Mécanismes de formation et structures des revêtements protecteurs à base d'aluminiures sur le niobium et ses alliages

G. Slama, A. Vignes

► To cite this version:

G. Slama, A. Vignes. Mécanismes de formation et structures des revêtements protecteurs à base d'aluminiures sur le niobium et ses alliages. *Revue de Physique Appliquée*, 1970, 5 (3), pp.523-533. 10.1051/rphysap:0197000503052300 . jpa-00243424

HAL Id: jpa-00243424

<https://hal.science/jpa-00243424>

Submitted on 1 Jan 1970

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.

MÉCANISMES DE FORMATION ET STRUCTURES DES REVÊTEMENTS PROTECTEURS A BASE D'ALUMINIURES SUR LE NIOBIUM ET SES ALLIAGES

G. SLAMA, A. VIGNES

Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy

Résumé. — Des revêtements protecteurs du niobium et de ses alliages ont été réalisés en utilisant deux procédés d'aluminisation : la cémentation activée et le trempage dans l'aluminium liquide. Les structures et les mécanismes de formation des revêtements ont été étudiés.

Les revêtements sont toujours constitués essentiellement par le composé $NbAl_3$ mais ils peuvent être formés d'une couche de grains équiaxes, d'une couche de grains orientés perpendiculairement à l'interface ou encore d'une sous-couche externe à grains équiaxes et d'une sous-couche interne à grains orientés.

L'apparition des différentes structures dépend du procédé de formation (trempage ou cémentation activée), de la température de traitement, de l'état structural du niobium ou des additions faites à ce métal.

Le résultat principal de cette étude est de montrer que, pour des conditions de dépôt fixées, ces paramètres interviennent en modifiant la capacité de déformation du substrat et par conséquent les modes de relaxation des contraintes qui apparaissent lors de la croissance des couches.

Abstract. — Niobium and niobium alloys were aluminized by pack-cementation and hot-dipping. Structures and formation mechanisms of the coatings were studied. Compound $NbAl_3$ was the main constituent of the coatings which can be formed of a layer of equiaxed grains or a layer of grains oriented perpendicularly to the interface or an inner sub-layer of oriented grains and an outer sub-layer of equiaxed grains.

The occurrence of these structures depends on the coating process (pack-cementation or hot-dipping), the temperature, the structural state of niobium, and the alloying of this metal. The main result of this study is to show that for a given process, these parameters modify the capacity of deformation of the metal and therefore the stresses arising during the layers growth are relaxed differently.

Introduction. — Les alliages de niobium possèdent de hautes caractéristiques mécaniques à chaud [1, 2] qui en font des matériaux de choix pour certaines applications aéronautiques, mais à température élevée, ils s'oxydent très rapidement. L'emploi de ces alliages ne peut donc être envisagé que si une protection étanche aux gaz est mise au point. Une telle protection peut être réalisée en formant à la surface de la pièce en niobium à protéger une couche d'un composé intermétallique du niobium qui résiste à l'oxydation et empêche les gaz d'atteindre le substrat. Les aluminures et les siliciures qui en s'oxydant donnent des couches d'alumine ou de silice sont en particulier retenus.

Les revêtements à base d'aluminium, très peu étudiés jusqu'à présent, ont fait l'objet de ce travail qui consiste en l'étude fondamentale des structures et des mécanismes de formation des revêtements obtenus par deux procédés, la cémentation activée et le trempage dans l'aluminium liquide. Quel que soit le procédé employé, le revêtement est essentiellement constitué par l'aluminiure de niobium $NbAl_3$ ⁽¹⁾. Toute-

fois la structure de cette couche superficielle varie avec le procédé utilisé, la température du traitement, l'état structural du niobium et la composition de l'alliage. Néanmoins, étant donné la forte réactivité de l'aluminium, le mode de relaxation des contraintes, qui se développent lors de la croissance des couches d'aluminiures, est apparu comme un paramètre très important qui détermine la structure et par conséquent les propriétés des revêtements. Le mode de relaxation des contraintes dépend lui-même de la capacité de déformation du substrat, c'est-à-dire de ses propriétés mécaniques. C'est sur cette relation entre propriétés mécaniques du substrat et structure des couches que porte cette communication.

I. Structure des revêtements obtenus par cémentation activée. — Ce procédé consiste à enfouir la pièce à revêtir dans un mélange de poudres, d'alumine, d'aluminium et d'un activant (le difluorure de chrome CrF_2), contenu dans un creuset en alumine.

Le niobium ou les alliages utilisés se présentent sous forme de plaquettes de 20 mm de long, 10 mm de large et 1 mm d'épaisseur. Pour le niobium, ces plaquettes sont brutes de laminage (90 % de taux de laminage), soit ont subi un traitement de recris-

(1) Parmi les aluminures de niobium Nb_3Al , Nb_2Al et $NbAl_3$, seul ce dernier résiste bien à l'oxydation.

tallisation sous vide de 4 h à 2 200 °C. Le traitement de cémentation est réalisé en portant le creuset dans un four à la température choisie (entre 700 et 1 200 °C) tandis qu'un courant d'argon est établi. Après traitement, la plaquette est sectionnée, polie et examinée à l'aide du microscope optique, du microanalyseur à sonde électronique et du microscope à balayage.

a. STRUCTURES DES REVÊTEMENTS OBTENUS SUR DU NIOBIUM PUR. — Les structures des revêtements toujours essentiellement constitués de NbAl_3 peuvent être classées en deux familles selon la température du traitement.

A basse température (700, 800, 900 °C) sur niobium recristallisé, les revêtements sont constitués de zones de structures différentes sur un même échantillon. Les figures 1, 2, 3 représentent les différents types de structures. On observe :

— Des zones (Fig. 1) constituées d'une couche de grains très fins et allongés orientés perpendiculairement à la surface de la plaquette (grains en aiguilles).

FIG. 1. — Niobium recristallisé. Échantillon traité 1 h à 900 °C. Couche à aiguilles. Lumière polarisée (900 ×).

— Des zones (Fig. 2) constituées d'une couche de petits grains équiaxes.

FIG. 2. — Niobium recristallisé. Échantillon traité 4 h à 800 °C. Couche équiaxe. Lumière polarisée (650 ×).

— Des zones (Fig. 3) où, entre le substrat et la couche à grains équiaxes, apparaît une sous-couche à grains fins orientés.

Sur un même échantillon, ces zones sont réparties de façon irrégulière, mais fréquemment une face de la plaquette est recouverte en majeure partie d'une couche à grains équiaxes et l'autre face est recouverte en majeure partie d'une couche à grains en aiguilles.

Aux joints de grains du substrat et aux angles, l'aspect du revêtement est différent selon que la couche est à grains en aiguilles ou à grains équiaxes. Les couches à grains en aiguilles (Fig. 4 et 5) sont très perturbées, alors que pour les couches à grains équiaxes, il n'y a pas d'influence des joints de grains, et les angles sont bien recouverts.

FIG. 3. — Niobium recristallisé. Échantillon traité 16 h à 800 °C. Sous-couche à aiguilles, sous-couche équiaxe. Lumière polarisée (650 ×).

FIG. 4. — Niobium recristallisé. Échantillon traité 16 h à 800 °C. Couche à aiguilles (500 ×).

A basse température sur niobium écroui, les revêtements sont toujours constitués d'une couche à grains équiaxes. A 700 °C (Fig. 6), l'interface est très irrégulière, des inclusions de niobium sont même visibles dans la couche. La régularité de l'interface croît avec la température. Il n'y a pas d'influence décelable des joints de grains du substrat sur la structure de la couche, les angles sont bien recouverts.

FIG. 5. — Niobium recristallisé. Echantillon traité 4 h à 800 °C. Couche à aiguilles. Lumière polarisée (650 ×).

FIG. 6. — Niobium écroui. Echantillon traité 16 h à 700 °C. Lumière polarisée (1 000 ×).

FIG. 7. — Echantillon traité 9 h à 1 000 °C. Lumière polarisée (650 ×).

A haute température (1 000, 1 100, 1 200 °C), les revêtements formés sur niobium écroui et niobium recristallisé ont une structure identique. Ils sont cons-

titués (Fig. 7) de deux sous-couches : une sous-couche interne à grains basaltiques et une sous-couche externe à grains équiaxes. Lorsque la température de traitement croît (Fig. 8), l'importance relative de la sous-couche basaltique augmente. Aux angles (Fig. 9), le revêtement présente de larges fissures.

FIG. 8. — Echantillon traité 9 h à 1 200 °C. Lumière polarisée (340 ×).

FIG. 9. — Echantillon traité 16 h à 1 100 °C. Lumière polarisée (130 ×).

b. CINÉTIQUE DE CROISSANCE DES COUCHES. — Au-dessous de 900 °C, par suite de l'irrégularité de l'épaisseur des couches, il n'est pas possible de déterminer leur cinétique de croissance. Sur la figure 10, sont reportées les valeurs des épaisseurs des couches formées sur niobium écroui à 900 °C, en fonction de la racine carrée du temps de traitement correspondant. L'épaisseur de la couche croît d'abord très rapidement, sa croissance est ensuite moins rapide. On a également tracé sur cette figure, en trait interrompu, la droite qui représenterait les épaisseurs des couches si leur croissance était contrôlée par la diffusion en volume (cette droite est tracée d'après des résultats obtenus à haute température) : l'épaisseur de la couche est beaucoup plus grande que celle qui serait obtenue si la croissance était contrôlée par la diffusion en volume.

FIG. 10. — Epaisseur des couches obtenues à 900 °C en fonction de la racine carrée de la durée du traitement. En trait interrompu, droite qui correspondrait au régime diffusionnel.

A haute température (Fig. 11), la croissance de la couche de NbAl_3 est parabolique en fonction du temps. La diffusion en volume contrôle le processus.

c. INTERPRÉTATION. — En certaines zones des échantillons (angles, joints de grains), des fissures, des décollements des couches sont observés (Fig. 4, 5, 9). Ces observations révèlent la présence de contraintes importantes pendant la formation du revêtement et, comme nous allons le montrer, le mode de relaxation de ces contraintes détermine la structure des couches. Le composé NbAl_3 en effet possède deux propriétés

FIG. 11. — Epaisseur des couches obtenues à 1 100 et 1 200 °C en fonction de la racine carrée de la durée du traitement.

qui entraînent le développement de contraintes au cours de la croissance d'une couche de revêtement :
— le taux d'expansion ⁽²⁾ de ce composé est très élevé : 3,5 ;
— la réaction de formation du composé se fait à l'interface niobium-revêtement.

Au début du traitement (Fig. 12a), une fine couche se forme à la surface du niobium, le revêtement croît ensuite. La couche formée initialement se retrouve à l'extérieur puisque la réaction de formation du

FIG. 12a, 12b. — Schéma théorique expliquant la formation des contraintes lors de la croissance d'une couche d'un composé à fort taux d'expansion.

⁽²⁾ Le taux d'expansion est le rapport du volume molaire du composé au volume du nombre d'atomes du métal nécessaires pour former une mole du composé.

composé se fait à l'interface niobium-couche ; en outre comme le taux d'expansion est très supérieur à l'unité, le volume global substrat-couche (Fig. 12b) augmente. Il en résulte que la partie externe de la couche est soumise à des contraintes de tension et que la partie interne ainsi que le substrat sont soumis à des contraintes de compression. Selon les capacités de déformation respectives du substrat et de la couche, ces contraintes peuvent être absorbées en totalité ou en partie par le substrat ou par la couche. La relaxation des contraintes se produit alors par déformation soit du substrat, soit de la couche. Les propriétés mécaniques du composé NbAl_3 et en particulier sa température de transition fragile-ductile sont inconnues. Néanmoins, pour un grand nombre de composés intermétalliques [3], la transition fragile-ductile se produit pour une température $T(\text{K}) = 0,65 T_f(\text{K})$ où T_f est la température de fusion du composé, soit pour NbAl_3 $T \sim 950^\circ\text{C}$. On peut donc considérer que le composé NbAl_3 ne se déforme plastiquement qu'à des températures élevées. Par conséquent, si les contraintes sont localisées dans la couche, c'est-à-dire si le substrat ne peut pas se déformer, il y a rupture et morcellement de la couche. Au contraire, si le substrat peut se déformer, il absorbe les contraintes et la couche ne se morcelle pas et ne se décolle pas du substrat. La capacité de déformation du substrat détermine donc la structure des couches.

A basse température, le niobium recristallisé a une capacité de déformation importante, sa dureté Vickers est de 95 kg/mm^2 sous une charge de 20 g. Par conséquent au cours de la période initiale du traitement, les contraintes sont absorbées par le substrat qui se déforme. Ce fait est confirmé par l'apparition de sous-joints dans le niobium qui n'existaient pas auparavant et par l'augmentation de la dureté des plaquettes que l'on peut constater à la lecture du tableau I.

TABLEAU I

Valeurs de la microdureté Vickers sous une charge de 20 g mesurée sur le substrat de niobium recristallisé après différents traitements de cémentation. Avant traitement de cémentation, la dureté est de 95 kg/mm^2

Température $^\circ\text{C}$	Durée h	Microdureté kg/mm^2
—	—	—
700	1	280
700	2	250
800	1	130
900	1/2	270
900	1	230
900	1	120

L'absorption des contraintes par le substrat provoque donc son écrouissage si bien qu'au bout d'un certain temps, le niobium ne peut plus se déformer ; les contraintes de croissance qui continuent à se déve-

lopper provoquent alors le morcellement de la couche ou (et) son décollement du substrat dans les zones où elles sont les plus intenses (angles, joints de grains du substrat, ...).

Dans les zones où il n'y a pas morcellement, la couche continue à croître sous forme de fins cristaux orientés perpendiculairement à l'interface. Dans les zones où il y a eu morcellement, par contre le gaz porteur d'aluminium pénètre plus facilement à travers les défauts de la couche morcelée jusqu'au substrat qui, très écroui, ne peut absorber les contraintes de croissance de la couche. Celle-ci continue donc à se morceler au fur et à mesure qu'elle se forme. Pendant la croissance de cette couche à grains équiaxes, le substrat ne se déforme plus et la température étant suffisante pour qu'il y ait restauration du niobium ; la dureté de ce métal diminue (tableau II).

TABLEAU II

Valeurs des microduretés Vickers sous une charge de 20 g mesurée sur le substrat de niobium recristallisé après différents traitements de cémentation

Température $^\circ\text{C}$	Durée h	Microdureté kg/mm^2
—	—	—
800	4	98
800	9	95
800	16	95
900	4	120
900	16	98

D'autre part, la présence de la couche à grains équiaxes provoque le ralentissement de l'apport d'aluminium à la surface du métal. Lorsque ce ralentissement est devenu suffisamment important pour que la plaquette partiellement restaurée puisse de nouveau absorber les contraintes de croissance du revêtement, la couche ne se rompt plus et une sous-couche à grains en aiguilles apparaît.

Les zones à aiguilles sont donc formées de cristaux qui ont cru sans qu'il y ait rupture. Ces cristaux sont adhérents au substrat et cohérents entre eux. Les couches à aiguilles se déforment donc très mal : les angles sont fissurés, il y a attaque des joints de grains. Les zones à grains équiaxes sont formées de cristaux qui ne sont pas cohérents entre eux ni adhérents au substrat, la couche se déforme donc facilement : les angles sont bien recouverts, les joints ne sont pas attaqués. Les structures différentes observées sur un même échantillon sont donc dues au fait que le décollement ou la rupture de la couche initiale ne sont pas uniformes.

En ce qui concerne le niobium écroui dont la dureté Vickers est élevée (250 kg/mm^2 sous une charge de 20 g), sa capacité de déformation à basse température est faible, il en résulte que la couche se morcelle dès le début du traitement. Cette couche morcelée en petits grains contient beaucoup plus de défauts que les

couches du même type formées sur niobium recristallisé comme le montrent les figures 13 et 14.

L'apport d'aluminium est donc toujours important, par conséquent les vitesses de croissance et de développement des contraintes sont toujours grandes et la couche se morcelle continuellement. De plus à cause de ces défauts, l'apport d'aluminium varie d'un point à un autre de la plaquette, ce qui explique les irrégularités d'interface observées aux plus basses températures.

FIG. 13. — Echantillon recristallisé traité 16 h à 800 °C. Forte attaque chimique (300 ×).

FIG. 14. — Echantillon écroui traité 16 h à 800 °C. Forte attaque chimique (300 ×).

A haute température ($T > 1\,000\text{ °C}$), quel que soit l'état structural du substrat, par suite de la grande réactivité de l'aluminium, la vitesse de croissance du revêtement dans les instants initiaux est grande et le substrat ne peut se déformer avec une vitesse suffisante pour absorber les contraintes de croissance. La couche se morcelle donc en grains équiaxes. Cette couche cependant au fur et à mesure de sa croissance constitue une barrière à la pénétration de l'aluminium car il y a recristallisation et grossissement des grains de NbAl_3 . La vitesse de croissance du revêtement diminue donc et par conséquent la vitesse de développement des contraintes aussi. Il en résulte qu'une couche adhérente au substrat se forme : c'est la sous-couche basaltique. Les grains de celle-ci

étant cohérents entre eux, elle ne peut se déformer, les angles sont donc mal recouverts.

d. STRUCTURE DES REVÊTEMENTS OBTENUS PAR CÉMENTATION ACTIVÉE D'ALLIAGES DE NIOBIUM. — Pour confirmer le rôle des propriétés mécaniques du substrat sur les structures des revêtements, quelques alliages de duretés différentes (tableau III) ont été traités par cémentation.

TABEAU III

Valeurs des microduretés Vickers à froid sous une charge de 20 g pour différents alliages niobium-tungstène et niobium-titane

Alliage	Microdureté kg/mm ²
Nb 13 Ti	260-280
Nb 10 Ti	230-260
Nb 5 Ti	220-245
Nb 3 Ti	210-230
Nb 15 W	280-350

— Pour les alliages les plus durs (alliages à forte teneur en tungstène ou titane) à 900 °C, le revêtement est constitué d'une couche essentiellement à grains équiaxes. Les angles sont bien recouverts. A plus haute température (Fig. 15), le revêtement est constitué d'une sous-couche externe à grains équiaxes et

FIG. 15. — Echantillon Nb 15 W traité 16 h à 1 100 °C. Lumière polarisée (320 ×).

d'une sous-couche interne à grains orientés très fins dont l'aspect est voisin de celui des grains en aiguilles formés à plus basse température sur le niobium recristallisé. Les angles sont mal recouverts.

— Dans le cas des alliages moins durs (moins riches en élément d'addition), les structures des revêtements sont très voisines de celles des revêtements formés aux mêmes températures sur le niobium pur.

FIG. 16, 17. — Epaisseur des couches obtenues à 1 000 et 1 100 °C par traitement de plaquettes d'alliages Nb 15 W. En trait interrompu, épaisseur correspondante sur niobium.

Dans tous les cas, la vitesse de croissance du revêtement formé sur un alliage est supérieure à celle des revêtements formés sur niobium aux mêmes températures (Fig. 16, 17, 18). En outre, la différence entre la vitesse de croissance sur niobium pur et alliage, à une même température, croît lorsque la dureté de l'alliage est plus grande. Ces observations sur les structures et la cinétique de croissance des revêtements confirment le rôle des propriétés mécaniques du substrat.

FIG. 18. — Epaisseur des couches obtenues à différentes températures sur divers alliages niobium-titane. Les courbes correspondantes obtenues sur niobium pur ont été tracées.

En effet, pour les alliages les plus durs, à 900 °C, le morcellement de la couche est dû à la faible capacité de déformation du substrat. Il y a donc peu de cohérence entre les grains et les angles des plaquettes sont bien recouverts. A plus haute température, la sous-couche équiaxe externe est due elle aussi au morcellement de la couche initiale. Celle-ci se morcelle car les contraintes qui se développent au début du traitement sont fortes et ne peuvent être absorbées par le substrat. Par suite de la présence de cette sous-couche, la vitesse d'apport d'aluminium et par conséquent la vitesse de développement des contraintes diminuent et un revêtement adhérent à grains fins orientés (en aiguilles) se forme ensuite. Son aspect est voisin de celui obtenu sur le niobium pur recristallisé à plus basse température car dans les deux cas, les capacités de déformation du substrat ne sont pas aussi

élevées que celles du niobium pur à haute température.

II. Structure des revêtements obtenus par trempage dans l'aluminium liquide. — Le trempage des plaquettes de niobium ou d'alliages est effectué dans un bain d'aluminium liquide saturé en niobium et sous atmosphère d'argon. Les trempages ont été effectués pendant des durées très variables entre 15 mn et 64 h à des températures comprises entre 800 et 1 400 °C.

Dans le procédé de dépôt par trempage, on observe, aussi bien sur le niobium que sur les alliages, deux types de structure. La transition entre les deux types de structures s'effectuant à une température bien déterminée et caractéristique de chaque alliage.

FIG. 19. — Echantillon trempé 2 h à 1 175 °C. Zone biphasee (70 ×).

FIG. 20. — Echantillon trempé 2 h à 1 175 °C. Couche adjacente au métal. Lumière polarisée (670 ×).

a. STRUCTURE DES REVÊTEMENTS OBTENUS SUR DU NIOBIUM. — Pour le niobium, quel que soit son état structural, la température critique est de 1 200 °C.

Structure des revêtements obtenus aux températures inférieures à la température critique. — Sur les plaquettes de niobium écroui, il y a attaque très rapide de la plaquette avec formation de grains de NbAl_3 non adhérents au substrat, qui migrent dans le bain. Le revêtement est alors constitué par une couche biphasee

FIG. 21. — Echantillon trempé 2 h à 1 175 °C. Couche adjacente au métal. (670 ×).

de grains de NbAl_3 dans une matrice d'aluminium (Fig. 19). L'examen de l'interface à fort grossissement (Fig. 20 et 21) montre la présence d'une fine couche de NbAl_3 en contact avec le substrat. A travers les joints de grains de cette couche, l'aluminium du bain pénètre facilement. La structure de ces revêtements peut s'interpréter ainsi :

Du fait de la réactivité très forte de l'aluminium liquide, il se forme très rapidement une couche de NbAl_3 , comme le substrat à ces températures ne peut se déformer rapidement, la couche se morcelle en petits grains au fur et à mesure de sa formation. Ces grains pouvant migrer dans le bain, ils ne limitent pas l'apport d'aluminium à la surface de la plaquette dont l'attaque continue jusqu'à consommation complète du niobium.

L'état structural du niobium joue un rôle important, les plaquettes de niobium écrouies sont attaquées beaucoup plus rapidement (Fig. 22) que celles de niobium recristallisé, ce qui confirme bien l'influence des propriétés mécaniques du substrat.

Les procédés de formation de revêtements par trempage de courte durée et par bouillie (*slurry* en anglais) conduisent à des revêtements ayant cette structure équiaxe. Dans ce cas, la quantité d'aluminium étant limitée, tout l'aluminium réagit avec le niobium pour donner un revêtement à grains équiaxes de NbAl_3 .

Structure des revêtements obtenus aux températures supérieures à la température critique. — Les structures des revêtements obtenus par des trempages de longue

FIG. 22. — Epaisseur des zones biphasées formées sur niobium écroui ou recristallisé à différentes températures.

durée (supérieure à 1 h) sur du niobium écroui ou recristallisé sont identiques. Le revêtement adhérent est constitué d'une couche externe du composé NbAl_3 et d'une très fine couche interne du composé Nb_2Al . La couche de NbAl_3 est composée de deux sous-couches (Fig. 23) :

- une sous-couche externe à gros grains équiaxes arrondis,
- une sous-couche interne à grains basaltiques.

FIG. 23. — Echantillon trempé 16 h à 1250 °C. Lumière polarisée (115 $\times$).

La cinétique de croissance des couches de NbAl_3 et Nb_2Al est parabolique en fonction du temps (Fig. 24, 25).

Pour les trempages de courte durée (inférieure à 1 h) de plaquettes de niobium écroui, il y a attaque de la plaquette et formation d'une zone biphasée comme lors des trempages effectués à une température inférieure à la température critique. Pour des plaquettes

FIG. 24. — Epaisseur des couches de NbAl_3 formées sur du niobium par trempage à différentes températures.

FIG. 25. — Epaisseur des couches de Nb_2Al formées sur du niobium par trempage à différentes températures.

de niobium recristallisé, un revêtement adhérent se forme immédiatement.

Il est possible de rendre compte des observations en se référant au modèle qui relie les structures des revêtements aux propriétés mécaniques du substrat : ce n'est qu'à 1 200 °C que la capacité de déformation du niobium recristallisé est suffisante pour qu'un revêtement adhérent se forme dès les premiers instants du trempage et isole ainsi le niobium du bain. La différence entre les procédés de trempage et de cémentation provient de ce fait. En effet, dans la cémentation, lorsqu'un revêtement adhérent mal au substrat se forme, il reste tout de même en place car il n'a pas la possibilité de migrer dans le milieu extérieur (le mélange de poudres). Il en résulte que progressivement l'apport d'aluminium diminue, la vitesse de formation des contraintes aussi, et un revêtement adhérent peut croître au bout d'un certain temps.

Par contre, au cours du trempage si le revêtement n'est pas immédiatement adhérent, il se morcelle en petits grains qui migrent dans le bain et il y a à nouveau attaque jusqu'à épuisement du métal. Ceci explique donc l'existence d'une température critique. Tant que la couche de composé n'est pas adhérente, il y a attaque de la plaquette de niobium. Lorsqu'on trempe du niobium écroui, dans les premiers instants, même aux températures supérieures à la température critique, la capacité de déformation du substrat est insuffisante et il y a attaque de la plaquette par le bain ; toutefois comme la restauration du niobium à ces températures est rapide, la dureté du substrat diminue et un revêtement adhérent se forme comme sur le niobium recristallisé.

b. STRUCTURE DES REVÊTEMENTS OBTENUS PAR TREMPAGE D'ALLIAGES BINAIRES DE NIOBIUM. — Des alliages binaires de niobium contenant des éléments d'addition (Ti, Zr, V, Ta, Mo et W) ont été trempés dans des bains d'aluminium saturés en niobium.

On observe pour chaque alliage comme pour le niobium pur l'existence d'une température critique au-dessus de laquelle un revêtement adhérent se forme. Cette température varie selon la nature et la teneur de l'élément d'alliage (tableau IV).

Les revêtements adhérents ont des structures très voisines de celles observées sur le niobium pur. La différence essentielle réside dans le fait que les grains des revêtements ont des formes un peu différentes selon les conditions mais on observe toujours la présence d'une couche importante de NbAl_3 et d'une fine couche de Nb_2Al . La couche de NbAl_3 (Fig. 26) est aussi formée de deux sous-couches, l'une externe à gros grains équiaxes et l'autre interne à grains basaltiques. La cinétique de croissance du composé NbAl_3 est très voisine de celle obtenue sur le niobium pur à la même température.

La capacité de déformation de chaque alliage permet de rendre compte de la variation de la température critique en fonction de la nature et de la teneur de

TABLEAU IV

Valeurs des microduretés Vickers mesurées sous une charge de 20 g sur les alliages de niobium restaurés et températures critiques de ces alliages

Alliage	Microdureté kg/mm ²	Température critique °C
Nb	95	1 200
Nb 30 Ta	130-140	1 200
Nb 1 V	145-155	1 200
Nb 0,5 Ti	150-160	1 250
Nb 1 Zr	170-180	1 250
Nb 4 Zr	205-220	1 300
Nb 2,5 V	110-240	1 300
Nb 7 Zr	240-260	> 1 300
Nb 5 Mo	230-240	1 350
Nb 5 W	230-250	1 350
Nb 3 Ti	240-260	1 350
Nb 15 W	280-310	1 400

FIG. 26. — Echantillon Nb 15 W trempé 4 h à 1 400 °C. Lumière polarisée (135 ×).

l'élément d'alliage. Sur la figure 27, ont été reportées les valeurs des microduretés mesurées à froid de chaque alliage et les températures critiques correspondantes. On constate que la température critique croît avec la microdureté. Ce résultat confirme l'importance du rôle des caractéristiques mécaniques du substrat sur la structure des couches d'alumiures formées.

L'élévation de la température critique des alliages les plus durs est alors compréhensible. Pour que l'alliage puisse absorber une partie des contraintes qui se développent à la formation du revêtement, la température de traitement doit être d'autant plus élevée que la dureté de l'alliage est grande. En fait, il est assez surprenant que les mesures de microdureté faites à froid rendent aussi bien compte de la température critique de l'alliage : en effet, ce sont les caractéristiques mécaniques à la température critique qui sont déterminantes. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature les caractéristiques mécaniques des

FIG. 27. — Relation entre la valeur de la microdureté de différents alliages et leur température critique.

alliages employés à leur température critique, toutefois les résultats d'études [4, 5] sur les caractéristiques

mécaniques à chaud d'alliages binaires de niobium voisins de ceux que nous avons utilisés semblent confirmer, aux hautes températures, la hiérarchie des caractéristiques mécaniques établie à froid.

Conclusion. — La présente étude consacrée aux mécanismes de formation des revêtements protecteurs à base d'aluminiures sur le niobium et ses alliages a permis de préciser les facteurs qui déterminent les structures des couches d'aluminiures, constituées essentiellement par le composé NbAl_3 , qui sont formées à la surface du niobium.

Des structures et des cinétiques de croissance différentes de ces couches ont été observées selon l'état structural du substrat, les additions faites au niobium, le procédé de revêtement et la température de traitement. Néanmoins, il a été montré que dans tous les cas les modes de relaxation des contraintes qui se développent lors de la croissance des couches conditionnent leurs structures. L'intensité des contraintes dépend de la réactivité de l'aluminium et de la vitesse d'apport de ce métal à la surface du niobium. Elles peuvent être relâchées soit par déformation du substrat, soit par morcellement de la couche constituant le revêtement. La capacité de déformation du substrat dépend de son état structural, des additions qui lui sont faites et de la température du traitement.

Bibliographie

- [1] SYRE (R.), Agardograph 94, Manuel sur les propriétés du niobium, molybdène, tantale, tungstène et leurs alliages, North Atlantic Treaty Organisation, Advisory Group for Aerospace Research and Development.
- [2] SYRE (R.), *Annales des Mines*, 1966, 822.
- [3] LOWRIE (R.), « Mechanical Properties of Intermetallic Compounds at elevated temperatures », *Trans. AIME*, 1952, **194**, 1093.
- [4] BEGLEY (R. T.) et al., « Development of niobium-base alloys », *W. A. D. C. Tech. Rep.*, 1961, 57-344.
- [5] ANDERS (J. R.), « Metallurgy of columbium and its alloys » in « Refractory metals and alloys », Metallurgical Society Conferences, **11**, Edited by M. Semchysen and J. J. Harwood, Interscience Publishers, 1961.