HAL
open science

Utilisation d'un alliage de niobium dans la réalisation d'un véhicule hypersonique

Perez, Syre, Billon, Pichoir, Guyot

To cite this version:

Perez, Syre, Billon, Pichoir, Guyot. Utilisation d'un alliage de niobium dans la réalisation d'un véhicule hypersonique. Revue de Physique Appliquée, 1970, 5 (3), pp.455-465. 10.1051/rphysap:0197000503045500 . jpa-00243416

HAL Id: jpa-00243416

https://hal.science/jpa-00243416

Submitted on 4 Feb 2008

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.

UTILISATION D'UN ALLIAGE DE NIOBIUM DANS LA RÉALISATION D'UN VÉHICULE HYPERSONIQUE (*)

par MM. PEREZ et SYRE, BILLON, PICHOIR et GUYOT

Tréfimétaux GP, Nord-Aviation, Onera

Résumé. — L'utilisation d'un alliage de Niobium pour une étude de structure d'un planeur hypersonique (projet VERAS) a nécessité des études spécifiques pour les divers participants.

Le Groupe PECHINEY a mis au point la formulation et la transformation de l'alliage et en a déterminé les caractéristiques générales (propriétés mécaniques, résistance à l'oxydation...) qui sont résumées sous forme de tableau.

La Société NORD-AVIATION s'est attachée à la technologie de fabrication des éléments sandwich, décrite dans le texte, et à la réalisation industrielle des revêtements protecteurs.

L'ONERA a réalisé l'étude de la protection contre l'oxydation (choix du revêtement et mise au point de la méthode de protection) ; les travaux entrepris à cette occasion sont résumés et les résultats les plus intéressants pour l'application envisagée sont présentés.

Il est intéressant de noter que des techniques mises au point au cours de cette étude ont été retenues pour la réalisation du projet de navette spatiale.

Abstract. — The use of a niobium-base alloy in an experimental structure of a hypersonic glider model (VERAS project) has required specific studies by each contributor to the project.

The PECHINEY Group improved the formulation and the fabrication process of the alloy and accumulated data on its properties (tensile and creep strengths, oxidation resistance...).

NORD-AVIATION Company worked out the technology of manufacturing the sandwich panels as described in the paper, and carried out the in-plant application of the protective coatings.

ONERA performed a preliminary study of the protective system (coating selection — set up of process for applying the coating) ; this research work is summarized and the most interesting results for the related application are given.

It is worthwhile to notice that the technology developed for this project has been selected for the design of parts of the Space Shutlle Vehicle.

Introduction. — Dès 1965 la DRME confie à la Sté NORD-AVIATION une étude ayant pour objectif final la réalisation d'un planeur hypersonique. La première étape de l'étude se cristallise sous la forme du projet VERAS (Véhicule Expérimental de Recherches Aérothermodynamiques et Structurales) qui a pour objet la réalisation d'un modèle probatoire pour étude de la faisabilité structurale d'un tel engin. Les choix de la forme du véhicule et des caractéristiques de sa trajectoire constituent des thèmes aboutissant à des valeurs réalistes de chargements thermique et mécanique. Nous ne pouvons les détailler ici, mais pour fixer les idées disons simplement que pour le point courant, les conditions imposées sont : durée du palier 500 secondes à 1 000 $\pm$ 100 °C (pour un ε de 0,7), facteur de charge de 1,65 pour une vitesse de 7,8 mach à 40 km d'altitude (cas du virage).

Pour la réalisation pratique, de nombreux matériaux avancés sont à utiliser et NORD-AVIATION fait appel à la coopération d'un certain nombre d'organismes publics ou privés, que nous nous excusons de ne pas citer ici. En particulier pour le revêtement de la structure, la solution faisant appel à un matériau ablatif est exclue pour des impératifs de conservation des formes ; un revêtement rayonnant est alors prévu ce qui pose un problème crucial de choix du matériau. Deux solutions sont envisagées et seront mises en œuvre : emploi d'un alliage de molybdène d'une part, d'un alliage de niobium d'autre part. Pour cette dernière solution, après un examen de la situation et des possibilités offertes à l'époque (1966), la DRME et les principaux participants au projet fixent leur choix sur l'alliage P 333, mis au point par le GROUPE PECHINEY. L'ONERA est chargé de résoudre le problème de la protection contre l'oxydation de cet alliage.

Dans le texte les points suivants seront successivement présentés :

— Elaboration et caractéristiques générales de l'alliage (GROUPE PECHINEY).

— Technologie de fabrication des tuiles (NORD-AVIATION).

— Protection contre l'oxydation (ONERA).

1. **Elaboration et caractéristiques générales de l'alliage P 333.** — L'alliage P 333 est un alliage de

(*) Communication présentée aux Journées du niobium, organisées par la DRME et la DGRST à Paris, les 20 et 21 octobre 1969.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/rphysap:0197000503045500

TABLEAU I

Evolution de la dureté Vickers sous 10 kg *en fonction de l'écrouissage et de la température de traitement thermique*

Taux d'écrouissage $\frac{E-e}{E} \times 100$	Dureté Vickers 10 kg. Etat de traitement thermique						
	Brut d'écrouissage	1 h 1 100 °C	1 h 1 200 °C	1 h 1 300 °C	1 h 1 350 °C	1 h 1 400 °C	1 h 1 500 °C
80 %	258	187	180	180	190	195	198
66 %	247	198	186	182	180	188	195
50 %	242	201	193	182	183	185	190

niobium contenant des additions de titane, vanadium et zirconium. Il présente des caractéristiques intéressantes à haute température, tout en restant apte à la réalisation de tôles minces et en gardant une bonne capacité de mise en forme. De plus son oxydabilité demeure dans des limites acceptables pour des services de courte durée, et sa soudabilité est satisfaisante.

L'alliage est élaboré en lingots de 100 mm de diamètre d'un poids de 40 kg, par fusion sous vide. Après forgeage et laminage à haute température les ébauches sont laminées à température moyenne et la transformation prend fin par un laminage à froid jusqu'à l'obtention de tôles de 0,2 mm et de 0,15 mm d'épaisseur avec recuit intermédiaire à une épaisseur telle que l'écrouissage final soit selon les cas de 80 %, 66 % ou 50 %.

Dans les conditions de l'essai et compte tenu de la faible importance de la fourniture, il n'a pas été possible d'assurer un laminage final sur une cage munie d'enrouleur et dérouleur avec traction. Du fait de sa faible épaisseur, le produit final était loin d'avoir une planéité satisfaisante.

1.1 TEMPÉRATURE DE RECRISTALLISATION. — La température d'utilisation de 1 000-1 100 °C imposée pour l'expérience VERAS étant assez proche de la température de recristallisation, il était important de connaître l'influence du couple écrouissage-température sur l'état structural de l'alliage.

A cet effet des mesures de dureté Vickers sous 10 kg (Tableau I), des diagrammes de rayons X et des examens métallographiques ont été pratiqués sur des échantillons écrouis de 50 %, 66 % et 80 % puis traités une heure à des températures comprises entre 1 100 et 1 500 °C.

De ces examens, il ressort que :

— la recristallisation commence à

1 225 °C pour un écrouissage de 80 %
1 250 °C pour un écrouissage de 66 %
1 300 °C pour un écrouissage de 50 % ;

— la recristallisation est complète à :

1 250 °C-1 275 °C pour un écrouissage de 80 %
1 300 °C-1 325 °C pour un écrouissage de 66 %
1 350 °C-1 375 °C pour un écrouissage de 50 %.

Compte tenu de ces résultats l'état écroui de 50 % puis restauré à 1 200 °C a été choisi.

1. 2 CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES. — 1.2.1 *Caractéristiques en traction à* 20 °C. — Les mesures ont été effectuées à vitesse constante de 1mm/mn sur éprouvettes prélevées dans le sens long dans l'état restauré 1 h à 1 200 °C ou dans l'état recristallisé 1 h à 1 375 °C après écrouissage de 50 % (Tableau II).

La charge de rupture moyenne à l'état recristallisé (44,5 hbar) est inférieure de 15 % environ par rapport à celle de l'état restauré (51,5 hbar).

La recristallisation améliore sensiblement les allongements de rupture : 20 % au lieu de 15 %.

TABLEAU II

Caractéristiques mécaniques en traction à 20 °C
Sens long. Vitesse 1 mm/mm
Tôles d'épaisseur 0,20 mm *écrouies de* 50 % *avant traitement*

Repère de la tôle	Traitement 1 h à 1 200 °C		Traitement 1 h à 1 375 °C	
	$R_{(hbar)}$	A %	$R_{(hbar)}$	A %
A	55	14	47	21
B	46	14	38	21
C	56	14	49	18
D	49	14	44	21
E	51	17	44,5	18
Moyenne	51,4	14,6	44,5	19,8

1.2.2 *Fluage — Rupture à 1 200 °C (Tableau III).* — La tenue au fluage à 1 200 °C (déterminée sous vide secondaire), caractérisée par la contrainte donnant un allongement de 5 % en une demi-heure, est légèrement supérieure dans l'état recristallisé, mais la différence est peu significative : 12 hbar contre 11,7 hbar à l'état restauré.

De même la contrainte procurant une durée de vie d'une demi-heure à 1 200 °C semble légèrement améliorée par le traitement de recristallisation pour lequel elle atteint 14 hbar alors qu'elle est de 13,3 hbar dans l'état restauré.

Il faut noter également que la contrainte provoquant

TABLEAU III

Fluage. Rupture à 1 200 °C *sous vide.*
Sens long. Tôles d'épaisseur 0,20 mm *écrouies de* 50 % *avant traitement*

Repère de la tôle	Traité 1 h à 1 200 °C			Traité 1 h à 1 375 °C		
	Contrainte donnant un allongement de 5 % en 1/2 h (hbar)	Contrainte provoquant la rupture en 1/2 h (hbar)	Allongement après rupture %	Contrainte donnant un allongement de 5 % en 1/2 h (hbar)	Contrainte provoquant la rupture en 1/2 h (hbar)	Allongement après rupture %
—	—	—	—	—	—	—
A	11,5	13,5	35	11,5	13,5	25
D	11,5	13	24	12	13,5	20
E	12	13,5	28	12,5	15,0	35
Moyenne	11,7	13,3	29	12	14	27

un allongement de 5 % en une demi-heure diffère de 1,5 à 2 hbar de la contrainte conduisant à la rupture.

1.3 RÉSISTANCE A L'OXYDATION A 1 200 °C. — Pour des durées d'une demi-heure, les vitesses d'oxydation à l'air d'un échantillon traité 1 h à 1 200 °C, sont linéaires pour des pressions de 1 atmosphère et 0,3 atmosphère, alors que la courbe pour 0,01 atmosphère est parabolique.

Les gains de poids observés au bout d'une demi-heure à 1 200 °C sont (Tableau IV)

à 1 atmosphère 26 mg/cm^2 environ,
à 0,3 — 15 mg/cm^2 environ,
à 0,001 — 2,75 mg/cm^2 environ.

A titre de comparaison la valeur moyenne du gain de poids, pour des durées d'essai de 2 h à 1 atmosphère, est de 90 mg.cm^{-2}.h^{-1} pour le niobium non allié.

Les résultats obtenus dans l'air contenant 1 % de CO_2 sont sensiblement identiques sous 0,3 atmosphère et légèrement supérieure sous 0,001 atmosphère. Cette addition n'a pas d'influence notable sur la vitesse d'oxydation.

TABLEAU IV

Oxydation dans l'air à 1 200 °C.
Gain de poids en mg/cm^2 *après une demi-heure*

Repère de la tôle	Pression d'essai 1 atmosphère	0,3 atmosphère	0,001 atmosphère
—	—	—	—
A	28	14,6	2,64
D	31	17,3	3,23
E	20	12,8	2,38
Moyenne	26,3	14,9	2,75

1.4 SOUDAGE. — L'alliage P 333 donne par soudage à l'argon-arc ou par bombardement électronique des cordons de soudure exempts de criques ou de porosités. Le cordon de soudure supporte un angle de pliage supérieur à 90°, avec un rayon de poinçon égal à 4 fois l'épaisseur.

Le soudage électrique par points donne également de bons résultats.

Si on le compare à d'autres alliages de niobium, l'alliage P 333 peut être classé, de même que l'alliage FS 80, dans une catégorie à caractéristiques à chaud modérées. Parmi les nuances qui présentent des propriétés plus élevées, on peut citer par exemple le W 6 B et le FS 82 dans la catégorie à caractéristiques moyennes et le P 353 M, le WD 15 et CB 752 dans les alliages à caractéristiques élevées.

L'intérêt du P 333 consiste en sa mise en œuvre relativement aisée : laminage en feuilles minces, formage et assemblage par soudage.

2. **Technologie de fabrication des tuiles.** — Pour le VERAS, le P 333 a été retenu pour la fabrication des tuiles constituant le revêtement intrados et pouvant atteindre en service des températures de l'ordre de 1 000 °C.

Ces tuiles, de 270 × 240 mm, sont réalisées en structure sandwich. Ce sandwich consiste en une âme ondulée, d'épaisseur 0,15 mm, enserrée entre deux peaux planes d'épaisseur 0,20 mm.

La liaison de ces éléments entre eux est assurée par une succession de points de soudure. On rapporte, également par soudage, la charnière de montage de la tuile sur cette structure (Fig. 1).

Différents problèmes d'ordre technologique, que nous allons évoquer, se sont posés lors de la réalisation de ces tuiles :

— planage du feuillard,
— formage de l'ondulé,
— soudage,
— recherche des caractéristiques mécaniques en traction rapide à chaud, notamment en vue de la détermination de l'influence de la protection par aluminisation sur ces caractéristiques.

2.1 PLANAGE. — Pour la réalisation d'ondulé il faut partir d'un feuillard d'une grande planéité si l'on veut en assurer la régularité et la bonne qualité des soudures.

Après différents essais, une machine expérimentale faisant appel à une technique de lissage entre couteaux sous une tension déterminée a été mise au point à NORD-AVIATION, et a permis d'obtenir la qualité requise. Afin de ne pas détériorer l'état de surface

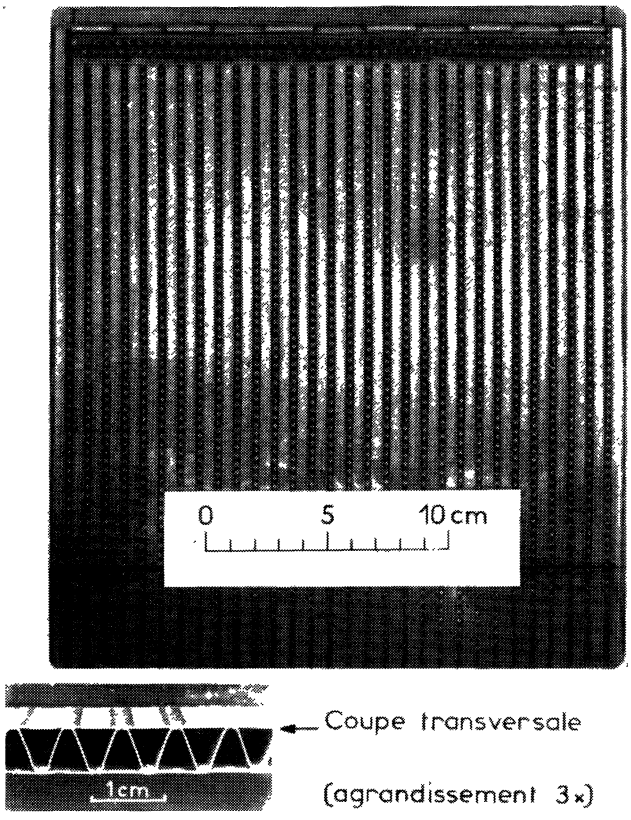


FIG. 1. — Tuile réalisée en matériau sandwich.

du P 333 durant cette opération, le planage a été effectué en sandwich entre deux clinquants d'acier inoxydable d'épaisseur 0,10 mm environ. La figure 2 montre la machine et les figures 3*a* et 3*b* permettent de comparer l'aspect du feuillard avant et après planage.

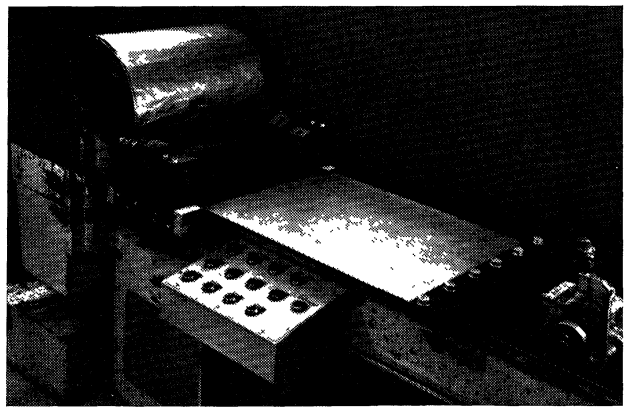


FIG. 2. — Machine utilisée pour le planage.

Cette technique de planage s'applique à tous les matériaux en feuille mince et a fait l'objet d'une prise de brevet par NORD-AVIATION [1].

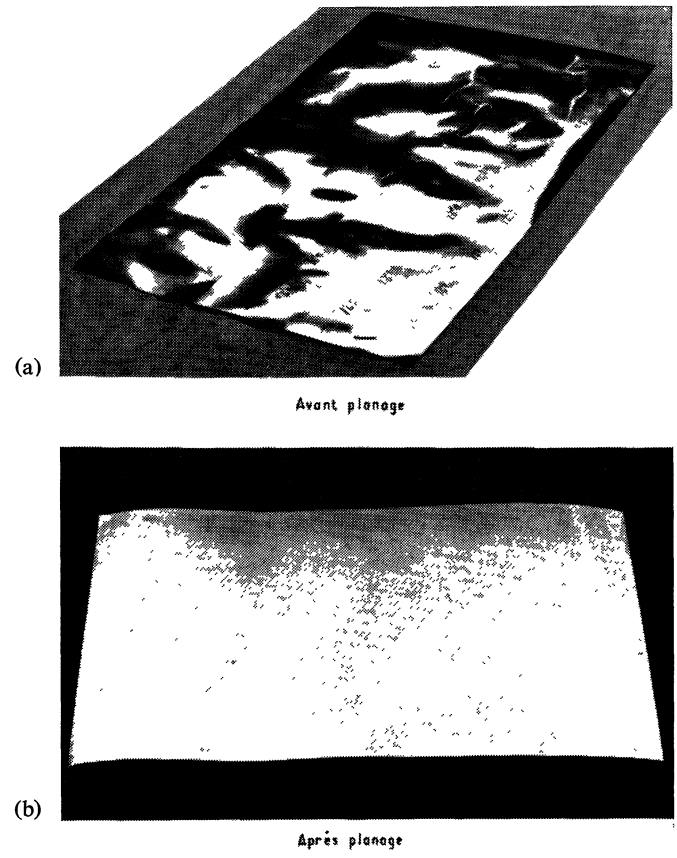


FIG. 3. — Aspect du feuillard en P 333 avant et après planage.

2.2 PLIAGE DE L'ONDULÉ. — Le pliage du feuillard pour la mise en forme de l'âme ondulée n'a pas présenté de difficultés particulières. Il a été effectué à la presse entre poinçon et matrice en une seule passe, onde par onde, et à la température ambiante.

De même la charnière a été réalisée par pliage à froid à partir d'une bande plate d'épaisseur 0,3 mm ; les ouvertures ont été obtenues par poinçonnage et la mise en forme finale effectuée dans un outillage approprié.

Sur la tuile ainsi constituée, le soyage des bords destinés à permettre le logement des bandes de recouvrement a été lui aussi effectué à froid, à la presse, par passes successives.

Pour toutes ces opérations, le rebut a été très faible ; quelques rares délaminages du feuillard ont été observés.

2.3 SOUDAGE. — Deux techniques de soudage ont été utilisées :

— Pour la réalisation du sandwich, la soudure entre peau et ondulé a été effectuée point par point par bombardement électronique. L'opération a été réalisée sous vide de 10^{-5} torr. Un outillage formé de deux règles plaque la peau de part et d'autre de l'onde en cours de soudage. Par ailleurs, un accostage ponctuel est réalisé par un pied de biche mobile serrant la peau au droit du point en cours de réalisation.

Un système de commande automatique permet de déplacer l'outillage d'un pas après chaque ligne soudée ; cette opération s'effectue sans avoir à casser le vide.

La difficulté majeure rencontrée a été la trop grande dispersion d'épaisseur du feuillard (± 0,02 mm), amenant une dispersion des caractéristiques du point soudé, le réglage du faisceau d'électrons étant fait sur l'épaisseur moyenne. Une tolérance plus serrée (± 0,01 mm) peut seule éviter ces inconvénients.

— Pour le soudage des charnières, la technique retenue a été celle du point TIG classique. Aucune difficulté particulière n'est apparue.

Dans les deux cas, les contrôles ont été effectués aux rayons X et par micrographie d'éprouvettes témoins. Ces contrôles n'ont pas révélé de défauts rédhibitoires.

2.4 DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES EN TRACTION RAPIDE A CHAUD. — *Influence de l'aluminisation.* — La méthode utilisée est dérivée de celle mise au point à l'ONERA [2]. Elle consiste à chauffer l'éprouvette par effet Joule à l'intérieur d'un caisson étanche adapté à la machine de traction. Un système particulier permet de corriger la perte de chaleur par les dispositifs d'amarrage et d'avoir ainsi une température uniforme sur toute la partie utile de l'éprouvette.

Les essais ont été réalisés à 900 et 1 200 °C, sous une pression comprise entre 10^{-1} et 10^{-2} torr pour le métal non protégé et de 10 torr environ pour le métal protégé. Cette dernière pression a été choisie de façon à s'approcher des conditions d'environnement prévues du VERAS.

Les résultats des essais effectués sur du feuillard de 0,2 mm d'épaisseur sont présentés dans le tableau V ; les valeurs indiquées sont des moyennes obtenues sur 5 éprouvettes au moins.

On constate qu'à l'ambiante et à 900 °C, le rapport R protégé/R non protégé est de l'ordre de 0,75. Même en tenant compte du fait que la valeur R protégé est calculée à partir de l'épaisseur totale de l'éprouvette, les pertes observées sont supérieures à celles résultant de la diminution d'épaisseur de niobium correspondant à la formation de la couche $NbAl_3$, diminution d'épaisseur qui n'excède pas 10 % dans ce cas. Si l'altération apportée par la protection est peu importante à l'ambiante et à 900 °C il n'en est plus de même à 1 200 °C (R protégé/R non protégé : 0,46).

3. **Protection contre l'oxydation.** — Si le comportement à l'oxydation de l'alliage P 333 est amélioré par rapport à celui du niobium pur, il reste encore nettement insuffisant dans les conditions d'utilisation de l'engin VERAS. Il est donc nécessaire de réaliser une protection des éléments sandwich (tuiles) contre l'oxydation. Le type de protection et la méthode de réalisation sont déterminés essentiellement par les conditions d'utilisation et les formes particulières des pièces à protéger.

En ce qui concerne tout d'abord les conditions d'utilisation, l'évolution, au cours du vol, de celles qui intéressent plus particulièrement le choix de la protection est schématisée sur la figure 4. Il apparaît que ces conditions d'utilisation ne sont pas très sévères mais leur simulation lors des essais au sol du modèle probatoire n'est pas totalement réalisable ; ainsi, la pression reste égale à la pression atmosphérique pendant toute la durée de ces essais au sol. De plus, différents cycles thermiques doivent être réalisés et répétés pour les diverses études prévues : essais dynamiques, programme de vol partiel, programme complet.

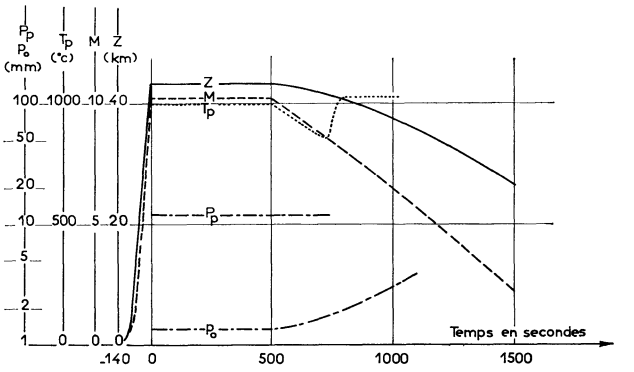


FIG. 4. — Quelques données relatives au vol de VERAS.

Z altitude de vol (km),
M nombre de Mach,
T_p température de paroi à l'intrados (°C) pour $\varepsilon = 0{,}70$,
P_p pression statique d'intrados (torr),
P_0 pression statique ambiante (torr).

TABLEAU V

Influence de la protection par aluminisation sur les caractéristiques en traction à l'ambiante et à chaud du P 333

Température d'essai	P 333 non protégé			P 333 aluminisé 20 μ			Rapport :
	R_{hbar}	E_{hbar}	A %	R_{hbar}	E_{hbar}	A %	$\frac{R_{protégé}}{R_{non\ protégé}}$
Ambiante	49,9	38,5	8,8	37,0	29,0	7,7	0,74
900 °C	37,2	30,1	1,0	27,4	15,4	3,7	0,73
1 200 °C	27,3	20,0	5,1	12,6	4,7	12,6	0,46

En ce qui concerne les formes particulières des pièces (voir Fig. 1), les difficultés proviennent notamment :

— des bords de tôles minces (0,15 à 0,20 mm d'épaisseur),

— des angles rentrants très aigus formés par le raccordement des tôles planes et de l'ondulé central,

— de l'utilisation de tôles très minces ce qui implique une régularité et une reproductibilité parfaites de l'épaisseur du revêtement,

— de la présence de nombreux canaux de grande longueur (25 cm) et de section réduite (0,20 cm^2 environ).

Ces différentes données relatives aux conditions d'utilisation ainsi qu'à la forme des pièces interviendront successivement ou simultanément lors du choix de la protection.

3.1 Choix du type de protection. — Deux types de protection (solution solide ou composés définis) peuvent être envisagés.

Le premier consiste en un enrichissement superficiel de l'alliage, en un élément *améliorant* sa tenue à l'oxydation. Dans le cas du niobium les éléments favorables sont essentiellement le titane et le zirconium. L'amélioration ainsi obtenue serait suffisante pour la mission proprement dite schématisée sur la figure 4 ; mais ce moyen ne peut être utilisé pour les essais au sol, ceux-ci devant avoir lieu à la pression atmosphérique et pouvant être répétés plusieurs fois.

Le second type de protection consiste à former, à la surface de l'alliage, des revêtements de composés définis résistant à l'oxydation (siliciures de niobium, aluminiures de niobium notamment). Malgré leurs inconvénients et particulièrement leur fragilité, de tels revêtements, nécessaires en raison des conditions des essais au sol, ont été retenus.

3.2 Choix de la méthode de réalisation des revêtements. — Il existe plusieurs méthodes de réalisation de revêtements, celles dont le stade de développement est avancé peuvent se résumer ainsi :

— cémentation réalisée soit par contact avec un mélange de poudres, soit en phase purement gazeuse,

— trempé dans un métal ou alliage fondu suivi ou non d'un traitement thermique de diffusion,

— application de bouillie (pinceau, pistolet, trempé, électrophorèse) suivie de frittage-diffusion,

— placage mécanique de tôles,

— électro-déposition (solutions aqueuses ou bains de sels fondus),

— dépôt par voie chimique,

— métallisation par projection (flamme, plasma).

Les formes particulières des éléments sandwich et notamment la présence de nombreux canaux de grande longueur et de faible section, conduisent à éliminer la plupart de ces techniques. La protection des tôles, soit avant mise en forme, soit avant soudage, est pratiquement exclue. Les techniques du type cémentation s'avèrent les plus appropriées pour de telles pièces ; la méthode la plus utilisée consiste à placer les pièces à protéger au contact d'un cément contenant les éléments à déposer et un halogénure. (Ce dernier a pour but de faciliter, par l'intermédiaire d'une phase vapeur, le transport des éléments à déposer.) C'est une méthode de ce type qui a été retenue.

3.3 Choix du composé défini. — Outre leur fragilité, les composés définis n'assurent pas, généralement, une protection convenable des angles vifs, or ces derniers sont très importants dans le cas des éléments sandwich en raison du développement des sections des tôles.

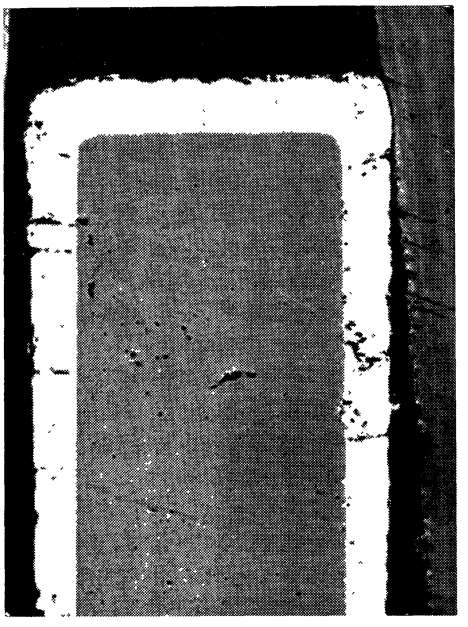
(a)

(b)

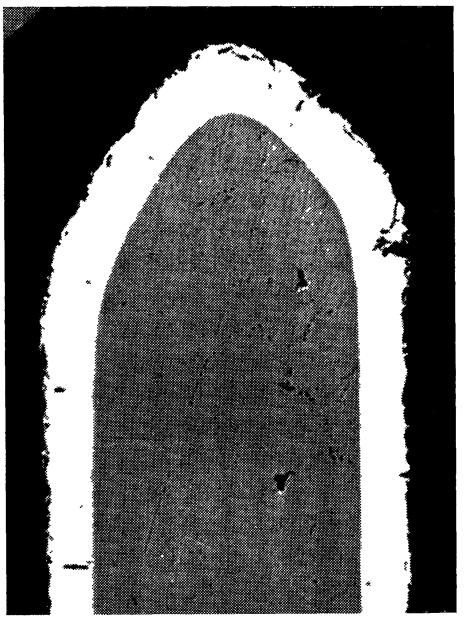
Fig. 5. — Siliciuration de l'alliage P 333. $G = 200$.

La siliciuration de l'alliage conduit à un mauvais recouvrement des angles vifs (Fig. 5*a*). Par arrondi des bords de tôles aussi minces on n'obtient pas d'amélioration vraiment satisfaisante (Fig. 5*b*). De plus, de tels arrondis sont très difficiles à réaliser dans le cadre de la fabrication d'éléments sandwich.

Il a été montré que dans certaines conditions de traitement, l'aluminisation de l'alliage P 333 ou du niobium permettait d'obtenir un recouvrement très satisfaisant des bords de tôles (Fig. 6*a* et *b*). Les revêtements d'aluminiures ont donc été retenus d'autant qu'ils sont, relativement, moins fragiles que les siliciures.



(a)



(b)

FIG. 6. — Aluminisation de l'alliage P 333. $G = 200$.

3.4 CHOIX DES CONDITIONS DU TRAITEMENT DE PROTECTION (*nature et composition du cément, température du traitement*). — L'aluminisation du niobium nécessite des températures supérieures à la température de fusion de l'aluminium. Afin d'éviter la présence d'aluminium liquide (pouvant entraîner des dissolutions locales sur les pièces de niobium) le cément utilisé ne doit pas contenir d'aluminium libre ; ce dernier peut être allié à un autre élément, de telle sorte que l'alliage obtenu soit solide à la température du traitement de protection. Cet autre élément ne doit pas réagir préférentiellement avec le niobium ou l'alliage P 333 lors du traitement de protection ; on peut envisager l'utilisation de métaux tels que le nickel ou le chrome. Pour diverses raisons (et notamment la faible granulométrie de poudres existant dans le commerce) le chrome a été choisi ; la granulométrie de la phase active du cément est une caractéristique très importante en raison des formes particulières des éléments sandwich. Un diluant inerte (alumine) est ajouté aux poudres de chrome et d'aluminium afin d'éviter tout frittage au cours des différents traitements. Après addition d'un halogénure (CrF_2), ces diverses poudres sont soigneusement mélangées et, afin de former l'alliage chrome-aluminium, elles subissent ensuite un traitement thermique de diffusion ; celui-ci est effectué sous hydrogène et à température supérieure à celle des traitements faits ultérieurement pour les essais de protection.

Une étude systématique de l'aluminisation du niobium et de l'alliage P 333 a tout d'abord été faite ; puis, en fonction des résultats obtenus, les conditions optimales pour la protection des pièces réelles ont été précisées expérimentalement sur le matériau sandwich.

L'étude systématique a tout d'abord été consacrée à la détermination des diverses cinétiques :

— cinétique de formation du revêtement $NbAl_3$,
— cinétiques de croissance des couches intermédiaires (Nb_2Al et Nb_3Al) par diffusion de $NbAl_3$ dans le niobium et l'alliage P 333.

Cette étude a montré l'existence, dans la phase initiale du traitement, d'une réaction Nb-Al (ou Nb-halogénure d'aluminium) donnant lieu à la formation très rapide de revêtement $NbAl_3$ d'épaisseur peu contrôlable. De plus la cinétique de croissance de la couche n'est pas contrôlée, à toutes les températures, par la diffusion en volume. Slama [3] a montré notamment qu'à température modérée, et vraisemblablement en raison de la structure cristalline des revêtements obtenus, la cinétique de formation du composé $NbAl_3$ était plus rapide que celle qui correspondrait à une formation contrôlée par la diffusion en volume de l'aluminium dans ce composé ; il est vraisemblable qu'à température modérée, la structure équiaxe — qui n'est pas formée par un mécanisme de diffusion en volume — est responsable d'un meilleur recouvrement des angles. La structure cristalline des revête-

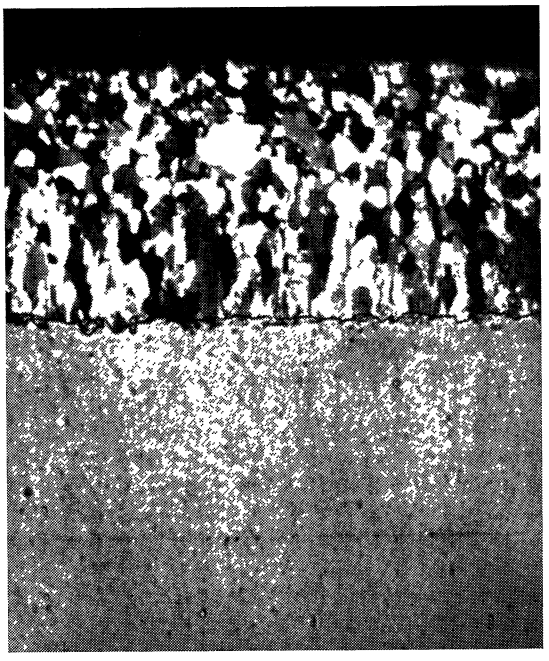
ments dépend également de la nature de l'alliage (Fig. 7 *a* et *b*) ; elle influe sur la tenue à l'oxydation.

En tenant compte de ces observations, des expériences de laboratoire ont été réalisées sur le matériau sandwich ; elles ont permis de déterminer les conditions précises du traitement industriel de protection ; celles-ci résultent d'un compromis entre :

— les conditions nécessaires à l'obtention d'un bon recouvrement des bords de tôle : température inférieure à 950 °C,

— celles permettant d'obtenir une protection continue dans les angles aigus rentrants : température supérieure à 900 °C environ, activité élevée de l'aluminium dans le cément (ce qui, pratiquement, revient à diminuer le rapport massique Cr/Al),

— les conditions qui assurent une grande régularité et une bonne reproductibilité de l'épaisseur du revêtement, l'une et l'autre impératives en raison de la faible épaisseur des tôles : faible activité de l'aluminium dans le cément pour éviter toute réaction initiale rapide et contrôler la cinétique de croissance des couches, température modérée pour permettre de longues durées de traitement.



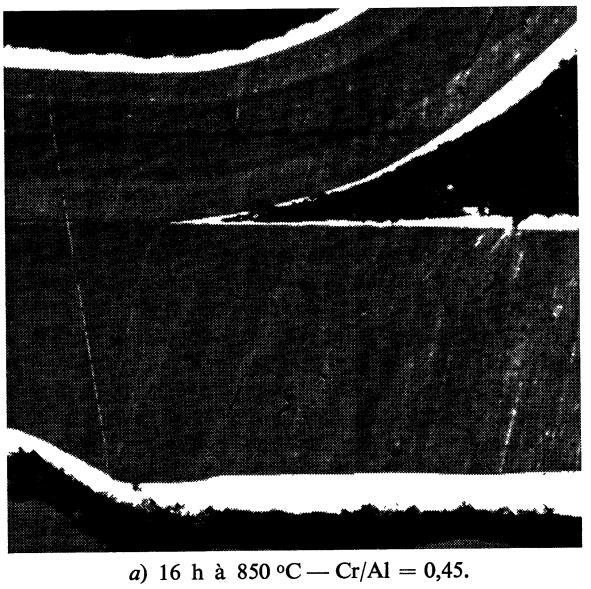
(a)

Niobium pur

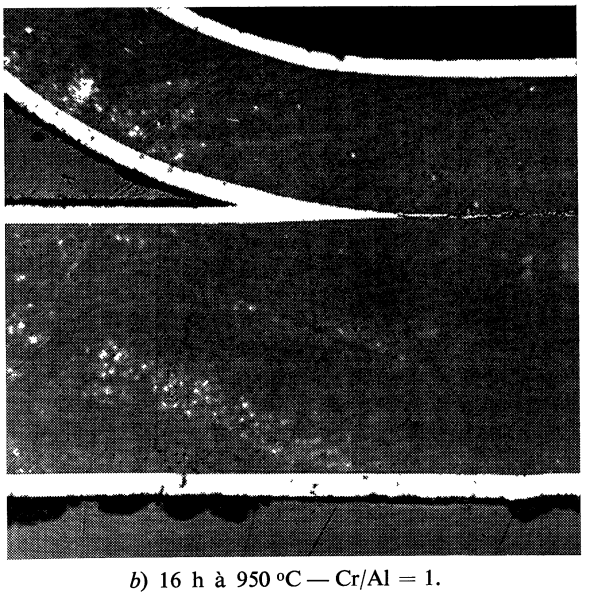
(b)

Alliage P333

FIG. 7. — Structures cristallines de revêtements d'aluminiures. $G = 500$.



a) 16 h à 850 °C — Cr/Al = 0,45.



b) 16 h à 950 °C — Cr/Al = 1.

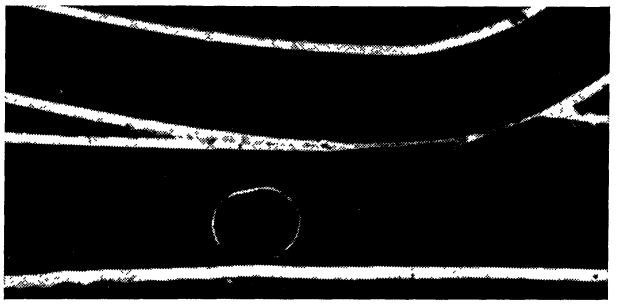
FIG. 8. — Aluminisation de l'alliage P 333. $G = 150$.

A titre d'exemple, la figure 8 permet de comparer les résultats obtenus, dans la configuration d'angle aigu rentrant (cas le plus délicat), lors de deux traitements différents ; chacun de ces traitements protège par ailleurs correctement les bords des tôles.

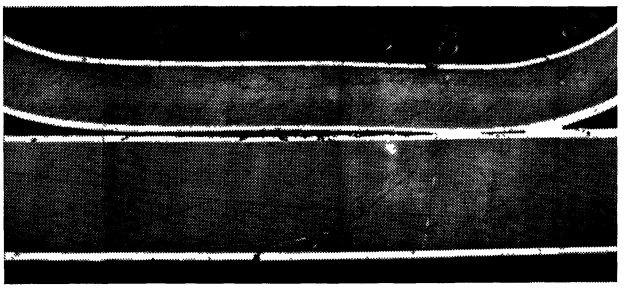
Les conditions suivantes ont été adoptées pour le traitement industriel :

- . température 950 °C
- . durée du traitement 16 à 20 h
- . rapport Cr/Al (en poids) 1.

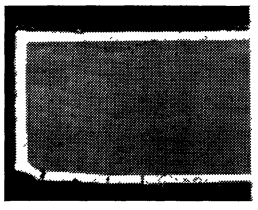
(a)



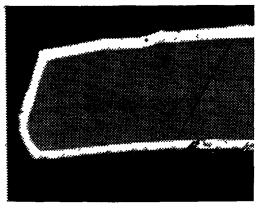
(b)



(c)



(d)



(e)

FIG. 9*a* à 9*e*. — Protection d'éléments sandwich. Traitement de 16 h à 950 °C. Rapport Cr/Al = 1. $G = 150$.

Notons que la granulométrie de la phase active du cément est de l'ordre de 2 à 3 microns.

L'épaisseur des revêtements ainsi obtenus est comprise entre 25 et 30 microns. De telles conditions de traitement permettent d'obtenir les résultats illustrés par les figures 9*a* à 9*e* ; celles-ci se rapportent à différentes configurations rencontrées lors d'essais réalisés en laboratoire sur le matériau sandwich. On notera la bonne pénétration dans les angles aigus rentrants (Fig. 9*a* et 9*b*) au voisinage des points de soudure, entre deux tôles presque jointives (Fig. 9*c*) ; le recouvrement des bords des tôles est bien assuré (Fig. 9*d* et 9*e*). On remarquera enfin, sur la figure 9*b* notamment, la limite de raccordement des deux couches croissant simultanément sur chacune des tôles formant l'angle aigu ; cette zone est certainement propice à la création ou au développement d'une fissure lors de déformations d'origine mécanique ou thermique (voir § 3.6.)

3.5 RÉALISATION INDUSTRIELLE DE LA PROTECTION. — La réalisation industrielle a été faite par NORD-AVIATION. Les conditions déterminées en laboratoire n'ont pu être totalement respectées (utilisation d'une alumine plus grossière que celle préconisée conduisant à un frittage léger du cément et à quelques adhérences de celui-ci aux pièces — traitement thermique préalable du mélange de poudre réalisé sous

FIG. 10. — Container métallique utilisé pour la protection industrielle des éléments sandwich.

argon et non sous hydrogène ce qui conduit à une oxydation partielle du cément obtenu). Toutefois la régularité du revêtement est restée bonne et il ne semble pas que sa qualité ait été notablement modifiée.

Chaque élément sandwich a été traité dans une boîte métallique parallélépipédique réalisée de telle sorte que la vitesse de montée en température des pièces soit sensiblement la même en chaque point. Les boîtes ont été placées dans un container métallique (Fig. 10) au travers duquel est effectué un balayage d'argon. Quatre boîtes, disposées en croix, peuvent être traitées simultanément.

3.6 COMPORTEMENT A L'OXYDATION DES PIÈCES PROTÉGÉES. — La tenue à l'oxydation des pièces ainsi protégées peut être considérée comme satisfaisante bien que certaines d'entre elles aient subi des détériorations. En effet, des chauffages successifs à température de l'ordre de 500 °C (durée totale 20 heures environ) ont été nécessaires à la réalisation des essais dynamiques du modèle probatoire. Plusieurs cycles de chauffage à des températures supérieures à 500 °C ont dû être faits pour la mise au point du programme de l'essai proprement dit et, sur certaines pièces, le programme de virage a été réalisé deux fois. De plus, des montages et démontages des tuiles ont eu lieu ce qui est peu compatible avec la fragilité du revêtement. Enfin, un incident sur l'un des panneaux chauffants (rupture de canalisation de refroidissement avec projection d'eau sur une partie des tuiles alors chaudes) pourrait être également à l'origine de certaines détériorations observées.

Il faut toutefois noter que les détériorations sont surtout localisées sur le bord des tuiles dans la zone de fixation par couvre-joints et vers la partie avant du modèle probatoire comportant un bord d'attaque dont le rôle est, entre autres, de maintenir les éléments sandwich ; lorsque l'on observe des détériorations sur la surface libre des tuiles, elles se traduisent en général, par des fissures le long d'une ligne de points de soudure avec déboutonnage de la tôle de peau, le lingot de soudure restant adhérent à l'âme ondulée ; les formes particulières au voisinage des points de soudure (angles aigus rentrants, Fig 8 et 9*a* et 9*b*) sont propices à la formation de criques et ceci d'autant plus, en raison de la présence d'un revêtement fragile.

Les diverses zones dans lesquelles on observe principalement les détériorations semblent avoir en commun des localisations de contraintes lors des déformations provoquées soit au montage, soit aux chauffage et refroidissement. Or, bien que très adhérent, le revêtement se fissure sous l'action de contraintes de traction (Fig. 11). On notera sur cette figure que lors du pliage d'une tôle protégée, la fibre neutre est la partie externe du revêtement côté concave ; de ce même côté on distingue des fissures dans la partie du revêtement voisine de l'interface ; du côté convexe, la couche de $NbAl_3$ est fortement fissurée, on n'observe pas de décollement et la somme des épaisseurs des fissures permet de se rendre compte de l'importance de l'allongement qui se traduit également, dans la zone de pliage maximale, par une diminution nettement visible de l'épaisseur de la tôle.

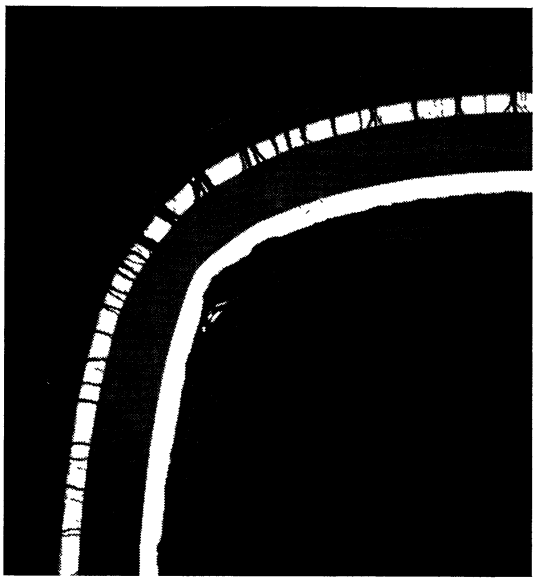


FIG. 11. — Comportement au pliage d'un revêtement de $NbAl_3$ d'épaisseur 40 μ. $G = 150$.
(Echelle 1/2)

3.7 POUVOIR ÉMISSIF DES REVÊTEMENTS. — Les déterminations du pouvoir émissif hémisphérique total ont été faites de deux façons sur éprouvettes de P 333 protégées par aluminisation :

— sous vide, par mesures simultanées de la température et de la puissance dissipée par rayonnement et par unité de surface,

— sous vide et sous différentes pressions d'air (ou atmosphère à pression partielle d'air) par comparaison du rayonnement du corps noir (trou dans l'éprouvette) et de la surface de l'éprouvette.

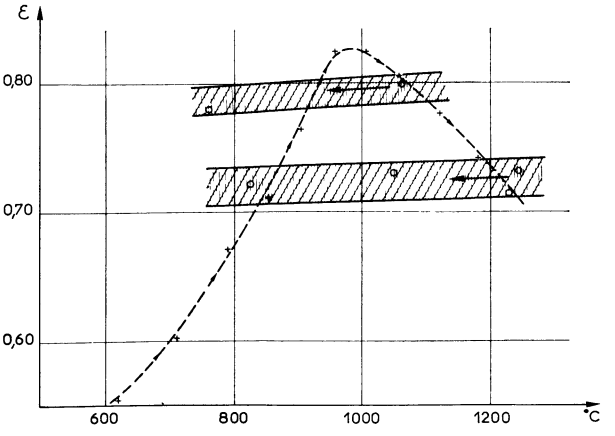


FIG. 12. — Pouvoir émissif du revêtement d'aluminiure sur l'alliage P 333 (pression d'air de 10 torr, débit 250 cm³ par minute mesuré à la pression atmosphérique).

Un exemple est donné sur la figure 12 ; celle-ci représente la variation du pouvoir émissif au cours d'un essai réalisé à l'air, sous pression de 10 torr et avec un débit — mesuré à la pression atmosphérique — de 250 cm^3 par minute. La partie ascendante de la courbe ne traduit pas une variation du pouvoir émissif du revêtement en fonction de la température mais une oxydation progressive de la zone superficielle ; un maintien prolongé à 800 °C par exemple ferait croître le pouvoir émissif jusqu'aux environs de la valeur maximale observée au cours de l'essai (0,80 à 0,82). En limitant la température à 1 050/1 100 °C le pouvoir émissif du revêtement oxydé est de l'ordre de 0,80 à cette température et diminue légèrement avec celle-ci. En poursuivant le chauffage au-delà de 1 050/1 100 °C le pouvoir émissif diminue notablement, ce qui dénote une modification de la surface du revêtement ; en laissant refroidir après un chauffage limité à 1 200/1 250 °C, le pouvoir émissif, qui est alors compris entre 0,70 et 0,75, se maintient dans cette fourchette au cours du refroidissement.

Les résultats obtenus sous pression d'air de 1 torr ainsi que sous argon avec pression partielle d'air de 10 torr ne diffèrent pas sensiblement des précédents. Sous vide primaire, la valeur maximale atteinte est de l'ordre de 0,60 et à partir de 1 050/1 100 °C il y a décomposition du revêtement avec évaporation d'aluminium. A la pression atmosphérique la valeur maximale atteinte est de l'ordre de 0,85 à 1 200/1 250 °C.

Notons encore que cette modification superficielle du revêtement à partir de 1 050/1 100 °C (ou 1 200/1 250 °C à l'air) pourrait être sensible à des sollicitations mécaniques (vibrations) ou courant d'air violent (turbulences).

Conclusion. — Le Modèle VERAS a donc été construit comme prévu dans sa partie niobium, grâce à une conjugaison des efforts, sous l'égide de la DRME à laquelle nous adressons nos remerciements.

D'un point de vue technique les conclusions à tirer de l'expérience VERAS, en se plaçant sous l'aspect niobium, sont de deux sortes :

— d'une part les essais au sol ont conduit à des résultats satisfaisants dans l'ensemble, bien que les conditions subies par le revêtement aient été parfois plus sévères que prévu ;

— d'autre part cette expérience a confronté pour la première fois les divers participants à des problèmes industriels relatifs aux alliages de niobium et leur a permis d'acquérir une pratique industrielle de tels alliages.

D'un point de vue plus général, on peut établir un parallèle entre cette expérience VERAS et le projet des Etats-Unis concernant la navette spatiale dont la réalisation pratique vient d'être décidée :

— la conception générale reste voisine pour les deux véhicules,

— le choix d'un revêtement rayonnant a été retenu dans les deux cas et pour ce dernier point on peut dire que l'expérience VERAS a donné satisfaction.

Bibliographie

[1] Brevet français n° 1541022 du 26/8/68, *Procédé de planage de feuillards métalliques minces et dispositifs de planage correspondants.*

[2] Brevet français n° 1237322 du 20/6/60, *Procédé, appareil et dispositif pour la réalisation d'essais de traction à chaud.*

[3] SLAMA (G.), *Contribution à l'étude des mécanismes de formation et des structures des revêtements d'aluminiures sur les alliages de niobium*, Thèse, Nancy, 1969.