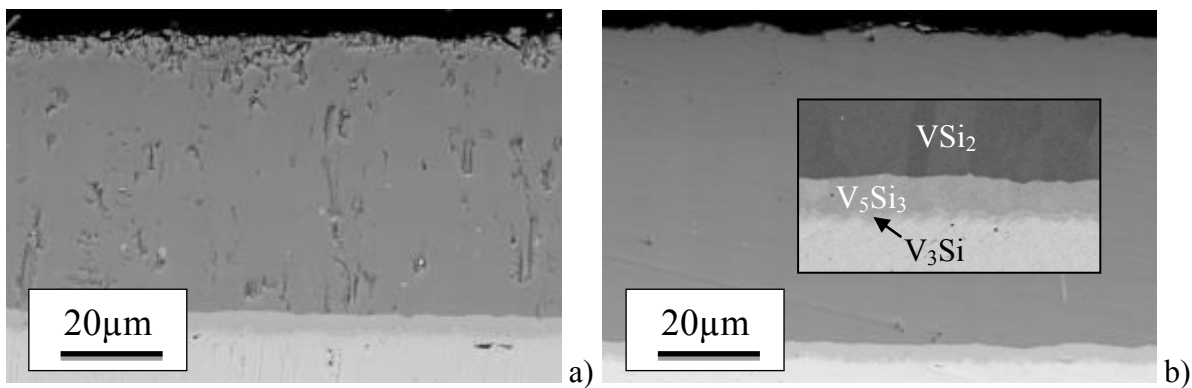


plaquettes de vanadium et de silicium. Ceci confirme une nouvelle fois que le résultat obtenu par pack cémentation est parfaitement similaire à ce qui peut être obtenu en réalisant un couple de diffusion semi-infini.

Le composé  $\text{VSi}_2$  possède une faible énergie d'activation alors que les valeurs calculées pour les composés  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $\text{V}_3\text{Si}$  sont presque deux fois plus élevées. Par conséquent la croissance de la couche  $\text{VSi}_2$  est moins dépendante de la température que celle des composés  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $\text{V}_3\text{Si}$ . De plus on visualise bien une modification des valeurs des énergies d'activation associées aux phases  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $\text{V}_6\text{Si}_5$  entre le vanadium pur et l'alliage alors que des valeurs similaires sont obtenues pour les phases  $\text{V}_3\text{Si}$  et  $\text{VSi}_2$ . Les processus diffusionnels dans  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $\text{V}_6\text{Si}_5$  doivent donc être modifiés par les éléments d'alliage, à savoir par le titane et/ou par le chrome.

### 3. Revêtements sur $\text{V-xCr}$ et $\text{V-xTi}$ avec $x = 5, 10$ et $15 \text{ at.}\%$

L'influence de la composition chimique de l'alliage sur la cinétique de croissance des couches de siliciures simples et l'interdiffusion a été évaluée. Cette étude a nécessité l'élaboration et la cémentation par le silicium d'alliages binaires V-Ti et V-Cr. Des lingots d'alliages contenant 5, 10 et 15 % atomique de Cr ou Ti ont été préparés par fusion à l'arc. Des plaquettes de ces alliages ont été préparées, puis cémentées à l'aide de silicium pur à 1100, 1150 et 1200°C avec une activation par  $\text{CaF}_2$ . Les coupes transverses obtenues après 16 h de cémentation à 1150°C sont présentées respectivement à la Figure I-4 et la Figure I-5 pour les alliages au chrome et au titane.



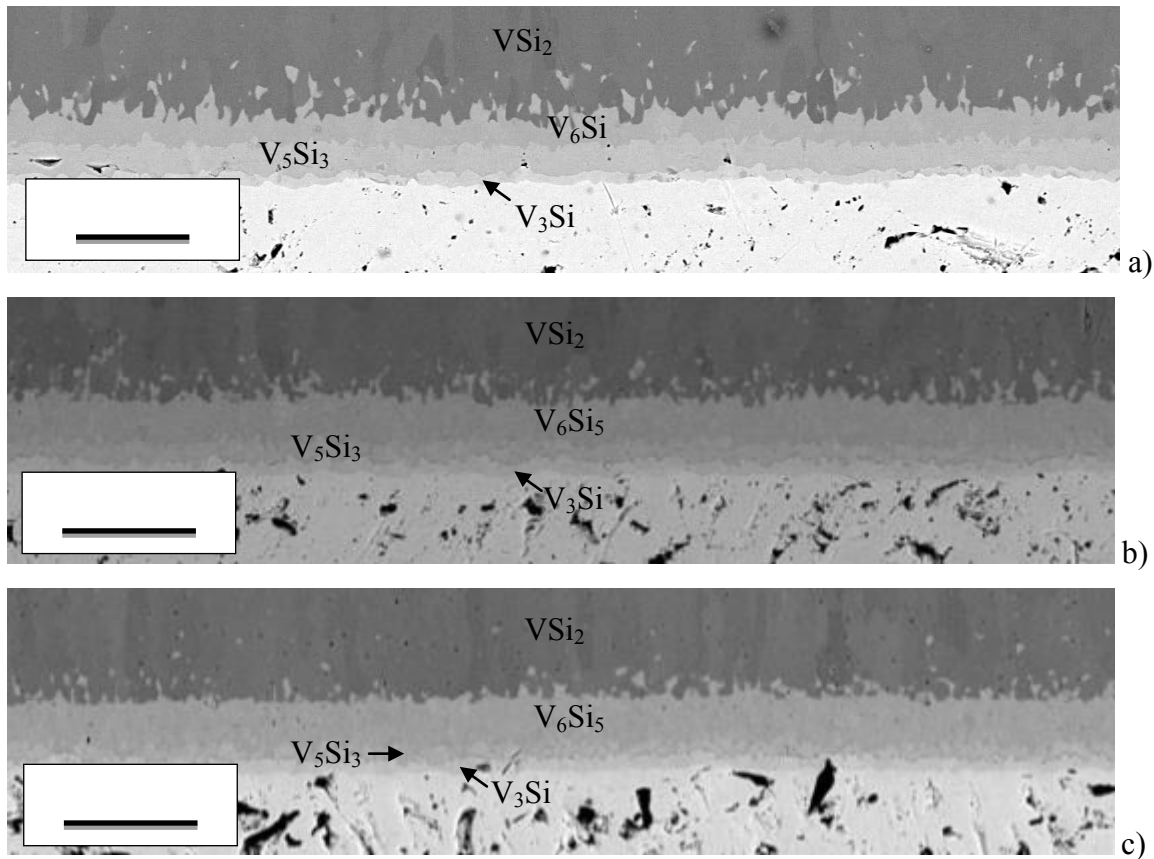
**Figure I-4:** Coupes transverses d'un dépôt de Si sur un substrat de a) V-5Cr et b) V-10Cr à une température de 1150°C pour une durée de 16h

Ces coupes transverses montrent une légère augmentation de l'épaisseur totale du revêtement, précisément celle de la couche  $\text{VSi}_2$ , suite à l'augmentation de la teneur en Cr dans l'alliage. Cependant, les épaisseurs des couches  $\text{V}_3\text{Si}$  et  $\text{V}_5\text{Si}_3$  restent inchangées. Les coupes

transverses pour les substrats V-5Cr et V-10Cr revêtu (Figure I-4) montrent clairement que l'ajout du chrome dans le vanadium ne favorise pas la croissance de la phase  $V_6Si_5$ . Seules les phases  $V_3Si$ ,  $V_5Si_3$  et  $VSi_2$  sont en effet observées à l'issue de la cémentation des alliages V-Cr. Globalement, la morphologie de croissance des couches est identique à celle rencontrée dans le cas de la croissance sur un substrat de vanadium pur : l'interface entre chaque couche reste plane et parallèle à l'interface initiale. Les perturbations des interfaces entre les couches observées dans le cas du traitement sur l'alliage V-4Cr-4Ti ne semblent donc pas être liées au chrome.

A l'inverse la Figure I-5 montre que la microstructure des couches formées sur les alliages V-Ti est très proche de celle des couches observées lors de la croissance du revêtement sur l'alliage V-4Cr-4Ti. Les interfaces sont très perturbées pour tous les alliages V-Ti. De plus, l'épaisseur de la couche  $V_6Si_5$  augmente cette fois clairement avec la teneur en titane à l'inverse de celle de la couche de  $V_5Si_3$  qui tend même à disparaître lors de la croissance sur le substrat qui en contient 15 at.%.

Enfin, aucune modification des épaisseurs des couches  $VSi_2$  et  $V_3Si$  n'a été constatée avec l'ajout de titane.



**Figure I-5:** Observation en coupe transverse des couches internes obtenues sur les alliages V-5Ti (a), V-10Ti (b) et V-15Ti (c) pour un traitement de 16h à 1150°C

#### 4. Mesure des constantes de vitesses de croissance sur V-xCr et V-xTi

Pour ces substrats binaires, il a été vérifié que la cinétique de croissance des couches reste parfaitement contrôlée par une loi parabolique quelle que soit la teneur en chrome ou en titane dans l'alliage. Les constantes paraboliques de croissance pour chaque couche ont été calculées et sont données dans le Tableau I-3 et Tableau I-4. Pour les alliages au chrome, il n'a pas été possible d'évaluer les épaisseurs de la couche de  $V_6Si_5$  et par conséquent ses données cinétiques n'ont pas été évaluées. Par contre, la présence de titane augmente les constantes de vitesse de cette phase ; ceci apparaît d'autant plus vrai que la température du couple est faible. Cette augmentation s'accompagne d'une chute de la vitesse de croissance de la phase  $V_5Si_3$  dont la constante de croissance passe de  $1.10^{-12}$  à  $1100^\circ\text{C}$  à  $2.10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  entre les alliages V-5Ti et V-15Ti.

**Tableau I-3 :** Valeurs numériques des constantes de vitesse apparentes pour les alliages V-xCr ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec x = 5, 10 et 15 % atomique

	Température (°C)	$V_3Si$	$V_5Si_3$	$V_6Si_5$	$VSi_2$
<b>V-5Cr</b>	1100	1,5E-13	1,6E-12	-	4,6E-10
	1150	1,5E-13	6,45E-12	-	7,4E-10
	1200	3,35E-13	1,8E-11	-	1,3E-09
<b>V-10Cr</b>	1100	1,4E-13	1,6E-12	-	6,7E-10
	1150	1,5E-13	4,5E-12	-	9,85E-10
	1200	3,3E-13	1,15E-11	-	1,6E-09
<b>V-15Cr</b>	1100	1,35E-13	1,3E-12	-	8,7E-10
	1150	1,4E-13	3,4E-12	-	1,4E-09
	1200	2,7E-13	8,4E-12	-	2,2E-09

**Tableau I-4:** Valeurs numériques des constantes de vitesse apparentes pour les alliages V-xTi ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec x = 5, 10 et 15 % atomique

	Température (°C)	$V_3Si$	$V_5Si_3$	$V_6Si_5$	$VSi_2$
<b>V-5Ti</b>	1100	3,8E-13	1,05E-12	1,85E-12	4,0E-10
	1150	5,0E-13	3,0E-12	3,3E-12	5,35E-10
	1250	9,8E-13	1,1E-11	7,0E-12	6,7E-10
<b>V-10Ti</b>	1100	3,6E-13	6,55E-13	3,95E-12	4,0E-10
	1150	4,2E-13	7,8E-13	5,1E-12	6,05E-10
	1200	9,5E-13	2,9E-12	8,1E-12	7,4E-10
<b>V-15Ti</b>	1100	3,75E-13	2,3E-13	4,25E-12	4,15E-10
	1150	4,3E-13	4,45E-13	6,6E-12	6,2E-10
	1200	7,2E-13	9,75E-13	9,5E-12	7,5E-10

## II. Détermination des coefficients d'interdiffusion

La formation de nouvelles phases au cours d'un couple de diffusion V/Si peut être prévue au regard du diagramme d'équilibres de phases V-Si (cf. chapitre III). Si l'on ne considère pas le temps nécessaire à la germination, la vitesse de croissance des différentes phases est contrôlée par la diffusion à travers chaque phase et/ou par les réactions chimiques aux interfaces. Cette situation est compliquée car :

- Le flux de diffusion est couplé avec les réactions aux interfaces. Ces réactions libérant ou consommant des espèces diffusantes, les deux processus sont liés.
- La croissance d'une phase donnée dépend non seulement de la diffusivité dans cette phase mais également des diffusivités dans les phases voisines. Les flux de matière et par conséquent les vitesses de croissance sont interdépendants.

Ce qui a pour conséquence d'une part que la croissance d'une phase ne se fait pas à la même vitesse selon la nature des phases terminales et d'autre part que les vitesses de croissance apparentes déterminées dans un couple de diffusion V/Si ne peuvent être utilisées directement pour prédire l'évolution structurale dans un couple VSi<sub>2</sub>/V par exemple.

Pour cela, il a été nécessaire de se rapprocher de modèles mathématiques développés dans la littérature pour estimer la croissance de composés stœchiométriques comme les siliciures de vanadium. En effet, les méthodes « classiques » (Boltzmann Matano [4,5], Sauer et Freise [6]) de détermination des coefficients d'interdiffusion nécessite de disposer de profils de concentration dont la dérivée est non-nulle et qui soient intégrables en tout point ; ce qui n'est clairement pas le cas des composés formés dans un couple V-Si (cf. **Figure I-2** chapitre IV). Dans ce qui suit, les approches de Wagner [1], Wang [7] et Buscaglia [8], dont les développements mathématiques sont donnés en annexe, sont appliqués aux résultats des couples V/ Si et V-4Cr-4Ti /Si afin de déterminer les coefficients d'interdiffusion. Les modèles de Wang et Buscaglia reposant sur les mêmes fondements de consommation mutuelle aux interfaces, les résultats seront présentés simultanément.

Soit le couple de diffusion V/Si, les différentes phases apparaissant dans ce couple sont les phases V, V<sub>3</sub>Si, V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub>, VSi<sub>2</sub> et Si. Elles seront désignées par des indices comme suit :

	V	V <sub>3</sub> Si	V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	VSi <sub>2</sub>	Si
i	0	1	2	3	4	5

Dans le texte, les couches successives seront notées  $V_{\nu}Si$  où l'indice  $\nu_i$  représente le coefficient stœchiométrique pour le siliciure  $i$  en ramenant sa composition en silicium à l'unité. On a donc  $\nu_1 = 3$ ,  $\nu_2 = 5/3$ ,  $\nu_3 = 6/5$  et  $\nu_4 = 1/2$ .

### 1. Application du modèle de Wagner au système V/Si

Le modèle de Wagner permet de calculer un coefficient d'interdiffusion dit « *intégré* » (Annexe I, Eq.25) pour une couche de composition donnée en tenant compte des volumes molaires de chaque composé dans la séquence de diffusion.

En considérant un couple de diffusion constitué des corps purs A et B, avec  $N_A^i$  et  $N_B^i$  les fractions atomiques de A et de B dans la phase  $i$ , on peut écrire pour une couche  $i$  en supposant que les solubilités dans les phases terminales sont négligeables, le coefficient d'interdiffusion intégré de la manière suivante :

$$\tilde{D}_{int}(N_B^i) = \frac{\Delta x_i}{2t} N_A^i \sum_{\nu=2}^{i-1} \frac{V_m^i}{V_m^\nu} N_B^\nu \Delta x_\nu + N_A^i N_B^i \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \frac{\Delta x_i}{2t} N_B^i \sum_{\nu=i+1}^{n-1} \frac{V_m^i}{V_m^\nu} N_A^\nu \Delta x_\nu$$

**Eq. (1)**

Connaissant la séquence des composés présents dans le revêtement, à savoir  $V_3Si$ ,  $V_5Si_3$ ,  $V_6Si_5$  et  $VSi_2$ , on peut écrire en remplaçant la valeur de la fraction molaire en Si dans chaque phase :

$$\tilde{D}_{int}(V_3Si) = \frac{3}{16} \frac{(\Delta x_1)^2}{2t} + \frac{5}{32} \frac{\Delta x_1 \Delta x_2 V_m^1}{2t V_m^2} + \frac{6}{44} \frac{\Delta x_1 \Delta x_3 V_m^1}{2t V_m^3} + \frac{1}{12} \frac{\Delta x_1 \Delta x_4 V_m^1}{2t V_m^4}$$

$$\tilde{D}_{int}(V_5Si_3) = \frac{5}{32} \frac{\Delta x_2 \Delta x_1 V_m^2}{2t V_m^1} + \frac{15}{64} \frac{(\Delta x_2)^2}{2t} + \frac{9}{44} \frac{\Delta x_2 \Delta x_3 V_m^2}{2t V_m^3} + \frac{3}{24} \frac{\Delta x_2 \Delta x_4 V_m^2}{2t V_m^4}$$

$$\tilde{D}_{int}(V_6Si_5) = \frac{6}{44} \frac{\Delta x_3 \Delta x_1 V_m^3}{2t V_m^1} + \frac{9}{44} \frac{\Delta x_3 \Delta x_2 V_m^3}{2t V_m^2} + \frac{30}{121} \frac{(\Delta x_3)^2}{2t} + \frac{5}{33} \frac{\Delta x_3 \Delta x_4 V_m^3}{2t V_m^4}$$

$$\tilde{D}_{int}(VSi_2) = \frac{1}{12} \frac{\Delta x_4 \Delta x_1 V_m^4}{2t V_m^1} + \frac{3}{24} \frac{\Delta x_4 \Delta x_2 V_m^4}{2t V_m^2} + \frac{5}{33} \frac{\Delta x_4 \Delta x_3 V_m^4}{2t V_m^3} + \frac{2}{9} \frac{(\Delta x_4)^2}{2t}$$

Les volumes molaires de chaque phase sont disponibles dans la littérature et sont donnés dans le Tableau II-1.

**Tableau II-1** : Volumes molaires des siliciures de vanadium rapportés à une mole de Si [9]

Phases	VSi <sub>2</sub>	V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	V <sub>3</sub> Si
Volumes molaires (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	11,59	17,63	21,48	31,68

Il vient que les coefficients d'interdiffusion sont alors directement calculables à partir des épaisseurs des couches mesurées expérimentalement pour une durée de traitement donnée à une température donnée. Ils ne nécessitent donc pas l'estimation des constantes de vitesse apparentes. Néanmoins, pour minimiser les erreurs, les calculs ont été menés sur la base des résultats de plusieurs couples de diffusion de différentes durées pour une température donnée.

## 2. Application des modèles de consommation mutuelle

Les analyses des systèmes multicouches proposées par Wang d'une part et par Buscaglia d'autre part (voir Annexe 1) reposent sur la notion de consommation mutuelle aux interfaces. Les différentes hypothèses nécessaires sont données en annexe I. Le calcul des coefficients d'interdiffusion par ces modèles se fait en deux étapes :

- la détermination des constantes de croissance apparentes et intrinsèques pour chaque phase ;
- le calcul des coefficients d'interdiffusion.

Dans ce qui suit, l'approche de Wang est similaire à celle proposée par Buscaglia où la constante de vitesse intrinsèque est dite de type II, et la constante de vitesse apparente est dite de type I. La notation de ces auteurs a été respectée dans les paragraphes ci-dessous.

### a. Modèle de Wang

L'application directe du formalisme de Wang à la croissance des revêtements multicouches de siliciures de vanadium conduit à l'expression suivante:

$$\begin{pmatrix} \frac{k_1}{C_1} \\ \frac{k_2}{C_2} \\ \frac{k_3}{C_3} \\ \frac{k_4}{C_4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{V_1 v_2}{V_2 v_1} & \frac{V_1 v_3}{V_3 v_1} & \frac{V_1 v_4}{V_4 v_1} \\ \frac{V_2}{V_1} & 1 & \frac{V_2 v_3}{V_3 v_2} & \frac{V_2 v_4}{V_4 v_2} \\ \frac{V_3}{V_1} & \frac{V_3}{V_2} & 1 & \frac{V_3 v_4}{V_4 v_3} \\ \frac{V_4}{V_1} & \frac{V_4}{V_2} & \frac{V_4}{V_3} & 1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} \quad \text{Eq. (2)}$$

Avec  $k_i$  la constante parabolique intrinsèque de croissance de la couche  $i$ ,  $V_i$  et  $v_i$  respectivement le volume molaire et la stœchiométrie normalisée à une mole de silicium

( $V_{V_i} Si$ ) pour une couche  $i$ ,  $C_i = \frac{x_i}{\sqrt{2t}}$  pour une cinétique de croissance respectant la loi

parabolique. Les constantes de vitesse intrinsèques pour chaque couche peuvent alors s'écrire en fonction de la constante de croissance apparente  $k'_i$  et des épaisseurs des couches formées :

$$k_1(V_3Si) = k'_1(V_3Si) \left[ 1 + \frac{V_1v_2x_2}{V_2v_1x_1} + \frac{V_1v_3x_3}{V_3v_1x_1} + \frac{V_1v_4x_4}{V_4v_1x_1} \right]$$

$$k_2(V_5Si_3) = k'_2(V_5Si_3) \left[ \frac{V_2x_1}{V_1x_2} + 1 + \frac{V_2v_3x_3}{V_3v_2x_2} + \frac{V_2v_4x_4}{V_4v_2x_2} \right]$$

$$k_3(V_6Si_5) = k'_3(V_6Si_5) \left[ \frac{V_3x_1}{V_1x_3} + \frac{V_3x_2}{V_2x_3} + 1 + \frac{V_3v_4x_4}{V_4v_3x_3} \right]$$

$$k_4(VSi_2) = k'_4(VSi_2) \left[ \frac{V_4x_1}{V_1x_4} + \frac{V_4x_2}{V_2x_4} + \frac{V_4x_3}{V_3x_4} + 1 \right]$$

### b. Modèle de Buscaglia

Les constantes de vitesse de type II peuvent être exprimée pour chaque couche en fonction des vitesses de croissance apparentes (ou de type I) de la manière suivante :

$$k_1^{II} = \frac{1}{v_1 - v_2} \left( k_1^I v_1 + \frac{v_2 V_1}{V_2} \sqrt{k_1^I k_2^I} + \frac{v_3 V_1}{V_3} \sqrt{k_1^I k_3^I} + \frac{v_4 V_1}{V_4} \sqrt{k_1^I k_4^I} \right)$$

$$k_2^{II} = \frac{v_1 - v_3}{(v_1 - v_2)(v_2 - v_3)} \left( \frac{v_2 V_2}{V_1} \sqrt{k_2^I k_1^I} + k_2^I v_2 + \frac{v_3 V_2}{V_2} \sqrt{k_2^I k_3^I} + \frac{v_4 V_2}{V_2} \sqrt{k_2^I k_4^I} \right)$$

$$k_3^{II} = \frac{v_2 - v_4}{(v_2 - v_3)(v_3 - v_4)} \left( \frac{v_3 V_3}{V_1} \sqrt{k_3^I k_1^I} + \frac{v_3 V_3}{V_2} \sqrt{k_3^I k_2^I} + k_3^I v_3 + \frac{v_4 V_3}{V_4} \sqrt{k_3^I k_4^I} \right)$$

$$k_4^{II} = \frac{v_3}{v_4(v_3 - v_4)} \left( \frac{v_4 V_3}{V_1} \sqrt{k_4^I k_1^I} + \frac{v_4 V_3}{V_2} \sqrt{k_4^I k_2^I} + \frac{v_4 V_4}{V_3} \sqrt{k_4^I k_3^I} + k_4^I v_4 \right)$$

### c. Calcul du coefficient d'interdiffusion

Pour calculer le coefficient d'interdiffusion d'une couche  $i$ , Buscaglia propose la relation suivante :

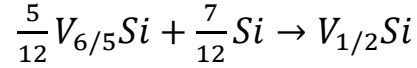
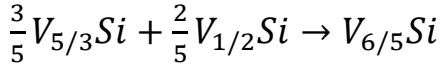
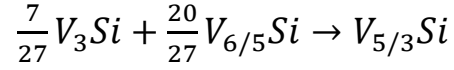
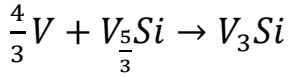
$$\tilde{D}_i = \left( \frac{v_i^2 \tilde{V}_i^2 (1+v_i) |\Delta G_i^0|}{V_i^2 v_i RT} \right)^{-1} k_{pi}^{II} \quad \text{Eq. (3)}$$

Ou  $\tilde{V}_i$  est le volume d'interaction et  $V_i$  le volume molaire de la phase  $i$ . Le volume d'interaction est défini par :

$$\tilde{V}_i = \frac{V_i(v_{i-1} - v_{i+1})}{(v_{i-1} - v_i)(v_i - v_{i+1})} \quad \text{Eq. (4)}$$



$\Delta G_i^0$  représente ici l'enthalpie libre de formation d'une mole de  $i$  à partir des composés qui lui sont adjacents dans la séquence de croissance. Cette énergie se calcule à partir des enthalpies libres de formation  $\Delta G_{f,i}^0$  (Tableau II-2) des différents composés à partir des corps purs. Les réactions à prendre en compte pour chaque composé dans le système V-Si sont les suivantes :

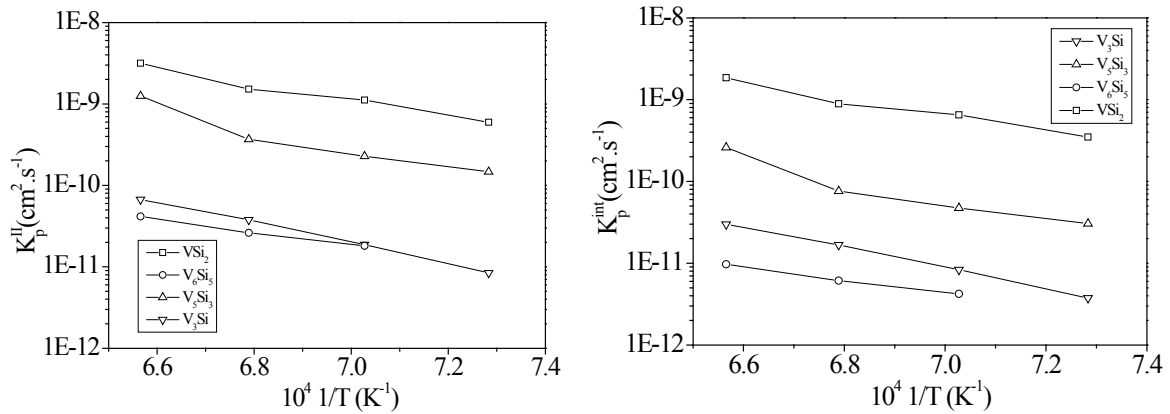


**Tableau II-2:** Enthalpies libres de formation des siliciures binaires  $V_xSi_y$  en  $J.mol^{-1}.atome^{-1}$

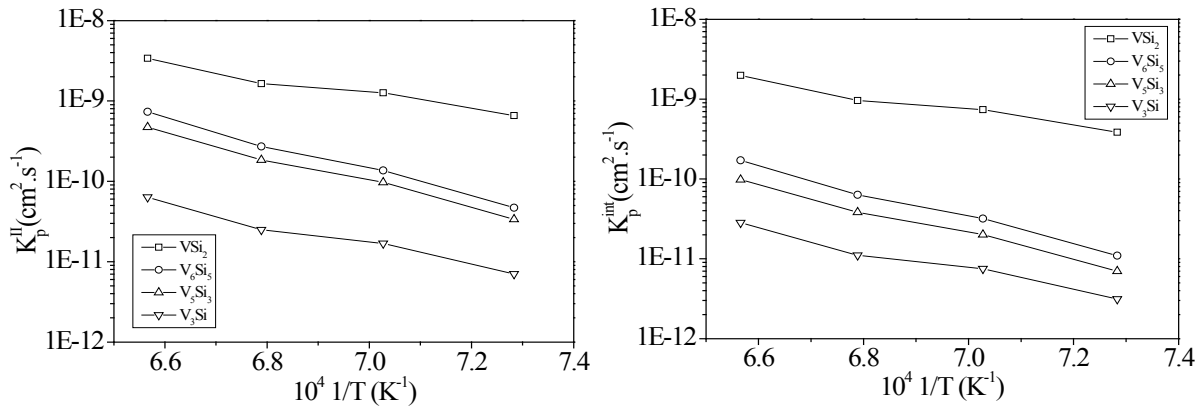
Température (K)	$VSi_2$ <sup>[10]</sup>	$V_6Si_5$ <sup>[11]</sup>	$V_5Si_3$ <sup>[11]</sup>	$V_3Si$ <sup>[12]</sup>
1373	-36375	-44645	-46251	-38620
1423	-36217	-44349	-45917	-38271
1473	-36060	-44053	-45584	-37915
1523	-35902	-43758	-45250	-37552

### 3. Résultats des calculs des constantes intrinsèques et de type II

Dans ce qui suit, le calcul des constantes intrinsèques et de type II par les modèles de Wang et de Buscaglia respectivement a été réalisé. Ces constantes sont reportées à la Figure II-1 pour le vanadium pur et à la Figure II-2 pour l'alliage V-4Cr-4Ti.



**Figure II-1:** Représentation de type Arrhenius des constantes de croissance de type II ( $k_p^{II}$ ) et des constantes de croissance intrinsèques ( $k_p^{int}$ ) des différentes couches sur le vanadium pur



**Figure II-2:** Représentation de type Arrhenius des constantes de croissance a) de type II ( $k_p^{\text{II}}$ ) et b) intrinsèques ( $k_p^{\text{int}}$ ) des différentes couches sur l'alliage V-4Cr-4Ti

Ces représentations permettent de visualiser clairement que les constantes de type II et les constantes intrinsèques sont globalement équivalentes à un facteur multiplicatif prêt. L'ordre constaté en évaluant les constantes apparentes reste le même que celui observé ici sur les constantes intrinsèques et de type II.

Il est aussi possible d'estimer les énergies d'activation pour les différents siliciures et de les comparer aux données de la littérature (Tableau II-3). Les valeurs obtenues dans cette étude sont très proches de celles calculées par Milanese [13], à l'exception de celle calculée pour la phase  $V_6Si_5$  pour laquelle une différence significative est observée. Cet écart semble dû essentiellement à une légère différence dans les épaisseurs mesurées à la température de 1150°C.

**Tableau II-3:** (a) et (b) Valeurs d'énergies d'activation en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  déterminées dans cette étude respectivement à partir des valeurs de constantes de type II et des valeurs de constantes intrinsèques, et (c) celles de Milanese [13] déterminées à partir des constantes de type II pour le couple de diffusion semi infini V/Si.

VSi <sub>2</sub>	V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	V <sub>3</sub> Si
184 <sup>a</sup>	149 <sup>a</sup>	238 <sup>a</sup>	240 <sup>a</sup>
184 <sup>b</sup>	149 <sup>b</sup>	239 <sup>b</sup>	240 <sup>b</sup>
176 <sup>c</sup>	212 <sup>c</sup>	238 <sup>c</sup>	210 <sup>c</sup>

Dans le modèle de Wang, les réactions de formation et de consommation aux interfaces considérées conduisent en réalité à évaluer la croissance d'une couche  $i$  à partir des corps purs constitutifs de cette phase. Ainsi cette constante intrinsèque ne semble pas représenter de manière explicite la constante de croissance d'une phase  $i$  dans un couple de diffusion initialement constitué par les phases  $i-1$  et  $i+1$ . On a d'ailleurs pu remarquer le lien existant entre la constante de type II introduite par Buscaglia et la constante intrinsèque introduite par Wang. Le calcul du rapport entre les deux constantes dans leurs formes générales mène à :

$$\frac{k_p^{II}}{k_p^{int}} = \frac{v_i(v_{i-1}-v_{i+1})}{(v_{i-1}-v_i)(v_i-v_{i+1})} \quad \text{Eq. (5)}$$

Ainsi, il paraît clair que les deux approches sont tout à fait similaires puisque les constantes  $k_p^{II}$  et  $k_p^{int}$  caractéristiques respectivement de chacun des modèles se déduisent l'une de l'autre par un facteur constant. Par conséquent, nous utiliserons par la suite les données issues du modèle de Buscaglia pour déterminer les coefficients d'interdiffusion car il paraît plus représentatif de la réalité expérimentale.

#### 4. Calculs des coefficients d'interdiffusion

Les valeurs des constantes intrinsèques et de type II étant liées, le calcul du coefficient de diffusion peut être mené à partir de l'une ou l'autre des séries de données. Si on utilise la série obtenue sur la base du modèle de Buscaglia (constantes de type II), on utilisera l'équation 3 ; si on utilise les valeurs de constantes intrinsèques déduites du modèle de Wang, on utilisera l'équation 6 donnée ci-dessous :

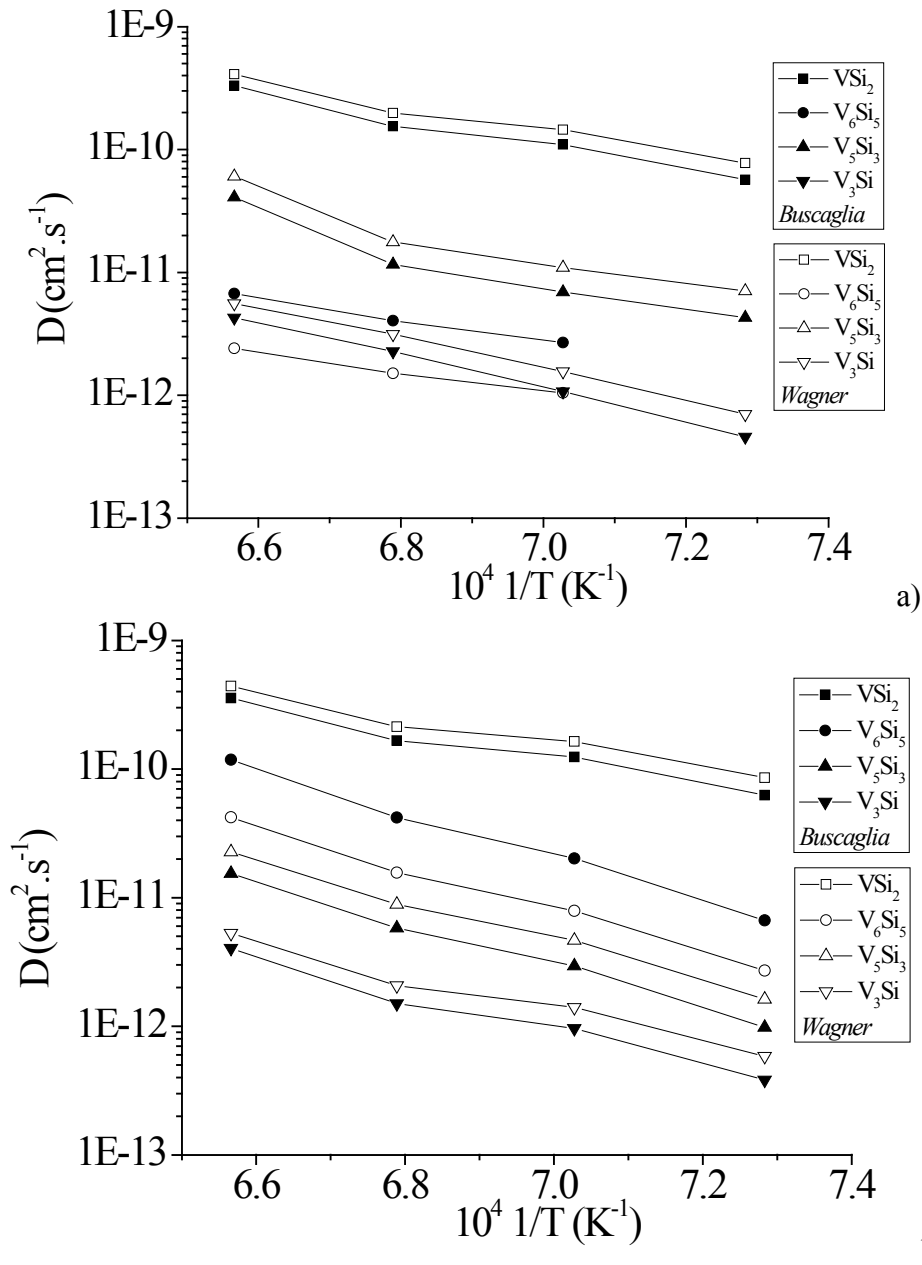
$$k_p^{int} = \frac{(1+v_i)(v_{i-1}-v_{i+1})}{(v_{i-1}-v_i)(v_i-v_{i+1})} \tilde{D}_i \frac{|\Delta G_i^0|}{RT} \quad \text{Eq. (6)}$$

Dans ce qui suit, la détermination des coefficients d'interdiffusion a été menée à partir des données déduites de la méthode proposée par Buscaglia. Ces données sont simultanément comparées à celles issues du modèle de Wagner.

##### a. Coefficients d'interdiffusion dans le système V/Si et V-4Cr-4Ti/Si

La Figure II-3 présente l'évolution des valeurs des coefficients d'interdiffusion calculés à l'aide des méthodes de Buscaglia et de Wagner pour les différents siliciures dans le couple V/Si (Figure II-3.a) et V-4Cr-4Ti/Si (Figure II-3.b)

Dans les deux cas, le modèle de Wagner conduit à des valeurs de coefficients d'interdiffusion légèrement supérieures à celles calculées par le modèle Buscaglia, à l'exception de celles relatives au composé  $V_6Si_5$ . Pour ce composé, la différence semble due principalement aux valeurs d'enthalpie de formation utilisées dans le modèle de Buscaglia.

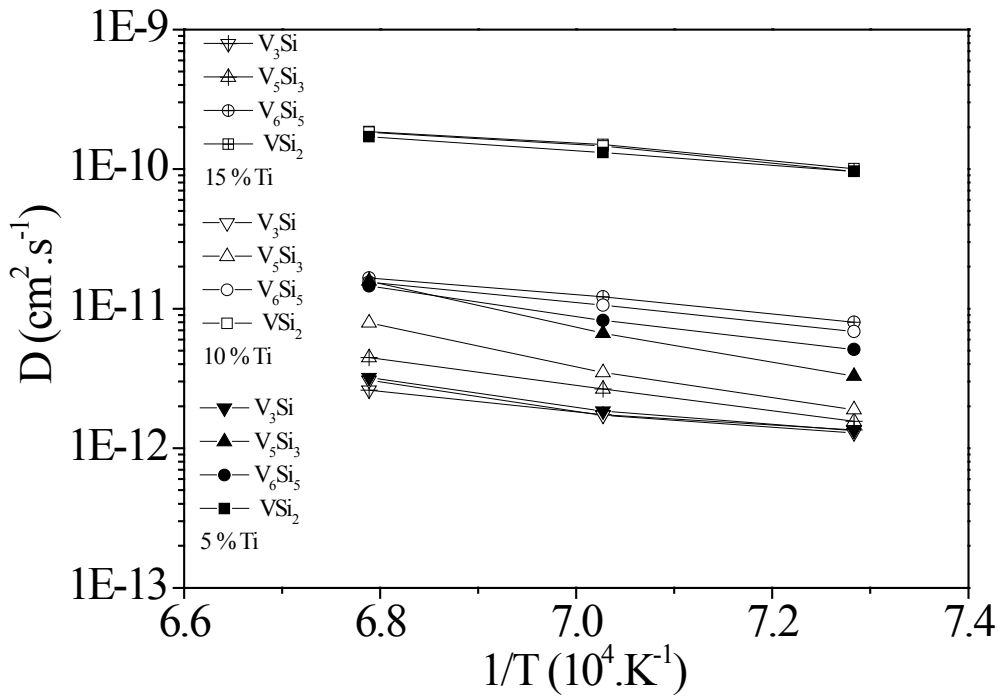


**Figure II-3** : Coefficients d'interdiffusion calculés à partir des modèles de Buscaglia et de Wagner pour les différents siliciures apparaissant dans le couple V/Si (a) et V-4Cr-4Ti/Si (b)

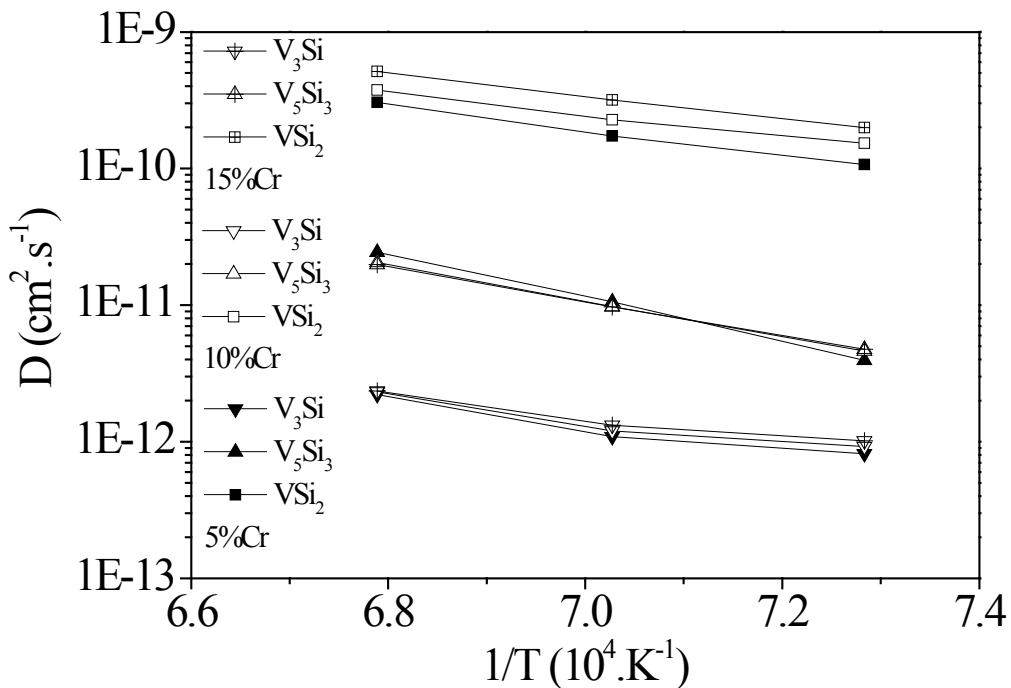
### b. Coefficients d'interdiffusion dans les systèmes V-Cr/Si et V-Ti/Si

Les données des couples de diffusion V-xCr/Si et V-xTi/Si avec  $x = 5, 10$  et  $15$  at.% ont également été traitées pour en déduire les coefficients d'interdiffusion. Dans ce cas, seul le modèle de Wagner a été utilisé.

Les coefficients d'interdiffusion déterminés pour les siliciures formés dans les couples V-xCr/Si et V-xTi/Si sont présentés à la Figure II-4 et la Figure II-5 respectivement.



**Figure II-4:** Coefficients d'interdiffusion pour les différents siliciures formés lors de la croissance du revêtement sur les alliages V-xTi (avec x =5, 10 et 15)



**Figure II-5 :** Coefficients d'interdiffusion pour les différents siliciures formés lors de la croissance du revêtement sur les alliages V-xCr (avec x =5, 10 et 15)

De manière générale, les coefficients d'interdiffusion calculés pour les différents siliciures sur ces alliages suivent une loi de type Arrhenius dans cette gamme de température (1100-1200°C).

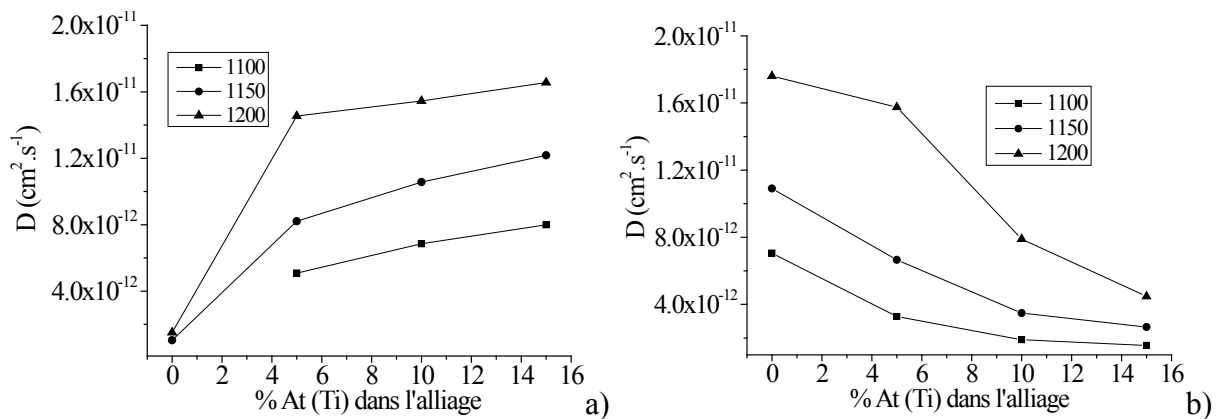
Pour les couples V-xTi/Si, les valeurs de  $\tilde{D}$  pour les couches  $V_3Si$  et  $VSi_2$  ne sont pas affectées par la variation de la teneur en titane alors que l'augmentation de la quantité de titane dans l'alliage affecte les cinétiques de croissance des couches  $V_5Si_3$  et  $V_6Si_5$ . Les coefficients d'interdiffusion pour ces deux couches sont presque identiques pour une valeur de 5% atomique de Ti dans l'alliage, un comportement quasiment identique à celui observé dans le cas de la croissance sur l'alliage V-4Cr-4Ti.

Pour les couples V-xCr/Si, l'addition du chrome se traduit par l'absence de la phase  $V_6Si_5$ . Les cinétiques de croissance des couches  $V_3Si$  et  $V_5Si_3$  ne changent pas de manière significative. Par contre une légère augmentation des valeurs de  $\tilde{D}$  est constatée pour la couche  $VSi_2$  avec l'augmentation des teneurs en Cr dans l'alliage.

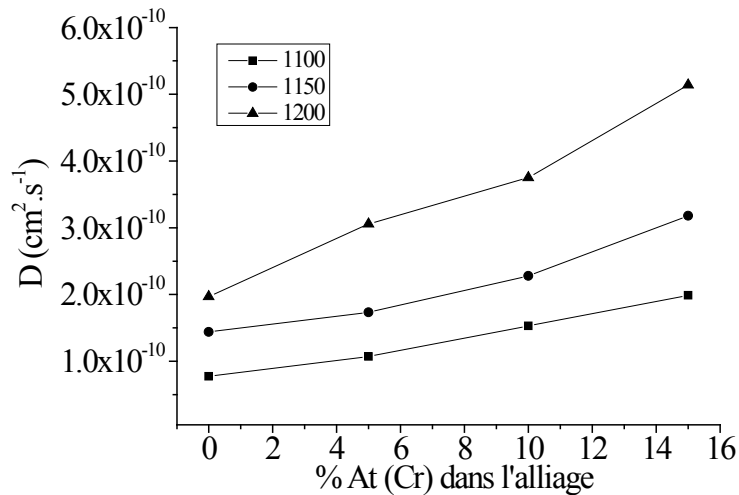
Pour mieux se rendre compte de l'évolution des vitesses de diffusion avec la teneur en éléments d'addition, les valeurs des coefficients d'interdiffusion en fonction de la teneur en Ti et de la teneur en Cr sont reportés sur la Figure II-6 et Figure II-7 pour différentes températures pour les phases  $V_6Si_5$  et  $V_5Si_3$  et pour la phase  $VSi_2$  respectivement. Sur ces graphiques ont été également placées les valeurs obtenues pour le couple V/Si.

Pour le composé  $V_6Si_5$  on constate que les coefficients d'interdiffusion augmentent bien avec la teneur en Ti dans l'alliage. Pour le composé  $V_5Si_3$  les valeurs des coefficients diminuent de manière drastique avec l'augmentation en Ti.

Sur Figure II-7 est présentée la variation du coefficient d'interdiffusion de la couche  $VSi_2$  aux différentes températures de traitement en fonction de la teneur initiale en Cr dans l'alliage. On peut remarquer clairement que les coefficients d'interdiffusion calculés pour la phase  $VSi_2$  varient de manière croissante en fonction de l'augmentation de la teneur initiale en Cr dans les alliages de vanadium V-xCr.



**Figure II-6 :** Variation des coefficients d'interdiffusion en fonction de la teneur en Ti dans le substrat pour a) la couche  $V_6Si_5$  et b) la couche  $V_5Si_3$



**Figure II-7 :** Variation des coefficients d'interdiffusion en fonction de la teneur en Cr dans le substrat pour la couche  $\text{VSi}_2$

Enfin, les valeurs obtenues dans le cas de la croissance sur le vanadium pur ont été rajoutées et celles-ci sont cohérentes avec les résultats obtenus dans le cas de la croissance sur les alliages binaires au Cr et Ti.

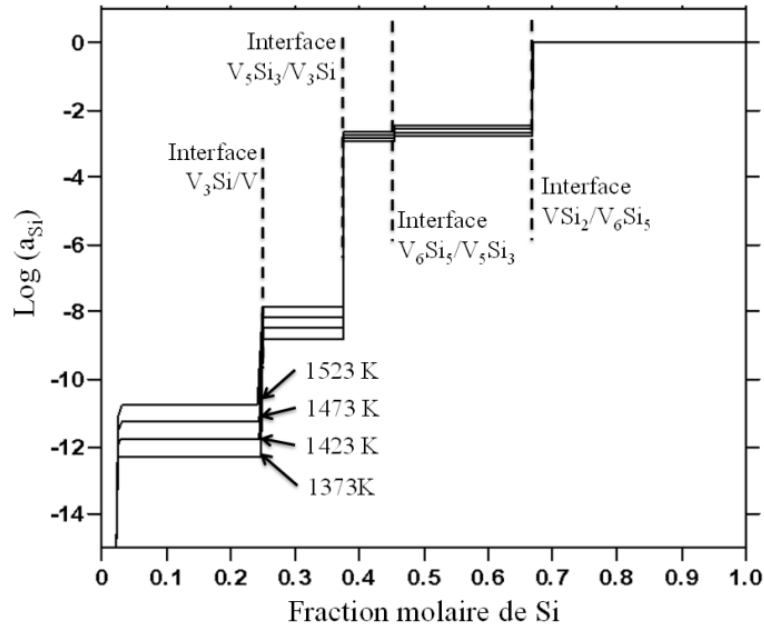
### III. Estimation de l'évolution structurale du revêtement

Les essais d'oxydation menés sur les plaquettes d'alliage V-4Cr-4Ti ont montré que le revêtement de siliciure est tout à fait apte à protéger l'alliage même à des températures représentatives de conditions accidentelles. Dans de telles conditions, les observations ont révélé des évolutions structurales plus ou moins prononcées qu'il est intéressant d'estimer pour une future application. La connaissance des coefficients d'interdiffusion de chaque phase du revêtement rend cette estimation possible.

Dans notre système (substrat revêtu), il existe des équilibres thermodynamiques locaux à chaque interface. Ces équilibres ne sont pas identiques d'une interface à l'autre et rendent par conséquent le système thermodynamiquement instable dans sa globalité. Figure III-1 présente l'évolution des activités en silicium en fonction de la composition pour le système binaire V-Si. On peut remarquer sur le graphique, la chute du potentiel chimique du silicium entre les limites de chaque phase, qui constitue la force motrice de la diffusion à travers les différentes couches du revêtement.

Lors de l'exposition à des températures élevées, le système va donc évoluer de manière à minimiser ce gradient d'activité et atteindre l'état d'équilibre thermodynamique.





**Figure III-1** : Tracé de l'activité en Si en fonction de sa fraction molaire dans le système V-Si

Dans le cas des alliages revêtus majoritairement par le composé  $\text{VSi}_2$ , la vitesse d'oxydation est très faible même à  $1150^\circ\text{C}$  une fois la couche de silice établie. Aussi, la diffusion du revêtement dans le substrat semble être la principale limitation en cas d'exposition prolongée. On a donc jugé intéressant d'estimer la durée de vie de la phase la plus externe lors de l'exposition d'échantillons revêtus de siliciures simples de vanadium à des températures très élevées ( $1150^\circ\text{C}$  représentatives de conditions accidentelles extrêmes).

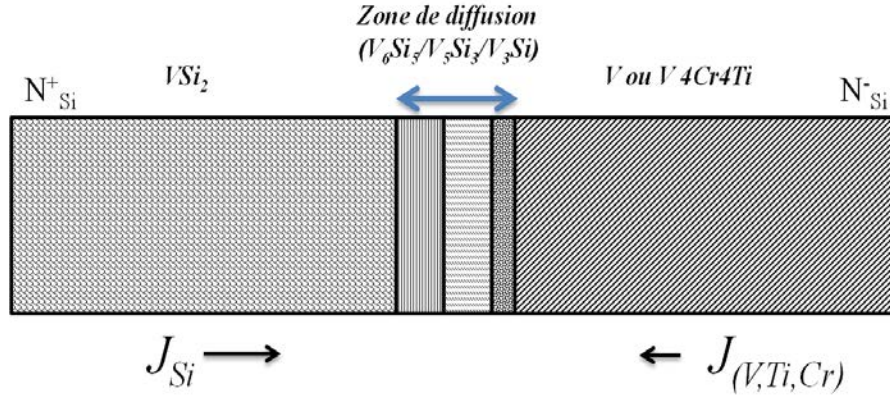
### 1. Méthode

Pour estimer l'évolution structurale, une simulation numérique des cinétiques de vieillissement du système a été réalisée en se servant des coefficients d'interdiffusion calculés auparavant à l'aide des modèles de Wagner et de Buscaglia. Ces coefficients d'interdiffusion sont des propriétés intrinsèques des phases considérées et ne sont donc pas dépendants du couple de diffusion dans lequel la phase se développe.

De manière générale, on suppose : i) l'existence d'un régime quasi-stationnaire établi aux interfaces entre les couches dans le système considéré ii) et que la croissance et la consommation des phases dans le système sont contrôlées exclusivement par la diffusion des espèces en phase solide. Par conséquent, les cinétiques suivent en toute rigueur la loi parabolique.

Le système gaine/revêtement peut être ainsi réduit à un couple de diffusion semi infini  $\text{VSi}_2/\text{V}_{\text{substrat}}$ . Lors de l'exposition à très haute température le système évolue de telle manière

que la couche  $\text{VSi}_2$  se consomme (Figure III-2) de proche en proche pour faire apparaître les composés intermédiaires  $\text{V}_6\text{Si}_5$ ,  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $\text{V}_3\text{Si}$  du fait de l'existence d'un gradient de potentiel chimique.



**Figure III-2** : Représentation schématique du couple de diffusion entre les phases terminales  $\text{VSi}_2$  et  $\text{V}$  (ou l'alliage  $\text{V-4Cr-4Ti}$ )

La manière la plus convenable pour estimer les nouvelles épaisseurs des couches formées et leurs évolutions en fonction du temps revient à réécrire les coefficients d'interdiffusion pour chaque couche à l'aide de la formule générale de Wagner pour la croissance dans les systèmes multicouches [14] :

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{int}(N_{Si}^i) = & \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_{Si}^+ - N_{Si}^i}{N_{Si}^+ - N_{Si}^-} \sum_{v=2}^{v=i-1} \frac{V_m^i}{V_m} (N_{Si}^v - N_{Si}^-) \Delta x_v + \frac{(N_{Si}^+ - N_{Si}^i)(N_{Si}^i - N_{Si}^-)}{N_{Si}^+ - N_{Si}^-} \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \\ & \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_{Si}^i - N_{Si}^-}{N_{Si}^+ - N_{Si}^-} \sum_{v=i+1}^{v=n-1} \frac{V_m^i}{V_m} (N_{Si}^+ - N_{Si}^v) \Delta x_v \end{aligned} \quad \text{Eq. (7)}$$

Avec :  $N_{Si}^+$  la fraction molaire en Si dans la phase  $\text{VSi}_2$ ,

$N_{Si}^-$  la fraction molaire en Si dans le substrat.

Les fractions molaires en Si dans les phases terminales considérées sont celles dans le disiliciures de vanadium d'un côté et celle dans le vanadium pur (ou encore l'alliage  $\text{V-4Cr-4Ti}$ ) de l'autre.

L'avantage qu'offre le formalisme proposé par Wagner, est qu'il permet de mettre en lien directe les coefficients d'interdiffusion et les épaisseurs des couches sans faire intervenir d'autres paramètres. En remplaçant les fractions molaires par leurs valeurs, on obtient donc pour les trois couches ( $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $\text{V}_6\text{Si}_5$ ) dans la zone de diffusion, un système de trois équations non linéaires dont les variables sont les épaisseurs des couches.

$$\frac{4}{3} \tilde{D}(V_3Si)t = \frac{5}{48} \Delta x_{V_3Si}^2 + \frac{7}{96} \Delta x_{V_3Si} \Delta x_{V_5Si_3} \frac{V^{V_3Si}}{V^{V_5Si_3}} + \frac{7}{132} \Delta x_{V_3Si} \Delta x_{V_6Si_5} \frac{V^{V_3Si}}{V^{V_6Si_5}} \quad \text{Eq. (8)}$$

$$\frac{4}{3} \tilde{D}(V_5Si_3)t = \frac{21}{192} \Delta x_{V_5Si_3}^2 + \frac{7}{96} \Delta x_{V_5Si_3} \Delta x_{V_3Si} \frac{V^{V_5Si_3}}{V^{V_3Si}} + \frac{7}{88} \Delta x_{V_5Si_3} \Delta x_{V_6Si_5} \frac{V^{V_5Si_3}}{V^{V_6Si_5}} \quad \text{Eq. (9)}$$

$$\frac{4}{3} \tilde{D}(V_6Si_5)t = \frac{35}{363} \Delta x_{V_6Si_5}^2 + \frac{7}{132} \Delta x_{V_6Si_5} \Delta x_{V_3Si} \frac{V^{V_6Si_5}}{V^{V_3Si}} + \frac{7}{88} \Delta x_{V_6Si_5} \Delta x_{V_5Si_3} \frac{V^{V_6Si_5}}{V^{V_5Si_3}} \quad \text{Eq. (10)}$$

Les valeurs des coefficients d'interdiffusion sont connues. Il suffit donc de faire varier le paramètre temps et de résoudre le système par la méthode de *Newton-Raphson* à l'aide d'un logiciel de calcul mathématique approprié (MATLAB, Mathcad...etc) utilisant un code de calcul permettant la résolution de systèmes d'équations non linéaires. Les calculs réalisés supposent d'une part que les interfaces entre les couches restent planes et que les épaisseurs initiales des couches intermédiaires sont nulles à l'instant  $t=0$ .

On note que de l'épaisseur consommée de la couche  $VSi_2$  dépendra les épaisseurs des couches naissantes dans la zone de diffusion ( $V_6Si_5$ ,  $V_5Si_3$  et  $V_3Si$ ). En effet, en considérant le principe de conservation de la matière dans ce système, il vient que la quantité de silicium quittant la phase  $VSi_2$  est égale à celle mise en jeu lors de la croissance des produits d'interdiffusion. On peut donc exprimer en toute rigueur, connaissant les volumes molaires des phases, la concentration molaire en Si rapportée à l'unité de surface consommée à partir de la phase  $VSi_2$  par la relation suivante :

$$\frac{2 \Delta x^{VSi_2}}{3 V_m^{VSi_2}} = \frac{5 \Delta x^{V_6Si_5}}{11 V_m^{V_6Si_5}} + \frac{3 \Delta x^{V_5Si_3}}{8 V_m^{V_5Si_3}} + \frac{1 \Delta x^{V_3Si}}{4 V_m^{V_3Si}} \quad \text{Eq. (11)}$$

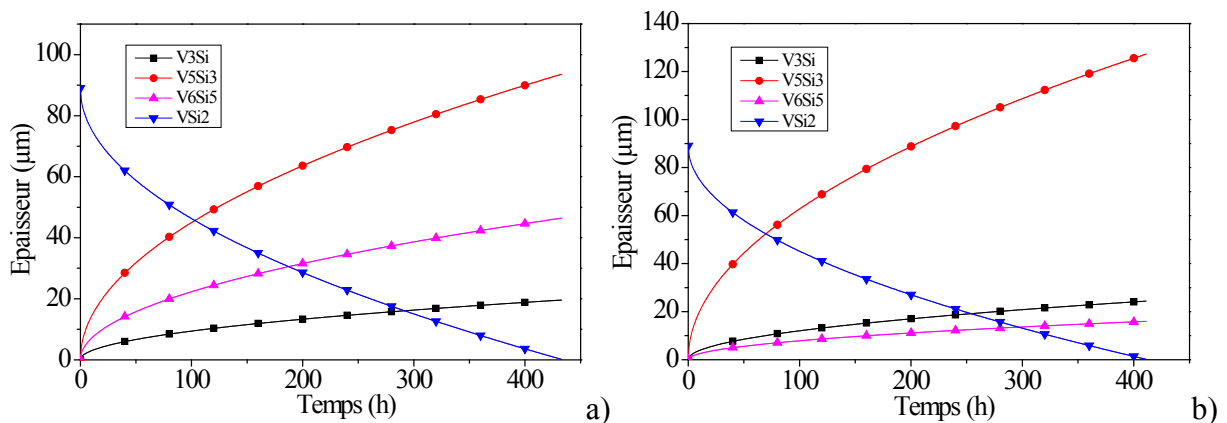
$$\text{avec} \quad \Delta x^{VSi_2} = x_{initiale}^{VSi_2} - x_{consommée}^{VSi_2} \quad \text{Eq. (12)}$$

On peut donc par la suite, à l'aide de cette relation, évaluer à chaque instant l'épaisseur consommée de la couche  $VSi_2$  en remplaçant les volumes molaires par leurs valeurs et les épaisseurs calculées des couches suite à la résolution du système d'équations non linéaires.

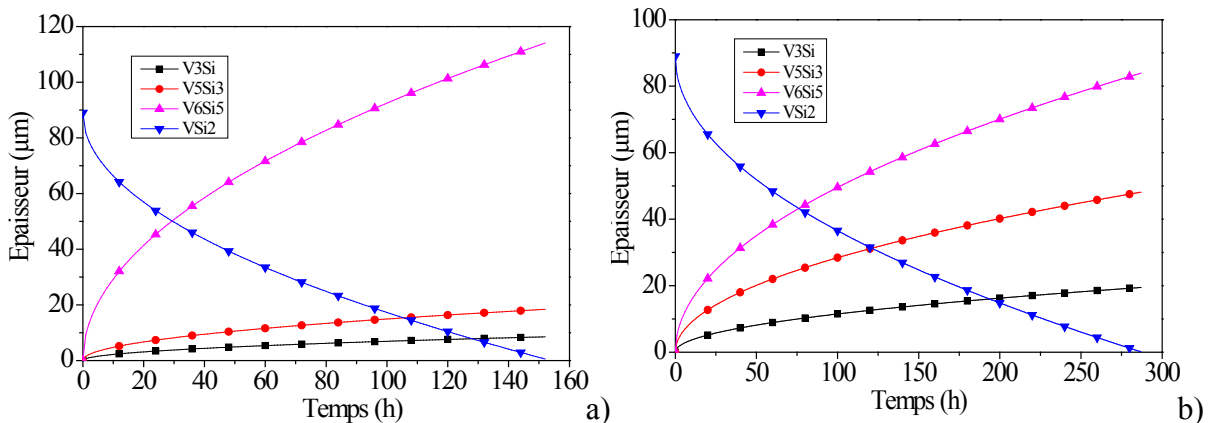
Lorsque la phase terminale sera complètement consommée, il suffira de considérer par le même raisonnement la phase la plus externe comme la nouvelle phase terminale, qui se consommera à son tour en faveur des phases intermédiaires et ainsi de suite jusqu'à ce que le système atteigne l'équilibre thermodynamique invariant  $V_3Si/V$ .

## 2. Estimation pour une exposition à 1150°C

Dans ce qui suit, on a supposé une épaisseur initiale de  $\text{VSi}_2$  de 90  $\mu\text{m}$  déposé sur le vanadium pur et l'alliage V-4Cr-4Ti. Les coefficients d'interdiffusion, calculés par les deux modèles (Wagner et Buscaglia), ont été utilisés pour évaluer l'évolution temporelle des siliciures de vanadium sur deux types de substrat (vanadium pur et alliage V-4Cr-4Ti) à la température de 1150°C. Les variations des épaisseurs pour chaque couche sont présentées respectivement sur la Figure III-3 et la Figure III-4 pour les couples  $\text{VSi}_2/\text{V}$  et  $\text{VSi}_2/\text{V-4Cr-4Ti}$ .



**Figure III-3** : Epaisseurs calculées des couches de siliciures se formant entre  $\text{VSi}_2$  et un substrat de V pur en utilisant des coefficients d'interdiffusion calculés par : a) le modèle de Buscaglia, b) le modèle de Wagner



**Figure III-4** : Epaisseurs calculées des couches de siliciures se formant entre  $\text{VSi}_2$  et un substrat de V-4Cr-4Ti en utilisant des coefficients d'interdiffusion calculés par : a) le modèle de Buscaglia, b) le modèle de Wagner

De manière générale, les calculs indiquent que la consommation de la phase  $\text{VSi}_2$  est plus lente dans le cas du vanadium pur que dans le cas de l'alliage V-4Cr-4Ti. En effet, quel que soit le jeu de coefficients d'interdiffusion utilisé (Buscaglia ou Wagner), la phase  $\text{VSi}_2$  d'épaisseur initiale 90  $\mu\text{m}$  est totalement consommée après environ 400 h d'exposition à 1150°C dans le cas du couple  $\text{VSi}_2/\text{V}$ .

Les résultats divergent davantage pour le couple  $\text{VSi}_2/\text{V-4Cr-4Ti}$  selon les coefficients utilisés. Avec les valeurs de Buscaglia, la couche de  $\text{VSi}_2$  est consommée après seulement 150 h alors qu'elle est consommée après environ 280 h en utilisant les coefficients issus de la méthode de Wagner. De plus, les valeurs de  $\tilde{D}$  estimées par les deux modèles ne mènent pas aux mêmes résultats en ce qui concerne l'épaisseur des phases intermédiaires formées quel que soit le substrat.

Dans le cas de la consommation de la couche  $\text{VSi}_2$  sur le vanadium pur, on estime que la couche  $\text{V}_5\text{Si}_3$  se développe majoritairement, étant donné que celle-ci possède un coefficient d'interdiffusion élevé, alors que les composés  $\text{V}_6\text{Si}_5$  et  $\text{V}_3\text{Si}$  croissent de manière minoritaire car leurs coefficients d'interdiffusion sont moins importants. Cependant, dans le cas de la consommation de la couche  $\text{VSi}_2$  sur l'alliage  $\text{V-4Cr-4Ti}$ , on estime que la couche  $\text{V}_6\text{Si}_5$  se développe majoritairement étant donné que celle-ci possède un coefficient d'interdiffusion élevé alors que les composés  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $\text{V}_3\text{Si}$  croissent de manière minoritaire car leurs coefficients d'interdiffusion sont moins importants.

Par conséquent, les longues durées de vie de la phase  $\text{VSi}_2$  dans le cas du couple  $\text{VSi}_2/\text{V}$  peuvent être liées aux propriétés de transport dans les phases intermédiaires (notamment dans  $\text{V}_6\text{Si}_5$ ) qui favorisent la formation majoritaire d'une phase moins riche en silicium ( $\text{V}_5\text{Si}_3$ ). En termes de bilan de matière, ceci se traduit par une cinétique de consommation de la couche  $\text{VSi}_2$  plus lente. Dans le second cas, la formation majoritaire de la phase riche en silicium  $\text{V}_6\text{Si}_5$ , impose une cinétique de consommation de la phase terminale  $\text{VSi}_2$  plus rapide.

On rappelle que le modèle de Buscaglia tient compte des enthalpies libres de formation des différentes phases binaires. Or, comme on l'a vu précédemment, le tiers élément titane, même à faible teneur, semble avoir un effet très important sur la stabilité des phases et donc sur les enthalpies libres de formation de ces phases intermédiaires. Cette dépendance peut engendrer des erreurs lors du calcul des coefficients d'interdiffusion dont l'étendue peut varier en fonction de l'exactitude des valeurs de  $G$  utilisées. Afin d'établir quelle série de valeurs est la plus propice à modéliser le comportement du revêtement, des essais de traitements thermiques ont été menés dans des ampoules de silice scellées sous vide.

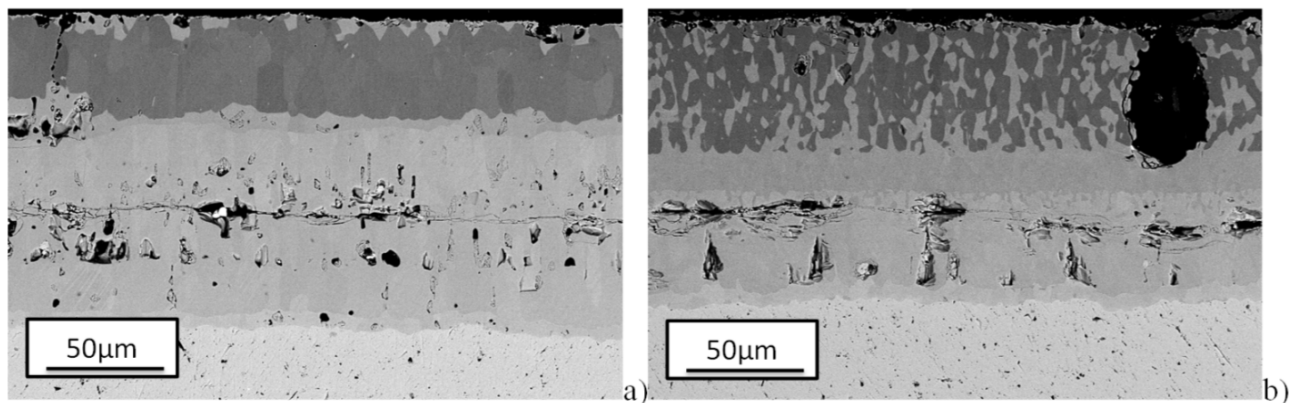
### **3. Validation expérimentale**

Afin d'évaluer la pertinence des données obtenues par la simulation numérique, l'évolution structurale au cours du vieillissement des revêtements a été vérifiée par le biais de traitements thermiques. Des revêtements ont été préparés sur des substrats de V pur et de l'alliage  $\text{V-4Cr-}$

4Ti dans des conditions opératoires telles que l'épaisseur de la couche  $\text{VSi}_2$  soit approximativement égale à  $90 \mu\text{m}$ . Les traitements de cémentation ont été réalisés à une température de  $1150^\circ\text{C}$  pour une durée de 16 h. Dans ces conditions, les épaisseurs attendues et effectivement obtenues à l'issue de ce traitement de pack-cémentation sont de:

- $85 \mu\text{m}$  pour la couche  $\text{VSi}_2$ ,  $0,9 \mu\text{m}$  pour  $\text{V}_6\text{Si}_5$ ,  $10 \mu\text{m}$  pour  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $1,9 \mu\text{m}$  pour  $\text{V}_3\text{Si}$  dans le cas de la croissance sur le substrat V pur.
- $89 \mu\text{m}$  pour la couche  $\text{VSi}_2$ ,  $5,5 \mu\text{m}$  pour  $\text{V}_6\text{Si}_5$ ,  $3,7 \mu\text{m}$  pour  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $1,7 \mu\text{m}$  pour  $\text{V}_3\text{Si}$  dans le cas de la croissance sur le substrat V-4Cr-4Ti.

Une fois les revêtements élaborés, les échantillons sont introduits dans une ampoule en silice scellée sous vide secondaire. Le tout est placé dans un four chauffé à  $1150^\circ\text{C}$  pour une durée de 81 h. Les échantillons vieilliss sont ensuite mis en résine, tronçonnés puis observés en coupe transverse (Figure III-5) à l'aide d'un microscope électronique à balayage afin de mesurer les épaisseurs des différentes couches (Tableau III-1).



**Figure III-5** : Coupes transverses des échantillons recuits à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 81 h. a) dépôt sur substrat de vanadium pur ; b) dépôt sur substrat de V-4Cr-4Ti.

**Tableau III-1**: Epaisseurs des couches mesurées à l'issue du test de vieillissement à  $1150^\circ\text{C}$  pour une durée de 81 h

		Epaisseurs mesurées ( $\mu\text{m}$ )			
		$\text{VSi}_2$	$\text{V}_6\text{Si}_5$	$\text{V}_5\text{Si}_3$	$\text{V}_3\text{Si}$
<b>V pur</b>	mesurées	40	6,5	76,5	9
	calculées (Wagner)	<b>49</b>	<b>8</b>	<b>68</b>	<b>11</b>
<b>V-4Cr-4Ti</b>	mesurées		71	39,7	7,8
	calculées (Wagner)	<b>41</b>	<b>44</b>	<b>30</b>	<b>11</b>

On rappellera que le calcul des épaisseurs est réalisé en considérant l'épaisseur des phases intermédiaires comme nulle au départ du calcul.

De manière générale, les mesures expérimentales obtenues sont en bon accord avec les épaisseurs calculées lors de la modélisation à partir des coefficients d'interdiffusion déduits de la méthode de Wagner. Par contre elles le sont beaucoup moins avec ceux estimés par la méthode de Buscaglia (Figure III-3.a). La coupe transverse obtenue dans le cas de la croissance sur le V pur (Figure III-5.a) montre que la phase  $\text{VSi}_2$  se consomme et conduit bien majoritairement à la formation de  $\text{V}_5\text{Si}_3$ .

L'évolution des épaisseurs dans le cas de la croissance sur l'alliage V-4Cr-4Ti est plus complexe (Figure III-5b). En effet, la consommation de la phase  $\text{VSi}_2$  ne se fait pas selon un front plan comme c'est le cas pour le vanadium pur mais fait intervenir la précipitation de la phase  $\text{V}_6\text{Si}_5$  aux joints de grains de la couche  $\text{VSi}_2$ . Toutefois, les épaisseurs des couches internes restent en bon accord avec les prévisions établies sur la base des coefficients déterminés selon Wagner.

L'utilisation des  $\tilde{D}$  calculés par le modèle de Buscaglia conduit donc à un écart significatif par rapport aux observations. Il semble à ce stade que l'utilisation du modèle impliquant l'utilisation des données thermodynamiques (Buscaglia) conduit à des erreurs importantes. Les erreurs sont encore plus importantes lorsque l'on considère le couple de diffusion mettant en jeu l'alliage, ce qui tend à démontrer que ces données méritent d'être réévaluées. Ces déviations semblent essentiellement liées aux données utilisées pour la phase  $\text{V}_6\text{Si}_5$  dont l'augmentation de stabilité avec la teneur en titane a été observée tout au long de ce travail.

#### **IV. Discussion**

Les mécanismes et les cinétiques de transport dans le système V-Si ont été étudiés par le passé par Milanese *et al.* [13] ainsi que par Prasad *et al.* [3]. Les premiers ont utilisé l'approche de Buscaglia pour déterminer les coefficients de diffusion alors que Prasad *et al.* ont mis en œuvre l'analyse développée par Wagner. Les deux études ont été réalisées sur des couples de diffusion conventionnels et mènent sensiblement à des résultats équivalents. En les comparant aux nôtres, nous avons pu tout d'abord tirer les conclusions suivantes :

- L'effet du transport élémentaire en phase gaz peut être négligé car il ne limite pas la croissance des revêtements de siliciures,
- la limitation cinétique est due essentiellement à la diffusion des espèces (V et Si) en phase solide,



- lors de la cémentation activée en caisse du vanadium et ses alliages, le couple substrat/alliage donneur est parfaitement assimilable à un couple de diffusion conventionnel.

Nous avons appliqué les mêmes modèles que ceux utilisés par ces auteurs [3, 13] pour déterminer les valeurs des coefficients d'interdiffusion. La représentation de leurs résultats dans un graphique de type Arrhenius ( $\log \tilde{D} = f(1/T)$ ) les avait conduits à déterminer les énergies d'activation associées à la croissance de chaque phase. Leurs résultats, obtenus pour le couple V/Si, sont comparés aux nôtres dans le Tableau IV-1 où sont rapportées les valeurs des énergies d'activation pour chaque composé intermédiaire. Pour faciliter la comparaison, nous avons également reporté dans le Tableau IV-1, les valeurs des énergies d'activation obtenues sur le couple V-4Cr-4Ti/Si.

**Tableau IV-1** : Energies d'activation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) associées à la croissance par interdiffusion des siliciures du couple V/Si

	<i>Couple V/Si</i>					<i>Couple V-4Cr-4Ti/Si</i>	
	<i>Chaia</i> [Buscaglia]	<i>Chaia</i> [Wagner]	<i>Prasad</i> [3] [Wagner]	<i>Milanese</i> [13]* [Buscaglia] [Buscaglia]		<i>Chaia</i> [Buscaglia]	<i>Chaia</i> [Wagner]
<b>V<sub>3</sub>Si</b>	<b>259</b>	<b>241</b>	208	238	238	<b>261</b>	<b>243</b>
<b>V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub></b>	<b>251</b>	<b>238</b>	240	254	248	<b>310</b>	<b>297</b>
<b>V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub></b>	<b>129</b>	<b>150</b>	—	130	198	<b>325</b>	<b>310</b>
<b>VSi<sub>2</sub></b>	<b>189</b>	<b>184</b>	141	196	192	<b>191</b>	<b>180</b>

*\*on notera que Milanese utilise deux valeurs d'enthalpie libre de formation différentes pour la phase V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub>.*

On peut visualiser pour le couple de diffusion V/Si que les valeurs déterminées par l'un ou l'autre des modèles dans ce travail sont cohérentes entre elles et qu'elles s'approchent de la première série de valeurs déterminées par Milanese. Elles s'écartent de celles de Prasad mais comme ce dernier ne prend pas en compte la phase V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub> dans son analyse du fait de sa faible épaisseur, il peut s'écarter des valeurs attendues.

Des différences notables apparaissent pour les composés V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> et V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub> dans le cas du couple mettant en jeu l'alliage V-4Cr-4Ti et le silicium. En effet les énergies d'activation augmentent de manière importante, particulièrement pour la phase V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub>.

Toutefois, on notera que ces énergies d'activation doivent être considérées avec prudence car elles sont le reflet de plusieurs mécanismes s'opérant simultanément. La diffusion des

éléments vanadium et silicium sur leurs sous-réseaux respectifs peut en effet être considérée comme indépendante, de même que la diffusion aux joints de grains et en volume. Ces phénomènes dépendent de manière différente de la température et possèdent donc chacun une énergie d'activation.

Aux hautes températures considérées ici (1100-1250°C), on peut supposer la contribution de la diffusion aux joints de grains comme négligeable. En effet, on suppose généralement que la diffusion dans le volume est prédominante dès lors que la température de traitement est supérieure à la moitié de la température de fusion du composé. Dans cette étude, les traitements de cémentation ont été réalisés pour des températures telles que le rapport  $T/T_f$  est compris entre 0,70 et 0,78 pour le composé  $VSi_2$ , entre 0,70 et 0,78 pour  $V_6Si_5$ , entre 0,60 et 0,66 pour  $V_5Si_3$ , et entre 0,65 et 0,72 pour  $V_3Si$ . Au regard de ces valeurs, on peut donc supposer que la diffusion en volume est prédominante dans le domaine de température étudié. Ceci semble particulièrement vrai pour la couche  $VSi_2$  pour laquelle la croissance colonnaire (cf. chapitre IV) rend la fraction de joints de grains négligeable. Toutefois, pour les couches  $V_3Si$ ,  $V_5Si_3$  et  $V_6Si_5$  qui se développent avec une microstructure à grains équiaxes, la diffusion aux joints de grains ne peut être tout à fait négligée.

Du point de vue de l'autodiffusion du vanadium et du silicium sur leurs sous-réseaux respectifs, les expériences menées ici ne permettent pas de les évaluer car l'observation des coupes transverses ne révèlent aucun stigmatisme de l'interface initiale dans ces composés. Cependant la littérature donne quelques renseignements sur ce point pour les différents siliciures de vanadium :

- Concernant la phase  $VSi_2$  : Il est souvent admis que le silicium est l'espèce la plus mobile [15, 16, 17] dans les composés  $MSi_2$ . Le vanadium est supposé très peu mobile voire immobile dans cette structure. Aussi, la valeur faible de l'énergie d'activation pour ce composé doit refléter principalement la diffusion du silicium à travers le composé  $VSi_2$ .
- Une étude comparative réalisée par Prasad [18] montre que la diffusion du Si est également prédominante dans les phases dont la composition est de type  $M_5Si_3$ . Ceci concerne les composés  $Nb_5Si_3$  et  $Mo_5Si_3$ . Des coefficients d'interdiffusion ont été calculés pour ces composés ainsi que le rapport entre le coefficient d'autodiffusion de Si et celui de l'élément métallique. Le ratio  $D_{Si}/D_M$  est de 31 pour le composé  $Nb_5Si_3$  et il est autour de 103 pour le composé  $Mo_5Si_3$ . Toutefois aucune donnée n'est disponible pour le composé  $V_5Si_3$ . Ce dernier cristallise dans une structure  $D8_m$  (tI32)

avec le groupe d'espace I4/mcm de manière similaire à celle du composé  $Nb_5Si_3$  et pourrait de ce fait avoir un comportement voisin. Toutefois, la température de fusion de  $V_5Si_3$  étant de  $500^\circ C$  plus faible que celle de  $Nb_5Si_3$ , il est difficile à ce stade de se prononcer sur la mobilité du silicium préférentiellement à celle du vanadium dans cette structure. La dépendance de la croissance de cette phase envers l'élément titane, qui doit se placer sur le sous-réseau vanadium, nous fait dire que les deux espèces diffusent simultanément et que l'énergie d'activation ne peut pas être associée à un phénomène particulier.

- Ces mêmes considérations nous amène à dire qu'un comportement similaire est attendu pour le composé  $V_6Si_5$ . Les éléments d'addition de l'alliage favorisent (Ti) ou défavorisent (Cr) de manière très nette le développement de cette couche.
- La diffusion dans la phase  $V_3Si$  a été étudiée par Kumar [19] en utilisant un couple de diffusion constitué des phases terminales V et  $V_5Si_3$ . Des oxydes de type  $TiO_2/ZrO_2$  ont été placés à l'interface initiale de contact afin d'indiquer la position du plan de Kirkendall et donc la nature de l'espèce la plus mobile dans le composé. Après le traitement thermique, les marqueurs sont restés localisés à l'interface V/ $V_3Si$  indiquant une diffusion rapide du vanadium et une faible mobilité du silicium dans ce type de structure. On a constaté aussi d'après nos expériences que les éléments d'additions tels Cr ou Ti, n'ont aucune influence sur le flux de matière, et donc sur la cinétique de croissance, dans ce composé.

L'utilisation des coefficients d'interdiffusion pour prédire l'évolution microstructurale a montré que les valeurs issues du modèle de Wagner permettaient de se rapprocher davantage des évolutions réelles observées après un traitement thermique du vanadium revêtu que celles issues du modèle de Buscaglia. On notera toutefois que seul le modèle de Wagner a été utilisé pour simuler cette évaluation structurale et donc que ce résultat permet seulement d'affirmer que le modèle est parfaitement consistant.

Dans ces conditions,  $90\ \mu m$  de couche de  $VSi_2$  est consommée après environ 450 h à la température de  $1150^\circ C$  dans le cas d'un substrat composé de vanadium pur, alors que cette couche se consomme en 280 h dans le cas de l'alliage V-4Cr-4Ti. La raison de cette diminution de durée semble reposer principalement sur l'accélération de la vitesse de croissance de la couche de  $V_6Si_5$  comme nous l'avons mentionné à plusieurs reprises dans ce texte. Le modèle retranscrit bien le développement préférentiel de la phase  $V_5Si_3$  dans le

couple V/Si alors que la phase  $V_6Si_5$  est la phase à croissance la plus rapide dans le cas de l'alliage.

Toutefois les observations menées (Figure III-5) sur l'échantillon traité thermiquement à  $1150^\circ\text{C}$  ont montré que l'évolution structurale ne se produit pas dans le cas de l'alliage selon un front plan. En effet, au cours de ce traitement thermique, la phase  $VSi_2$  voit son épaisseur se réduire avec le temps d'exposition et se transforme en une zone biphasée composée de  $VSi_2+V_6Si_5$ . Ainsi, le titane semble être responsable de ce comportement ainsi que des perturbations interfaciales  $VSi_2/V_6Si_5$  observées au cours des dépôts sur l'alliage. Leurs origines sont probablement d'ordre thermodynamique et liées à des changements d'activité des éléments au niveau des interfaces.

Ce résultat nous amène à penser que l'utilisation des modèles que ce soit de Buscaglia ou de Wagner pour traiter l'interdiffusion dans le cas V-4Cr-4Ti/Si ne sont pas tout à fait adaptés pour traiter ce cas plus compliqué de diffusion ternaire. Nous avons vu que le modèle de Buscaglia requiert l'utilisation de l'enthalpie de formation de la phase  $V_6Si_5$  et que celle-ci est déjà discutable dans le binaire (cf. chapitre III). Dans le cas du ternaire, ceci semble supporté par l'étude des propriétés élastiques et de structure électronique des siliciures de vanadium effectuée par Thieme [20]. Dans cette étude, l'auteur montre que la température de décomposition de la phase  $V_6Si_5$  peut être significativement augmentée par des faibles quantités de dopants ou bien d'impuretés. Ainsi, les valeurs d'enthalpie de formation peuvent être très affectées par les additions en titane, ceci peut rendre inapplicable le modèle de Buscaglia. Néanmoins, les résultats obtenus avec le modèle de Wagner ont permis de prédire une évolution structurale qui n'est pas aberrante par rapport à la réalité.

Enfin nous avons mis en évidence que l'augmentation de la teneur en chrome dans un alliage V-xCr, avec  $x = 5, 10$  et  $15$  at.%, interdit la formation de la phase  $V_6Si_5$  alors que le titane dans un alliage V-xTi permet de limiter la croissance de la phase  $V_5Si_3$ . Ceci peut s'avérer très intéressant au regard des propriétés plutôt médiocre que semble posséder ce composé. En effet, lorsque des fissures ont été observées après préparation métallographique, elles étaient présentes systématiquement dans cette phase  $V_5Si_3$ . Cela peut être une voie intéressante pour optimiser la composition de ces alliages base vanadium.

## **V. Conclusions**

Les résultats des essais de pack-cémentation ont été traités par une approche diffusionnelle en utilisant les modèles adaptés au développement de couches intermédiaires à composition

définie. Les modèles proposés par Wagner et Buscaglia sont particulièrement adaptés au cas de la croissance multicouche. Nous avons pu mettre en évidence que la nature des phases terminales joue un grand rôle sur la vitesse de croissance des différentes couches. Ainsi les valeurs de constantes apparentes ne sont utiles que dans des conditions parfaitement identiques à celles employées. Par contre le calcul de la constante de croissance intrinsèque à partir de ces données permet de déterminer les coefficients d'interdiffusion qui sont propres à une phase quel que soit le couple considéré.

Ces coefficients ont permis d'estimer la durée nécessaire à la consommation de la phase  $VSi_2$ , à laquelle est attribué le caractère protecteur du revêtement, dans le cas du vanadium pur et dans le cas de l'alliage V-4Cr-4Ti à 1150°C. Cette température correspond à une température accidentelle extrêmement sévère dans une application où il est supposé qu'elle n'excédera jamais 1000°C. Même si le modèle utilisé peut être discuté, une couche de 90  $\mu m$  de la phase  $VSi_2$  doit être consommée en 280 h à cette température. Elle laissera place à la phase  $V_6Si_5$  qui contient encore une teneur de 45 at.%Si ; ce qui confère à cette phase le potentiel d'être encore silice formeuse.

Par conséquent, et au regard de ce qui a été montré précédemment, la durée de vie de la gaine en condition accidentelle nous paraît plus limitée par les propriétés mécaniques de l'alliage V-4Cr-4Ti à haute température (fluage) que par la consommation du revêtement et la détérioration de l'alliage par oxydation.

## **Références bibliographiques**

- 
- [1] C. Wagner, *Acta Metall.*, vol. 17 (1969), p. 99-107
  - [2] S. Arrhenius, *Zeit. Phys. Chem.*, vol.4 (1889), p. 226-248
  - [3] S. Prasad and A. Paul, *Journal of Phase Equilibria And Diffusion*, vol.32(3) (2011), p. 212-218
  - [4] C. Matano, *Jap. J. Phys.*, vol. 8 (1933), p.109-113
  - [5] L. Boltzmann, *Ann. Physik.*, vol. 53 (1894), p. 959-964
  - [6] F. Sauer and V. Freise, *Z. Electrochem.*, vol. 66 (1962), p. 353-63
  - [7] G. Wang *et al.*, *Oxidation of Metals*, vol. 31(1989) , p 415-429
  - [8] V. Buscaglia and U.A. Tamburini, *Acta Mat.*, vol.50 (2002), p. 525-535
  - [9] Pearson Crystal Data, *Crystal Database for Inorganic Compounds*, ASM Inter. (2008)
  - [10] J.F. Smith, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol.2(1) (1981), p. 42-48
  - [11] C. Zhang *et al.*, *Calphad*, vol. 32 (2008), p. 320-325
  - [12] M.E. Schlesinger, *Chemical Reviews*, vol. 90(4) (1990), p. 607-628
  - [13] C. Milanese *et al.*, *Acta Materialia*, vol. 50 (2002), p. 1393-1403
  - [14] S. Prasad and A; Paul, *J. of Mater. Sci.: Mater. Electron*, vol. 23 (2012), p.75-85
  - [15] W.K. Chu *et al.*, *Applied Physics Letters*, vol. 25(8) (1974), p.454-457
  - [16] S. Prasad and A. Paul, *Intermetallics*, vol. 19 (2011), p.1191-1200

- 
- [17] S. Prasad and A. Paul, *Acta Materialia*, vol. 59 (2011), p.1577-1585  
[18] S. Prasad and A. Paul, *Defect and Diffusion*, vol. 323-325 (2002), p. 459-464  
[19] A. K. Kumar *et al.*, *Scripta Materialia*, vol. 60 (2009), p.377-380  
[20] M.B. Thieme and S. Gemming, *Acta Materialia*, vol. 57 (2009), p.50-55

## Conclusions générales

Les travaux réalisés au cours de cette thèse avaient pour but d'identifier des solutions de protection des alliages de vanadium envisagés pour les applications gainage des futurs réacteurs de génération IV refroidis au sodium liquide. En effet, une barrière physique contre la diffusion de l'oxygène s'avère nécessaire et doit impérativement être élaborée pour assurer un bon fonctionnement à long terme dans les conditions rencontrées dans un RNR-Na.

Dans ce travail, la cémentation activée en caisse a été mise en œuvre afin de réaliser différents revêtements par voie thermochimique. L'aptitude de ces revêtements à protéger les alliages V-4Cr-4Ti de l'oxydation a ensuite été évaluée. La solution qui est apparue la plus prometteuse consiste à apporter suffisamment de silicium à la surface pour promouvoir la formation d'une couche protectrice de silice au contact de l'oxygène. Dans ce travail, des revêtements silice formeurs contenant les composés de type  $MSi_2$  (avec  $M = V, Ti, Cr$ ),  $NiTi_4Si_4$  ou  $Ni_4Ti_4Si_7$  ont été étudiés.

Les conditions expérimentales permettant de réaliser des revêtements de bonne qualité métallurgique ont été obtenues (chapitre IV). Elles ont nécessité soit de mettre en œuvre des agents activants de type fluorure, soit des pré-dépôts de nickel électrolytique de façon à éviter l'interaction du vanadium avec les chlorures, habituellement utilisés comme agent activant en cémentation en caisse. Il a en effet été montré que la réaction des chlorures avec le vanadium mène à la formation, à l'interface métal-revêtement, de composés à l'origine de la mauvaise qualité du revêtement de siliciure réalisé en milieu chlorure.

En milieu fluorure, des revêtements d'excellente qualité métallurgique ont pu être obtenus. Dans ce cas ils se composent majoritairement du composé  $VSi_2$  où les éléments d'alliages Cr et Ti sont présents en faible proportion. Ainsi l'utilisation des fluorures n'autorise plus la substitution du vanadium par le chrome ou le titane amenant à la formation des composés  $TiSi_2$  et  $(Cr,V)Si_2$  en surface des pièces.

En isolant le substrat de vanadium par un dépôt de nickel électrolytique, nous avons pu également éviter l'interaction du vanadium avec les chlorures et obtenir des revêtements de bonne qualité. Le protocole d'élaboration est toutefois légèrement plus compliqué que pour les siliciures simples puisqu'il nécessite plusieurs étapes supplémentaires liées au dépôt électrolytique de nickel. En outre, les dépôts électrolytiques ne sont pas faciles à mettre en



œuvre dès lors que la pièce possède une géométrie complexe. Dans ce cas les siliciures assurant la protection vis-à-vis de l'oxydation sont issus du système Ni-Ti-Si et correspondent aux composés  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$  ou  $\text{NiTi}_4\text{Si}_4$ . Ce dernier était mentionné dans la littérature mais sa structure cristallographique n'était pas déterminée à l'origine de ce travail. Après élaboration par métallurgie des poudres, sa structure a pu être résolue.

L'ensemble des revêtements réalisés a été soumis à différents essais d'oxydation (Chapitre V) : sous faible pression d'oxygène (sous hélium et dans le sodium liquide), sous air en conditions isotherme et cyclique, sur des plages de températures représentatives de celles envisagées dans l'application RNR-Na (550-650°C) et à haute température (1000-1150°C) représentative d'une situation accidentelle.

L'ensemble des résultats obtenus avec les revêtements de siliciures simples ( $\text{M}_x\text{Si}_y$ ) a permis de démontrer la très faible sensibilité du revêtement vis-à-vis de l'oxygène, quelles que soient les conditions d'essai. Il a ainsi pu être montré que :

- ✓ le disiliciure de vanadium, comme le disiliciure de chrome et de titane, n'est pas sujet au phénomène de peste ;
- ✓ à basse température et sous air, les éléments métalliques constitutifs et le silicium s'oxydent simultanément. Les oxydes de vanadium ne forment pas d'oxyde mixte avec le silicium de sorte qu'il s'établit rapidement une couche de silice protectrice ;
- ✓ la compatibilité de ces composés avec le sodium liquide à 550°C semble avérée puisque la présence des éléments métalliques composant ces phases n'a pas été détectée dans le sodium à l'issue de 300 heures d'immersion ;
- ✓ les différents cyclages thermiques réalisés ont montré une bonne compatibilité mécanique entre substrat et revêtement. Il n'a pas été noté de dégradation prématurée suite à l'apparition de fissures dans le revêtement. De plus, lorsque des fissures ont été observées, elles se sont arrêtées dans la couche  $\text{V}_6\text{Si}_5$  sous-jacente ;
- ✓ les essais de flexion 3 points volontairement sévères ont démontré l'aptitude du revêtement à suivre, à haute température, le déplacement imposé par le fluage du substrat sans affecter le caractère protecteur de l'oxydation du revêtement.

Concernant les revêtements dont la résistance à l'oxydation repose sur la stabilité des composés  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$  ou  $\text{NiTi}_4\text{Si}_4$ , les essais ont montré que ces oxydes ternaires étaient également tout à fait aptes à protéger l'alliage de vanadium de l'oxydation que ce soit sous faible pression d'oxygène ou à l'air sur des durées élevées dans le domaine de températures

650-750°C. La très faible réactivité du composé  $\text{NiTi}_4\text{Si}_4$  a pu être expliquée au regard de sa structure pseudo-lamellaire. Il semble en effet qu'à basse température, l'oxydation préférentielle de Ti et Si contenus dans l'espace inter-feuillet de  $\text{NiTi}_4\text{Si}_4$  est possible, ce qui n'est pas le cas pour les systèmes  $\text{MSi}_2$ . Cette situation doit être associée à la relativement grande dimension de l'espace interfeuillet qui d'une part permet la diffusion aisée de Ti et Si vers l'atmosphère oxydante et d'autre part facilite la transition structurale en phase solide entre  $\text{NiTi}_4\text{Si}_4$  et  $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$  dont les structures pseudo-lamellaires sont très voisines. Toutefois, dès lors que la température excède 750°C, la vitesse d'oxydation devient élevée et l'effet bénéfique de cette solution peut être limité dans le cas d'incidents conduisant à une élévation de température des gaines.

Les résultats des traitements thermochimiques ont ensuite été traités comme des couples de diffusion semi-infinis (chapitre VI). L'utilisation des modèles de diffusion développés dans la littérature par Wagner ou Buscaglia nous a permis de déterminer les constantes de croissance des différentes phases et d'en déduire les coefficients d'interdiffusion. Le modèle de Wagner nécessite uniquement la mesure des épaisseurs des phases formées, alors que le modèle de Buscaglia fait appel aux données thermodynamiques du système V-Si qui ont été recalculées au cours de ce travail (chapitre III). Il a pu être montré que le chrome et le titane contenu dans l'alliage modifie les épaisseurs relatives des phases  $\text{V}_6\text{Si}_5$  et  $\text{V}_5\text{Si}_3$  sans perturber la croissance des composés  $\text{VSi}_2$  et  $\text{V}_3\text{Si}$ . Le titane accélère l'interdiffusion dans la phase  $\text{V}_6\text{Si}_5$  et réduit celle dans  $\text{V}_5\text{Si}_3$ . A ce stade il apparaît nécessaire d'approfondir l'étude de l'effet du chrome et du titane sur la stabilisation/déstabilisation des phases  $\text{V}_6\text{Si}_5/\text{V}_5\text{Si}_3$ . Le titane stabilise la forme hexagonale ( $D8_8$ ) de  $\text{M}_5\text{Si}_3$  alors que le chrome n'accepte pas cette structure et « préfère » la structure de type quadratique ( $D8_m$ ). Sachant que la phase  $\text{V}_6\text{Si}_5$  se compose des blocs structuraux de la phase  $D8_8$  reliés par des chaînes parallèles de silicium, il est tentant d'attribuer au titane un effet stabilisant de la phase  $\text{V}_6\text{Si}_5$  suite à la stabilisation de ses unités structurales de type  $D8_8$ . A l'inverse la disparition de la phase  $\text{V}_6\text{Si}_5$  dans le couple V-15Cr/Si ne contenant pas de titane pourrait s'expliquer par une stabilisation forte de la phase  $\text{M}_5\text{Si}_3$  quadratique. Toutefois, l'existence de la solution solide  $\text{V}_{6-x}\text{Cr}_x\text{Si}_5$  dans la coupe isotherme à 1200°C du système V-Cr-Si déterminé dans ce travail semble infirmer/contredire cette interprétation. Aussi, l'absence de la phase  $\text{V}_6\text{Si}_5$  dans les revêtements issus du système V-Cr-Si peut aussi trouver son origine dans les difficultés de germination de cette phase au sein du couple V-15Cr/Si.

Les valeurs de coefficients d'interdiffusion déterminées ont été ensuite réintroduites dans le formalisme proposé par Wagner de façon à estimer l'évolution structurale du revêtement. Il a pu ainsi être montré que les coefficients déterminés par la méthode de Wagner plutôt que par la méthode de Buscaglia sont plus aptes à rendre compte de l'évolution du revêtement. Les différences observées dans l'application de ces modèles semblent tenir aux valeurs d'enthalpie libre de la phase  $V_6Si_5$  utilisées. Dans ces conditions, les calculs menés indiquent qu'une couche de  $VSi_2$  de 80  $\mu m$  d'épaisseur serait totalement consommée à 1150°C après 280 heures.

Enfin les données thermodynamiques et diagrammatiques relatives aux siliciures incluant le vanadium étant peu nombreuses, nous avons pu en acquérir quelques-unes nous permettant de proposer une coupe isotherme à 1200°C et une nappe liquidus pour le système V-Cr-Si. Ces données sont nécessaires pour affiner les valeurs des coefficients d'interdiffusion par le modèle de Buscaglia. Elles doivent aider à modéliser la composition des phases gazeuses à l'équilibre et à prévoir les conditions de dépôt sur les substrats. Enfin, la connaissance des activités des différentes espèces doit permettre de mieux appréhender les mécanismes d'oxydation et de prévoir le comportement en oxydation sous différentes pression d'oxygène.

## Annexe : Aspects bibliographiques relatifs aux modèles cinétiques de croissance multicouche

Cette annexe rassemble quelques notions de thermodynamique et développe les modèles cinétiques associés à la croissance de phases à l'état solide.

### I. Force motrice de la diffusion : le potentiel chimique

Les phénomènes de diffusion à l'état solide mettent en jeu les sauts des atomes dans les défauts du cristal sous l'effet de l'agitation thermique. Ce n'est qu'à haute température, entre  $T_f$  et  $T_f/2$ , que le transport des atomes prend de l'importance à grande distance dans le réseau cristallin. Il correspond à un flux d'atomes dans une ou plusieurs directions du cristal selon la géométrie du système. La force motrice en condition isotherme est déterminée par le gradient de concentration de l'espèce diffusante (loi de Fick [1, 2, 3]), ou plus précisément par le gradient de potentiel chimique (loi d'Einstein [4]) du constituant considéré à travers un système qui peut être mono ou polyphasé ; le transport se faisant dans **le sens du potentiel chimique décroissant**.

On rappelle que le potentiel chimique, noté  $\mu_A^\alpha$ , d'un constituant A dans une phase  $\alpha$  composée de n constituants, est défini par la variation de l'enthalpie libre suite à une variation de son nombre de mole à T et P fixées :

$$\mu_A^\alpha = \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A} \quad \text{à T, P constantes et } n_i \neq n_A \quad \text{Eq. (1)}$$

avec  $G^\alpha$  l'enthalpie libre molaire de la phase  $\alpha$ .

Il peut également être écrit, en l'absence d'un champ électrique, sous la forme :

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^{\circ\alpha} + RT \ln a_A^\alpha \quad \text{Eq. (2)}$$

avec  $\mu_A^{\circ\alpha}$  le potentiel chimique standard de A pur de structure  $\alpha$ , et  $a_A^\alpha$  l'activité chimique de A dans la phase  $\alpha$ .

De sorte que  $G^\alpha$ , l'enthalpie libre molaire de la phase  $\alpha$  composée de n constituants, s'écrit :

$$G^\alpha = \sum_{i=1}^n n_i \mu_i^\alpha \quad (\text{Identité d'Euler}) \quad \text{avec } n_i \text{ le nombre de mole de } i \quad \text{Eq. (3)}$$

Le potentiel chimique est une grandeur thermodynamique essentielle dans la compréhension et la description des phénomènes de diffusion et il sera très souvent sous-jacent dans les développements qui suivent.

## II. Coefficients de diffusion intrinsèque et interdiffusion

Lorsque l'on met en contact deux éléments A et B, il y a généralement diffusion de A dans B et de B dans A simultanément. A ce transport mutuel, on associe un coefficient dit d'**interdiffusion** ou de diffusion chimique noté  $\tilde{D}$ .

Ce coefficient  $\tilde{D}$ , dans un système binaire, est donc la résultante du déplacement de A sous l'effet du gradient de potentiel chimique de A et du déplacement de B sous l'effet du gradient de potentiel chimique de B. A chacun de ces déplacements est associé un coefficient de diffusion **intrinsèque**, noté  $\bar{D}_i$ , caractérisant la mobilité intrinsèque du constituant i (ici A et B) sous l'effet du gradient de potentiel chimique.

L'équation de Darken permet, dans le cas d'un système binaire formé de A et de B, de relier ces différents coefficients par l'équation:

$$\tilde{D} = N_B \bar{D}_A + N_A \bar{D}_B \quad \text{Eq. (4)}$$

Avec  $N_A$  et  $N_B$  les fractions atomiques de A et de B respectivement.

## III. Croissance de couches

La formation d'une nouvelle phase au cours d'un couple de diffusion entre A et B peut être attendue au regard du diagramme d'équilibre A-B. Cette formation peut être décrite en deux étapes distinctes qui sont la germination et la croissance.

Nous ne nous étendrons pas sur les processus de germination dans ce document, sachant que notre cas correspond à celui le plus fréquemment rencontré lors des réactions à l'état solide, à savoir à la germination hétérogène. Elle correspond à la formation d'une nouvelle phase à l'interface entre deux phases terminales A et B.

Si l'on ne considère pas le temps nécessaire à la germination, la vitesse de croissance est contrôlée par la diffusion à travers chaque phase et/ou par les réactions chimiques aux interfaces. Cette situation est compliquée car :

- Le flux de diffusion est couplé avec les réactions aux interfaces. Ces réactions libérant ou consommant des espèces diffusantes, les deux processus sont liés.
- La croissance d'une phase donnée dépend **non seulement de la diffusivité dans cette phase mais également des diffusivités dans les phases voisines**. Les vitesses de croissance sont interdépendantes.

Dans ce qui suit, nous présentons les approches utilisées par quelques auteurs afin d'estimer la croissance d'une ou plusieurs nouvelles couches formées lors d'un couple de diffusion entre A et B. Ces approches sont utilisées au chapitre VI et appliquées au cas V-Si.

#### IV. Modèle de Kidson [5]

L'approche de Kidson est basée sur le principe schématisé à la Fig.1 qui décrit le mouvement d'une interface entre deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  au cours d'un temps  $dt$ . Cette figure peut être considérée comme un «agrandissement» de l'interface entre deux couches. De part et d'autre, les concentrations de A dans  $\alpha$  et  $\beta$  sont constantes et correspondent aux limites de solubilité attendues pour ces phases à la température T au regard du diagramme de phases entre A et B.

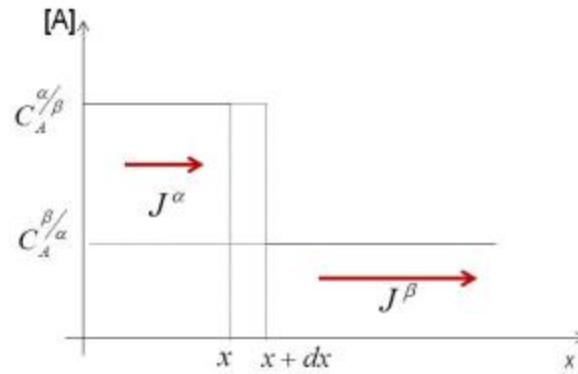


Fig.1 : Déplacement de l'interface  $\alpha/\beta$  pour un temps  $dt$

Le bilan matière réalisé sur le temps  $dt$  mène alors à la vitesse de déplacement de l'interface  $\alpha/\beta$  selon la relation suivante :

$$\frac{dx_{\alpha/\beta}}{dt} = \frac{J^{\alpha} - J^{\beta}}{C_A^{\alpha/\beta} - C_A^{\beta/\alpha}} \quad \text{Eq. (5)}$$

En introduisant la première loi de Fick :

$$J = -\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Dans le référentiel de Matano}) \quad \text{Eq. (6)}$$

Il vient

$$\frac{dx_{\alpha/\beta}}{dt} = \frac{1}{C_A^{\alpha/\beta} - C_A^{\beta/\alpha}} \left( \left[ -\tilde{D}^{\alpha} \frac{dC}{dx} \right]_{\alpha/\beta} + \left[ \tilde{D}^{\beta} \frac{dC}{dx} \right]_{\beta/\alpha} \right) \quad \text{Eq. (7)}$$

Pour simplifier l'expression, Kidson introduit des coefficients  $K_{i/j}$  tel que :

$$\frac{K_{i/j}}{\sqrt{t}} = \left( \frac{dC}{dx} \right)_{i/j} \quad \text{Eq. (8)}$$

Ils permettent de rendre directement compte du fait que la vitesse de déplacement de l'interface est inversement proportionnelle à la racine carrée du temps :

$$\frac{dx_{\alpha/\beta}}{dt} = \left[ \frac{\tilde{D}^{\beta}K_{\beta/\alpha} - \tilde{D}^{\alpha}K_{\alpha/\beta}}{C_A^{\alpha/\beta} - C_A^{\beta/\alpha}} \right] \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \text{Eq. (9)}$$

Après intégration par rapport au temps, la position de l'interface est donnée par :

$$x_{\alpha/\beta} = \left[ \frac{\tilde{D}^{\beta}K_{\beta/\alpha} - \tilde{D}^{\alpha}K_{\alpha/\beta}}{C_A^{\alpha/\beta} - C_A^{\beta/\alpha}} \right] 2\sqrt{t} \quad \text{Eq. (10)}$$

A partir de ce raisonnement, il devient très simple d'exprimer le déplacement d'une seconde interface, celle de la phase  $\beta$  avec une phase  $\gamma$  par exemple, et par conséquent d'exprimer sa vitesse de croissance.

En généralisant à un système à  $n$  couches avec  $n-1$  interfaces, il vient pour une phase  $i$  comprise entre une couche  $i-1$  et une couche  $i+1$  :

$$\Delta x_i = \left[ \frac{(\tilde{D}K)_{i+1,i} - (\tilde{D}K)_{i,i+1}}{C_{i,i+1} - C_{i+1,i}} - \frac{(\tilde{D}K)_{i-1,i} - (\tilde{D}K)_{i,i-1}}{C_{i,i-1} - C_{i-1,i}} \right] 2\sqrt{t} \quad \text{Eq. (11)}$$

L'utilisation de cette relation pour prédire la croissance d'une couche  $i$  suppose donc de connaître :

- les valeurs des coefficients d'interdiffusion  $\tilde{D}$  pour les phases  $i-1$  ;  $i$  ;  $i+1$  pour les compositions aux interfaces de chacune des phases ;
- de connaître les valeurs des coefficients  $K_{i/j}$  sachant que ceux-ci correspondent, pour une expérience à un temps donné, aux pentes de la courbe  $C(x,t)$  aux interfaces dans chacune des phases.

On voit ici que des difficultés vont apparaître pour obtenir ces données dès lors que les phases formées acceptent des domaines d'homogénéité étroits. En effet, la dérivée de la courbe  $C(x,t)$  au niveau des interfaces est requise que ce soit :

- pour déterminer  $\tilde{D}$  de part et d'autre des interfaces avec l'analyse de Boltzmann-Matano [6]
- pour obtenir  $K_{i/j}$ .

Dans les systèmes siliciures étudiés, la concentration est quasiment constante dans chaque phase si bien que la dérivée est nulle en tout point. Cette méthode ne pourra donc pas être utilisée dans ce travail.



## V. Analyse de Wagner [7]

A la différence du modèle de Kidson, l'analyse de Wagner [7] prend en compte directement les changements de volume qui peuvent se produire suite à l'interdiffusion des éléments. Balluffi [8] est le premier à proposer une solution pour le coefficient d'interdiffusion pour des systèmes impliquant une déviation des volumes molaires par rapport à l'idéalité et donc un changement du volume totale après mélange.

En effet, sans considérer de nouvelle phase, il est déjà raisonnable d'introduire la variation de volume molaire induit par le mélange (mélange en général non idéal [9]) qui peut s'exprimer par :

$$V_m = N_A V_A + N_B V_B \quad \text{Eq. (12)}$$

où  $V_m$  est le volume molaire du mélange,  $N_A, N_B$  les fractions molaires et  $V_A, V_B$  les volumes molaires partiels de A et de B respectivement dans le mélange.

Lors de l'apparition de nouvelles phases, de système cristallin souvent différent de celui des corps purs, la prise en compte de la variation de volume devient inévitable.

Dans ce qui suit, on portera un intérêt particulier à l'analyse de Wagner qui consiste en la détermination **des coefficients d'interdiffusion binaires** dans un système multicouche où le **volume molaire totale change** après mélange en fonction de la composition. Cette analyse repose elle-même en partie sur les travaux de Sauer et Freise [10].

Prenant le cas d'une diffusion unidirectionnelle, la **vitesse moyenne** de diffusion de A et de B pour un système composé initialement de A et de B peut être exprimée en fonction des flux de matière de la manière suivante :

$$v_A = \frac{J_A}{N_A/V_m} \quad \text{Eq. (13)}$$

$$v_B = \frac{J_B}{N_B/V_m} \quad \text{Eq. (14)}$$

où les rapports  $N_i/V_m$  sont les concentrations en mole par unité de volume.

Dans un système mettant en jeu un changement de volume lors du mélange, les deux extrémités du couple se déplacent de manière relative. Stark [11] a mis en évidence que la différence de vitesses  $v_A - v_B$  (la vitesse de A relativement à celle de B) est constante quel que soit le référentiel choisi.

Sur cette base, Wagner définit le coefficient d'interdiffusion  $\tilde{D}$  tout en respectant ses caractéristiques dans les équations de Fick:

$$\tilde{D} = \frac{N_A \cdot N_B (v_A - v_B)}{\partial N_B / \partial x} = \frac{V_m (N_B J_A - N_A J_B)}{\partial N_B / \partial x} \quad \text{Eq. (15)}$$

Cette équation est algébriquement égale à l'équation de Darken (Eq.4).

Pour le calcul de  $\tilde{D}$ , il utilise la méthode de Sauer et Freise [10], qui est une extension de la méthode de Boltzmann-Matano, permettant de s'affranchir de la détermination de la position ( $x_M$ ) du plan de Matano.

Cette méthode repose sur l'introduction à la fois de la variable définie par Boltzmann-Matano :

$$\lambda = \frac{x - x_M}{\sqrt{t}} \quad \text{Eq. (16)}$$

et de la variable réduite Y telle que :

$$Y = \frac{N_B - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \quad \text{Eq. (17)}$$

(où les compositions  $N_B^-$  et  $N_B^+$  sont les fractions molaires aux extrémités du couple à l'instant  $t = 0$ ,  $N_B$  étant la fraction molaire définie pour une abscisse x variable)

dans l'équation de continuité (deuxième loi de Fick) :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Eq. (18)}$$

La démonstration qui mène à l'obtention du coefficient d'interdiffusion est présentée dans l'article de Wagner [7]. Pour une valeur de  $N_B = N_B^*$  correspondant à l'abscisse  $x^*$ , on obtient :

$$\tilde{D}(N_B^*) = \frac{(N_B^+ - N_B^-) V_m (N_B^*)}{2t \cdot (\partial N_B / \partial x)_{x=x^*}} \left[ (1 - Y^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{Y}{V_m} dx + Y^* \int_{x^*}^{\infty} \frac{1-Y}{V_m} dx \right] \quad \text{Eq. (19)}$$

L'emploi de cette relation suppose dans un premier temps de transformer les données expérimentales ( $N_B = f(x)$ ) pour calculer les deux intégrales et d'estimer la dérivée de cette courbe en  $x = x^*$ . Ceci suppose une nouvelle fois que cette courbe soit dérivable en tout point. Wagner donne la solution pour appliquer cette relation **lorsqu'une phase intermédiaire i de domaine d'homogénéité étroit** se forme dans le couple de diffusion formé de A et de B. Dans ce cas, cette phase a une composition virtuellement constante égale à  $N_B^i$ . En réintroduisant l'Eq.17 dans l'Eq.19, il vient :

$$\tilde{D}(N_B^i) = \frac{1}{2t \cdot (\frac{\partial N_B}{\partial x})} \left[ \frac{N_B^+ - N_B^i}{N_B^+ - N_B^-} \int_{-\infty}^{x_{i-1};i} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B - N_B^-) dx + \frac{(N_B^+ - N_B^i)(N_B^i - N_B^-)}{N_B^+ - N_B^-} \Delta x_i + \right.$$

$$\left. N_B^i - N_B^- - N_B^+ - N_B^- - x_i; i+1 \infty V_m^i V_m (N_B^+ - N_B^-) dx \right]$$

$$\text{Eq. (20)}$$

Cette relation fait à nouveau intervenir la dérivée de  $N_B = f(x)$  et n'est pas encore adaptée pour évaluer le coefficient d'interdiffusion d'un composé stœchiométrique.

Par contre, si on intègre le coefficient de diffusion sur le domaine de composition définissant la phase  $i$ , on peut s'affranchir du calcul de la quantité  $\partial N_B / \partial x$  qui s'annule pour des composés stœchiométriques qui ne présentent pas de gradient de concentration :

$$\int_{N_B''}^{N_B'} \tilde{D}(N_B^i) dN_2 = \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^+ - N_B^i}{N_B^+ - N_B^-} \int_{-\infty}^{x_{i-1,i}} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B - N_B^-) dx + \frac{(N_B^+ - N_B^i)(N_B^i - N_B^-)}{N_B^+ - N_B^-} \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^i - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \int_{x_{i,i+1}}^{\infty} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B^+ - N_B) dx \quad \text{Eq. (21)}$$

Cette relation exprime un coefficient de diffusion intégré, noté  $\tilde{D}_{int}$ , sur tout le domaine de stabilité de la phase considérée.

Finalement, considérant que **toutes les phases intermédiaires formées entre A et B ont un domaine d'homogénéité étroit**, l'équation 21 devient :

$$\tilde{D}_{int}(N_B^i) = \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^+ - N_B^i}{N_B^+ - N_B^-} \sum_{v=2}^{v=i-1} \frac{V_m^i}{V_m^v} (N_B^v - N_B^-) \Delta x_v + \frac{(N_B^+ - N_B^i)(N_B^i - N_B^-)}{N_B^+ - N_B^-} \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^i - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \sum_{v=i+1}^{v=n-1} \frac{V_m^i}{V_m^v} (N_B^+ - N_B^v) \Delta x_v \quad \text{Eq. (22)}$$

avec  $v$ , le numéro associé à la phase dans le couple de diffusion.

Si l'on considère un couple de diffusion dont les phases terminales sont A et B purs, avec des fractions molaires  $N_B^-$  et  $N_B^+$  respectivement de 0 et 1, l'expression devient :

$$\tilde{D}_{int}(N_B^i) = \frac{\Delta x_i}{2t} N_A^i \sum_{v=2}^{v=i-1} \frac{V_m^i}{V_m^v} N_B^v \Delta x_v + N_A^i N_B^i \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \frac{\Delta x_i}{2t} N_B^i \sum_{v=i+1}^{v=n-1} \frac{V_m^i}{V_m^v} N_A^v \Delta x_v \quad \text{Eq. (23)}$$

*Ces deux relations qui mettent directement en rapport les épaisseurs des couches formées ( $x_i, x_v$ ) avec le coefficient d'interdiffusion  $\tilde{D}_{int}$  pourront donc être utilisées pour déterminer  $\tilde{D}_{int}$  pour les couches de siliciures formés dans les couples V-Si. Nous avons tenté d'appliquer, avec les réserves nécessaires, cette méthode aux alliages de vanadium faiblement alliés afin d'identifier l'influence potentielle des éléments d'alliage sur le coefficient d'interdiffusion.*

## VI. Modèles de croissance basés sur l'hypothèse de la consommation mutuelle

### 1. Analyse de Wang

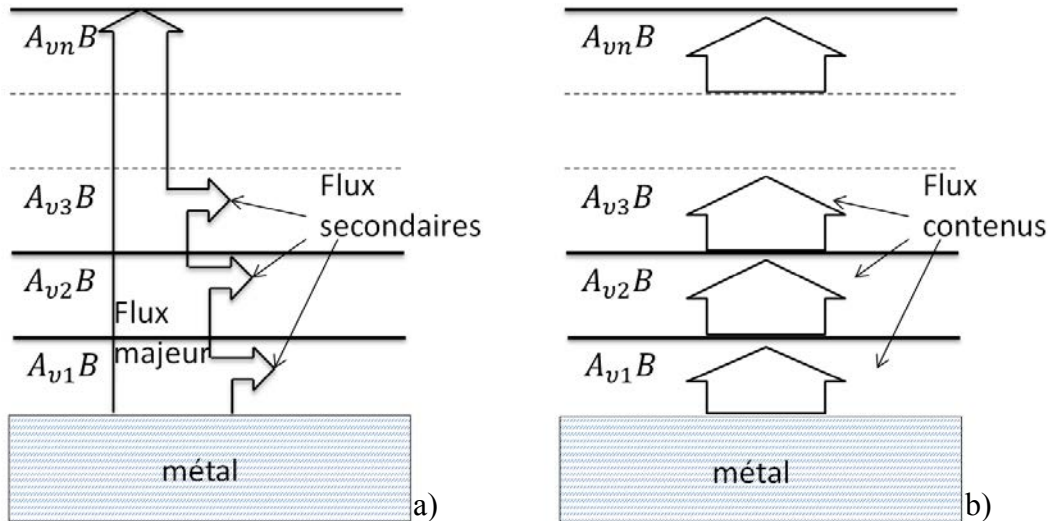
Le modèle développé par Wang *et al.* [12], que l'on peut aussi nommer modèle de la *consommation mutuelle*, permet une analyse souple et adaptée à notre problématique de croissance multicouche dans un couple de diffusion A-B. Conçu et utilisé à l'origine pour simuler la cinétique de croissance de plusieurs oxydes simultanément [13,14,15], ce modèle suppose que chacune des couches développées possède une composition stœchiométrique, que les conditions quasi stationnaires existent à chaque interface et que la cinétique de croissance de toutes les couches formées dans le couple de diffusion est régie par un seul et même type de loi (linéaire, parabolique, etc.). Lorsque cette loi est parabolique, la vitesse de croissance d'une couche  $i$  peut être exprimée par la loi parabolique dans sa forme différentielle par:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{k_p^i}{x} \quad \text{Eq. (24)}$$

Avec  $k_p^i$  la constante de croissance parabolique de la couche  $i$ , appelée ici constante apparente de croissance. Selon le raisonnement de Wang, la constante apparente de la couche  $i$  est couplée à celle de la couche  $i-1$  et  $i+1$  et diffère de la constante de croissance intrinsèque, notée  $k_p^i$  de la couche  $i$  qui représente la croissance d'une couche de manière tout à fait indépendante de celles des autres couches présentes.  $k_p^i$  est donc une donnée liée aux seuls mécanismes de diffusion à l'échelle atomique dans le composé  $i$ . **Sa détermination est importante car elle seule permettra de définir parfaitement la croissance d'une couche quelle que soit la nature des phases terminales.**

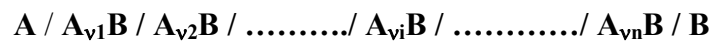
Wang propose pour déterminer  $k_p^i$  à partir des mesures de  $k_p^i$  de réaliser un bilan matière aux interfaces de la couche  $i$ , sachant que la croissance apparente de cette couche est la résultante de la consommation mutuelle des différentes couches mises en jeu. Cette approche est plus simple mathématiquement que de considérer les mécanismes de transfert de matière dans chaque couche, voire la redistribution d'un flux primaire en flux secondaires à l'origine de la croissance de chaque couche (Fig.1a). En outre, elle revient à considérer l'existence de flux de matière discontinus et indépendants dans chaque couche, mais aussi vis-à-vis du flux majeur (Fig.2b). Cette approche permet donc de s'affranchir des questions liées au

changement éventuel du type de défaut majoritaire responsable de la croissance des couches. L'auteur prend soin de vérifier que les résultats obtenus sur la base de ces hypothèses sont tout à fait équivalents à ceux déduits d'une approche basée sur la partition d'un flux majeur.



**Fig.2:** Transfert de masse dans un système multicouche. a) Réduction du flux majeur à chaque interface pour fournir, par le biais d'un flux secondaire, les espèces nécessaires à la croissance de la couche  $A_{v_i}B$ . b) Les flux de matière sont indépendants dans chaque couche  $A_{v_i}B$ . Ce flux est généré par la décomposition à l'interface avec la couche précédente. La croissance des couches s'effectue par un processus de consommation mutuelle.

Nous exposons ci-dessous l'approche proposée par Wang pour déterminer  $k_p^i$  à partir des mesures de  $k_p^i$ . Considérons un système à n couches se formant entre deux phases terminales A et B que l'on peut schématiser sous la forme suivante :



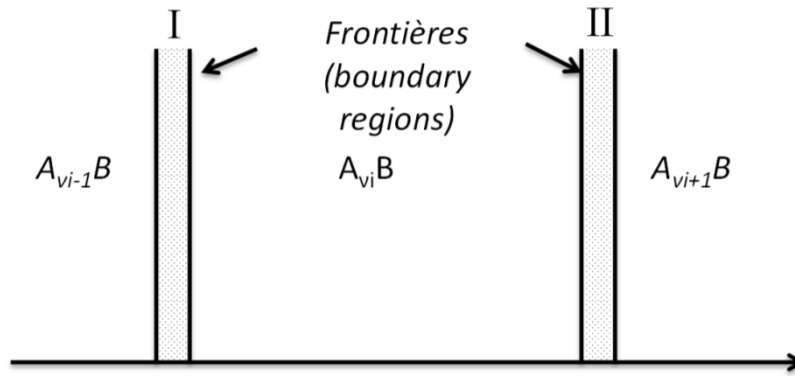
avec i désignant la  $i^{\text{ème}}$  couche du couple et  $v_i$  désignant la stœchiométrie du composé  $A_{v_i}B$  normalisée à une mole de B.

A l'interface entre les couches i (riche en atomes A) et i+1 (riche en atomes B), le déplacement de l'interface à l'échelle macroscopique a impliqué deux processus :

- La couche i a consommé la couche i+1 pour s'enrichir en atomes B
- La couche i+1 a consommé la couche i pour s'enrichir en atomes A.

Les deux processus à l'interface i/i+1 se produisent simultanément et à des vitesses différentes de sorte que l'interface se déplace. Le même raisonnement peut être pris en compte à l'interface i-1/i de sorte que l'épaisseur de la couche i peut éventuellement varier.

La mise en équation se base sur un bilan matière au niveau des deux régions particulières que sont les interfaces respectives i-1/i et i/i+1 (Fig.3).



**Figure 3:** Représentation schématique des zones interfaciales partagées avec les phases adjacentes dans un système à n couches en considérant la phase i

Considérons les deux régions de consommation mutuelle notées I et II à la Fig.3. Les épaisseurs des régions I et II sont supposées constantes dans le temps. A chaque région, il est possible d'associer une vitesse de décomposition notée  $R_i^*$ , exprimée en équivalent par seconde, qui est la résultante de la consommation mutuelle présentée ci-dessus.

La vitesse de croissance apparente de la couche i (notée  $R_i'$ ) peut alors être écrite de manière générale :

$$R_i' = R_i - R_i^{*I} - R_i^{*II} \quad \text{Eq. (25)}$$

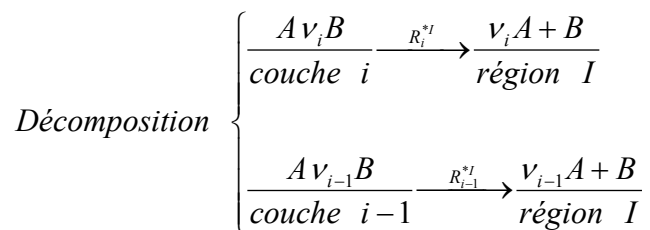
où  $R_i$  représente la vitesse de croissance intrinsèque. Le signe des  $R_i^*$  dépend de la vitesse de croissance intrinsèque et de la stœchiométrie des couches voisines.

Pour déterminer la valeur de  $R_i^{*I}$ , il faut énoncer le bilan matière pour la région I : le nombre de mole de A entrant dans cette région est égal au nombre de mole de A sortant de cette région ; idem pour B. Soit :

$$n_A^{inI} = n_A^{outI} \quad \text{Eq. (26)}$$

$$n_B^{inI} = n_B^{outI} \quad \text{Eq. (27)}$$

Les réactions de décomposition et de croissance se produisant dans la région I, peuvent également s'écrire :



$$\text{Croissance} \left\{ \begin{array}{l} \frac{v_i A}{\text{région I}} + \frac{B}{\text{région II}} \xrightarrow{R_i} \frac{A v_i B}{\text{couche } i} \\ \frac{v_{i-1} A}{\text{région III}} + \frac{B}{\text{région I}} \xrightarrow{R_{i-1}} \frac{A v_{i-1} B}{\text{couche } i-1} \end{array} \right.$$

La région III étant l'interface localisée à gauche de la couche i-1.

$$\text{Ainsi} \quad n_A^{inl} = v_i R_i^{*I} + v_{i-1} R_{i-1}^{*I} \quad \text{Eq. (28)}$$

$$n_B^{inl} = R_i^{*I} + R_{i-1}^{*I} \quad \text{Eq. (29)}$$

$$\text{Et} \quad n_A^{outl} = v_i R_i \quad \text{Eq. (30)}$$

$$n_B^{outl} = R_{i-1} \quad \text{Eq. (31)}$$

Le bilan matière (Eq.26 et 27) impose :

$$R_i^{*I} = \frac{1}{v_i - v_{i-1}} (v_i R_i - v_{i-1} R_{i-1}) \quad \text{Eq. (32)}$$

Si on effectue une analyse similaire pour la région II, on obtient :

$$R_i^{*II} = \frac{v_{i+1}}{v_i - v_{i+1}} (R_{i+1} - R_i) \quad \text{Eq. (33)}$$

Enfin en substituant les équations 32 et 33 dans la relation générale (Eq.25), on peut déduire la vitesse de croissance apparente  $R'_i$  en fonction de la vitesse de croissance intrinsèque  $R_i$  :

$$R'_i = \left[ \frac{v_i (v_{i-1} - v_{i+1})}{(v_{i-1} - v_i)(v_i - v_{i+1})} \right] R_i - \frac{v_{i+1}}{v_i - v_{i+1}} R_{i+1} - \frac{v_{i+1}}{v_{i-1} - v_i} R_{i-1} \quad \text{Eq. (34)}$$

Si on considère que, pour la première et la dernière couche du couple, la consommation mutuelle ne se fait que sur une seule région, on peut écrire les vitesses de croissance apparente pour chaque couche dans une structure à n couches sous la forme suivante :

$$\left. \begin{array}{l} \text{couche } 1 \\ \text{couche } i \\ \text{couche } n \end{array} \right\} \begin{cases} R'_1 = \frac{v_1}{v_1 - v_2} * R_1 - \frac{v_2}{v_1 - v_2} * R_2 \\ R'_i = -\frac{v_{i+1}}{v_{i-1} - v_i} * R_{i-1} + \left[ \frac{v_i (v_{i-1} - v_{i+1})}{(v_{i-1} - v_i)(v_i - v_{i+1})} \right] * R_i - \frac{v_{i+1}}{v_i - v_{i+1}} * R_{i+1} \\ R'_n = -\frac{v_{n-1}}{v_{n-1} - v_n} * R_{n-1} - \frac{v_{n-1}}{v_{n-1} - v_n} * R_n \end{cases}$$

Ou en écrivant le système d'équations ci-dessus sous forme matricielle :

$$\mathbf{R}' = \mathbf{M} \mathbf{R} \quad \text{Eq. (35)}$$



Avec M une matrice carrée dite de stœchiométrie correspondant à :

$$M = \begin{pmatrix} \frac{v_1}{v_1 - v_2} & -\frac{v_2}{v_1 - v_2} & \dots & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \dots & \frac{v_{i+1}}{v_{i-1} - v_i} & \frac{v_i(v_{i-1} - v_{i+1})}{(v_{i-1} - v_i) * (v_i - v_{i+1})} & -\frac{v_{i+1}}{v_i - v_{i+1}} & \dots & 0 \\ \cdot & \dots & \dots & \dots & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \dots & \dots & \dots & \dots & \cdot & \cdot \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \dots & -\frac{v_{n-1}}{v_{n-1} - v_n} & -\frac{v_n}{v_{n-1} - v_n} \end{pmatrix}$$

R et R' sont respectivement les matrices colonnes de la vitesse intrinsèque et de la vitesse apparente :

$$R = [R_1 \quad R_2 \quad \dots R_i \dots R_n]^T$$

$$R' = [R'_1 \quad R'_2 \quad \dots R'_i \dots R'_n]^T$$

Sur cette base algébrique, on peut écrire les vitesses intrinsèques en fonction des vitesses apparentes en inversant la matrice de stœchiométrie :

$$R = M^{-1} R' \tag{Eq. (36)}$$

La matrice inverse M<sup>-1</sup> prend alors la forme suivante :

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{v_2}{v_1} & \dots & \frac{v_i}{v_1} & \dots & \frac{v_n}{v_1} \\ \cdot & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & \dots & 1 & \frac{v_{i+1}}{v_i} & \dots & \frac{v_n}{v_i} \\ \cdot & \dots & \dots & 1 & \dots & \cdot \\ \cdot & \dots & \dots & \dots & 1 & \cdot \\ 1 & \dots & \dots & 1 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

Pour des raisons pratiques les vitesses peuvent être exprimées en épaisseur par seconde et par unité de surface plutôt qu'en équivalents par seconde en introduisant les volumes molaires. La façon la plus convenable de le faire est d'introduire les volumes molaires correspondant dans la matrice M :

$$M = \begin{pmatrix} \frac{v_1}{v_1 - v_2} & -\frac{v_2 V_1}{(v_1 - v_2) V_2} & \dots & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \dots & \frac{v_{i+1} V_i}{(v_{i-1} - v_i) V_{i-1}} & \frac{v_i (v_{i-1} - v_{i+1})}{(v_{i-1} - v_i) (v_i - v_{i+1})} & -\frac{v_{i+1} V}{(v_i - v_{i+1}) V_{i+1}} & \dots & 0 \\ \cdot & \dots & \dots & \dots & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \dots & \dots & \dots & \dots & \cdot & \cdot \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \dots & -\frac{v_{n-1} V_n}{(v_{n-1} - v_n) V_{n-1}} & -\frac{v_n}{v_{n-1} - v_n} \end{pmatrix}$$

Puis d'inverser cette matrice :

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{V_1 v_2}{V_2 v_1} & \dots & \frac{V_1 v_i}{V_i v_1} & \dots & \frac{V_1 v_n}{V_n v_1} & \text{couche : 1} \\ \cdot & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{V_i}{V_1} & \dots & 1 & \frac{V_i v_{i+1}}{V_{i+1} v_i} & \dots & \frac{V_i v_n}{V_n v_i} & \text{couche : i} \\ \cdot & \dots & \dots & 1 & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \dots & \dots & \dots & 1 & \cdot & \cdot \\ \frac{V_n}{V_1} & \dots & \dots & \frac{V_n}{V_i} & \dots & 1 & \text{couche : n} \end{pmatrix}$$

La matrice  $M^{-1}$  permet donc de calculer les vitesses de croissance intrinsèques ( $R_i$ ) à partir des vitesses de croissance apparentes observées expérimentalement ( $R_i'$ ).

Maintenant en supposant que la croissance de chaque couche est contrôlée exclusivement par la diffusion en phase solide, on peut écrire la vitesse intrinsèque  $R_i$  comme étant égale à  $k_i / x_i$  avec  $k_i$  une constante de type parabolique.

On utilisera alors l'expression  $R_i' = C_i^2 / x_i$  (avec  $x_i^2 = 2C_i^2 t$  sous sa forme intégrée) pour réécrire les équations 35 et 36. Il vient :

$$C = M \Omega \tag{Eq. (37)}$$

et  $\Omega = M^{-1} C \tag{Eq. (38)}$

avec  $\Omega = (K_1/C_1 \dots \dots \dots K_i/C_i \dots \dots \dots K_n/C_n)^T$

Si on développe maintenant l'équation 38, on obtient les expressions de vitesses intrinsèques pour chaque couche en fonction des constantes apparentes ( $C_i^2$ ) dans une structure à n couches où la croissance de chaque couche est régie par la diffusion en phase solide :

$$k_1 = C_1^2 \sum_{j=1}^n \frac{V_1 v_j C_j}{V_j v_1 C_1}$$

$$k_i = C_i^2 \left[ \sum_{j<i} \frac{V_i C_j}{V_j C_i} + \sum_{j\geq i} \frac{V_i v_j C_j}{V_j v_i C_i} \right] \quad \text{Éq. (39)}$$

$$k_n = C_n^2 \sum_{j=1}^n \frac{V_n C_j}{V_j C_n}$$

En considérant que  $C_i = \frac{x_i}{\sqrt{2t}}$  :

$$k_1 = C_1^2 \sum_{j=1}^n \frac{V_1 v_j x_j}{V_j v_1 x_1}$$

$$k_i = C_i^2 \left[ \sum_{j<i} \frac{V_i x_j}{V_j x_i} + \sum_{j\geq i} \frac{V_i v_j x_j}{V_j v_i x_i} \right] \quad \text{Éq. (40)}$$

$$k_n = C_n^2 \sum_{j=1}^n \frac{V_n x_j}{V_j x_n}$$

où  $k_i$  est la constante de vitesse intrinsèque de la couche  $i$ ;  $x_i$  son épaisseur et  $C_i^2$  la constante de vitesse apparente, ces deux derniers paramètres étant accessibles expérimentalement.

La vitesse de croissance parabolique pour chaque couche  $V_vSi$  peut également être calculée théoriquement en utilisant la formule de Wagner modifiée selon [13, 14] de la manière suivante :

$$k_p = \frac{1}{2v} D \int d \ln a_{Si} \quad \text{Eq. (41)}$$

En intégrant cette expression en tenant compte des activités du silicium aux interfaces, on peut donc écrire les constantes de vitesse parabolique intrinsèques pour chaque couche. Par exemple pour le couple V/Si :

$$\begin{aligned} k_p^{\text{int}}(V_3Si) &= \frac{1}{6} D(V_3Si) * [\ln a_{Si}(V_5Si_3 / V_3Si) - \ln a_{Si}(V_3Si / V)] \\ k_p^{\text{int}}(V_5Si_3) &= \frac{3}{10} D(V_5Si_3) * [\ln a_{Si}(V_6Si_5 / V_5Si_3) - \ln a_{Si}(V_5Si_3 / V_3Si)] \\ k_p^{\text{int}}(V_6Si_5) &= \frac{5}{12} D(V_6Si_5) * [\ln a_{Si}(VSi_2 / V_6Si_5) - \ln a_{Si}(V_6Si_5 / V_5Si_3)] \\ k_p^{\text{int}}(VSi_2) &= D(VSi_2) * [-\ln a_{Si}(VSi_2 / V_6Si_5)] \end{aligned} \quad \text{Eq. (42)}$$

Si on considère l'égalité entre les constantes de vitesse paraboliques intrinsèques théoriques (Eq.42) et les constantes de vitesse paraboliques intrinsèques expérimentales (Eq.40), on peut théoriquement calculer les coefficients d'interdiffusion des espèces pour chaque couche sur la base des données thermodynamiques disponibles.

## 2. Modèle de Buscaglia

Le problème de la cinétique de croissance dans un système de diffusion binaire de n couches ayant des domaines d'homogénéité très étroits a dernièrement été traité par Buscaglia [16]. Comme Wang, cette analyse se base sur la détermination des constantes de vitesse intrinsèques et apparentes pour une phase se formant dans un système dans lequel les phases terminales peuvent être soit des corps purs, soit des composés stœchiométriques ou encore des solutions solides binaires saturées.

L'approche consiste à effectuer un lien entre les constantes de vitesse déduites de la croissance d'une couche **dans le système multicouche** et les constantes de vitesses de cette même couche **dans un couple de diffusion constitué uniquement des phases adjacentes**.

Si on considère une cinétique de croissance contrôlée par la diffusion en phase solide, on peut exprimer pour une couche i qui se développe dans un système à n couches, la variation de l'épaisseur par la loi parabolique classique dans sa forme intégrée :

$$\Delta x_i^2 = 2k_{pi}^I t \quad \text{Eq. (43)}$$

Avec  $k_{pi}^I$  la constante parabolique de croissance dite de type I qui n'est rien d'autre que la constante de vitesse apparente  $k_p^n$  présentée dans les travaux de Wang [12]. Nous garderons toutefois la notation  $k_{pi}^I$  pour présenter le traitement de Buscaglia.

Cette constante de vitesse représente la constante de croissance mesurée pour une couche i dans un couple de diffusion comprenant n phases et constitué initialement de deux phases terminales désignées par  $i = 0$  et  $i = n+1$ . Si on considère la croissance d'une couche dans un couple de diffusion constitué initialement et seulement des phases adjacentes désignées par  $i-1$  et  $i+1$ , la variation de l'épaisseur peut être écrite sous la forme :

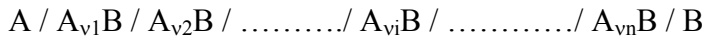
$$\Delta x_i^2 = 2k_{pi}^{II} t \quad \text{Eq. (44)}$$

$k_{pi}^{II}$  est la constante de croissance parabolique de type II exprimant la croissance d'une couche i dans un couple de diffusion constitué exclusivement des phases terminales  $i-1$  et  $i+1$ . Cette constante de vitesse peut être en effet reliée aux coefficients de diffusion intrinsèques et la

variation de l'enthalpie libre de formation de la phase  $i$  à partir des phases adjacentes. Cette définition reprend celle proposée par Wagner [7].

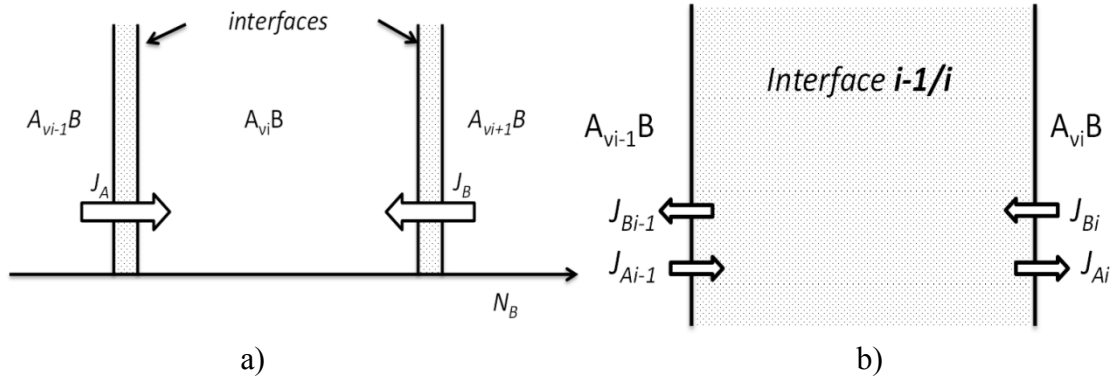
Le traitement de la croissance multicouche nécessite une nouvelle fois d'exprimer les constante  $k_{pi}^H$  en fonction des constantes  $k_{pi}^I$ ; ces dernières étant facilement calculables à partir des mesures expérimentales des épaisseurs des couches dans un couple de diffusion pour différents temps de traitement.

Soit une séquence de couches formée lors d'un traitement thermique entre les deux corps purs A et B et que l'on peut représenter par :



Les hypothèses à prendre en considération sont les suivantes :

- Les deux espèces A et B sont supposées mobiles dans le couple de diffusion,
- Les flux de matière dans les phases terminales et les solubilités d'une phase dans l'autre sont supposés très faibles. Cette situation est très souvent rencontrée dans les siliciures binaires des métaux de transition voire dans d'autres intermétalliques,
- le déplacement de chaque interface impose des réactions de décomposition et de formation des phases qui partagent cette interface (on retrouve le concept de consommation mutuelle proposé par Wang),
- l'équilibre thermodynamique est atteint au niveau de chaque interface.



**Figure 3 :** représentation schématique des flux de matière de A et de B traversant le revêtement (a) et des flux de matière partiels de A et de B générés à l'interface  $i-1/i$  (b).

Des réactions sont considérées suite au déplacement des interfaces (Fig.3). En se plaçant par exemple à l'interface  $i-1/i$ , ces réactions peuvent être exprimées de la manière suivante :



Comme les flux sont généralement considérés comme étant discontinus aux interfaces, ces dernières peuvent être considérées comme une source ou un puits de particules. De manière générale, si on a  $J_{A,i}$  et  $J_{A,i-1}$  les flux molaires de A dans la couche i et la couche i-1 respectivement avec  $J_{A,i-1} > J_{A,i}$ , la différence  $\Delta J = J_{A,i-1} - J_{A,i}$  contribue à la croissance de la couche i au détriment de la couche i-1 selon l'équation 46. En procédant par le même raisonnement, la différence  $\Delta J = J_{B,i} - J_{B,i-1}$  contribue à la croissance de la couche i-1 au détriment de la couche i selon la réaction 45.

En considérant maintenant que le volume molaire de chaque composé est constant et en prenant en compte le bilan de matière aux interfaces, on peut écrire la vitesse de croissance pour la couche i de la manière suivante :

$$\frac{d\Delta x_i}{dt} = V_i \frac{dn_i}{dt} = -\frac{V_i}{v_{i-1}-v_i} [|J_{A,i-1}| + v_{i-1}|J_{B,i-1}|] + \frac{V_i(v_{i-1}-v_{i+1})}{(v_{i-1}-v_i)(v_i-v_{i+1})} [|J_{A,i}| + v_i|J_{B,i}|] + v_i|J_{B,i-1}| - v_{i+1}|J_{A,i+1}| + v_{i+1}|J_{B,i+1}| \quad \text{Eq. (47)}$$

avec  $V_i$  le volume molaire correspondant à la phase i. Dans l'équation 47 on retrouve dans la partie droite de l'égalité un terme contenant les flux molaires de A et de B dans la phase i, c'est un terme propre à la croissance de couche i. Les deux autres termes expriment l'interaction de la couche i avec les phases adjacentes dans le couple de diffusion multicouche.

Afin de déterminer l'expression de la vitesse de croissance de type II de la couche i, il faut d'abord identifier les réactions aux interfaces en considérant que la croissance de cette couche se réalise dans le couple constitué uniquement des deux phases adjacentes i-1 et i+1. On rappelle que dans les hypothèses de départ il avait été supposé que les flux dans les phases terminales sont très faibles, les termes d'interaction peuvent donc disparaître et on obtient par conséquent une expression de la variation de l'épaisseur dans ce cas en fonction du temps de la forme :

$$\frac{d\Delta x_i}{dt} = V_i \frac{dn_i}{dt} = \frac{V_i(v_{i-1}-v_{i+1})}{(v_{i-1}-v_i)(v_i-v_{i+1})} [|J_{A,i}| + v_i|J_{B,i}|] \quad \text{Eq. (48)}$$

En injectant cette équation dans la forme différentielle de l'équation cinétique relative à la croissance parabolique de type II il vient :

$$\frac{k_i^{II}}{\Delta x_i} = \tilde{V}_i [|J_{A,i}| + v_i|J_{B,i}|] \quad \text{Eq. (49)}$$

Avec  $\tilde{V}_i$  le volume d'interaction, c'est le volume de la phase  $A_{v_i}B$  formé pour chaque mole de A transportée dans le couple de diffusion  $A_{v_{i-1}}B / A_{v_i}B / A_{v_{i+1}}B$ .

Par substitution de l'équation 49 et de la forme différentielle de l'équation 43 dans l'équation 47 on obtient pour une couche  $i=2,3,\dots,n-1$  dans la zone de diffusion, l'expression de la constante  $k_p^I$  en fonction  $k_p^{II}$  s'écrit sous la forme :

$$\sqrt{k_{p,i}^I} = -\frac{V_i}{v_{i-1}-v_i} \frac{k_{p,i-1}^{II}}{\tilde{v}_{i-1}\sqrt{k_{p,i-1}^I}} + \frac{V_i(v_{i-1}-v_{i+1})k_i^{II}}{\tilde{v}_i(v_{i-1}-v_i)(v_i-v_{i+1})\sqrt{k_{p,i}^I}} - \frac{V_i}{v_i-v_{i+1}} \frac{k_{p,i+1}^{II}}{\tilde{v}_{i+1}\sqrt{k_{p,i+1}^I}} \quad \text{Eq. (50)}$$

En ce qui concerne la première et la dernière couche, on ne considère que l'interaction avec la phase localisée à droite et la phase localisée à gauche dans la séquence des couches observées.

Les termes d'interactions avec les phases terminales étant négligeables, on peut donc écrire :

$$\sqrt{k_{p,1}^I} = \frac{V_1}{v_1-v_2} \frac{k_{p,1}^{II}}{\tilde{v}_1\sqrt{k_{p,1}^I}} - \frac{V_2}{v_i-v_{i+1}} \frac{k_{p,2}^{II}}{\tilde{v}_2\sqrt{k_{p,2}^I}} \quad \text{Eq. (51)}$$

$$\sqrt{k_{p,n}^I} = \frac{V_n}{v_{n-1}-v_n} \frac{k_{p,n-1}^{II}}{\tilde{v}_{n-1}\sqrt{k_{p,n-1}^I}} + \frac{V_n v_{n-1}}{v_n(v_{n-1}-v_n)} \frac{k_{p,n}^{II}}{\tilde{v}_n\sqrt{k_{p,n}^I}} \quad \text{Eq. (52)}$$

Pour un système composé de  $n$  couches, on obtient donc un système de  $n$  équations linéaires que l'on peut écrire sous forme matricielle. L'inversion de la matrice des coefficients de stoechiométrie conduit à l'obtention de  $n$  équations de l'expression de  $k_p^{II}$  en fonction de  $k_p^I$ . Ainsi, la constante parabolique de type II peut être formulée de manière générale pour une couche  $i$  dans un système à  $n$  couches de la manière suivante :

$$k_{pi}^{II} = \frac{V_i(v_{i-1}-v_{i+1})}{(v_{i-1}-v_i)(v_i-v_{i+1})} k_{pi}^I \left[ v_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\sqrt{k_{pj}^I}}{V_j \sqrt{k_{pi}^I}} + \frac{v_i}{V_i} + \sum_{j=i+1}^n \frac{v_j \sqrt{k_{pj}^I}}{V_j \sqrt{k_{pi}^I}} \right] \quad \text{Eq. (53)}$$

Il paraît donc de manière très claire qu'on peut calculer facilement la constante parabolique de type II si la composition des couches et leur volumes molaires sont connus.

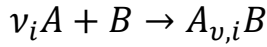
On peut enfin lier la constante de vitesse dite de Tamann (appelée aussi la constante pratique [17]) aux coefficients d'autodiffusion dans un gradient d'activité par la relation [18,19] :

$$k_i = \int_{a_B^I}^{a_B^{II}} \left( \frac{D_{A,i}}{v_i} + D_{B,i} \right) d \ln a_B \quad \text{Eq. (54)}$$

Cette équation est obtenue en considérant que le composé  $i$  se forme à partir des éléments constitutifs présentés à l'état pur. Par conséquent la constante de vitesse de Tamman est supposée être différente de la constante de croissance de type II. Cette dernière étant obtenue en considérant que le composé  $i$  se forme à partir de réactions interfaciales impliquant les phases adjacentes dans la séquence de croissance de  $n$  couches dans un couple de diffusion. Autrement dit les flux de matière considérés pour la détermination de chaque constante de



croissance ne sont en aucun cas identiques. Cependant il est possible d'effectuer un lien entre les deux constantes de vitesse. Si on considère la réaction :



La variation de nombre de moles de la phase  $A_{v,i} B$  formées par rapport une variation de temps  $dt$  peut être exprimée de la manière suivante :

$$\frac{dn_i^*}{dt} = \frac{k_i}{V_i \Delta x_i} = \left[ \frac{|J_{A,i}|}{v_i} + |J_{B,i}| \right] \quad \text{Eq. (55)}$$

En supposant que les flux sont invariants on peut déduire :

$$k_{pi}^{II} = \frac{v_i \tilde{V}_i}{V_i} k_i \quad \text{Eq. (56)}$$

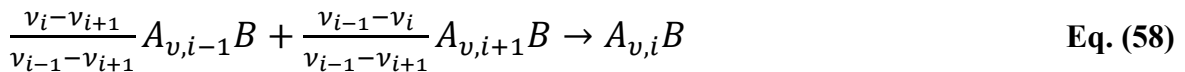
$\tilde{V}_i$  étant le volume d'interaction et  $V_i$  le volume molaire de la phase  $i$ . Il est égal à :

$$\tilde{V}_i = \frac{V_i(v_{i-1}-v_{i+1})}{(v_{i-1}-v_i)(v_i-v_{i+1})} \quad \text{Eq. (59)}$$

On peut par la suite écrire l'équation qui relie le coefficient d'interdiffusion  $\tilde{D}_i$  à la constante de vitesse de croissance en introduisant la définition du potentiel chimique que l'on peut lier à l'enthalpie libre de formation à l'aide de la relation de Gibbs-Duhem. Tout calcul fait, on obtient:

$$k_{pi}^{II} = \frac{v_i^2(v_{i-1}-v_{i+1})^2}{(v_{i-1}-v_i)^2(v_i-v_{i+1})^2} \frac{1+v_i}{v_i} \tilde{D}_i \frac{|\Delta G_i^0|}{RT} \quad \text{ou} \quad \tilde{D}_i = \left( \frac{v_i^2 \tilde{V}_i^2 (1+v_i)}{V_i^2 v_i} \frac{|\Delta G_i^0|}{RT} \right)^{-1} k_{pi}^{II} \quad \text{Eq. (57)}$$

Avec  $\Delta G_i^0$  l'enthalpie libre de formation du composé  $A_{v,i} B$  à partir des phases adjacentes en considérant l'équation suivante :



et :

$$\tilde{D}_i = \frac{1}{1+v_i} \bar{D}_{A,i} + \frac{v_i}{1+v_i} \bar{D}_{B,i} \quad \text{Eq. (59)}$$

## Références bibliographiques

- 
- [1] A. E. Fick, *Annalen der Physik und Chemie* vol. 94 (1855), p. 559
  - [2] A. E. Fick, *Philos. Mag.*, vol.10 (1855), p. 30
  - [3] A.E. Fick, *Gesammelte Abhandlungen*, Würzburg (1903)
  - [4] A. Einstein, *Annalen der Physik*, vol. 322(8) (1905), p. 549–560
  - [5] G.V. Kidson, *J. Nucl. Mater.*, vol. 3 (1961), p. 21-29
  - [6] C. Matano, *Jap. J. Phys.*, vol. 8 (1933), p.109-113
  - [7] C. Wagner, *Acta Met.*, vol. 17 (1969), p. 99-107
  - [8] R.W. Balluffi, *Acta Met.*, vol.8 (1960), p.871-873
  - [9] L. E. Trimble *et al.*, *Acta Met.*, vol. 13 (1965), p. 501-507
  - [10] F. Sauer and V. Freise, *Z. Electrochem.*, vol. 66 (1962), p. 353-63
  - [11] J.P.Stark, *Acta Met*, 14, 1966, p. 228
  - [12] G. Wang *et al.* , *Oxidation of Metals*, vol. 31(1989) , p 415-429
  - [13] G.J. Yurek *et al.*, *Oxidation of Metals*, vol. 8 (1974), p. 265-281
  - [14] H. S. Hsu, *Oxidation of Metals*, vol. 26 (1986), p. 315-332
  - [15] D.S. Williams *et al.*, *Metall. Trans. A*, vol. 24A (1981), p. 639-652
  - [16] V. Buscaglia and U.A. Tamburini, *Acta Mat.*, vol.50 (2002), p. 525-535
  - [17] R. A. Rapp, *Metallurgical Transactions A*, vol. 15A (1984), p. 765-782
  - [18] P. Kofstad, *High temperature corrosion*. London: Elsevier (1988)
  - [19] H. Schamlzried, *Solid state reactions*, Weinheim, Germany: Verlag Chemie (1974)

---

**Résumé:**

L'usage de l'alliage de vanadium V-4Cr-4Ti comme matériau de gainage du combustible dans les réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) représente un intérêt tout à fait particulier de par ses propriétés physico-chimiques attractives à savoir : une bonne compatibilité avec le sodium liquide, une transparence neutronique élevée et de bonnes propriétés mécaniques sous irradiation. Toutefois, la dissolution de l'oxygène dans le vanadium conduit à son durcissement de manière considérable et rend, par conséquence, son utilisation conditionnée par l'utilisation de protection externe moyennant des revêtements faisant office de barrière de diffusion à l'oxygène présent dans le sodium liquide à hauteur de quelques ppm.

Au cours de ce travail, des revêtements diffusionnels à base siliciures binaires et ternaires sont élaborés essentiellement par cémentation activée en caisse. Leur capacité à protéger le substrat dans des milieux simulant les conditions d'un RNR-Na, caractérisés par un faible potentiel oxydant de  $O_2$ , est avérée suite à des tests d'oxydation sous hélium impur à 650°C et de corrosion dans le sodium liquide à 550°C (test CorroNa au CEA de Saclay). D'autres tests d'oxydation sous air (cycliques, isothermes et fluage-flexion 3 points) ont montré la bonne résistance des revêtements à des températures au-delà de 900°C grâce à la formation d'une couche protectrice de  $SiO_2$ , adhérente et compacte.

Un autre volet de ce travail a permis d'aborder la stabilité microstructural du système gaine/revêtement dans les conditions accidentelles. Ceci a nécessité le calcul des coefficients d'interdiffusion en s'appuyant parallèlement sur les modèles de croissance multicouche de Wagner et de consommation mutuelle de Buscaglia.

En dernier lieu, la coupe isotherme à 1200°C et la projection liquidus du système V-Cr-Si sont étudiés. Cette étape, préliminaire à l'étude du système quaternaire V-Cr-Ti-Si, doit permettre en perspective l'optimisation de l'architecture du revêtement et aider à la compréhension des mécanismes d'oxydation.

**Abstract:**

The use of vanadium alloy V-4Cr-4Ti as fuel cladding in the generation IV sodium cooled fast reactor (SFR) is considered with a great interest thanks to its attractive physico-chemicals properties namely: a good compatibility with liquid sodium, a high neutronic transparency, a good mechanical properties even under irradiation. However, the dissolution of oxygen in vanadium leads to its hardening. This behavior imposes, consequently, the use of an external protection as coatings that can be considered as a barrier against oxygen diffusion contained in liquid sodium at very low concentrations (a few ppm).

In this work, binary and ternary diffusional silicides coatings are produced mainly by halide activated pack cementation. Their ability to protect the substrate in media simulating a SFR's conditions, with a low oxidation potential of  $O_2$ , is proved according to the results of oxidation tests in impure helium at 650 ° C and corrosion in sodium liquid at 550 ° C (CorroNa test at CEA de Saclay). Other air oxidation tests (cyclic, isothermal and creep-bending 3 points) showed good resistance of coatings at temperatures above 900°C due to the formation of a protective layer of  $SiO_2$ , adherent and compact.

In another part of this work, the microstructural stability of the cladding/coating system in accidental conditions is studied. This required the calculation of interdiffusion coefficients using models of multilayer growth as proposed by Wagner and mutual consumption as proposed by Buscaglia.

Finally, the isothermal section at 1200 ° C and the liquidus projection of V-Cr-Si system are studied. This step, preliminary to the study of quaternary V-Cr-Ti-Si system, should allow as a perspective the optimization of the architecture of the coating and help to understand the oxidation mechanisms.