



HAL
open science

Procédés d'assemblages céramique – métal : étude des couples Inconel®625 – Alumine et Titane Zirconium Molybdène (TZM) – Carbure de silicium

Boris Contri

► **To cite this version:**

Boris Contri. Procédés d'assemblages céramique – métal : étude des couples Inconel®625 – Alumine et Titane Zirconium Molybdène (TZM) – Carbure de silicium. Matériaux. Université de Limoges, 2023. Français. NNT : 2023LIMO0093 . tel-04435332

HAL Id: tel-04435332

<https://theses.hal.science/tel-04435332v1>

Submitted on 2 Feb 2024

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.

Université de Limoges
ED 653 - Sciences et Ingénierie (SI)
IRCER

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par
Boris Contri

Le 21 décembre 2023

**Procédés d'assemblages céramique – métal : étude des couples
Inconel®625 – Alumine et Titane Zirconium Molybdène (TZM) –
Carbure de silicium**

Thèse dirigée par Stéphane VALETTE et Pierre LEFORT

JURY :

Président du jury

M. Jacques POIRIER, Professeur émérite, Université d'Orléans

Rapporteurs

M. Yves WOUTERS, Professeur des universités, Université de Grenoble Alpes

Mme. Aurélie VANDE PUT, Maîtresse de conférences, Université Toulouse III – Paul Sabatier

Examineurs

M. Emmanuel DE BILBAO, Professeur des universités, Université d'Orléans

M. Joseph ABSI, Professeur des universités, Université de Limoges

M. Stéphane VALETTE, Maître de conférences, Université de Limoges

M. Pierre LEFORT, Professeur émérite, Université de Limoges



A ma famille, mes amis et moi-même.

« La douleur est aussi un plaisir, la malédiction est aussi une bénédiction, la nuit est aussi un soleil, -allez-vous-en ou bien apprenez-le : le sage est aussi un fou. »
Friedrich Nietzsche

Remerciements

Je ne peux pas commencer ce texte sans commencer par remercier ma famille, mes parents sans qui rien de mon parcours n'aurait pu être possible. Grâce à leur support et à leurs judicieux conseils, j'ai pu poursuivre une voie différente de ce que nous connaissions, mais qui me ressemblait.

Ensuite, je souhaite remercier mes amis proches et particulièrement le groupe d'Earys pour leur accompagnement même dans les périodes les plus difficiles : à travers leurs mots, mais également leurs actions, j'ai pu surmonter de nombreuses épreuves personnelles endurées pendant cette étape de ma vie.

Le personnel technique m'a été d'une aide incroyable et mes travaux n'auraient jamais pu aboutir sans leur soutien infailible et leurs conseils de grandes qualités. Alors merci Marina, merci Pierre, Yann, Geoffroy... Et tant d'autres. Une pensée immense pour Marion qui, bien que nous ayant quittée trop tôt, a permis à mon séjour au sein du laboratoire d'être aussi agréable et réussi que possible.

Un grand merci à mes collègues pour ces échanges et partages dans bien des domaines. La richesse de ces expériences a été une immense source dans la construction de mon esprit scientifique et de mes travaux ici. Je ne peux tous les citer, mais je me dois de faire une mention spéciale à Mikael pour tout ce temps à s'accompagner sur cette belle machine. Dylan et Arthur, pour tout ce parcours et ces moments inoubliables que nous avons pu vivre au cours de nos années avant et pendant ce projet. Et bien évidemment à mes compagnons de bureau Simon, Daniel et Manon.

L'encadrement de projets de licence et master m'a permis de découvrir des scientifiques, mais surtout des personnes d'une qualité incroyable ayant pu m'apporter leur soutien. Alors, pour tous ces moments, qui continuent encore aujourd'hui, merci à vous.

Je remercie mes encadrants de m'avoir accepté dans ce projet, de m'avoir accompagné quand je n'avais plus de solutions et de m'avoir permis de terminer ces travaux.

Pour Pierre qui a été présent à tous instants lorsque j'en ai eu besoin, qui m'a permis de découvrir les joies des conférences internationales et qui a su porter mes connaissances et ma réflexion à un tout autre niveau.

Et enfin, je voudrais remercier infiniment Vanesa qui m'a accompagné et tenu pendant toutes ces années. Ces conseils, ses délicieux repas et tout ce magnifique temps passé ensemble sont sans aucun doute un des piliers fondamentaux liés à l'aboutissement de ce projet.

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

| | |
|---|----|
| Introduction | 16 |
| Chapitre I. Etat de l'art..... | 19 |
| 1.1. Le contexte des assemblages céramique / métal..... | 20 |
| 1.2. Les assemblages par diffusion..... | 22 |
| 1.2.1. La thermocompression | 23 |
| 1.2.1.1. L'appareillage utilisé pour la thermocompression | 23 |
| 1.2.1.2. Les paramètres expérimentaux | 24 |
| 1.2.1.3. La thermocompression avec ou sans interphase ajoutée | 24 |
| 1.2.1.4. Les mécanismes responsables des jonctions par thermocompression..... | 25 |
| 1.2.1.5. La problématique des coefficients de dilatation | 27 |
| 1.2.2. Le brasage | 28 |
| 1.2.3. Choix de la thermocompression plutôt que du brasage | 30 |
| 1.3. Influence des paramètres expérimentaux des assemblages par thermocompression | 31 |
| 1.3.1. La température | 31 |
| 1.3.2. La pression..... | 32 |
| 1.3.3. Le temps de palier et la réactivité des matériaux | 33 |
| 1.3.4. La rugosité..... | 35 |
| 1.3.5. Influence de l'interphase ajoutée | 37 |
| 1.3.6. Le cas particulier de la préoxydation du métal avant son assemblage..... | 37 |
| Chapitre II. Matériaux et caractérisations..... | 40 |
| 2.1. Choix des matériaux | 40 |
| 2.1.1. Recherche de couples | 40 |
| 2.1.2. Sélection des matériaux | 41 |
| 2.1.3. Caractérisation des matériaux bruts | 42 |
| 2.1.3.1. Inconel®625..... | 42 |
| 2.1.3.2. L'alumine (Al ₂ O ₃)..... | 44 |
| 2.1.3.3. L'alliage TZM (Titane-Zirconium-Molybdène) | 46 |
| 2.1.3.4. Le carbure de silicium (β-SiC) | 48 |
| 2.2. Appareillages et techniques de préparation et de caractérisation..... | 50 |
| 2.2.1. Polissage..... | 50 |
| 2.2.2. Thermogravimétrie | 50 |
| 2.2.3. Les gaz..... | 52 |
| 2.2.4. Attaque ionique de surface | 52 |
| 2.2.5. Fours..... | 53 |
| 2.2.5.1. Thermocompression | 53 |
| 2.2.5.2. Four à moufle sous air | 54 |
| 2.2.5.3. Four graphite sous atmosphère contrôlé | 54 |
| 2.2.6. Diffraction des rayons X..... | 55 |
| 2.2.7. Imagerie | 55 |
| 2.2.7.1. Microscopie optique | 55 |
| 2.2.7.2. MEB..... | 55 |
| 2.2.7.3. Microscopie FIB | 55 |
| 2.2.8. Machine de traction | 55 |
| Chapitre III. Etude de la jonction inconel®625 – alumine..... | 57 |
| 3.1. Test d'un assemblage sans pression dans un four à moufle | 57 |

| | |
|--|-----|
| 3.2. Effet d'une pression appliquée sur la faisabilité d'une jonction directe entre l'Inconel®625 et l'alumine | 60 |
| 3.2.1. Influence du polissage | 60 |
| 3.2.2. Influence de l'épaisseur de l'échantillon..... | 61 |
| 3.3. Etude de la préoxydation de l'alliage Inconel®625 sous CO ₂ | 64 |
| 3.3.1. Etude cinétique..... | 64 |
| 3.3.1.1. Détermination du domaine de température d'étude..... | 64 |
| 3.3.1.2. Isothermes d'oxydation | 65 |
| 3.3.1.3. Isobares | 67 |
| 3.3.1.4. Caractérisations | 68 |
| 3.3.1.4.1. Analyses en diffraction des rayons X..... | 68 |
| 3.3.1.4.2. Observations en microscopie électronique à balayage | 69 |
| 3.3.1.4.3. Microanalyse EDS de la couche oxydée..... | 71 |
| 3.3.1.4.4. Test du marqueur de platine | 73 |
| 3.3.1.5. Discussion | 73 |
| 3.3.1.5.1. La réaction..... | 73 |
| 3.3.1.5.2. Les cinétiques..... | 74 |
| 3.3.1.5.3. L'effet de la pression partielle du gaz..... | 76 |
| 3.3.1.5.4. Rôle de la couche d'oxyde Cr ₂ O ₃ | 77 |
| 3.3.1.5.5. Cas où la question de la nature protectrice de la chromine pourrait être posée | 85 |
| 3.3.1.5.6. Les étapes élémentaires et l'étape limitante de la réaction du dioxyde de carbone sur l'Inconel®625..... | 87 |
| 3.3.1.5.7. Conclusions de l'étude cinétique | 89 |
| 3.4. Réalisation de jonctions Inconel®625 – Al ₂ O ₃ avec interphase de chromine par thermocompression | 90 |
| 3.4.1. Faisabilité de l'assemblage..... | 90 |
| 3.4.2. Influence de la température | 92 |
| 3.4.3. Conclusion sur les essais de thermocompression | 95 |
| 3.5. Conclusion sur la faisabilité de l'assemblage Inconel®625 / alumine | 95 |
| Chapitre IV. Etude de la jonction TZM – carbure de silicium..... | 98 |
| 4.1. Tests d'assemblage sans pression | 98 |
| 4.2. Jonction directe sous pression | 104 |
| 4.2.1. Recherche de la gamme de température utile | 105 |
| 4.2.2. Influence de la température entre 1600 et 1700 °C..... | 110 |
| 4.2.3. Influence du cycle thermique | 116 |
| 4.2.3.1. Influence du refroidissement ralenti..... | 117 |
| 4.2.3.2. Influence de la durée du palier de température | 118 |
| 4.3. Réalisation de liaison avec interphase oxyde..... | 122 |
| 4.3.1. Caractérisation de l'assemblage..... | 123 |
| 4.3.2. Conclusion sur la faisabilité de l'assemblage TZM-SiC..... | 125 |
| Chapitre V. Caractérisation mécanique et modélisation numérique..... | 127 |
| 5.1. Principe des tests mécaniques en traction selon la norme ASTM C633-13..... | 127 |
| 5.2. Résistance à la rupture des assemblages TZM / SiC | 129 |
| 5.3. Conclusion des tests mécaniques expérimentaux..... | 133 |
| 5.4. Modélisation numérique de la jonction inconel®625 – alumine | 133 |
| 5.4.1. Mise en place de la simulation sur Abaqus..... | 133 |

| | |
|---|-----|
| 5.4.2. Etude des contraintes résiduelles liées au refroidissement thermique | 136 |
| 5.4.3. Résultats | 138 |
| 5.4.3.1. Contraintes normales | 138 |
| 5.4.3.2. Contraintes verticales..... | 140 |
| 5.4.3.3. Contraintes en cisaillement | 141 |
| 5.4.4. Conclusion sur les contraintes mécaniques du couple Inconel®625 – alumine .. | 142 |
| Conclusion | 143 |
| Références bibliographiques | 146 |
| Annexes | 153 |

Table des illustrations

| | |
|--|----|
| Figure 1 Schématisation d'une chambre de thermocompression simple effet..... | 23 |
| Figure 2 Cycle thermique d'une jonction par thermocompression avec ajout d'une interphase [4]..... | 24 |
| Figure 3 Représentation d'une jonction mécanique de type tenon-mortaise [11] | 25 |
| Figure 4 Représentation des différentes forces d'interactions : (1) interactions faibles, (2) interactions moyennes et (3) interactions fortes [10]..... | 26 |
| Figure 5 Liaison chimico-mécanique [4] | 27 |
| Figure 6 Vue en coupe d'un assemblage joint par un brasage réalisé à l'aide du procédé moly-manganèse sans réduction du revêtement [11]..... | 29 |
| Figure 7 Courbe de la résistance à la rupture par cisaillement des assemblages nickel/alumine en fonction de la température d'obtention des assemblages d'après [27]..... | 32 |
| Figure 8 Résistance à la rupture en cisaillement en fonction de la pression appliquée pour l'assemblage $Al_2O_3/Ni/Al_2O_3$ d'après [14] | 33 |
| Figure 9 Evolution linéaire de l'épaisseur de la couche intermédiaire formée par réaction dans la jonction SiC/Nb, en fonction de la racine carrée du temps à différentes températures d'après [17] | 34 |
| Figure 10 Evolution de la contrainte de rupture de la liaison Ni/ZrO ₂ en fonction du temps de palier à 900 °C sous pression constante d'après [30] | 35 |
| Figure 11 Evolution de la résistance à la rupture en fonction de la rugosité de l'alumine dans un assemblage cuivre/alumine avec interphase de Cu ₂ O par thermocompression à 1000 °C sous 6 MPa pendant 2 h d'après [29] | 36 |
| Figure 12 Modèle d'évolution de la surface de contact en fonction de l'état de surface de l'alumine à 600 °C sous 50 MPa d'après [15] | 37 |
| Figure 13 Microstructure d'Inconel®625 : Surface observée au microscope optique (a) et au MEB (b) et vue en coupe au MEB (c) montrant des inclusions de Ni ₃ Nb. | 43 |
| Figure 14 Diffractogramme d'un échantillon brut d'Inconel®625..... | 44 |
| Figure 15 Images MEB de la surface de deux échantillons d'alumine, (a) poli et (b) brut | 45 |
| Figure 16 Diffractogramme d'un échantillon d'alumine brut | 46 |
| Figure 17 Images MEB d'un échantillon de TZM poli (a) vu sous électrons secondaires, (b) vu sous électrons rétrodiffusés | 47 |
| Figure 18 Diffractogramme d'un échantillon de TZM | 47 |
| Figure 19 Images MEB des échantillons bruts de SiC a) en électrons secondaires montrant les différentes formes des grains et b) en électrons rétrodiffusés montrant la répartition du silicium dans les pores du massif de SiC..... | 48 |
| Figure 20 Diffractogramme d'un échantillon brut de SiC, avec la phase β-SiC (étoiles) et la phase Si (losange) | 49 |
| Figure 21 Schéma de principe de la thermobalance..... | 51 |

| | |
|--|----|
| Figure 22 Appareil GATAN 682 precision etching and coating system | 53 |
| Figure 23 Photographie de la chambre de l'appareil type Goliath de thermocompression, avec au centre la matrice en graphite..... | 54 |
| Figure 24 Exemple de cycle thermique d'assemblage Inconel®625 – alumine sans pression dans un four à moufle..... | 57 |
| Figure 25 Analyse radiocristallographique de l'oxyde formé dans l'air à 1000 °C à la surface de l'Inconel®625 après 3 h de traitement avec les phases identifiées : Inconel®625 (losanges noirs), chromine (étoiles vertes), Ni ₃ Nb (triangles bleus) | 58 |
| Figure 26 Diagramme de phase alumine-chromine [50] | 59 |
| Figure 27 Cycle thermique pour test liaison entre l'Inconel®625 et l'alumine dans un four HP sous 60 MPa environ..... | 60 |
| Figure 28 Essai d'assemblage Inconel®625 / alumine par thermocompression à 900 °C pendant 3 h de disques de 4 mm d'épaisseur où un peu d'alumine est resté fixé sur l'alliage | 62 |
| Figure 29 Essai d'assemblage Inconel®625 / alumine par thermocompression à 900 °C pendant 3 h de disques de 8 mm d'épaisseur. | 63 |
| Figure 30 Essai d'assemblage Inconel®625 / alumine par thermocompression à 900 °C pendant 3 h de disques de 8 mm d'épaisseur, où une calotte d'alumine est restée fixée sur l'alliage (a) et observation en coupe (b) de l'assemblage (a) | 63 |
| Figure 31 Evolution de la prise de masse de l'Inconel®625 sous CO ₂ en fonction de la température avec une rampe de chauffe de 5 °C / min..... | 65 |
| Figure 32 Isothermes d'oxydation de l'Inconel®625 sous CO ₂ | 65 |
| Figure 33 Superposition des isothermes sur celle à 950 °C obtenue en changeant l'échelle du temps de chaque courbe. Les valeurs de "temps*" représentent les durées de réaction montrées à la Figure 32 pour chaque courbe, multipliées par la constante d'affinité A (pour T = 950 °C, A = 1)..... | 66 |
| Figure 34 Influence de la température sur les coefficients d'affinité des isothermes d'oxydation de l'Inconel®625, sous CO ₂ | 67 |
| Figure 35 Influence de la nature des gaz sur la vitesse d'oxydation de l'Inconel®625 à 950 °C : CO ₂ (a), Ar (b), air (c) et hélium (d)..... | 68 |
| Figure 36 Diffractogrammes de l'Inconel®625 oxydé à différentes températures avec les pics du substrat (losanges), de la chromine (étoiles) et de la phase Ni ₃ Nb (triangles) | 69 |
| Figure 37 Observation au MEB de la surface de l'Inconel®625 oxydé à 950 °C, au tout début de la réaction ($\Delta m/S = 0,01 \text{ mg / cm}^2$) (a) et après 10 h ($\Delta m/S = 0,22 \text{ mg / cm}^2$) (b) | 69 |
| Figure 38 Observations au MEB de coupes d'échantillons oxydés 10 h à 925 °C ($\Delta m/S = 0,17 \text{ mg / cm}^2$) (a) et à 1000 °C ($\Delta m/S = 0,48 \text{ mg / cm}^2$) (b) et images obtenues au MEB FIB sur des échantillons oxydés 10 h à 950 °C ($\Delta m/S = 0,22 \text{ mg / cm}^2$) (c), avec une inclusion de Ni ₃ Nb (flèche sur l'image (d))..... | 70 |
| Figure 39 Cartographie EDS de l'alliage en coupe après 10 h d'oxydation à 1000 °C, avec la zone oxydée (1) et le substrat (2) : vue générale (a) et détail des 6 éléments détectés (b)... | 71 |

| | |
|---|----|
| Figure 40 Inconel®625 oxydé 10 h à 950 °C : micrographie d'une coupe de la zone interfaciale zone (a) et profil des éléments Ni, Cr, Mo et Nb le long de la ligne claire de la micrographie (b), traversant une partie de l'oxyde (1) et de l'alliage (2)..... | 72 |
| Figure 41 Microanalyse EDS d'une coupe de l'Inconel®625 dans la zone de l'interface oxyde (1) / alliage (2) sur un échantillon localement recouvert d'un dépôt de platine avant son oxydation pendant 10 h à 950 °C sous CO ₂ | 73 |
| Figure 42 Transformées des cinétiques d'oxydation de l'Inconel®625 à 950 °C : (a) isothermes et (b) isobares sous CO ₂ (1), argon (2), air (3) et hélium (4)..... | 75 |
| Figure 43 Influence de la température sur les constantes de vitesse K _p des isothermes d'oxydation de l'Inconel®625 sous CO ₂ (exprimées en mg ² /cm ⁴ .s.)..... | 76 |
| Figure 44 Diagramme de volatilité du chrome à 1200 K (pressions exprimées en Pa)..... | 77 |
| Figure 45 Schémas montrant l'effet du polissage sur l'élimination de la couche superficielle de chromine formée sur l'Inconel®625 : a) coupe schématique de l'alliage partiellement oxydé (a) ; après un polissage léger laissant subsister des traces d'oxyde à la surface (b) et après un polissage trop poussé ayant entraîné l'attaque de l'alliage | 78 |
| Figure 46 Test du polissage de l'Inconel®625 partiellement oxydé à 950 °C suivi de sa réoxydation : avec les cinétiques (a) ; en bleu la courbe obtenue avec un chauffage de 10 heures (confondue avec la courbe orange) ; en orange la courbe obtenue avec un chauffage de 10 heures, puis un refroidissement à l'ambiante suivi d'un chauffage supplémentaire de 5 heures ; en vert la courbe obtenue avec un chauffage de 10 heures, puis un polissage de l'échantillon, et enfin un nouveau chauffage de 5 heures supplémentaires et aspect de la surface après polissage (b) | 80 |
| Figure 47 Observation au MEB de la surface d'un échantillon d'Inconel®625 oxydé à 950 °C après enlèvement quasiment complet de la couche d'oxyde par abrasion ionique | 82 |
| Figure 48 Diffractogramme de la surface de l'Inconel®625 oxydé pendant 10 h à 950 °C sous CO ₂ après élimination de la couche d'oxyde par abrasion ionique avec les pics du substrat (losanges), ceux de Ni ₃ Nb (triangles) et les traces résiduelles de chromine (astérisques).... | 82 |
| Figure 49 Isotherme d'oxydation de l'Inconel®625 oxydé pendant 10 h à 950 °C sous CO ₂ (courbe bleue) puis traité selon différentes conditions : en refroidissant à l'ambiante puis en chauffant à nouveau pendant 5 h de plus (en rouge, courbe (a) confondue avec la courbe bleue sur les 10 premières heures) ; après avoir partiellement enlevé la couche d'oxyde puis réoxydé l'échantillon pendant 5 h de plus (en vert, courbe(b)) ; après avoir complètement enlevé la couche d'oxyde puis réoxydé l'échantillon pendant 5 h de plus (en bleu, courbe(c)). La courbe orange duplique le début des cinétiques et le place au bout de la courbe bleue (après un temps de 10 h) | 84 |
| Figure 50 Oxydation isotherme d'un alliage de type Ni-20Cr à 1100 °C : a) cinétique dans différentes atmosphères ; b) coupe transversale après 72 heures sous atmosphère Ar-1% O ₂ [75]..... | 86 |
| Figure 51 Observation au MEB de la tranche d'un échantillon d'Inconel®625 oxydé pendant 1 h sous CO ₂ à 1000 °C..... | 91 |
| Figure 52 Résultat de l'essai d'assemblage entre l'Inconel®625 préoxydé et l'alumine après thermocompression à 900 °C pendant 3 h..... | 92 |

| | |
|---|-----|
| Figure 53 Assemblage Inconel®625-Alumine après thermocompression pendant 3 h à 1150 °C..... | 93 |
| Figure 54 Images en électrons secondaires MEB de l'assemblage Inconel®625/alumine après thermocompression pendant 3 h à 1150 °C, (a) vue d'ensemble de la liaison, (b) pénétration de la partie métallique dans l'alumine | 94 |
| Figure 55 Cartographies EDS de l'interface de l'assemblage Inconel®625-Alumine après thermocompression pendant 3 h à 1150 °C sous 60 MPa | 94 |
| Figure 56 Le diagramme de phases molybdène – oxygène [89]..... | 99 |
| Figure 57 Le diagramme pseudo-binaire MoO ₃ /SiO ₂ [91] | 100 |
| Figure 58 Diffractogramme identifiant la présence de l'oxyde MoO ₃ (JCPDS 00-035-0609 Annexe 8) à la surface de l'alliage TZM après un séjour dans l'air à 1000 °C pendant un palier de 5 min..... | 101 |
| Figure 59 Echantillons de TZM – SiC après traitement thermique dans un four à moufle sous air à 1000 °C pendant 5 min..... | 101 |
| Figure 60 Cycle thermique de préoxydation de l'alliage de TZM à 795 °C | 102 |
| Figure 61 Echantillons de TZM – SiC après traitement thermique dans un four à moufle à 795 °C pendant 30 min..... | 103 |
| Figure 62 Matrice de graphite et ses pistons recouvert d'une couche de nitrure BN avant thermocompression des échantillons à assembler | 104 |
| Figure 63 Cycle thermique pour les essais liaison entre l'alliage TZM et le carbure de silicium dans le four HP sous 60 MPa..... | 105 |
| Figure 64 Echantillons de TZM après traitement thermique dans le four HP sous argon à 1500 °C pendant 1 h sous 60 MPa..... | 106 |
| Figure 65 Diffractogramme X de la surface de l'anneau résidu de la phase liquide du côté d'un échantillon de TZM après tentative d'assemblage à 1500 °C pendant 1 h sous 60 MPa avec la phase identifiée : MoSi ₂ (étoiles orange) | 107 |
| Figure 66 Images MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface vue du côté de l'alliage TZM après tentative d'assemblage à 1500 °C pendant 1 h sous 60 MPa, (a) en surface avec trois zones de contraste chimique, (b) les spectres EDS associés aux pointés de l'image (a), (c) les spectres EDS associés aux pointés de l'image (d) et (d) la vue en coupe avec trois zones de contraste chimique | 108 |
| Figure 67 Diffractogramme X de la surface d'un échantillon de TZM après tentative d'assemblage à 1500 °C pendant 1 h sous 60 MPa avec les phases identifiées : MoSi ₂ (étoiles oranges) et Mo ₅ Si ₃ (losanges verts) | 109 |
| Figure 68 Images MEB de l'interface (côté SiC) après tentative d'assemblage à 1500 °C pendant 1 h sous 60 MPa, en surface (en électrons secondaires (a) ou rétrodiffusés (b) avec deux zones de contraste chimique, en vue de coupe (en électrons rétrodiffusés (c)) avec les spectres (d) associés aux pointés de l'image (b) | 110 |
| Figure 69 Disque de TZM après assemblage avec le disque de carbure SiC dans le four HP sous argon à 1600 °C pendant 1 h sous 60 MPa..... | 111 |

| | |
|---|-----|
| Figure 70 Images MEB de l'interface côté TZM après tentative d'assemblage à 1600 °C pendant 1 h sous 60 MPa : (a) en électrons secondaires, (b) en électrons rétrodiffusés avec les deux pointés EDS, (c) une vue éloignée montrant les amas de SiC accrochés et (d) les spectres EDS de l'image (b)..... | 111 |
| Figure 71 Diffractogramme de la surface d'un échantillon de l'alliage TZM après tentative d'assemblage à 1600 °C pendant 1 h sous 60 MPa avec les phases identifiées : MoSi ₂ (étoiles oranges), Mo ₅ Si ₃ (losanges verts) et SiC (triangles noirs)..... | 112 |
| Figure 72 Images MEB de l'interface d'un assemblage (côté TZM) après traitement à 1600 °C : (a) localisation des siliciures en électrons secondaires, et (b) détail de l'interface siliciures/TZM observée en électrons rétrodiffusés | 113 |
| Figure 73 Assemblage TZM / SiC après traitement thermique dans le four HP sous argon à 1675 °C pendant 1 h sous 60 MPa..... | 113 |
| Figure 74 Images MEB de l'interface d'un échantillon en électrons rétrodiffusés de l'assemblage TZM - SiC à 1675 °C pendant 1 h sous 60 MPa, (a) l'image en tranche et (b) un agrandissement sur les accroches mécaniques assurant la liaison avec le SiC | 114 |
| Figure 75 Diffractogramme X de la surface d'un échantillon de TZM après tentative d'assemblage à 1600 °C pendant 1 h sous 60 MPa avec les phases identifiées : MoSi ₂ (étoiles oranges), Mo ₅ Si ₃ (losanges verts) et SiC (triangles noirs)..... | 114 |
| Figure 76 Images MEB de l'interface d'un échantillon de TZM - SiC après assemblage à 1700 °C sous 60 MPa (a) vue générale en électrons secondaires, (b) détail observé en électrons rétrodiffusés avec les pointés EDS et (c) les spectres associés | 115 |
| Figure 77 Exemple de cycle thermique de thermocompression du couple TZM – SiC avec un palier de 3 h à 1700 °C et une descente lente jusqu'à 1300 °C sous 60 MPa..... | 117 |
| Figure 78 Image MEB en électrons rétrodiffusés de la zone interfaciale d'un assemblage obtenu à 1700 °C pendant 1 h sous 60 MPa avec la rampe de relaxation de contraintes de 5 °C/min de la Figure 77..... | 117 |
| Figure 79 Images MEB en électrons rétrodiffusés d'un assemblage thermocompressé à 1700 °C pendant 2 h sous 60 MPa, (a) vue générale et (b) détail d'une fissure dans le siliciure Mo ₅ Si ₃ | 119 |
| Figure 80 Images MEB de l'interface d'un échantillon en électrons rétrodiffusés d'un assemblage TZM - SiC obtenu à 1700 °C pendant 3 h sous 60 MPa avec rampe de relaxation de contraintes, (a) vue générale et (b) détail l'interface SiC/Mo ₅ Si ₃ avec la présence résiduelle de MoSi ₂ | 119 |
| Figure 81 Diagramme de phase silicium – molybdène d'après [96]..... | 121 |
| Figure 82 Echantillons d'assemblages TZM – SiC après traitement thermique à 1700 °C sous 60 MPa (a) pendant 1 h et (b) pendant 2 h..... | 123 |
| Figure 83 Images MEB de l'interface d'un assemblage de TZM - SiC obtenu à 1700 °C pendant 1 h sous 60 MPa après préoxydation du TZM (a) allure générale, (b) détail de l'interface SiC/TZM (zone décollée), (c) détail de l'interface (zone jointive) avec les pointés EDS reportés en (d) | 124 |
| Figure 84 Schéma de l'équipage de traction avec un assemblage TZM – SiC | 128 |
| Figure 85 Schématisation de la préparation d'échantillons pour test en traction..... | 129 |

| | |
|--|-----|
| Figure 86 Image d'un assemblage préparé pendant 1 h à 1700 °C sous 60 MPa ayant rompu immédiatement après l'étape de séchage de la colle | 130 |
| Figure 87 Images MEB d'un assemblage préparé à 1700 °C sans préoxydation pendant 1 h rompu après l'essai de traction, (a) vue générale de surface côté alliage, (b) détail de la surface en électrons rétrodiffusés, (c) observation d'une coupe du côté TZM et (d) d'une couche du côté SiC | 131 |
| Figure 88 Diffractogramme des faces d'un assemblage préparé à 1700 °C pendant 1 h sans préoxydation révélées par rupture après le test en traction face du côté carbure de silicium avec le carbure de silicium (losanges noirs) et le silicium (étoiles oranges)..... | 132 |
| Figure 89 Evolution de la température dans les échantillons en fonction du temps pour le couple Inconel®625 – alumine avec un cycle thermique comprenant 1 h pour chaque étape de la simulation (la montée le palier et la descente) soit 3 h au total | 136 |
| Figure 90 Représentation de la configuration expérimentale des échantillons en vue de l'assemblage | 137 |
| Figure 91 Représentation du système en axisymétrie en 2D avec l'inconel®625 en gris et l'alumine en vert | 137 |
| Figure 92 Courbe de refroidissement thermique de l'assemblage Inconel®625 – alumine avec une descente en température de 30 K.min ⁻¹ | 138 |
| Figure 93 Cube représentant les contraintes normales, verticales et de cisaillement | 139 |
| Figure 94 Modélisation des contraintes résiduelles normales après refroidissement de l'assemblage Inconel®625 – alumine | 140 |
| Figure 95 Modélisation des contraintes résiduelles verticales après refroidissement de l'assemblage | 141 |
| Figure 96 Modélisation des contraintes résiduelles en cisaillement après refroidissement de l'assemblage Inconel®625 – alumine | 142 |

Table des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 Exemple de coefficient d'expansion thermique de céramique et métaux conventionnels [16] | 28 |
| Tableau 2 Quelques caractéristiques clés d'alliages candidats pour des liaisons céramique/métal..... | 41 |
| Tableau 3 Quelques caractéristiques clés de céramiques candidates pour des liaisons céramique/métal..... | 41 |
| Tableau 4 Composition chimique de l'Inconel®625 utilisé | 43 |
| Tableau 5 Composition des échantillons de TZM | 46 |
| Tableau 6 Composition des gaz utilisés | 52 |
| Tableau 7 Résultat des essais directs de jonction Inconel®625 – alumine dans l'air sans pression en fonction de la température..... | 58 |
| Tableau 8 Influence de la qualité du polissage des faces en regard sur la faisabilité de l'assemblage Inconel®625 / alumine par thermocompression | 61 |
| Tableau 9 Coefficients d'affinité des isothermes aux différentes températures d'étude (référence : l'isotherme à 950 °C)..... | 66 |
| Tableau 10 Résultat des tests de thermocompression pour différentes températures entre l'Inconel®625 préoxydé et l'alumine. Légende : - pas d'accroche ; (+) accroche mais brisure de l'alumine | 93 |
| Tableau 11 Résultats qualitatifs des essais à différentes températures visant l'obtention d'une jonction entre le TZM et le carbure de silicium en four HP pendant 1 h sous 60 MPa avec (-) aucune liaison, (~) une liaison très faible et (+) une liaison ne pouvant pas être rompue manuellement..... | 105 |
| Tableau 12 Conditions expérimentales de réalisation des assemblages TZM / SiC préparés pour les essais de traction..... | 129 |
| Tableau 13 Contraintes à la rupture des assemblages TZM – SiC en fonction des conditions de fabrication (* = rupture sous le poids du piston ; ** = rupture dans la colle) | 131 |

Introduction

Les assemblages de matériaux constituent une branche du Génie des Procédés et, à ce titre, leur mise en œuvre nécessite un minimum de maîtrise dans des disciplines très diverses, comme on pourra le constater dans ce travail. Il est ainsi souvent nécessaire de faire appel à des sciences appliquées comme la Science des Matériaux, mais aussi à un certain nombre de sciences plus fondamentales, comme la Chimie Physique (on pourra voir qu'un sous-chapitre entier est consacré ici à une étude de cinétique hétérogène), la Physique du Solide ou même la Thermodynamique.

Les méthodes d'assemblage sont très diverses, et dépendent beaucoup de la nature des solides qui doivent être réunis, ainsi que des applications visées. Dans le premier chapitre consacré à l'état de l'art en la matière, une liste (non exhaustive) a été dressée des techniques mises au point par le passé pour réaliser ces assemblages, et il est fort intéressant de noter que beaucoup de ces techniques dérivent plus ou moins directement des méthodes mises au point pour assembler des métaux.

Mais quand il s'agit de faire tenir ensemble une céramique et un métal, on aborde un domaine particulièrement complexe car les applications se situent rarement à des températures basses où les colles organiques pourraient suffire et les techniques auxquelles il faut faire appel sont toujours de mise en œuvre complexe, les deux principales étant le brasage et la thermocompression.

Ces techniques ont donné lieu à de nombreuses études depuis une cinquantaine d'années au moins, visant à optimiser les assemblages et à pousser les limites des liaisons entre matériaux. Dans le cas de la thermocompression, qui a été choisie dans ce travail, l'objectif est de proposer de parvenir à lier deux matériaux, identiques ou différents, en appliquant une pression à température élevée. En ce cas les différents paramètres à prendre en compte sont nombreux et prévisibles comme l'intensité de la pression ou la durée de palier, mais parfois aussi un peu plus inattendus comme la rugosité, l'état des surfaces à joindre ou l'ajout de phases intermédiaires.

Les travaux du présent mémoire se situent dans la continuité d'un certain nombre d'autres études du Laboratoire IRCER consacrées à l'assemblage de matériaux à chaque fois différents, comme la porcelaine et le Kovar (premier travail sur ce thème commencé à la fin des années 1980) ou bien l'alliage Titane-Zirconium-Molybdène (TZM) et l'alumine, dernière thèse en date soutenue en 2019. Un certain nombre d'autres études se sont attachées entretemps à l'étude des jonctions céramique / métal dans lesquelles la céramique était projetée par voie plasma thermique : en ce cas la problématique est quasiment identique à celle des assemblages de massifs puisqu'il s'agit de faire tenir solidement accroché un

revêtement céramique sur un substrat métallique, la seule différence avec les assemblages de massifs résidant dans l'épaisseur du revêtement, qui ne dépasse jamais quelques centaines de μm .

Pour le présent travail, le choix des matériaux s'est porté sur deux couples jamais encore étudiés dans ces conditions : Inconel[®]625 – alumine et TZM – carbure de silicium.

Dans le chapitre II sont passées en revue les techniques expérimentales qui ont été utilisées pour préparer les échantillons en partant de barreaux des matériaux sélectionnés. Une attention particulière a été portée à la présentation de la technique de thermocompression ainsi qu'à celle des matériels employés pour les différentes caractérisations, notamment physico-chimiques et mécaniques.

Comme on pourra le voir, également dans le chapitre II, le choix du couple TZM –SiC répondait à une logique basée sur les connaissances antérieures, à savoir qu'une jonction solide nécessite des matériaux au comportement dilatométrique voisin, et c'est effectivement le cas de ce couple. Cependant il n'en allait pas de même pour le couple Inconel[®]625 – alumine, ce qui créait d'emblée une difficulté de taille qu'il s'agissait de tenter de résoudre. On verra au chapitre III que cette difficulté n'a pas vraiment pu être surmontée. Cependant, parmi les essais entrepris dans ce cadre, la préoxydation de l'alliage sous dioxyde de carbone a été mise en œuvre pour former une interphase composée d'oxyde de chrome (chromine), dans le but de constituer un assemblage Inconel[®]625 / chromine / alumine, la chromine jouant le rôle d'une zone tampon dans l'assemblage. C'est ainsi qu'a été réalisée une étude cinétique de l'oxydation de l'Inconel[®]625 sous CO_2 qui s'est révélée particulièrement intéressante car elle a mis en évidence un mécanisme réactionnel inattendu, lequel a donné lieu à publication.

L'étude du couple TZM –SiC constitue le chapitre IV qui présente les différents essais entrepris pour obtenir une jonction, d'abord sans pression, puis avec, sans préoxydation, puis avec. Il a finalement été possible de réaliser une jonction solide qui a été testée mécaniquement au chapitre V grâce à des tests de traction réalisés en suivant la norme ASTM C633-13, assortis d'analyses et caractérisations de l'interface entre la céramique et l'alliage qui ont permis de mieux comprendre et expliquer sa tenue.

Dans ce chapitre V est également présentée une brève simulation numérique sur le logiciel Abaqus destinée à évaluer les contraintes thermiques considérables subies par les assemblages Inconel[®]625 – alumine, lors de l'étape de refroidissement en fin de thermocompression.

Enfin, un bilan des apports de ce travail est présenté en conclusion générale.

Chapitre I

Etat de l'art

Chapitre I. Etat de l'art

Ce chapitre passe en revue les éléments essentiels pour le positionnement du sujet de ce travail, pour la bonne compréhension des travaux effectués dans cette thèse, et il rappelle les nombreuses publications qui ont permis d'opérer les choix nécessaires à chaque étape de sa réalisation.

La partie consacrée au contexte général expose les différents types de jonctions réalisables entre les métaux, les céramiques en passant en revue les différentes techniques existantes, avec leurs avantages et leurs inconvénients.

Ce chapitre se recentre ensuite sur le choix initial de notre étude à savoir la technique de thermocompression pour les assemblages par diffusion. Le principe de la thermocompression est décrit ainsi que les mécanismes réactionnels qui y sont associés et qui justifient la solidité des assemblages souvent obtenus.

Les paramètres expérimentaux qui doivent retenir l'attention lors de la réalisation des assemblages sont ensuite présentés au travers des travaux antérieurs qui détaillent le rôle et l'intérêt de chacun de ces paramètres, afin de comprendre quels sont ceux sur lesquels il est possible de jouer pour tenter d'obtenir les meilleurs résultats.

Enfin un développement spécifique aborde les travaux antérieurs de notre laboratoire consacrés à une technique particulière de préparation des surfaces par préoxydation. Celle-ci a montré d'excellents résultats en termes d'adhésion dans le cas de certaines jonctions céramique/métal, et elle a été utilisée ici.

1.1. Le contexte des assemblages céramique / métal

La question des assemblages entre matériaux fait partie des plus anciennes et des plus connues, mais elle a concerné tout d'abord les métaux. Il est utile de s'intéresser brièvement à l'assemblage des métaux parce que c'est une façon simple de présenter la problématique des assemblage céramique/métal sachant que les procédés utilisés pour joindre des céramiques aux métaux ne sont, en fait, qu'une extension des méthodes utilisées pour assembler des métaux.

Historiquement, l'assemblage des métaux a été pendant des siècles au cœur du travail des forgerons, avec toute une panoplie de méthodes essentiellement fondées sur des procédés mécaniques, les plus utilisés étant le boulonnage ou le rivetage. Cette dernière technique a été utilisée intensivement dans les constructions métalliques des XIXe - XXe siècles dont les exemples les plus connus en France sont la tour Eiffel, les ouvrages d'art du métro ou certains ponts.

Ces méthodes sont à la fois simples de mise en œuvre, robustes et durables, et elles restent très employées pour ces raisons, sachant qu'elles ne peuvent plus l'être dès lors que les applications impliquent une étanchéité, et que le rivetage et le boulonnage sont d'une mise en œuvre délicate lorsque l'une des pièces à assembler est une céramique dont le caractère fragile interdit tout procédé impliquant un choc.

Toujours concernant l'assemblage des métaux, on trouve historiquement le soudage, d'abord appliqué aux métaux précieux, or et argent, pour la confection de bijoux, puis lorsqu'il s'est agi de rajouter le critère de l'étanchéité, dans des usages domestiques notamment avec l'arrivée de l'eau courante dans les maisons au XIXe siècle où les canalisations de fonte, jointes mécaniquement, s'achevaient par des tuyaux de plomb qu'il fallait souder entre eux. Ces tuyaux de plomb ont été remplacés par des tuyaux de cuivre, mais la technique du soudage est restée largement privilégiée encore jusqu'à aujourd'hui. Elle consiste à faire fondre très localement deux pièces d'un même métal, à l'aide par exemple d'un chalumeau, jusqu'à ce que la fusion les unifie au point qu'elles ne forment plus qu'une seule pièce après refroidissement. Une technique très voisine du soudage est le brasage, qui implique de joindre les deux pièces avec un métal – ou un alliage – de nature différente. Ce métal d'apport, appelé aussi brasure, constitue la principale différence entre le brasage et le soudage. En effet, le soudage, lorsqu'il met en œuvre un métal d'apport, utilise un métal identique à celui des pièces de l'assemblage. De plus, le soudage implique la fusion locale des pièces à joindre, ce qui n'est généralement pas le cas avec le brasage. On peut noter cependant que cette différence d'appellation, qui recouvre de réelles différences de procédés, n'est pas toujours respectée dans l'usage courant, les termes « soudage » et « brasage » étant fréquemment employés

l'un pour l'autre, de même qu'il existe souvent une confusion, même chez les technologues, entre les mots de « brasage » et de « brasure ». Le brasage est l'une des techniques courantes en matière de canalisations d'eau, notamment pour la jonction de tubes en cuivre : on utilise alors une brasure à l'étain qui permet de réaliser des assemblages à une température de l'ordre de 300 °C au lieu de 1000 °C environ pour le soudage ou le brasage au cuivre allié, mais la solidité des pièces ainsi assemblées est très inférieure.

Lorsque les céramiques sont passées du domaine artistique au domaine industriel, la question de l'assemblage avec des métaux s'est rapidement posée, et la réponse technique apportée a d'abord été celle de jonctions mécaniques. Outre celles évoquées précédemment, la technique du sertissage a été très employée et elle l'est encore, en horlogerie comme en bijouterie, mais aussi dans l'industrie par exemple pour les buses d'appareils à haute pression.

La solution technologiquement la plus simple est évidemment celle du collage des pièces par une colle organique. Cette méthode est très employée industriellement, comme elle peut parfois l'être aussi lorsqu'il s'agit de joindre deux métaux ou alliages. Des colles spéciales ont été élaborées qui permettent d'obtenir des adhérences dépassant 50 MPa, mais elles ne sont pas adaptées à de très nombreux usages, en particulier dès lors que la température dépasse 200 °C environ.

Un autre procédé parfois mis en œuvre est celui de la jonction verre, qui a également été utilisé depuis très longtemps lorsqu'il s'est agi de réaliser des passages de courant étanches, à commencer par ceux des ampoules électrique (bien que le verre ne soit pas considéré habituellement comme une véritable céramique). La jonction verre a été étudiée en détail pour la première fois dans les années 90 par A. Zanchetta pour assembler de façon étanche la porcelaine au Kovar® [1], [2]. La jonction verre s'apparente à une brasure où le matériau d'apport serait du verre au lieu d'être un alliage métallique, la solidité de la jonction étant acquise grâce à une continuité physico-chimique qui doit s'établir lorsqu'on traverse la zone interfaciale en allant de la céramique au métal. L'absence de saut brutal dans la composition des phases présentes dans la zone interfaciale assure la continuité des propriétés physico-chimiques de ces phases, en particulier sur le plan mécanique.

Ces travaux ont notamment mis en lumière deux difficultés supplémentaires qui surgissent lors de la réalisation de jonction céramique/métal lorsqu'on les compare avec les jonctions métal/métal.

1. Première difficulté : l'aspect thermodynamique. Dans les assemblages métal/métal par soudage ou par brasage, l'étape de fusion s'accompagne d'interdiffusions dans la zone interfaciale avec, le cas échéant la formation de phases mixtes qui se retrouvent dans les diagrammes de phases des métaux impliqués : lorsqu'on assemble un métal

A avec un métal B, dans la zone interfaciale, tout se passe comme si on traversait le diagramme de phases A-B. Il n'en va pas de même avec les céramiques qui sont généralement constituées d'atomes métalliques de faible électronégativité avec des non-métaux (souvent l'oxygène) qui ne peuvent pas réagir avec les métaux industriellement intéressants. En d'autres termes et pour faire court, sur le plan thermodynamique la réactivité entre une céramique et un métal est généralement nulle. Dès lors, toute interdiffusion directe devient impossible entraînant l'impossibilité d'une jonction directe par diffusion, contrairement à ce qui se passe avec les métaux. Ce point est développé dans l'ensemble de ce travail, et en particulier dans le § 1.2.1.4 ci-après.

2. Seconde difficulté : les aspects mécaniques. En admettant que l'on parvienne, à l'aide des procédés spécifiques qui sont présentés dans la suite de ce chapitre, à assembler ensemble une céramique et un métal, l'opération se fait nécessairement à température assez élevée, de manière analogue au soudage ou au brasage des métaux. Mais, au refroidissement, la situation est très différente entre le cas des jonctions métal/métal et celui des céramique/métal. Alors que le refroidissement des pièces ne pose en général pas de difficulté particulière dans le cas des pièces métalliques qui ont toujours une certaine ductilité et accommodent facilement par déformation plastique les éventuelles contraintes apparaissant au refroidissement en raison de différences des coefficients de dilatation thermique (CTE) des deux métaux ou alliages, il n'en va pas du tout de même lorsqu'on associe une céramique et un métal dont les coefficients de dilatation sont, le plus souvent, très différents : d'intenses contraintes mécaniques apparaissent qui ne peuvent se relaxer souvent que par une rupture de la jonction. Cette question est développée ci-après au § 1.2.1.5.

Ainsi les assemblages par diffusion, qui sont donc extrêmement courants avec les métaux, sont très difficiles à obtenir lors de liaisons céramique/métal, bien que ce soit les plus recherchés pour des raisons de solidité. Ils sont évoqués en premier lieu dans ce qui suit.

1.2. Les assemblages par diffusion

Deux techniques d'assemblage entre céramiques et métaux impliquant la diffusion se démarquent par rapport aux autres qui viennent d'être évoquées, en raison de leur polyvalence et/ou de leur efficacité pour des couples céramique/métal : la thermocompression et le brasage.

1.2.1. La thermocompression

La thermocompression (Hot Pressing, HP, en anglais) est une technique d'assemblage permettant de lier des matériaux de nature ou composition différente en leur appliquant une pression à une température élevée sous atmosphère contrôlée. Les températures utilisées peuvent être assez importantes, pouvant dépasser 1500 °C. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un appareillage très spécifique.

1.2.1.1. L'appareillage utilisé pour la thermocompression

Le matériel utilisé en laboratoire pour réaliser des assemblages par thermocompression est schématisé sommairement à la Figure 1 ci-dessous. Au centre se trouve le moule, qui doit être très réfractaire, vu les températures nécessaires ; il est constitué d'un simple cylindre de graphite alésé dans lequel peuvent coulisser deux pistons, eux aussi en graphite.

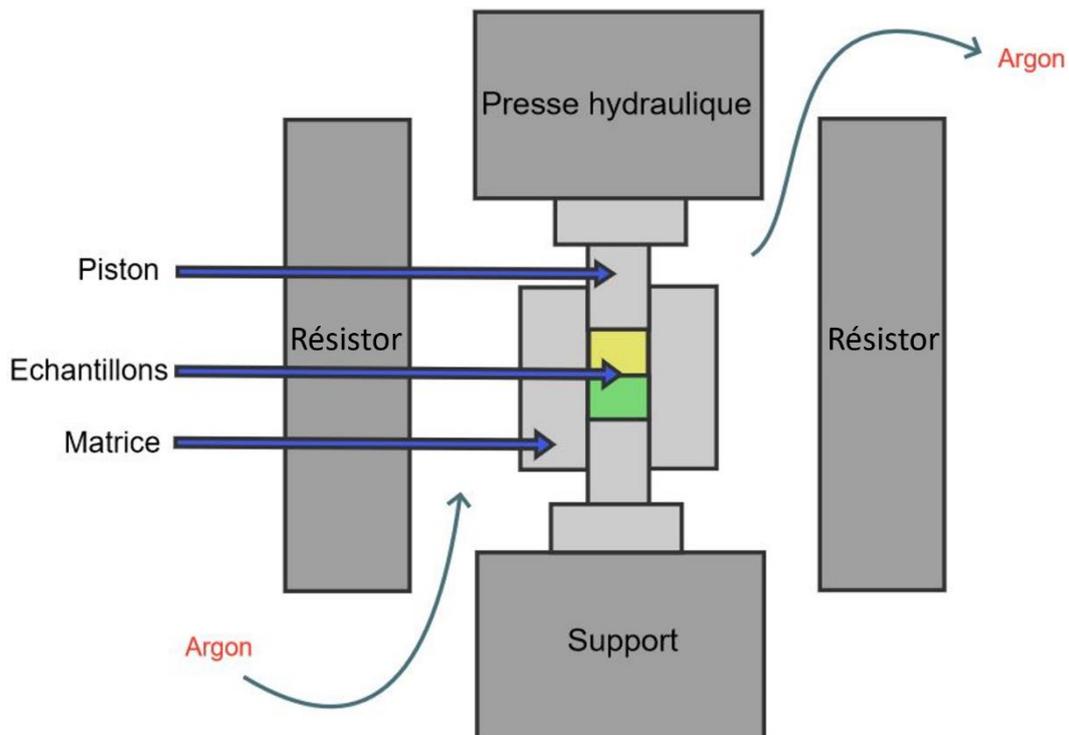


Figure 1 Schématisation d'une chambre de thermocompression simple effet

Dans cette représentation est figurée une presse simple effet, le support étant posé sur la partie basse du four de thermocompression. Le chauffage du moule peut être assuré par une simple résistance en graphite comme sur la Figure 1, mais il existe aussi des dispositifs de chauffage par induction, l'inducteur prenant la place du résistor et le moule de graphite jouant alors le rôle du suscepteur. Eu égard aux températures élevées requises pour l'établissement

des liaisons céramique-métal et à la présence de carbone dans le four, l'ensemble doit être placé sous gaz protecteur, le plus souvent de l'argon, dont le balayage est symbolisé par les deux flèches vertes de la Figure 1.

A l'intérieur du moule sont placées l'une au-dessus de l'autre les deux pièces à assembler, la pièce métallique de couleur verte étant placée par exemple au-dessous tandis que la céramique (jaune) est au-dessus, dans la Figure 1.

1.2.1.2. Les paramètres expérimentaux

Une représentation schématique du cycle thermique est présentée en Figure 2 qui met en évidence les principaux paramètres expérimentaux sur l'exemple d'une jonction avec interphase ajoutée (cf. § suivant). Il s'agit des rampes de chauffage et de refroidissement, de la température et de la durée de palier.

L'application de la pression peut se faire soit dès le début (avant même le chauffage), soit à tout moment du cycle, souvent au moment où le palier de température est atteint [3]. L'intensité de la pression appliquée dépend de la nature de l'assemblage : elle peut aller de quelques MPa à plus de 100 MPa, la principale limitation étant la résistance mécanique du moule. L'influence de chacun de ces paramètres est développée par la suite au § 1.3.

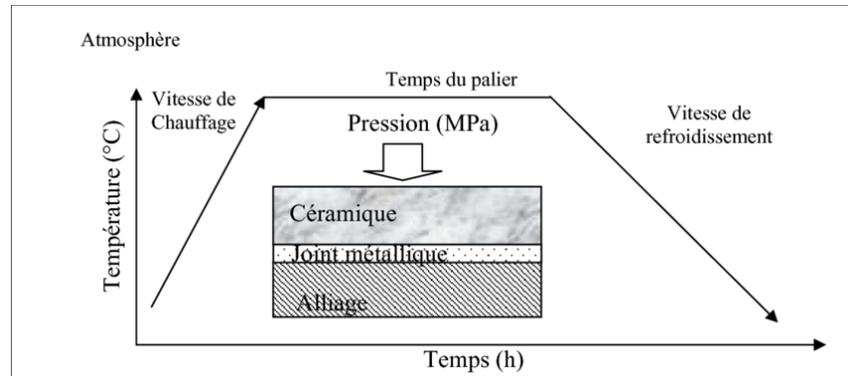


Figure 2 Cycle thermique d'une jonction par thermocompression avec ajout d'une interphase [4]

1.2.1.3. La thermocompression avec ou sans interphase ajoutée

On classe parfois la thermocompression en deux catégories distinctes : l'une avec interphase ajoutée (c'est souvent un joint métallique d'apport [5]–[7], comme schématisé sur la Figure 2) et l'autre sans interphase ajoutée [8]. Cette interphase est constituée d'un solide qui peut réagir avec les deux matériaux à assembler. Elle doit posséder une température de Tammann la plus élevée possible si l'on veut obtenir des assemblages mécaniquement utilisables à forte température, car c'est cette température qui détermine le début du ramollissement des

matériaux [9]. Elle correspond à environ 0,5 à 0,7 fois la température de fusion du solide constituant l'interphase (exprimée en K) : à partir de cette température, l'agitation thermique est suffisante pour permettre les mobilités atomiques, et donc la diffusion [10]. Finalement, cette interphase ressemble beaucoup à la brasure apportée dans les techniques de brasage, ce qui fait que, dans ce cas, la thermocompression se rapproche très fortement des procédés d'assemblages par brasage qui sont décrits dans le paragraphe suivant.

1.2.1.4. Les mécanismes responsables des jonctions par thermocompression

Lors de la réalisation des assemblages céramique/métal par thermocompression, le phénomène physique très souvent recherché est la diffusion à l'état solide. Il s'agit des transferts de matière d'un solide vers un autre sous l'effet de la température et/ou de la pression, susceptibles de faire apparaître des phases mixtes capables de former des liaisons fortes. Expérimentalement, on a répertorié trois types de liaisons de nature très différentes pouvant apparaître.

- La première est une liaison purement mécanique due à l'action de la presse qui engendre des déformations locales en relation avec les aspérités présentes à l'interface. Un exemple de ce type de liaisons est la jonction mécanique de type tenon-mortaise : le matériau le plus tendre (souvent la phase métallique), soumis à la chaleur et à la pression, enveloppe alors les aspérités du matériau le plus dur (souvent la céramique) comme schématisé à la Figure 3. Cette liaison peut être très solide et s'avérer suffisante pour certaines applications.

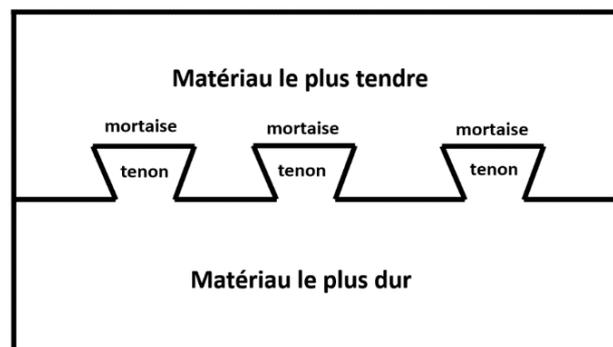


Figure 3 Représentation d'une jonction mécanique de type tenon-mortaise [11]

- La seconde est une liaison de type physico-chimique. Lorsque deux matériaux solides rentrent en contact, ils subissent différentes forces d'attractions qui peuvent être réparties en trois groupes [10]. Les plus faibles sont des forces à longue portée liées à la polarisation des deux matériaux, viennent ensuite des forces à moyenne portée telles que des liaisons de Van Der Waals et enfin des forces à courte portée, c'est-à-dire des liaisons chimiques entre atomes. Ces forces sont illustrées à la Figure 4 où les cercles représentent des atomes (leur nature peut être différente).

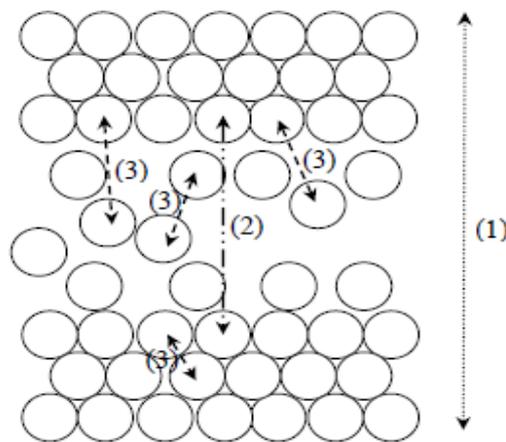


Figure 4 Représentation des différentes forces d'interactions : (1) interactions faibles, (2) interactions moyennes et (3) interactions fortes [10]

- La troisième est une liaison chimico-mécanique (Figure 5) [12]. En ce cas, il y a toujours les liaisons mécaniques dans la jonction, mais à cela s'ajoutent des liaisons chimiques entre les deux matériaux avec formation d'un produit de réaction. La force de cette liaison dépend des propriétés du ou des produits formés pouvant améliorer ou non la tenue de l'interface. La fragilité éventuelle de ce produit peut être désastreuse pour la jonction ou bien, au contraire, s'il est peu rigide et très mince il peut aider à accommoder les contraintes interfaciales [11]. Seule une étude fine des phases présentes à l'interface permet de justifier du comportement obtenu.



Figure 5 Liaison chimico-mécanique [4]

1.2.1.5. La problématique des coefficients de dilatation

Les coefficients de dilatation thermiques des échantillons sont un paramètre à prendre très sérieusement en compte puisqu'il va être le principal responsable des contraintes qui apparaissent lors du refroidissement ou bien à l'usage en température : si les coefficients de dilatation des deux pièces assemblées diffèrent trop, des contraintes mécaniques vont apparaître au niveau de l'interface [13]. Ces contraintes peuvent engendrer des fissures pouvant conduire à la rupture de l'assemblage. Ces contraintes ne s'exercent pas que sur une surface mais dans le volume de l'assemblage, donc dans les deux échantillons. La rupture peut être avoir trois localisations :

- Dans une seule des pièces (généralement la céramique)
- Le long de l'interface
- Dans tout l'ensemble de l'assemblage.

L'épaisseur des pièces utilisées est également un paramètre à prendre en compte en plus des propriétés mécaniques de chacun des matériaux utilisés [14], [15].

Le Tableau 1 ci-dessous donne, à titre d'exemple, les valeurs des coefficients de dilatation de quelques céramiques et métaux ou alliages d'usage courant. Les modélisations réalisées précédemment ont montré que des différences minimes de coefficients de dilatation peuvent faire naître, après refroidissement des assemblages, de très significatives contraintes résiduelles notamment en cisaillement à l'interface. Une étude détaillée à ce sujet consacrée aux assemblages TZM/alumine [11] a donné des valeurs de contraintes résiduelles de quelques dizaines de MPa alors que les coefficients de dilatation des deux matériaux impliqués ne diffèrent que d'environ $0,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur est à comparer avec celles, très supérieures que l'on peut calculer sur la base des données du Tableau 1 pour la plupart des couples céramiques/métal envisageables.

| Matériau | Coefficient thermique d'expansion CTE ($10^{-6}/K$) |
|--------------------------------|--|
| Al ₂ O ₃ | 7,6 |
| B ₄ C | 4,8 |
| SiO ₂ | 8 |
| WC | 8 |
| ZrO ₂ | 10,8 |
| Al | 23,5 |
| Cu | 17,0 |
| Mo | 5,1 |
| Ni | 13,3 |
| W | 4,5 |

Tableau 1 Exemple de coefficient d'expansion thermique de céramique et métaux conventionnels [16]

Un moyen de contourner ce problème peut être d'utiliser un matériau d'apport à l'interface avec un coefficient de dilatation thermique intermédiaire entre les échantillons et qui servira de zone tampon pour la relaxation des contraintes résiduelles au refroidissement [17].

Une autre possibilité est la formation d'une interphase *in situ* lors de l'assemblage, donnant lieu à la création d'une zone à coefficient de dilatation intermédiaire apparaissant au cours du traitement thermique. Ceci demande une bonne maîtrise de la formation de cette phase pour que sa composition ou son épaisseur n'altère pas la tenue de l'assemblage [18], [19].

1.2.2. Le brasage

Le brasage céramique-métal consiste à faire fondre un métal d'apport qui se glisse par capillarité à l'interface entre les deux matériaux à assembler [20] [21]. Deux types de brasage se distinguent : le brasage dit « tendre » (où le métal d'apport possède une température de fusion inférieure à 450 °C environ) et le brasage dit « fort » (où la température de fusion du métal d'apport est plus élevée, > 450 °C) [22]. Le brasage peut également être direct (avec un métal d'apport) ou indirect (nécessitant préalablement une métallisation de la surface céramique avant l'étape de brasage), en fonction du mouillage du métal d'apport avec la céramique. Quand l'angle de mouillage du métal d'apport fondu est supérieur à 90°, l'énergie d'interface du métal est trop importante pour permettre la création d'une large zone de contact entre ces deux matériaux et la céramique nécessite alors un traitement de surface en amont de façon à diminuer cette énergie d'interface. Dans ce cas-là, le brasage est donc dit indirect. Un exemple de ce type de procédé est celui nommé « moly-manganèse ». Une représentation de ce procédé d'assemblage est donnée à la Figure 6. Il consiste à [23] :

1. Recouvrir la pièce céramique par un revêtement d'oxyde ou par une barbotine ;
2. Fritter l'oxyde sur la céramique pour rendre le revêtement parfaitement solidaire de la céramique ;
3. Éventuellement réduire ce revêtement pour obtenir une couche mince plus ou moins entièrement métallique à la surface de la céramique ;
4. Achever le travail par l'étape de brasage proprement dite.

Le brasage présente trois avantages principaux :

- La solidité de l'assemblage obtenu (jusqu'à 100 MPa pour un couple alumine/alliage de nickel [24]) ;
- La mise en œuvre de ce type de jonctions ne nécessite pas de matériel lourd ;
- Et il est possible d'assembler ainsi des pièces dont les formes peuvent être complexes [16].

En revanche, tous les problèmes que pose la jonction céramique-métal par brasage résident dans la succession des étapes techniques successives, avec la création de plusieurs zones interfaciales aux propriétés souvent différentes. Une représentation typique de ces interfaces dans le cas d'un brasage indirect décrit précédemment est reporté à la Figure 6.

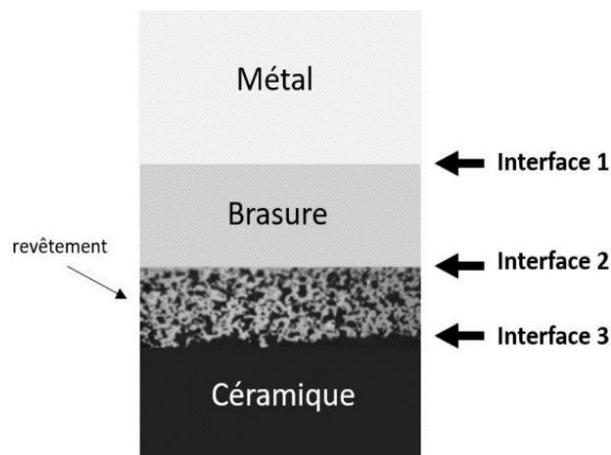


Figure 6 Vue en coupe d'un assemblage joint par un brasage réalisé à l'aide du procédé moly-manganèse sans réduction du revêtement [11]

Chacune des trois interfaces est un espace de diffusion potentiel. Les interfaces 2 et 3 peuvent poser des problèmes pour l'assemblage car, en l'absence d'une étape de réduction, la couche

de revêtement ne sera jointe par diffusion, au mieux, qu'à l'une des deux phases l'entourant ce qui n'est pas favorable pour la tenue mécanique de l'assemblage.

Le brasage peut cependant permettre d'obtenir d'excellents résultats mais cette technique est aussi limitée par son automatisation qui n'est que rarement possible. De plus, trouver des métaux d'apports compatibles avec les deux matériaux à assembler, tout en possédant une température de fusion suffisamment élevée pour les applications recherchées, est une tâche complexe qui, dans la pratique, est le résultat d'essais empiriques qui peuvent devoir être très nombreux. Ceci fait de ce procédé une méthode plus artisanale qu'industrielle.

1.2.3. Choix de la thermocompression plutôt que du brasage

Après étude de ces deux différentes techniques d'assemblage par diffusion, des caractéristiques communes entre elles apparaissent. Tout d'abord, il est nécessaire de travailler à des températures élevées. En effet, pour que les processus de diffusion puissent se mettre en place, il est nécessaire de se placer au-dessus de la température de Tammann la plus faible des matériaux utilisés, (soit de l'ordre de 0,5 à 0,7 fois la température de fusion [9]) comme indiqué plus haut [25]. On trouve également en commun aux deux techniques la problématique des coefficients de dilatation développée au § 1.2.1.5 ci-dessus.

L'objectif des deux méthodes d'assemblage est souvent l'obtention de pièces capables de résister à de hautes températures et avec contraintes mécaniques ; c'est en tout cas l'un des objectifs principaux du présent travail. En ce cas, les couples de matériaux choisis doivent être assemblés à des températures typiquement supérieures à 1000 °C. Le procédé de brasage peut donc effectivement être envisagé, mais il faudrait alors trouver une interphase réactive avec les deux matériaux et qui possède une température de fusion approchant 2000 °C, toujours pour la question de la température de Tammann, puisqu'elle détermine la température maximale d'utilisation d'un point de vue mécanique. Or, aucun procédé industriel de brasage n'utilise des interphases aussi réfractaires [25] : il faut donc en conclure que, pour des applications spécifiques impliquant à la fois des températures élevées et des sollicitations mécaniques significatives, la thermocompression est la seule technique possible, malgré les contraintes qui lui sont associées en termes de morphologie des pièces et de matériel nécessaire.

Il convient donc d'étudier plus en détail l'influence des paramètres expérimentaux utilisés en thermocompression, principalement sur la tenue mécanique de l'assemblage céramique/métal final. Certains de ces paramètres sont d'ailleurs communs à d'autres techniques d'assemblage par diffusion.

1.3. Influence des paramètres expérimentaux des assemblages par thermocompression

La tenue de la jonction d'un assemblage céramique/métal dépend des propriétés propres des matériaux mais aussi de la façon dont ont été fabriqués les assemblages, c'est-à-dire des paramètres expérimentaux utilisés. Ceux-ci sont particulièrement nombreux dans le cas des assemblages par thermocompression ; ainsi, outre ceux indiqués à la Figure 2 (température, vitesses de chauffe et de refroidissement, pression appliquée, et temps de palier) on trouve aussi la rugosité des pièces à assembler, leur réactivité (réagissent-ils entre eux, ou pas ?), l'atmosphère environnante et, dans le cas des jonctions avec interphase ajoutée, la nature et l'épaisseur de l'interphase.

1.3.1. La température

Le processus d'assemblage, dès lors qu'il implique des réactions chimiques est activé thermiquement. En modifiant la température, c'est tout le processus cinétique qui est affecté (celui de la diffusion notamment). De plus, beaucoup de caractéristiques mécaniques des pièces sont sensibles à la température, dont certaines sont essentielles comme la limite d'élasticité du métal, et par conséquent sa déformation plastique au niveau de la zone de contact par exemple. La température optimale pour l'assemblage est celle pour laquelle les échantillons arrivent à supporter les contraintes résiduelles lors du comblement de l'espace entre les deux pièces et lors de l'interpénétration, si elle existe, sans entraîner de fracturations ou d'endommagements susceptibles d'affecter les propriétés mécaniques de l'ensemble. Sachant que les céramiques ont des températures de fusion plus importantes en général que les métaux, ce sont souvent ces derniers qui conditionnent la solidité de la pièce assemblée puisque leur fluage, lorsqu'ils sont placés sous les contraintes d'usage, entraîne la ruine de l'assemblage [25], [26]. Il en va d'ailleurs de même pour la corrosion (sèche ou humide) car les métaux y sont beaucoup plus sensibles que les céramiques.

Calow et al. [27] ont montré dans leur étude sur l'assemblage nickel/alumine que, pour une même pression imposée lors de l'assemblage (77 MPa) la température utilisée joue fortement sur la contrainte de cisaillement entraînant la rupture, avec passage par un optimum vers 1000 °C comme présenté à la Figure 7.

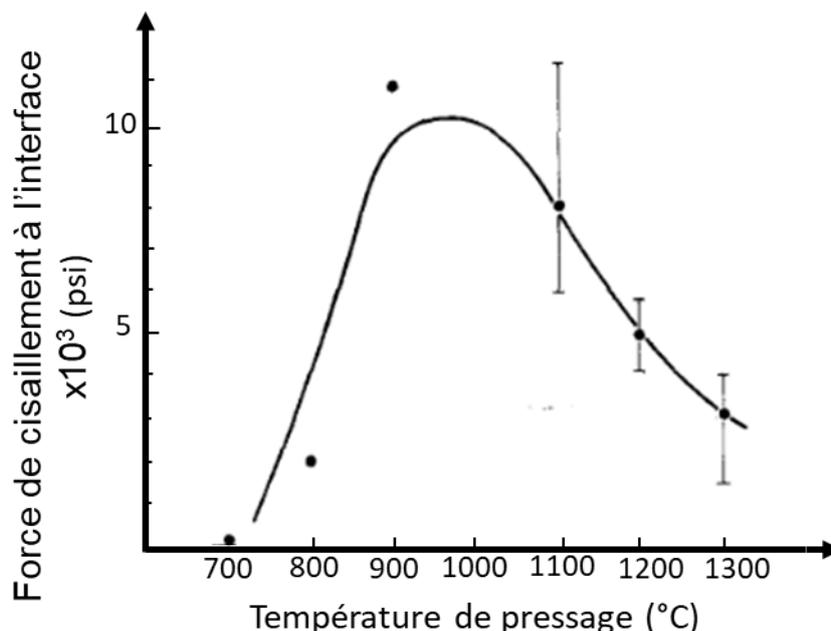


Figure 7 Courbe de la résistance à la rupture par cisaillement des assemblages nickel/alumine en fonction de la température d'obtention des assemblages d'après [27]

Ils font la même observation avec l'épaisseur de l'interphase formée, et il a également été montré que la résistance à la rupture diminue lorsque la température dépasse les 1000 $^{\circ}\text{C}$. Pour la fabrication des assemblages nickel/alumine la conclusion de ces auteurs est ainsi que la température joue un rôle essentiel et que la valeur de 1000 $^{\circ}\text{C}$ correspond à la température optimale.

1.3.2. La pression

Le rôle de la pression appliquée au moment de l'assemblage est triple :

- D'abord elle permet de maintenir les deux pièces en contact lors de l'assemblage, favorisant ainsi les réactions interfaciales ;
- Ensuite elle augmente l'aire de contact des pièces, compte tenu de leur aspérité, en raison du fluage du matériau le plus « tendre », en général le métal ;
- Et enfin elle favorise l'établissement de liaisons mécaniques comme celle de type tenon-mortaise illustrée à la Figure 3, ce qui favorise l'augmentation de la résistance à la rupture de l'assemblage final [28].

Ainsi Lourdin et al. [14] ont montré l'influence de la pression appliquée sur la résistance à la rupture du couple $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figure 8). Dans leur étude, jusqu'à 1250 $^{\circ}\text{C}$, la résistance à la rupture de l'assemblage augmente en raison de l'augmentation de l'aire de

contact entre les pièces. Cette dernière est proportionnelle à la pression appliquée jusqu'à cette température. Au-dessus de 1250 °C, la résistance de l'assemblage diminue à la suite de la fissuration de l'alumine.

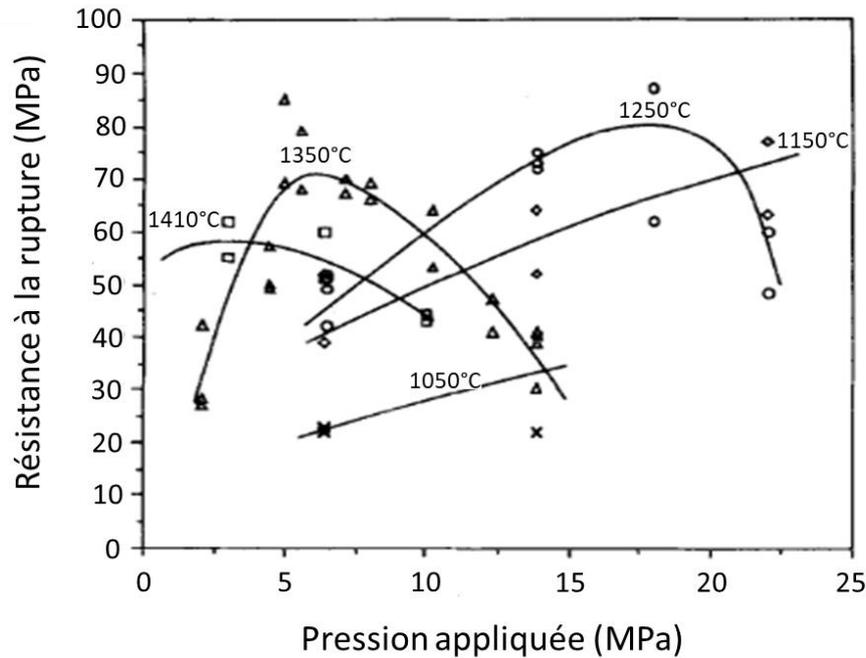


Figure 8 Résistance à la rupture en cisaillement en fonction de la pression appliquée pour l'assemblage $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ d'après [14]

Un effet de bords a aussi été mis en évidence, notamment par une étude portant sur les assemblages cuivre/ alumine [29] qui a montré que la surface de contact des matériaux est d'autant plus grande qu'on se rapproche de la périphérie des pièces sous l'effet conjoint de la pression et de la température : l'effet « tenon-mortaise » mentionné précédemment est d'autant plus marqué qu'on se rapproche des bords des pièces.

1.3.3. Le temps de palier et la réactivité des matériaux

Le temps de maintien en température joue un rôle sur la solidité finale de l'assemblage, mais la situation est très différente selon qu'il y a ou non réaction interfaciale.

Lorsque les deux pièces à assembler réagissent entre elles, ce qui est par exemple le cas des assemblages SiC-Nb [17], l'épaisseur de la couche de réaction qui se forme entre les deux pièces dans la zone interfaciale augmente très fortement avec le temps de palier, comme le montre la Figure 9, en suivant une loi parabolique caractéristique des processus diffusionnels. Il a été montré que cette couche favorisait l'accrochage des deux matériaux, mais que son

épaissement nuisait à la solidité de l'assemblage. Il convenait donc de limiter l'épaisseur de cette interphase, et, pour cela, d'utiliser une température pas trop importante.

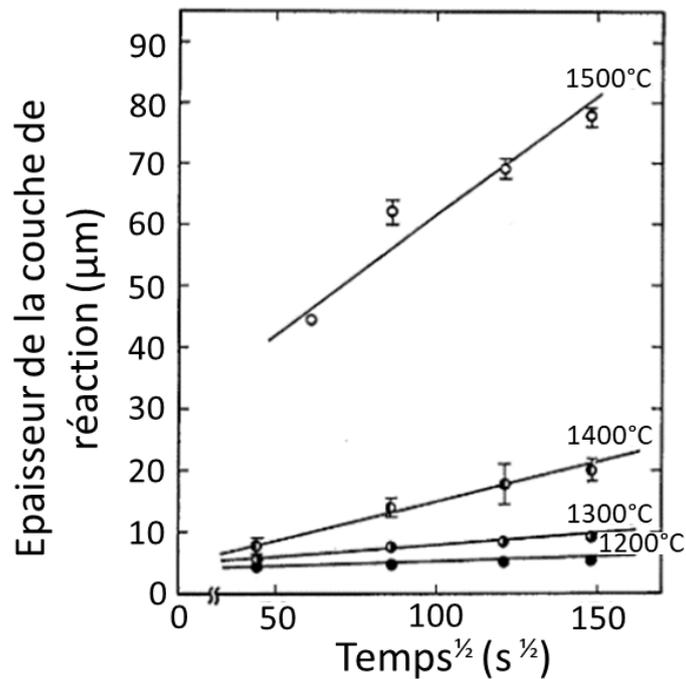


Figure 9 Evolution linéaire de l'épaisseur de la couche intermédiaire formée par réaction dans la jonction SiC/Nb, en fonction de la racine carrée du temps à différentes températures d'après [17]

En l'absence de réactivité des matériaux (ce qui est un cas très fréquent, cf. *infra*), l'évolution de la résistance à la rupture de l'assemblage en fonction du temps a une allure asymptotique. Ceci est illustré, par exemple, dans cas de la liaison Ni/ZrO₂ présenté à la

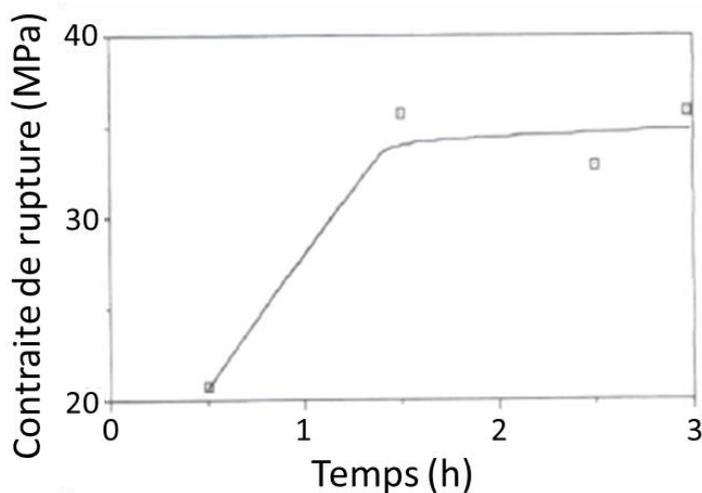


Figure 10 [30]. Pour ce couple, le maximum de contrainte est atteint en 1,5 h. Après ce temps, la contrainte maximale de rupture de l'assemblage reste la même. Le temps nécessaire pour atteindre cette valeur est donc le temps de palier optimal pour ce couple. Dépasser cette valeur est inutile puisque la contrainte de rupture n'augmente quasiment plus. Chaque couple céramique/métal a ainsi sa propre durée de palier optimale, qui dépend par ailleurs des autres paramètres expérimentaux [4].

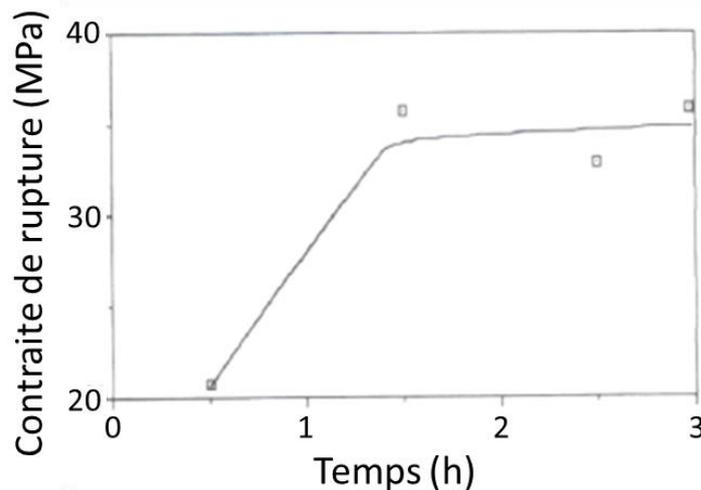


Figure 10 Evolution de la contrainte de rupture de la liaison Ni/ZrO₂ en fonction du temps de palier à 900 °C sous pression constante d'après [30]

1.3.4. La rugosité

La rugosité favorise le phénomène d'accrochage mécanique [29] mais la présence d'aspérités ou de porosité ouverte réduit l'aire de contact entre les deux pièces [31] ce qui peut être défavorable à la solidité de l'assemblage. Dans l'exemple d'un assemblage d'une feuille de cuivre et d'un massif d'alumine [32] par thermocompression à 1000 °C sous 6 MPa pendant 2 h en présence d'une interphase de Cu₂O obtenue par préoxydation sous faible pression partielle d'oxygène (10⁻¹ torr), la Figure 11 présente la résistance à la rupture en fonction de la rugosité de l'alumine.

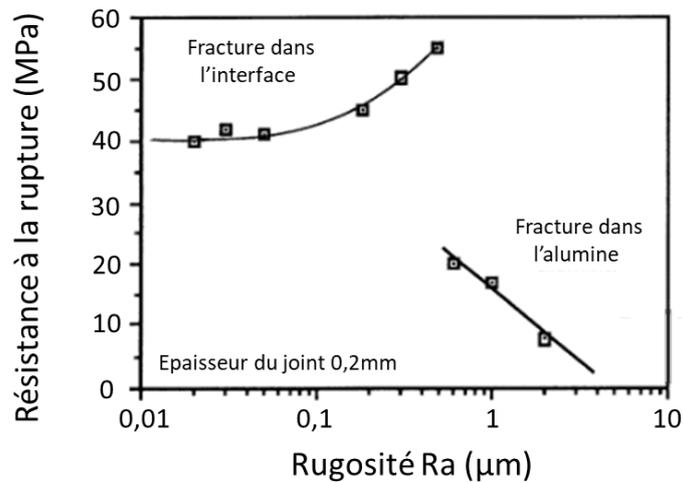


Figure 11 Evolution de la résistance à la rupture en fonction de la rugosité de l'alumine dans un assemblage cuivre/alumine avec interphase de Cu_2O par thermocompression à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sous 6 MPa pendant 2 h d'après [29]

On voit que, pour une rugosité Ra supérieure à $0,5\text{ }\mu\text{m}$, la contrainte maximale à la rupture chute brutalement de 55 MPa à 20 MPa en raison de la fracturation de l'alumine, ce qui montre un optimum de rugosité moyenne de l'alumine de $0,5\text{ }\mu\text{m}$.

Une autre étude [15] a modélisé le temps de contact nécessaire pour obtenir un recouvrement maximal de la céramique par le métal. Ce temps est considéré comme étant fonction de la température, de la pression appliquée et des énergies d'activation de la diffusion des couples céramique/métal engagés. La Figure 12, qui compare le temps de recouvrement (en % de l'aire totale de l'interface) par l'aluminium de deux pièces d'alumine en thermocompression sous 50 MPa à $600\text{ }^\circ\text{C}$, l'une brute de frittage et l'autre polie, montre que le temps nécessaire pour établir un contact sur toute la zone interfaciale entre la céramique et le métal est bien plus faible pour la pièce céramique polie que pour celle brute de frittage.

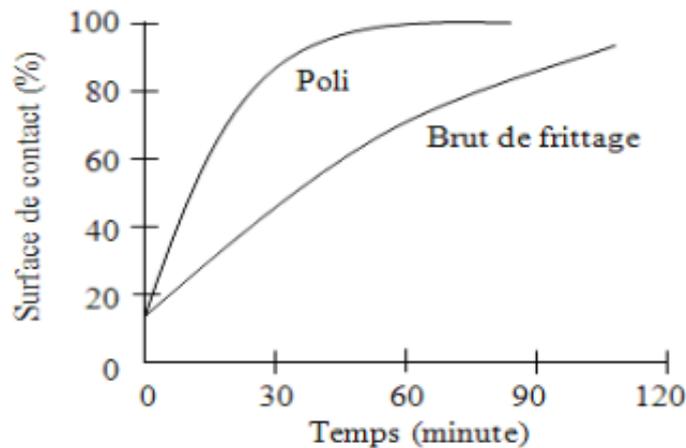


Figure 12 Modèle d'évolution de la surface de contact en fonction de l'état de surface de l'alumine à 600 °C sous 50 MPa d'après [15]

1.3.5. Influence de l'interphase ajoutée

Les assemblages céramique/métal ont très souvent été testés en ajoutant une interphase (joint) entre les deux matériaux, rapprochant ainsi fortement le procédé de thermocompression de celui du brasage, comme cela a été souligné plus haut. Dans ce cas, l'épaisseur du joint est un paramètre très important, et de nombreuses études y ont été consacrées. Par exemple, il a été montré que, lors de l'assemblage de deux disques d'alumine séparés par un joint de nickel [18], la contrainte à la rupture augmente dans un premier temps avec la pression appliquée et le rapport r/h du rayon r de la céramique à l'épaisseur h du joint métallique. Cette contrainte diminue par la suite en raison de la fissuration de la céramique.

1.3.6. Le cas particulier de la préoxydation du métal avant son assemblage

Depuis une vingtaine d'années, des travaux ont été consacrés à des jonctions entre des céramiques et des métaux avec préoxydation des métaux, d'abord dans le cas de revêtements de divers substrats métalliques par de l'alumine projetée par voie plasma thermique [33]–[36] puis, plus récemment, dans le cas d'assemblages par thermocompression [11], [28].

L'idée de base est que la préoxydation de certains métaux est de nature à créer une continuité cristallographique entre le substrat-métal et l'oxyde formé par oxydation. En quelque sorte, on fabrique ainsi *in situ* une interphase, mais issue du substrat lui-même, ce qui peut former une jonction très solide entre le métal et l'interphase. Dans le cas du nickel préoxydé puis recouvert d'alumine, la préoxydation permet d'atteindre des valeurs d'adhérence tout à fait exceptionnelles pour un revêtement, qui dépassent 100 MPa [37].

A partir de là, des essais de thermocompression ont été tentés pour assembler un alliage très utilisé dans l'industrie, essentiellement composé de molybdène (alliage TZM), en le préoxydant avant de l'assembler avec des pièces d'alumine. Ces essais ont abouti à une très bonne jonction qui a atteint 94 MPa [11] ce qui valide la méthode de la préoxydation également pour son usage en thermocompression.

Cependant cette méthode originale est restée cantonnée jusqu'à présent à l'échelle du laboratoire. Elle pourrait pourtant ouvrir vers des développements industriels si une entreprise s'y intéresse un jour sachant, là encore, que les conditions expérimentales sont très différentes lorsqu'on passe d'un substrat métallique à un autre, eu égard aux très grandes différences de propriétés et de comportement d'un oxyde à un autre. Par exemple les oxydes formés sur l'alliage TZM, essentiellement MoO_3 , s'éliminent quasi-complètement au cours de la thermocompression.

Chapitre II

Matériaux et caractérisations

Chapitre II. Matériaux et caractérisations

Afin de réaliser les études qui vont suivre, plusieurs matériaux ont été sélectionnés pour leurs propriétés mais aussi leur coût, car la disponibilité et le prix des matières premières sont des paramètres importants à prendre en compte dans l'hypothèse d'une possible application industrielle. Dans cette partie sont traités le choix de ces matériaux, leur caractérisation, et le matériel utilisé tout au long de ce travail.

2.1. Choix des matériaux

2.1.1. Recherche de couples

En suivant les études évoquées dans le chapitre 1, nous avons décidé d'effectuer une recherche sur les matériaux disponibles susceptibles de convenir pour notre domaine d'application, à savoir des assemblages céramique/métal capables de résister à haute température. Le Tableau 2 présente les alliages candidats et le Tableau 3 les céramiques envisagées.

Les caractéristiques retenues dans ces tableaux sont :

- Les coefficients d'expansion thermique (CTE), sachant que l'adaptation des CTE de la partie métallique avec la partie céramique est essentielle pour limiter les contraintes de cisaillement à l'interface, comme vu au sous-§ 1.2.1.5 ;
- La température de fusion (T_F) qui joue sur la température maximale d'utilisation pour raison mécanique (au-dessus de la température de Tammann, soit au maximum $0,7 \times T_F$ exprimée en K, les mobilités atomiques ramollissent les pièces et les rendent impropres à la plupart des usages) et qui joue aussi sur l'aptitude à la réactivité entre solides, laquelle est négligeable au-dessous de la température de Tammann ;
- La température maximale d'utilisation qui correspond soit à celle à partir de laquelle la pièce s'oxyde (dans une utilisation supposée dans l'air), soit à la température de Tammann (cf. *supra*) ;
- Et enfin la conductibilité thermique qui joue un rôle dans l'apparition des contraintes au refroidissement des assemblages comme détaillé dans la partie consacrée à la modélisation des contraintes.

| Alliage | Coefficient thermique d'expansion CTE ($10^{-6}/K$) | Température de fusion ($^{\circ}C$) | Température maximale d'utilisation ($^{\circ}C$) | Conductivité thermique (W/m.K) |
|---------------------------------------|---|---------------------------------------|--|--------------------------------|
| Mo99 /Ti 0.5 /Zr 0.1 (TZM) | 5,3 | 2623 | 400 (dans l'air) | 126 |
| Ta90/W10 | 6,48 | 3080 | - | - |
| Monel K500 (Ni63Cu30Al3Fe2Mn1,5Ti0,5) | 8 | 1350 | 900 | 240 |
| Ti90Al6V4 | 8 | 1610 | 420 | 7.3 |
| Hastelloy C276 | 10,8 | 1325 | 1090 | 9.8 |
| Aluchrom [®] O (Fe70Cr25Al5) | 11 | 1520 | 1250 (dans l'air) | 11 |
| Waspaloy | 11,7 | 1390 | 1000 | 10,7 |
| 17-4PH Stainless (FeCr17Ni4) | 11,9 | 1400 | - | 14.9 |
| Inconel [®] 625 | 12,8 | 1350 | 1090 | 9,8 |

Tableau 2 Quelques caractéristiques clés d'alliages candidats pour des liaisons céramique/métal

| Céramique | Coefficient d'expansion thermique CTE ($10^{-6}/K$) | Température de fusion ($^{\circ}C$) | Température maximale d'utilisation ($^{\circ}C$) | Conductivité thermique (W/m.K) |
|--------------------------------|---|---------------------------------------|--|--------------------------------|
| Si ₃ N ₄ | 3,3 | 1900 | 1100 | 10 |
| AlN | 4,4 | 2200 | 1500 | 140 |
| SiC | 4,5 | 2650 | 1500 | 150 |
| WC94/Co6 | 4,6 | 2785 | 630 | 60-80 |
| BN | 1,0-6 | 2800 | 2500 | 740 |
| TiB ₂ | 6,7 | 3000 | 1000 | 24 |
| Al ₂ O ₃ | 8 | 2096 | 1900 | 26 |
| MgO-PSZ | 5-10 (20-1000 $^{\circ}C$) | 2400 | 1000 | 1,5 |
| Y ₂ O ₃ | 8,1 | 2400 | - | 8 |
| TiO ₂ | 8-10 (20-1000 $^{\circ}C$) | 1850 | - | 2.5 |
| ZrO ₂ | 12,2 | 2650 | 2200 | 3 |
| AlN/BN | 23 (800 $^{\circ}C$) | 2900 | 1000 (dans l'air) | 160 |

Tableau 3 Quelques caractéristiques clés de céramiques candidates pour des liaisons céramique/métal

2.1.2. Sélection des matériaux

Dans les deux tableaux ci-dessus, on retrouve un nombre relativement important de matériaux potentiellement candidats. Afin de pouvoir tester la technique de thermocompression sur de nouveaux couples, l'idée a été de se guider d'abord, mais pas seulement, sur la proximité, au moins relative, des coefficients de dilatations thermiques et sur les valeurs des températures de Tammann, ce qui constitue clairement les conditions nécessaires à la réalisation de bons assemblages, comme détaillé au § 1.1.

Sur cette base, le choix s'est porté sur le couple SiC – TZM qui respecte plutôt bien les paramètres énoncés plus haut, avec des coefficients de dilatation thermiques et des températures de fusion proches.

Un second couple, Al₂O₃– Inconel®625, a été sélectionné, non pas sur la base des critères qui viennent d'être rappelés, mais pour tester la faisabilité d'un assemblage par thermocompression entre deux matériaux déjà largement utilisés dans l'industrie pour leurs propriétés respectives, et ceci malgré une divergence très importante de leurs coefficients de dilatation thermique. Pour ce couple-ci, l'objectif était de vérifier s'il n'était pas possible, malgré tout, d'obtenir un assemblage de ces deux matériaux, compte tenu de leur grand intérêt industriel.

2.1.3. Caractérisation des matériaux bruts

2.1.3.1. Inconel®625

Les alliages à base de nickel comme l'Inconel®625 sont généralement présentés comme monophasés mais ils comportent en fait plusieurs phases secondaires dont la présence s'explique par des différences de solubilité des différents éléments constitutifs et par des phénomènes de micro-ségrégations lors de la solidification [38].

Pour l'Inconel®625, les phases présentes sont [39], [40] :

- La phase principale : γ cubique faces centrées, solution solide seule visible en DRX ;
- Les phases secondaires intermétalliques :
 - γ' Ni₃(Al, Ti) cubique
 - γ'' Ni₃(Nb, Ti) cubique et variétés η et δ
 - Phases de Laves de type A₂B (A = Fe, Ni ou Cr ; B = Mo, Nb,)
 - Carbures aux joints de grains

Les phases γ' et γ'' sont des phases pouvant précipiter lors de cyclages thermiques. Les phases de Laves A₂B et les variétés η Ni₃(Nb, Ti), δ Ni₃(Nb, Ti) font partie de la famille de phases de Frank-Kasper (TCP) faisant référence à un vaste groupe de composés intermétalliques. Elles participent, par leur présence, à renforcer les propriétés mécaniques intrinsèques de la structure principale.

Au cours de la solidification de l'alliage, une phase dendritique se forme, engendrant des écarts de composition entre les domaines dendritiques et interdendritiques ce qui explique la présence des phases secondaires.

Les échantillons utilisés dans la présente étude sont des petits disques découpés à l'aide d'une tronçonneuse automatique dans un barreau d'Inconel®625 fourni par la société Goodfellow (UK). Les disques obtenus ont 12 mm de diamètre et environ 2 mm d'épaisseur. La composition annoncée par le fournisseur est donnée au Tableau 4.

| Elément | Ni | Cr | Mo | Fe | Nb+Ta | Si | Ti | Mn | Al | C |
|------------|----|------|----|-----|-------|-------|--------|------|------|-----|
| % massique | 61 | 21,5 | 9 | < 5 | 3,65 | < 0,5 | < 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,1 |

Tableau 4 Composition chimique de l'Inconel®625 utilisé

Les petits disques ont ensuite été polis au papier SiC jusqu'au grade 4000 afin d'obtenir un poli miroir. Dans un souci de bonne répétabilité des résultats, le polissage a été effectué de la même manière pour chacun des échantillons. La pesée donnait une masse des échantillons comprise entre 800 et 1200 mg, compte tenu des variations d'épaisseur.

La microstructure a été révélée par attaque ionique d'argon sous argon (6 kV pendant 20 min), la simple attaque au Nital s'étant révélée insuffisante. Sur la micrographie optique de la Figure 13a, elle apparaît comme assez hétérogène avec des grains de forme diversifiée et de tailles très différentes allant de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres.

À plus fort grossissement, l'image MEB de la Figure 13b présente la structure dendritique typique de l'Inconel®625 qui contient les phases de Laves caractéristiques de cet alliage, localisées aux joints de grains et visibles en clair dans la coupe transversale de la Figure 13c.

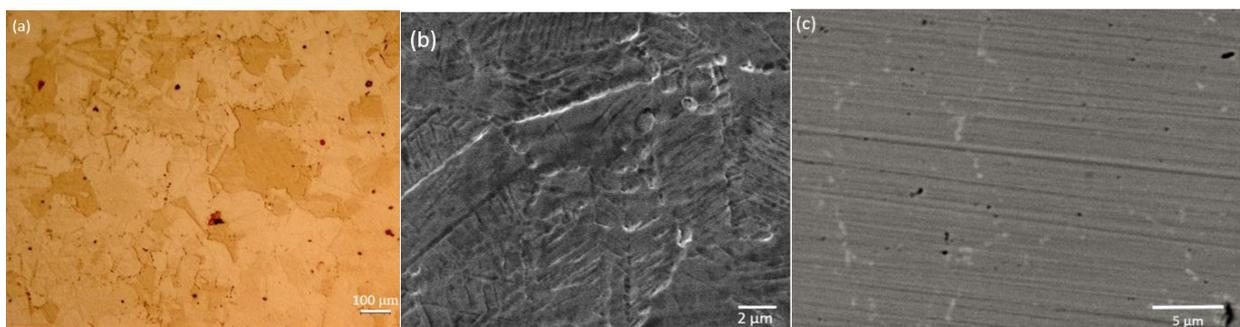


Figure 13 Microstructure d'Inconel®625 : Surface observée au microscope optique (a) et au MEB (b) et vue en coupe au MEB (c) montrant des inclusions de Ni_3Nb .

L'analyse par diffraction des rayons X présentée à la Figure 14 montre que l'alliage possède une structure cristalline attendue, cubique à faces centrées (c.f.c.), qui peut être indexée par la fiche JCPDS n°04-019-3113 reportée en Annexe 1 correspondant à la composition $Cr_{0,216}$

Ni_{0,784}, sensiblement différente de celle nominale de l'alliage utilisé puisqu'elle ne présente pas d'éléments mineurs.

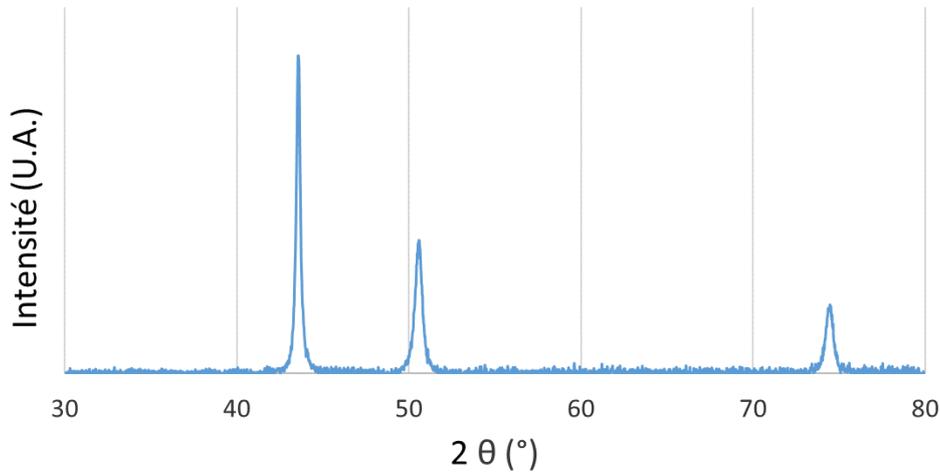


Figure 14 Diffractogramme d'un échantillon brut d'Inconel®625

En fait, ce diagramme est proche de celui du nickel pur, les pics étant légèrement décalés vers les petits angles, ce qui correspond à l'élargissement du paramètre de maille : 0,3592 nm au lieu de 0,3529 nm pour le nickel. Cet élargissement est attribué à l'effet des éléments métalliques ajoutés dans l'Inconel®625 pour en améliorer les caractéristiques mécaniques [41], [42]. Ces éléments substituent aléatoirement les atomes de nickel et de chrome dans le réseau c.f.c. [43].

2.1.3.2. L'alumine (Al₂O₃)

Utilisée pour sa forte résistance à la compression, sa bonne conductivité thermique (pour une céramique) et son faible coefficient de dilatation thermique, l'alumine est sans doute la céramique technique la plus fréquemment rencontrée dans l'industrie, principalement sous sa forme corindon. Aussi bien sous forme de nano particules que de massif, l'alumine couvre un large domaine d'activités qui va des blindages aux tubes de fours en passant par les supports de catalyseurs, entre autres.

Il est possible de fabriquer des pièces de densités différentes selon les procédés et les ajouts utilisés. Pour obtenir une alumine dense, comme pour beaucoup d'autres céramiques, il faut sacrifier sa pureté en ajoutant des dopants tels que Y₂O₃, La₂O₃ ou encore MgO et CaO qui permettent, grâce à l'apparition de phases liquides aux joints de grains, de faciliter la densification.

L'alumine utilisée dans notre étude a été fournie par Goodfellow (UK) sous forme de barreaux de 1 m de longueur et de 10 mm de diamètre. Les barreaux ont été découpés à la scie lente automatique et les disques ainsi obtenus, d'environ 3 mm d'épaisseur ont été polis au papier SiC jusqu'au grade 4000.

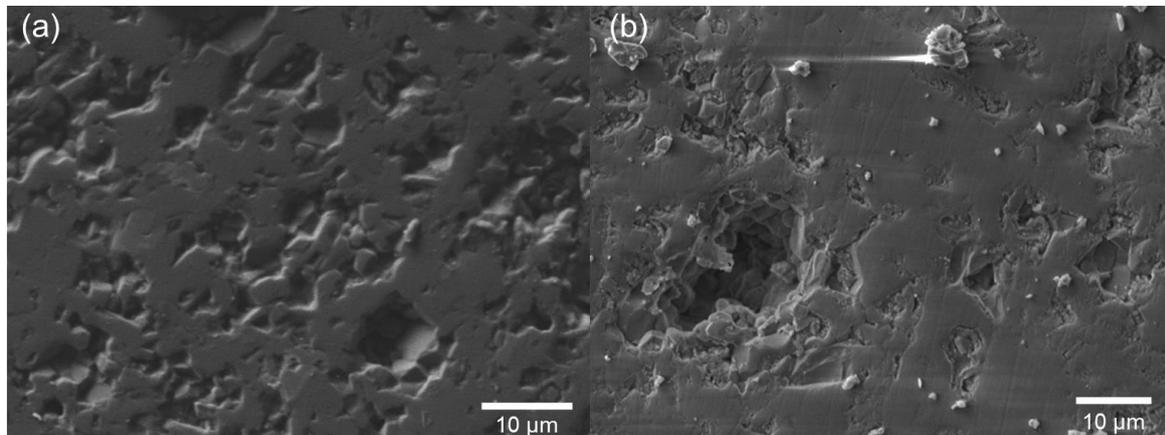


Figure 15 Images MEB de la surface de deux échantillons d'alumine, (a) poli et (b) brut

La microstructure apparente, comme décrite par le fournisseur, est assez fine avec des grains de quelques microns de longueur. Après la découpe des petits disques, on observe la surface qui montre que ce matériau est parsemé de porosité : la Figure 15a rend compte de l'observation après un polissage diamanté 4000 alors que la Figure 15b représente la surface d'un échantillon brut, après découpe. On voit que la porosité de surface est plus importante après polissage, ce qui montre qu'une bonne partie de la porosité ouverte observée est due à des arrachements au découpage.

L'analyse en diffraction des rayons X (DRX) rapportée sur la Figure 16 montre une seule phase correspondant à celle de l'alumine α de la fiche JCPDS n° 00-046-1212 (cf. l'Annexe 2), les phases secondaires, très minoritaires, n'étant pas visibles en DRX.

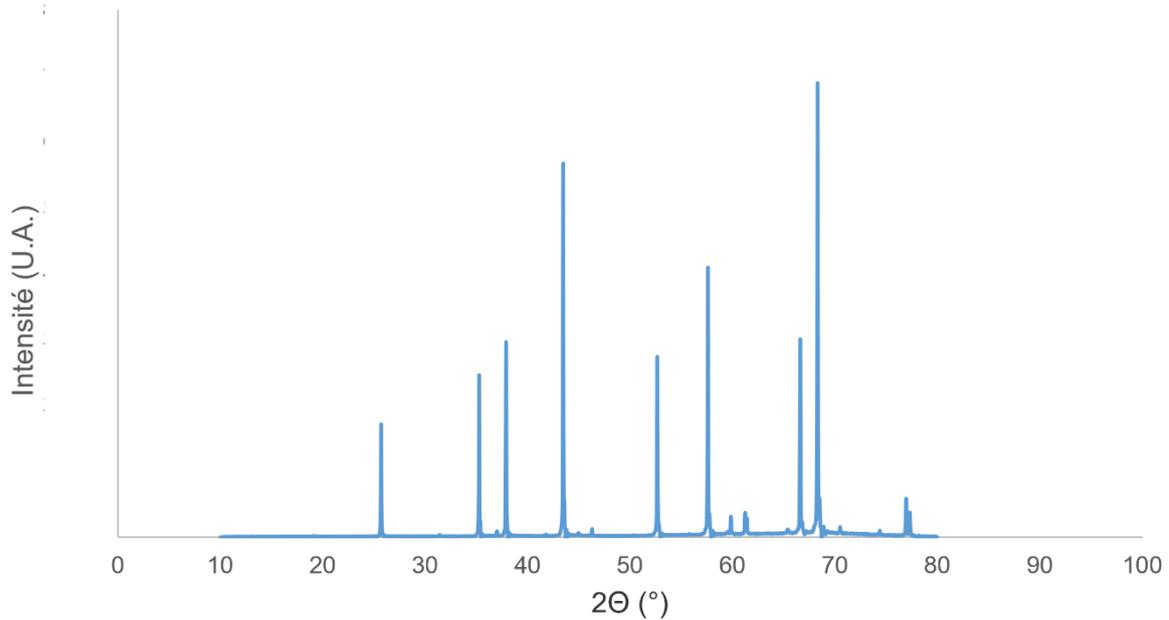


Figure 16 Diffractogramme d'un échantillon d'alumine brut

2.1.3.3. L'alliage TZM (Titane-Zirconium-Molybdène)

L'alliage TZM a une bonne résistance mécanique à haute température et possède un coefficient de dilatation thermique extrêmement faible pour un alliage métallique. Son utilisation dans des domaines tels que le nucléaire, l'aérospatial ou encore la chimie est justifié par ses propriétés de résistances à la corrosion et aux contraintes en température jusqu'à 1500 °C [44]–[46].

Cependant sa tendance à former MoO_3 au-dessus de 400 °C [47] sous air ou dans un environnement contenant de l'oxygène, oxyde qui se volatilise aux alentours de 790 °C, en font un alliage qui peut rapidement se dégrader si employé dans de telles conditions [46].

L'alliage TZM utilisé a aussi été fourni par Goodfellow (UK) sous la forme d'un barreau de 1 m et de 10 mm de diamètre. Les échantillons ont été préparés de la même manière que ceux d'Inconel®625 et d'alumine, c'est-à-dire par découpe automatique à l'aide d'un disque diamanté, suivie d'un polissage au papier SiC jusqu'au grade 4000.

Le Tableau 5 présente la composition de l'alliage telle que donnée par le fournisseur.

| Elément | Mo | Ti | Zr | C | W |
|------------|------|-----|------|------|------|
| % massique | 99,3 | 0,5 | 0,07 | 0,05 | 0,02 |

Tableau 5 Composition des échantillons de TZM

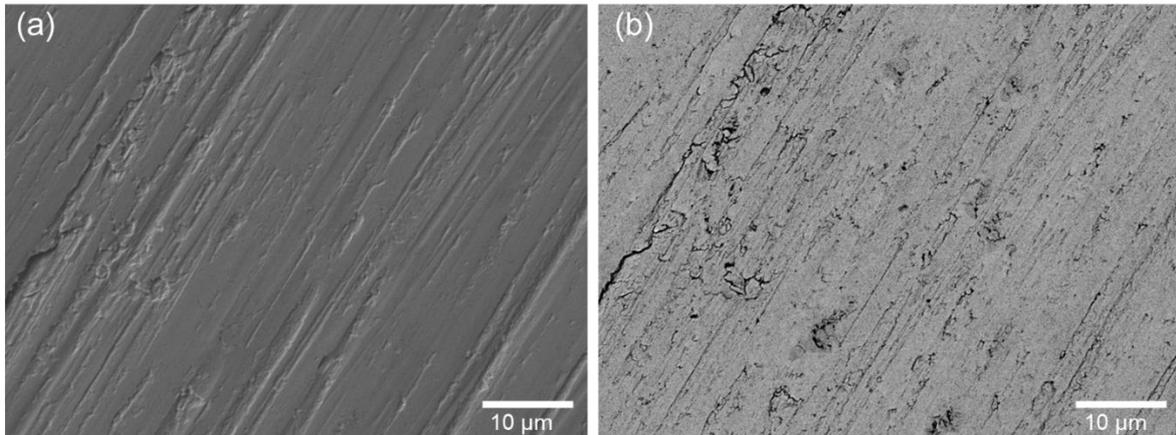


Figure 17 Images MEB d'un échantillon de TZM poli (a) vu sous électrons secondaires, (b) vu sous électrons rétrodiffusés

La surface de l'alliage Figure 17 est homogène et ne présente pas de seconde phase, ce qui était attendu pour ce genre d'alliage. Le polissage a tendance à laisser des marques sur la surface peu importe le type de papier utilisé, SiC ou diamanté.

Des observations en microscopie électronique en transmission associée à la diffraction électronique faites sur ce matériau n'ont pas permis de révéler autre chose que la phase molybdène cubique centrée (c.c.) [46].

La Figure 18 montre le diagramme de diffraction d'un échantillon de TZM où se retrouve l'unique phase de molybdène cubique centré indexée par la fiche JCPDS 00-042-1120 (cf. l'Annexe 3).

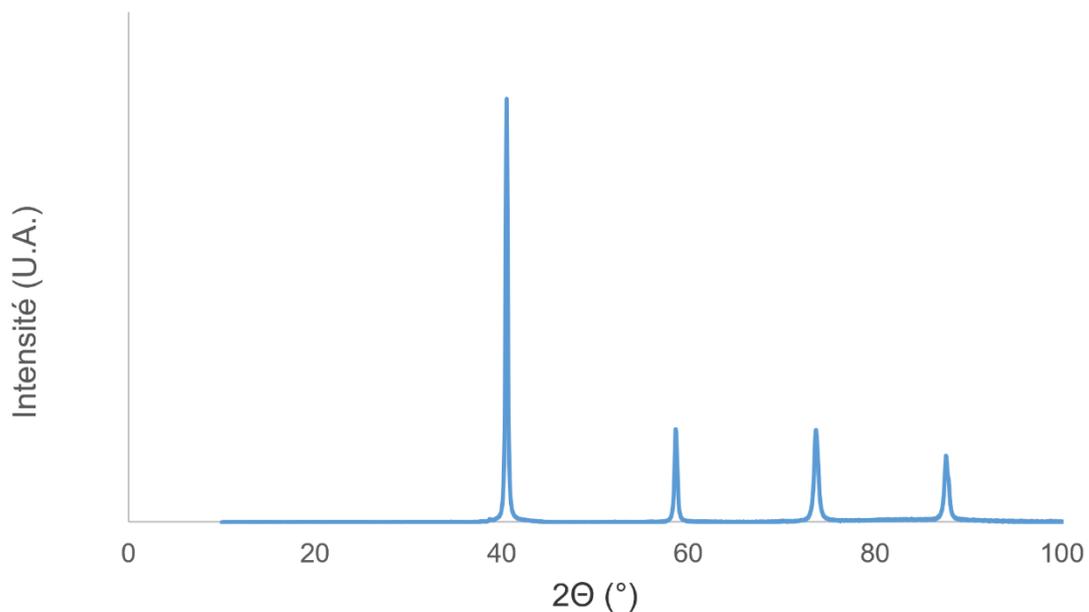


Figure 18 Diffractogramme d'un échantillon de TZM

2.1.3.4. Le carbure de silicium (β -SiC)

Le carbure de silicium est un matériau largement utilisé dans de nombreuses industries telles que les semi-conducteurs, comme substrat pour les dispositifs électroniques ou encore comme revêtement pour des applications à très haute température.

Il existe deux façons principales de préparer des échantillons massifs de carbure de silicium et, suivant le mode de préparation, les échantillons présentent des différences microstructurales donc également de propriétés. Ces méthodes sont plus ou moins complexes à mettre en place. L'utilisation d'échantillons préparés à partir de poudres de SiC et frittés jusqu'à obtenir un massif dense présente l'avantage d'avoir un matériau de haute pureté mais ne permet pas d'obtenir des densités très élevées (>98%) [48], [49] ceci pouvant cependant suffire pour certaines applications. Un contrôle des paramètres température et temps est essentiel pour obtenir une microstructure fine tout en atteignant des densités les plus élevées.

Les échantillons utilisés proviennent toujours du même fournisseur que les autres matériaux objets de ce travail, à savoir Goodfellow (UK). Ils se présentent sous forme de petits barreaux de 10 mm de diamètre. A la différence de la méthode de préparation précédente, ils ont été liés par réaction, *reaction bonded silicon carbide* (RBSC), après infiltration de Si dans un bloc en poudre de SiC/C placé dans un four. Il est annoncé avec une présence de 10% en masse de Si pur remplissant les pores, aboutissant à une densité importante de 3,1 comparé au produit pur à 3,22 et de très bonne propriétés thermiques et mécaniques jusqu'à environ 1350 °C.

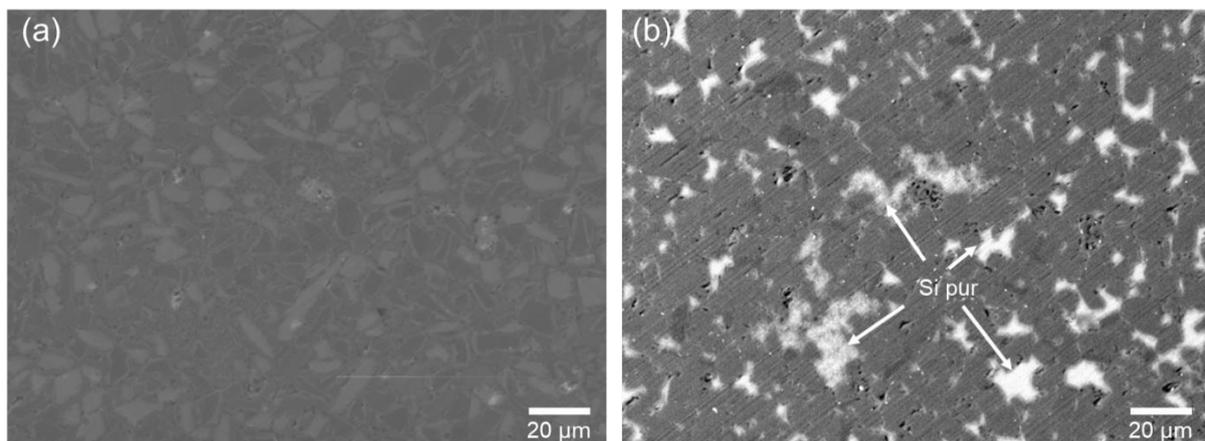


Figure 19 Images MEB des échantillons bruts de SiC a) en électrons secondaires montrant les différentes formes des grains et b) en électrons rétrodiffusés montrant la répartition du silicium dans les pores du massif de SiC

La Figure 19a montre la microstructure hétérogène d'un échantillon de carbure de silicium poli en surface, observé au MEB, avec des grains de plus de 40 μm et des grains plus petits, d'une dizaine de micromètres. On peut également remarquer la présence de petits pores microniques qui témoignent de l'existence d'une certaine porosité fermée. Sur la Figure 19b obtenue en électrons rétrodiffusés il est possible d'attribuer les zones claires au silicium pur réparti sur toute la surface et comblant la structure poreuse du SiC formé, confirmant ainsi les informations du fournisseur.

La présence d'une quantité aussi importante de silicium dans le massif modifie obligatoirement les propriétés du matériau. De plus son utilisation au-delà de 1400 °C engendrera la fusion de cette phase (la température de fusion du silicium étant de 1410 °C quand celle du carbure de silicium est de 2650 °C). Ceci impactera nécessairement le mécanisme de formation de l'assemblage. L'étude suivante, au chapitre IV, a notamment pour objectif d'investiguer ce comportement.

Le diffractogramme Figure 20 confirme la présence de deux phases : Si pur correspondant à la fiche JCPDS 01-077-2107 (Annexe 4) de structure c.f.c et β -SiC. Le carbure de silicium est composé de la variété bêta hexagonale correspondant à la fiche JCPDS 04-007-2119 (Annexe 5).

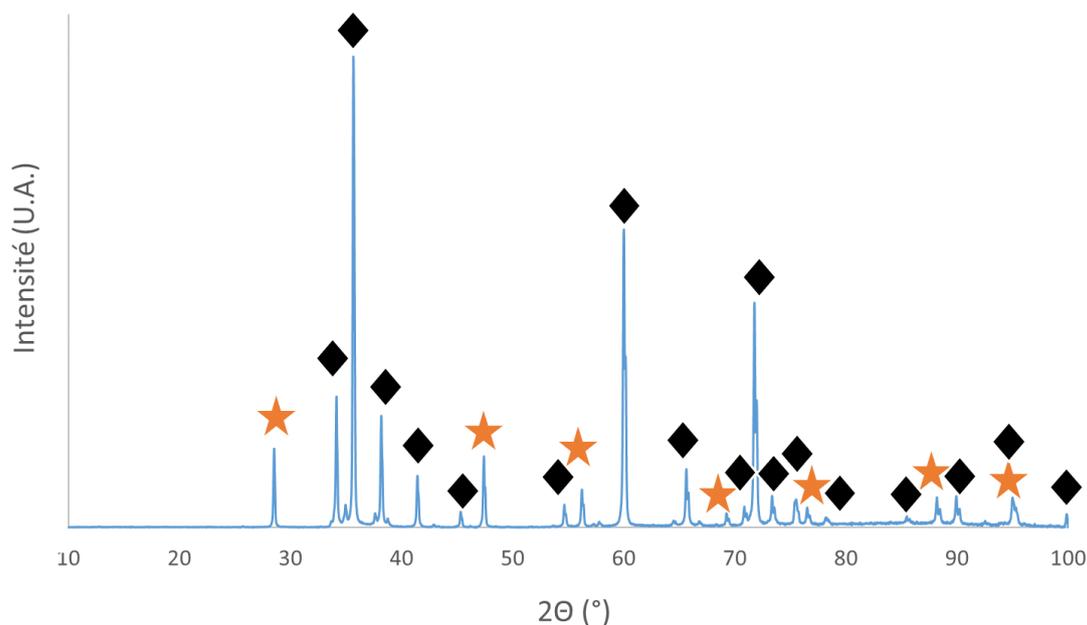


Figure 20 Diffractogramme d'un échantillon brut de SiC, avec la phase β -SiC (étoiles) et la phase Si (losange)

2.2. Appareillages et techniques de préparation et de caractérisation

2.2.1. Polissage

Le polissage a été réalisé entièrement à l'aide d'une machine Buehler PowerPro™ 4000. La vitesse de rotation était de 100 tours par minutes avec un temps par quart de rotation de l'échantillon de 1 à 2 min ; la pression a été ajustée à la main.

Des papiers de polissage de grade P 250 à P 4000 en carbure de silicium ont été utilisés pour préparer les échantillons métalliques d'Inconel®625 et de TZM. Les échantillons céramiques d'alumine et de carbure de silicium ont été polis en utilisant des disques diamantés MD-Piano fournis par Struers du grade 220 au grade 4000.

2.2.2. Thermogravimétrie

La thermogravimétrie a été utilisée d'une part pour réaliser certaines pré-oxydations et d'autre part pour réaliser l'étude cinétique du comportement de l'Inconel®625 sous CO₂.

L'appareillage utilisé était une thermobalance de type SETSYS Evolution développée par SETARAM INSTRUMENTATION et schématisée à la Figure 21. Elle permet de suivre les variations de masse d'un échantillon à température fixe ou variable sous flux gazeux. Elle comprend notamment un tube de protection en alumine et un thermocouple de type S. L'échantillon, déposé dans un porte-échantillon, est relié à la microbalance par des suspensions dont la dimension est définie de telle sorte que l'échantillon soit le plus proche possible du thermocouple, pour avoir une indication de température la plus représentative possible. La longueur totale du système de suspensions est de 425 mm.

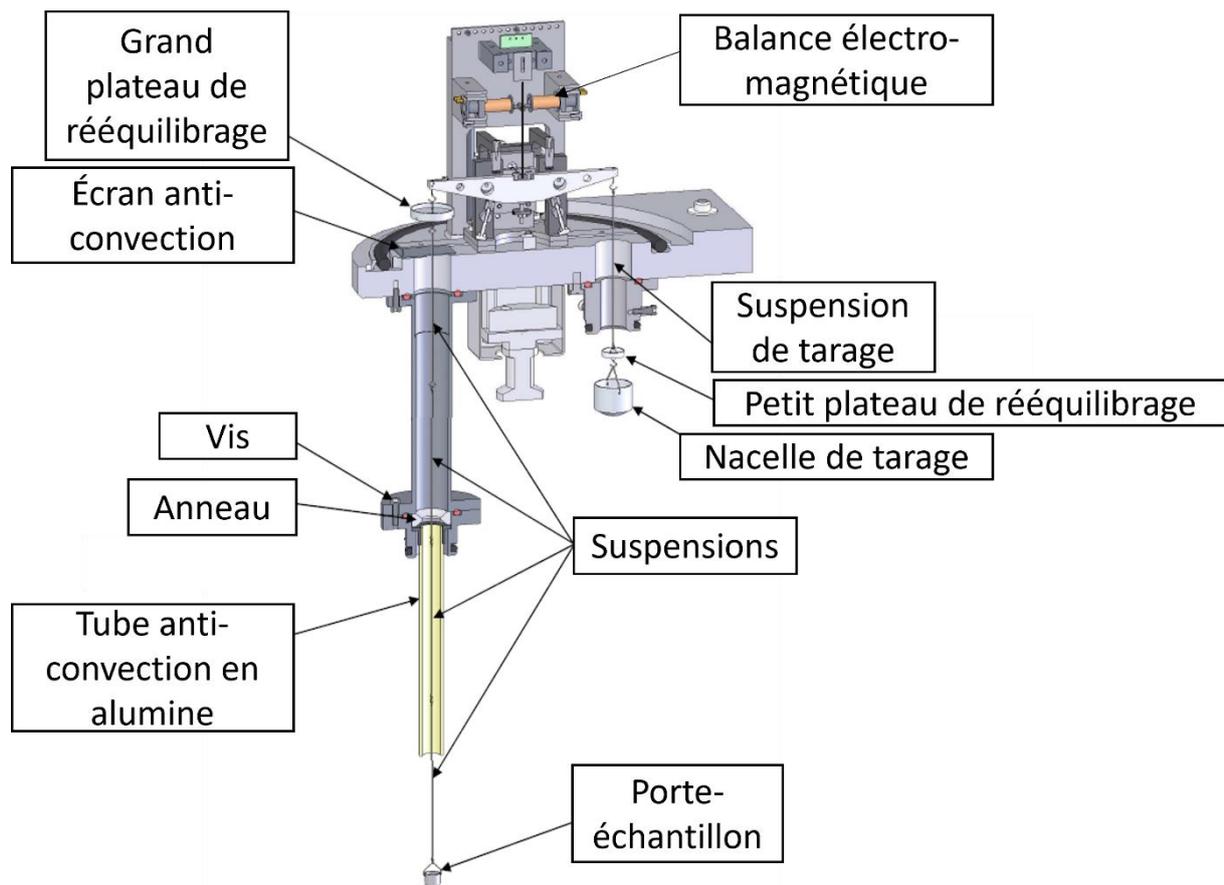


Figure 21 Schéma de principe de la thermobalance

Un système de contrepoids est mis en place au dos de la balance (cf. Figure 21, nacelle de tarage et plateau de rééquilibrage) avec un équilibrage obtenu à l'aide de petites billes de plomb permettant d'obtenir une tare à plus ou moins 20 mg. Les constituants de rééquilibrage et la nacelle de tarage composent le système de contrepoids. Dans le cadre de ce travail, seule la nacelle de tarage est utilisée car les échantillons ont tous sensiblement la même masse.

L'asservissement électronique rend la mesure peu sensible aux vibrations. Néanmoins, certaines perturbations peuvent engendrer des mouvements pendulaires mal contrôlés. La thermobalance est donc installée sur un support stable, à l'abri des perturbations magnétiques, des courants d'air et des sources de chaleur.

Outre sa grande sensibilité (de l'ordre de 0,02 μg) une caractéristique essentielle et originale de cet appareil conçu spécifiquement pour le laboratoire IRCER se situe dans sa capacité à pouvoir faire descendre ou monter l'échantillon alors que le four est en température. Il est donc possible de réaliser des isothermes, en faisant descendre l'échantillon en partie chaude du four seulement lorsque le palier de température est atteint. Ceci a pour effet de minimiser

l'incertitude sur le début de la réaction, contrairement aux thermobalances habituelles où l'échantillon est chauffé progressivement en même temps qu'augmente la température du four.

Il est enfin possible de gérer le balayage gazeux dans l'enceinte en connectant plusieurs bouteilles au dos de l'appareil. Pour notre étude trois gaz ont été utilisés, l'argon, l'hélium et le dioxyde de carbone.

2.2.3. Les gaz

Les gaz utilisés tout au long de ce travail sont des gaz industriels fournis par la société Air Liquide et concernent principalement la gamme ALPHAGAZ™. L'argon était de type ALPHAGAZ™ 1, l'hélium de type ALPHAGAZ™ 2, le dioxyde de carbone CO₂ de type N45 et l'air a été utilisé via le réseau interne approvisionné par un compresseur. Le Tableau 6 ci-dessous résume les compositions de chaque gaz, fournies par la société.

| | CO ₂ (ppm) | Argon (ppm) | Helium (ppm) |
|-------------------------------|-----------------------|-------------|--------------|
| H ₂ O | 5 | 3 | 0,5 |
| CO | 2 | 0 | 0,1 |
| O ₂ | 10 | 2 | 0,1 |
| H ₂ | 1 | 0 | 0,1 |
| C _n H _m | 5 | 0,5 | 0,1 |
| N ₂ | 25 | 0 | 0,1 |
| Ar | 0 | 999994,5 | 0 |
| CO ₂ | 999952 | 0 | 0,1 |
| He | 0 | 0 | 999998,9 |

Tableau 6 Composition des gaz utilisés

2.2.4. Attaque ionique de surface

L'appareil utilisé était de type GATAN 682 Precision Etching and Coating System. C'est un appareil de dépôt et abrasion de surface utilisant un canon d'argon gazeux ionisé. Il est représenté à la Figure 22. Pouvant atteindre des tensions d'accélération jusqu'à 10 keV et déposer des matériaux tels que le platine, l'or ou encore du carbone, ce dispositif est en particulier adapté pour obtenir des dépôts contrôlés.

Son système d'abrasion couplé à une rotation de l'échantillon permet d'attaquer la surface de façon uniforme. Cet appareil a été employé pour l'abrasion de la surface d'échantillons d'Inconel®625 partiellement oxydés afin de retirer la couche superficielle d'oxyde.



Figure 22 Appareil GATAN 682 precision etching and coating system

2.2.5. Fours

2.2.5.1. Thermocompression

Le four de thermocompression Goliath de la société LPA a été utilisé. C'est un four automatisé permettant de travailler jusqu'à 2000 °C sous atmosphère contrôlée d'azote ou d'argon. Son couplage à une presse hydraulique permet de réguler la pression appliquée en même temps que la température afin de gérer simultanément les cycles thermiques et de pression.

La chambre du four est équipée d'un résistor en graphite entourant complètement les échantillons, comme montré à la Figure 23.

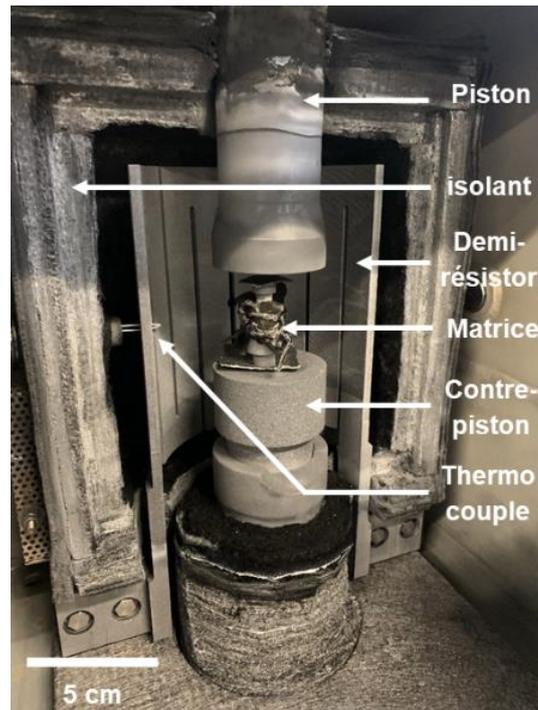


Figure 23 Photographie de la chambre de l'appareil type Goliath de thermocompression, avec au centre la matrice en graphite

Un système d'asservissement permet de contrôler les différentes rampes souhaitées : il est alors possible d'organiser les différents paliers de température et de les associer à la pression souhaitée pour séparer rampe de montée, palier de traitement thermique, rampe de descente lente, palier de relaxation de contraintes et la dernière rampe de refroidissement.

2.2.5.2. Four à moufle sous air

Un four à moufle Céradel pouvant travailler jusqu'à 1200 °C avec un contrôle de rampe de température en montée puis un refroidissement libre a été utilisé pour réaliser la préoxydation des disques de TZM ainsi que les tests de liaisons pour le couple TZM – SiC sans pression.

2.2.5.3. Four graphite sous atmosphère contrôlée

Pour la préparation d'échantillons préoxydés d'Inconel®625, un four Nabertherm VHT 08-22/GR a été utilisé. Il peut fonctionner sous argon, azote ou sous vide, jusqu'à 10^{-4} mbar, pour des températures allant jusqu'à 2400 °C. L'avantage de ce four est le refroidissement de l'enceinte via un circuit d'eau ce qui permet de piloter les rampes de montée et aussi de descente en température. Ce four a également été utilisé pour réaliser les tests de liaison sans pression pour le couple Inconel®625 – alumine.

2.2.6. Diffraction des rayons X

La caractérisation radiocristallographique a été réalisée avec un diffractomètre de rayons X Bruker D5000 (rayonnement $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ de longueur d'onde 0,15406 nm) équipé d'un monochromateur arrière. Les angles parcourus étaient compris entre 20 et 110° (en échelle 2θ), avec un pas de 0,02° et un temps d'exposition de 5 s. Les clichés radiographiques ont été indexés avec le logiciel DIFFRAC+ (Socabim) contenant la base de données des fichiers JCPDS. Les fiches utilisées se trouvent dans les Annexes 1 à 10.

2.2.7. Imagerie

2.2.7.1. Microscopie optique

Les observations en microscopie optique ont été faites à l'aide d'un microscope Nikon Eclipse 50i sur des échantillons polis, pour des grossissements allant de x 10 à x 500. C'est un dispositif rapide et pratique d'observation qui permet notamment d'obtenir des clichés métallographiques.

2.2.7.2. MEB

Les images en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide du microscope JEOL IT300 avec une tension d'accélération 5 à 15 kV. Le microscope JEOL IT 300 permet de réaliser des analyses de surface, étant couplé à une spectrométrie dispersive en énergie (EDS).

2.2.7.3. Microscopie FIB

Quelques observations en coupe ont été réalisées avec un microscope Zeiss Crossbeam 550 FIB (par faisceau d'ions focalisé) en utilisant un courant de sonde de 750 pA sous 3kV ; cette technique permet d'obtenir des images à haute résolution. Grâce à un polissage ionique au gallium, la révélation des interfaces et des défauts y figurant est bien plus efficace qu'avec un polissage mécanique. Cet appareil peut être couplé à un analyseur EDS.

2.2.8. Machine de traction

La machine utilisée est une machine de traction / compression Adamel-Lhomargy DY 26 pouvant travailler jusqu'à 100 kN avec des vitesses de 0,01 à 50 mm/min. Le système enregistre la valeur de rupture via une cellule dynamométrique située dans la partie mobile de l'appareil.

Les échantillons ont été collés sur des cylindres par une colle industrielle commerciale Araldite Epoxy power Ultra de type standard.

Chapitre III

Etude de la jonction Inconel[®]625 – Alumine

Chapitre III. Etude de la jonction Inconel®625 – alumine

Dans cette partie est traitée l'étude du couple Inconel®625 - Al₂O₃ en recherchant les conditions les plus favorables à un assemblage par thermocompression. Chaque paramètre utile a été suivi en bloquant les autres et les tests ont été répétés sur 3 à 5 échantillons pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

3.1. Test d'un assemblage sans pression dans un four à moufle

Un premier test d'adhérence a été effectué dans un four classique, sans pression ni atmosphère contrôlée (dans l'air) en positionnant l'inconel®625 sur l'alumine. Ce test avait pour but de voir si une jonction pouvait avoir lieu dans des conditions purement thermiques.

La température a été fixée entre 900 °C et 1200 °C avec des paliers de 3h et des rampes de température à 30 °C/min (Figure 24).

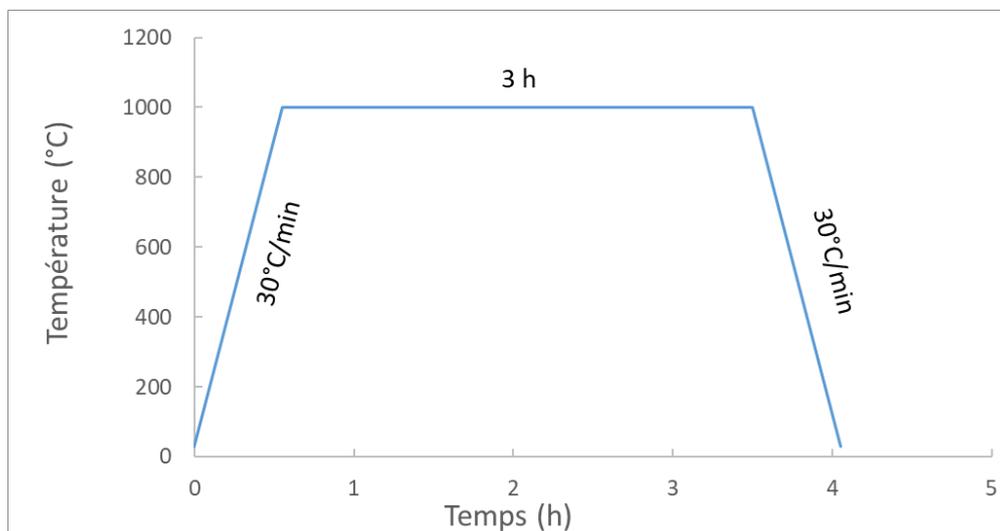


Figure 24 Exemple de cycle thermique d'assemblage Inconel®625 – alumine sans pression dans un four à moufle

Le Tableau 7 rend compte des résultats obtenus. Il montre que, à l'issue de ce traitement, aucun échantillon n'a réagi avec l'autre.

| Température (°C) | 900 | 1000 | 1100 | 1200 |
|------------------|--|---|--|---|
| Résultat | Aucune interaction apparente. Traces d'oxydation de l'alliage | Aucune interaction apparente. Oxydation de l'alliage | Aucune interaction apparente. Oxydation très visible de l'alliage | Aucune interaction apparente. Forte oxydation de l'alliage |

Tableau 7 Résultat des essais directs de jonction Inconel®625 – alumine dans l'air sans pression en fonction de la température

On a constaté visuellement que l'Inconel®625 s'oxyde dès 1000 °C, sans pour autant que l'oxyde formé ne réagisse avec l'alumine. La couche d'oxyde formée a été identifiée comme étant de la chromine Cr_2O_3 (Annexe 6), ce que montre le diffractogramme de la Figure 25.

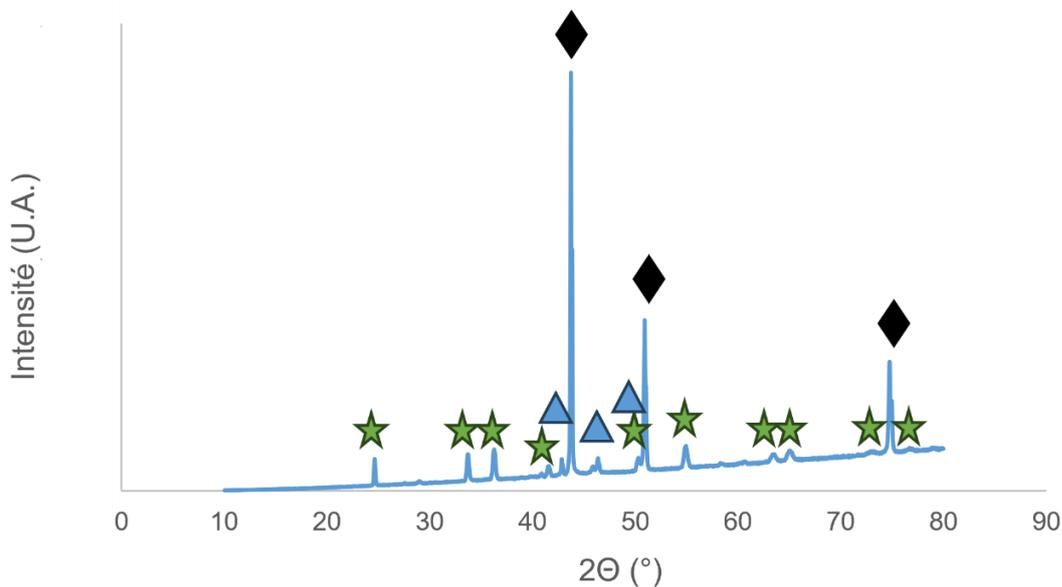


Figure 25 Analyse radiocristallographique de l'oxyde formé dans l'air à 1000 °C à la surface de l'Inconel®625 après 3 h de traitement avec les phases identifiées : Inconel®625 (losanges noirs), chromine (étoiles vertes), Ni_3Nb (triangles bleus)

En fait, la présence de la couche d'oxyde aurait dû être un élément favorable à l'établissement d'une jonction entre l'alliage et la céramique, comme cela a été observé dans d'autres systèmes [2], [28], [34]. En effet, le diagramme de phases $Cr_2O_3 - Al_2O_3$, connu depuis très longtemps et reproduit à la Figure 26 montre qu'il s'agit d'un diagramme pseudo-binaire simple. Les deux oxydes ayant la même structure cristalline hexagonale type corindon, les ions Cr^{3+} et Al^{3+} peuvent en effet permuter aisément dans la structure, ayant tous les deux une taille voisine de 60 pm.

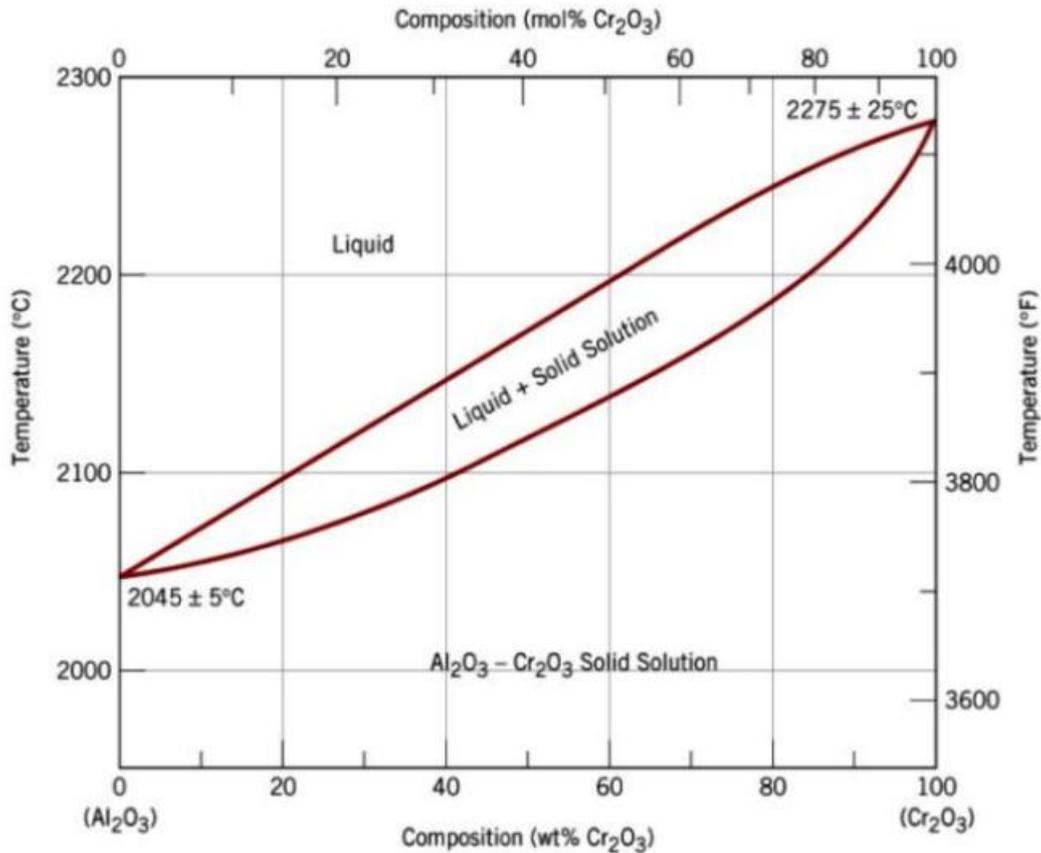


Figure 26 Diagramme de phase alumine-chromine [50]

Le problème vient du fait que la chromine est un oxyde réfractaire (température de fusion de 2435 °C) de même que l'alumine (température de fusion de 2050 °C). Ceci induit que les températures des essais étaient très inférieures aux températures de Tammann de ces deux oxydes (respectivement de l'ordre de 1500 et 1300 °C) : sachant qu'aucune interdiffusion quantitative n'est possible entre les éléments de ces oxydes au-dessous de ces températures, il était donc illusoire d'espérer une adhésion des deux pièces dans ces conditions expérimentales contrairement à ce qui a été observé pour des assemblages alumine / TZM qui forment l'oxyde MoO₃ à faible température de fusion (795 °C) [11].

Ainsi, en raison d'une part de la forte dégradation de l'alliage dans l'air avant même 1200 °C et d'autre part de la température de Tammann supérieure à 1300 °C des oxydes en présence, la jonction directe entre l'Inconel®625 et l'alumine n'est donc pas possible dans l'air sous le simple effet de la température, dans la gamme de températures où l'oxydation de l'Inconel®625 demeure modérée avec des durées raisonnables (typiquement à environ 900 °C pendant 2 h 30 min [51]).

Pour tenter d'obtenir une liaison directe entre ces deux matériaux, il a donc été nécessaire de tester l'effet d'une pression appliquée.

3.2. Effet d'une pression appliquée sur la faisabilité d'une jonction directe entre l'Inconel®625 et l'alumine

Les essais d'assemblages ont été réalisés en se basant sur le type de traitement thermique expérimenté dans la thèse de Réda Berkouch [11].

Les échantillons sont placés dans une matrice en carbone munie d'un piston et d'un contre-piston décrite dans le chapitre II et entourés de papyex® (graphite flexible fourni par MERSEN, France) qui empêche la diffusion du graphite du moule vers les éléments de l'assemblage. Les deux disques d'Inconel®625 et d'alumine sont placés l'un au-dessus de l'autre (l'alumine en-dessous) et ils subissent une montée en température jusqu'à 900 °C sous une contrainte mécanique d'environ 20 MPa, en utilisant de l'argon comme gaz protecteur. Le cycle thermique est décrit sur la Figure 27. La première pression est utile pour assurer un contact pendant la montée en température ; elle est ajustée au début à la main, car la machine ne peut gérer des pressions peu élevées pour des échantillons de diamètres si petits.

Un palier est ensuite effectué pendant 3 h, sous pression de 60 MPa contrôlé par l'asservissement de la machine.

Le refroidissement avec relâchement de la pression appliquée à environ 20 MPa est enfin réalisé sous circuit d'eau avec une rampe de 30 °C/min.

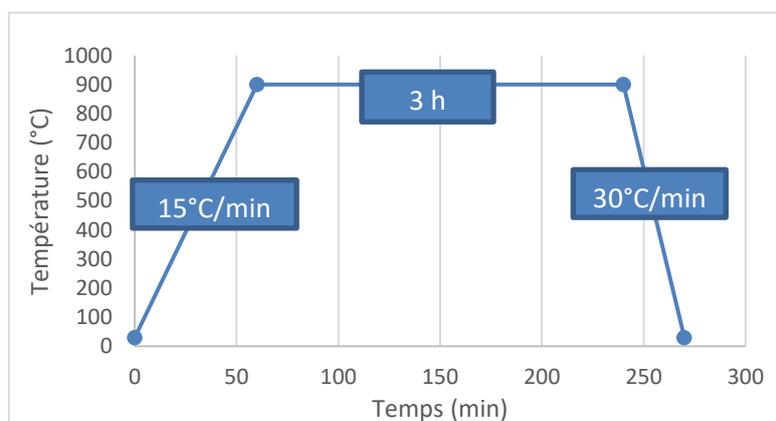


Figure 27 Cycle thermique pour test liaison entre l'Inconel®625 et l'alumine dans un four HP sous 60 MPa environ

Deux paramètres ont été suivis dans un premier temps, à savoir l'influence du polissage des échantillons et celle de leur épaisseur.

3.2.1. Influence du polissage

Le polissage se fait selon le protocole décrit au § II.2.2.1 et il concerne les deux surfaces de l'Inconel®625 et de l'alumine qui se font face dans la matrice.

Le Tableau 8 présente les résultats qualitatifs des assemblages obtenus avec une série d'échantillons ayant subi le traitement thermique décrit Figure 27 avec des qualités de polissage différentes.

| Qualité du polissage | Après découpe | Papier SiC 1000 | Papier SiC 2000 | Papier SiC 4000 |
|----------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Résultat | Pas d'adhésion | Pas d'adhésion | Pas d'adhésion | Adhésion |

Tableau 8 Influence de la qualité du polissage des faces en regard sur la faisabilité de l'assemblage Inconel®625 / alumine par thermocompression

Le Tableau 8 montre qu'un polissage jusqu'à un grade 4000 est nécessaire à la tenue de l'assemblage, sa solidité étant simplement testée manuellement. Les échantillons ayant subi un polissage moins poussé n'ont pas du tout donné lieu à liaison entre les deux matériaux. Un résultat semblable a déjà été relevé dans le cas d'autres systèmes comme Nb / Si₃N₄ [52], ce qui pourrait être interprété comme un indice que la jonction implique une interdiffusion. En effet, lorsque la jonction est purement mécanique, l'existence d'aspérités qui pénètrent dans le matériau le moins dur (en général, c'est le métal) constitue un élément favorable à l'établissement d'une liaison type tenon / mortaise [53] (cf. *supra* § 1.2.1.4) ; ce n'est donc pas le cas ici. Toutefois l'hypothèse d'une interdiffusion a été également écartée (cf. *infra* § 3.2.2).

3.2.2. Influence de l'épaisseur de l'échantillon

Par commodité, les échantillons sont mis en forme afin d'avoir une épaisseur totale dans la matrice de 1,2 cm ou moins. Ceci permet aux pistons de carbone d'être bien axés dans la matrice et de ne pas risquer qu'ils soient désaxés pendant l'exercice de la pression ce qui pourrait occasionner des ruptures.

Suite à l'étude de l'influence du polissage, une série de 5 échantillons de 0,4 cm d'épaisseur a été préparée, les faces en contact étant préalablement polies miroir (grade P4000) avant l'étape de thermocompression.

Au cours du traitement, tous les disques d'alumine se sont brisés (présentant au moins une fracture) certainement sous l'effet de la pression appliquée, mais une liaison a été observée sur un échantillon, comme illustré à la Figure 28 où une partie des deux disques est restée assez bien liée (le grattage à la surface à la main ou à l'aide d'une spatule ne détachait pas les deux parties).

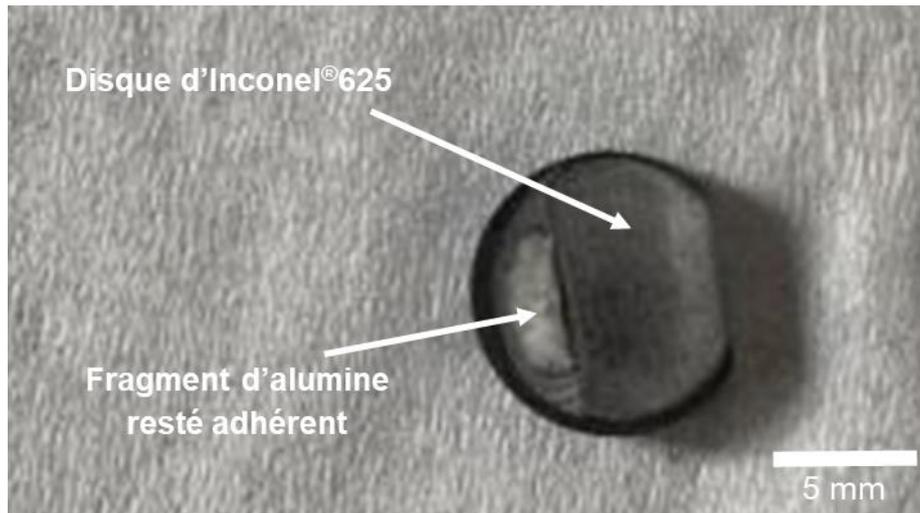


Figure 28 Essai d'assemblage Inconel®625 / alumine par thermocompression à 900 °C pendant 3 h de disques de 4 mm d'épaisseur où un peu d'alumine est resté fixé sur l'alliage

Dans un second temps des échantillons deux fois plus épais (de 0,8 cm d'épaisseur) d'Inconel®625 et d'alumine ont traités. L'idée était de diminuer l'intensité des contraintes de compression en augmentant le volume de la partie fragile de l'assemblage, l'alumine, mais la Figure 29 montre que ceci n'était pas suffisant. Dans le cas de l'échantillon de cette Figure, seule une très faible partie de l'alumine est restée adhérente à la surface et même l'assemblage partiel des deux disques n'a pas pu être obtenu. Cependant des faciès de rupture différents sont observé d'un échantillon à l'autre, même si le disque d'alumine était toujours cassé.

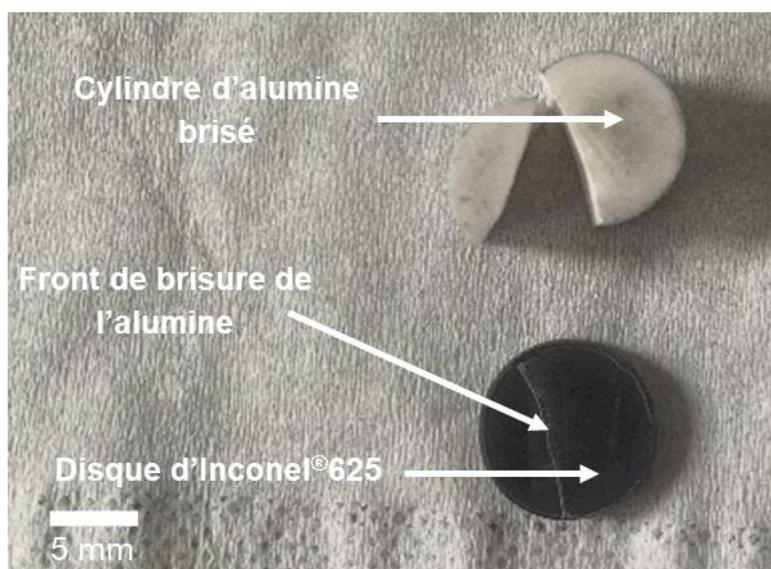


Figure 29 Essai d'assemblage Inconel®625 / alumine par thermocompression à 900 °C pendant 3 h de disques de 8 mm d'épaisseur.

Afin de rechercher l'origine de l'adhésion de certains fragments d'alumine comme celui de la Figure 28 précédente ou comme celui de la Figure 30a ci-après (où le fragment d'alumine adhère a la forme d'une calotte) un examen en coupe a été effectué au MEB sur l'échantillon de la Figure 30a ; il est présenté à la Figure 30b.

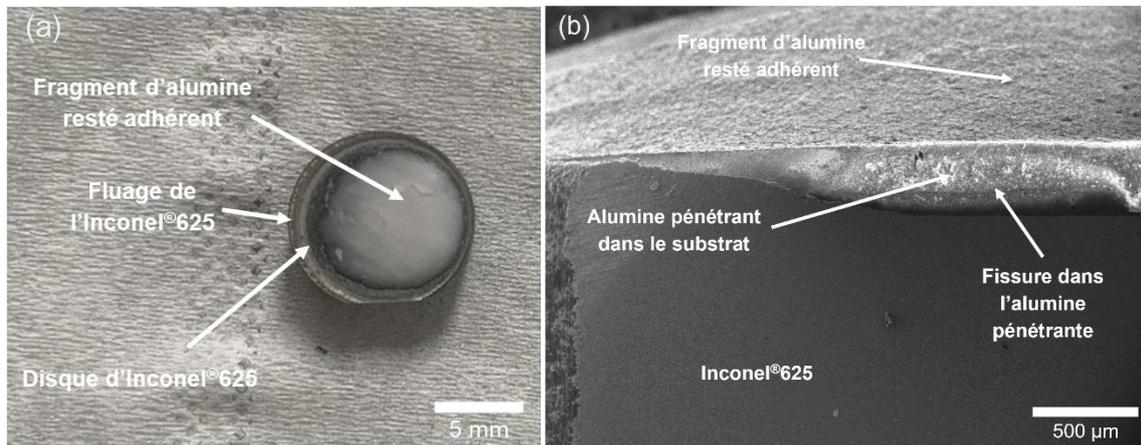


Figure 30 Essai d'assemblage Inconel®625 / alumine par thermocompression à 900 °C pendant 3 h de disques de 8 mm d'épaisseur, où une calotte d'alumine est restée fixée sur l'alliage (a) et observation en coupe (b) de l'assemblage (a)

On identifie bien la partie céramique qui a pénétré le substrat métallique donnant lieu à une déformation de quasiment 400 µm au centre de l'échantillon et associée à un fluage observé sur les bords des échantillons d'Inconel®625. Il est clair qu'une partie de l'alumine s'est encastrée dans le disque métallique sous l'effet de la pression, et que c'est simplement l'enserrement (sorte de sertissage) du fragment d'alumine par l'alliage qui justifie la solidité de l'assemblage, aucun espace de diffusion n'ayant été observé.

Au demeurant, on peut se poser la question de savoir quelles auraient pu être les espèces susceptibles de diffuser. En effet, comme il a été indiqué dans le chapitre I, une jonction par diffusion implique une certaine réactivité des phases en contact. Dans le système Inconel®625 / alumine aucun des métaux présents dans l'alliage n'est susceptible de réduire l'alumine, ce qui nécessiterait la faisabilité thermodynamique de réactions du type :



alors que toutes ces réactions sont associées à une variation positive de l'enthalpie libre aux températures considérées [54].

Dans ces conditions, l'espoir d'obtenir une jonction entre l'Inconel®625 et l'alumine qui ne soit pas un simple enserrement de la céramique par l'alliage repose sur la mise en œuvre d'un

processus de préoxydation tel que celui montré pour la première fois par Valette et al. [36] et qui a été rappelé au chapitre I (§ 1.3.6).

Il a été montré dans le cas d'autres systèmes [33], [34], [55] que la préoxydation des métaux ou alliages destinés à être assemblés avec des céramiques était plus finement réalisée en utilisant le dioxyde de carbone CO_2 comme gaz oxydant, de préférence à l'air ou à l'oxygène pur, notamment parce que les réactions y sont moins rapides. Or, si l'oxydation de l'Inconel[®]625 dans l'air est bien connue, il n'en va pas de même pour celle sous CO_2 . Le paragraphe suivant est donc consacré à l'étude de l'oxydation de l'Inconel[®]625 sous CO_2 qui a donné lieu à publication dans un journal spécialisé [56] et qui est reprise ci-après. On notera que la recherche du mécanisme réactionnel de cette réaction, qui n'est pas au cœur de la problématique du présent travail, a cependant été détaillée en raison de l'intérêt et de la nouveauté de cette étude.

3.3. Etude de la préoxydation de l'alliage Inconel[®]625 sous CO_2

Cette étude comprend un volet cinétique, une étude morphologique des échantillons d'alliage faiblement oxydés, et la recherche du mécanisme réactionnel. Les conditions expérimentales et les caractéristiques des gaz utilisés ont été présentées au chapitre II. L'étude est limitée au début de la réaction car il a été montré sur d'autres systèmes [1], [57], [58] qu'une oxydation trop importante dégradait le substrat métallique et devenait nuisible aux assemblages avec la céramique.

3.3.1. Etude cinétique

3.3.1.1. Détermination du domaine de température d'étude

La gamme de températures d'études a été déterminée à partir d'échantillons ayant subi une montée linéaire de température dans la thermobalance SETARAM (décrite au § 2.2.2) avec un balayage de CO_2 de $3,3 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ (20 L / min, ce qui correspond à une vitesse des gaz de $9 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ au niveau de l'échantillon). La rampe de chauffe était de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A partir de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ une légère prise de masse est observable mais l'oxydation ne devient réellement sensible qu'à partir de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. La Figure 31 montre l'évolution de la prise de masse rapporté à la surface de l'échantillon ($\Delta m / S$) en fonction de la température. Trois essais ont été réalisés afin de vérifier la répétabilité de la mesure.

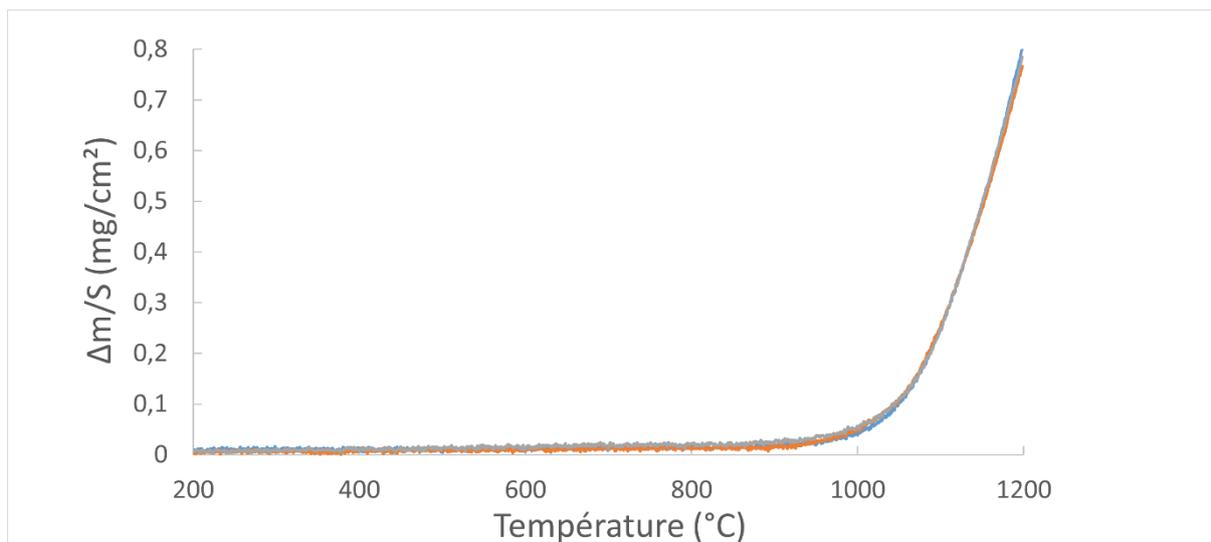


Figure 31 Evolution de la prise de masse de l'Inconel®625 sous CO₂ en fonction de la température avec une rampe de chauffe de 5 °C / min

Dans ces conditions, le domaine d'étude a été choisi entre 900 et 1000 °C avec un pas de 25 °C entre chaque isotherme. Ce domaine permet d'étudier le début de la réaction d'oxydation de l'alliage puisque la prise de masse est suffisamment importante pour être suivie dans la thermobalance, sans être trop rapide pour éviter toute surchauffe due à l'exothermicité de la réaction.

3.3.1.2. Isothermes d'oxydation

La Figure 32 regroupe les 5 isothermes obtenues sous balayage de CO₂ de 20 L / min. Elles présentent une allure parabolique, ce qui a été vérifié par la suite et ce qui donne à penser, d'emblée qu'on est en présence d'un mécanisme réactionnel gouverné par une étape de diffusion.

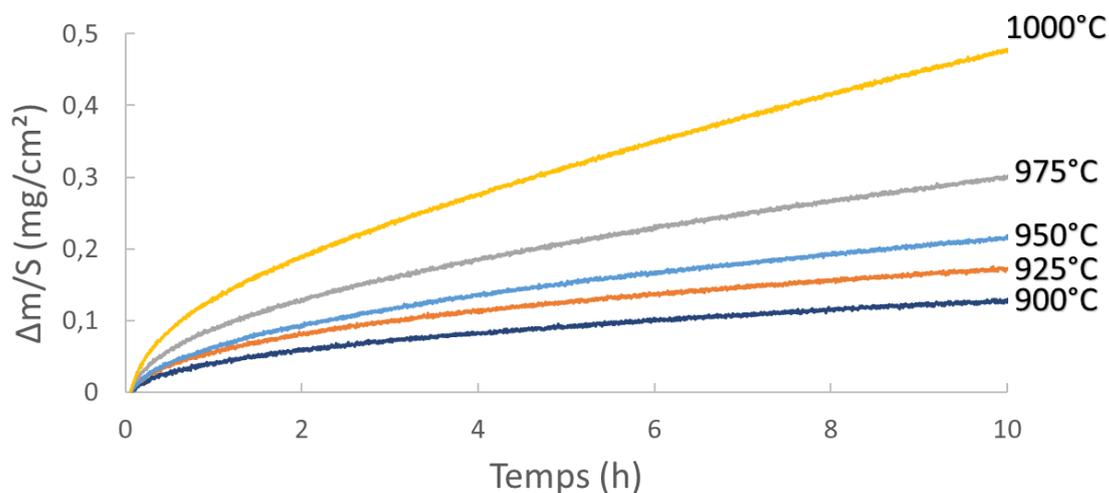


Figure 32 Isothermes d'oxydation de l'Inconel®625 sous CO₂.

La Figure 33 montre que les courbes sont affines entre elles par rapport au temps puisqu'elles sont superposables sur l'une d'entre elles (ici sur l'isotherme à 950 °C) en multipliant l'échelle du temps par une constante d'affinité A différente pour chaque température [59], [60].

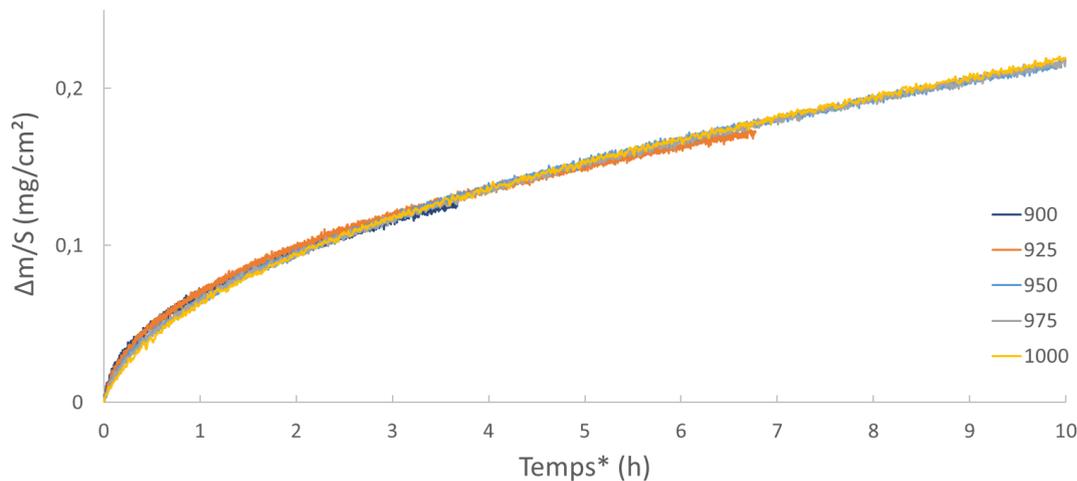


Figure 33 Superposition des isothermes sur celle à 950 °C obtenue en changeant l'échelle du temps de chaque courbe. Les valeurs de "temps*" représentent les durées de réaction montrées à la Figure 32 pour chaque courbe, multipliées par la constante d'affinité A (pour T = 950 °C, A = 1)

Le Tableau 9 donne les valeurs des coefficients d'affinité des différentes courbes.

| Température (°C) | A |
|------------------|------|
| 900 | 0,37 |
| 925 | 0,68 |
| 950 | 1 |
| 975 | 1,87 |
| 1000 | 3,9 |

Tableau 9 Coefficients d'affinité des isothermes aux différentes températures d'étude (référence : l'isotherme à 950 °C)

L'affinité des isothermes permet d'affirmer sans faire aucune hypothèse qu'il n'y a qu'un seul mécanisme réactionnel durant le temps de réaction considéré (10 h) [59], [60] et de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction sans préjuger du mécanisme réactionnel, en plaçant simplement les valeurs des coefficients d'affinité en coordonnées d'Arrhenius (cf. Figure 34).

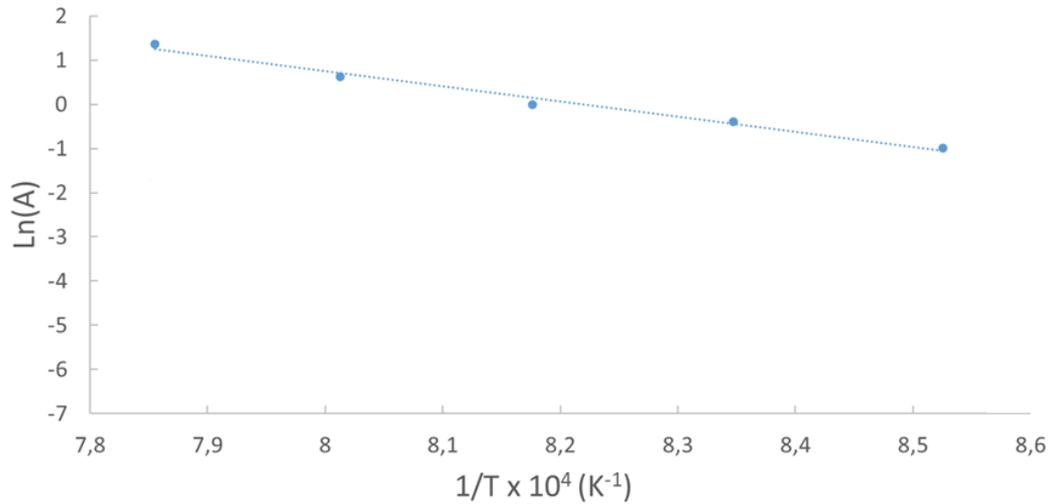


Figure 34 Influence de la température sur les coefficients d'affinité des isothermes d'oxydation de l'Inconel®625, sous CO₂

Ainsi déterminée, l'énergie d'activation de l'oxydation de l'Inconel®625 sous CO₂ ressort à 283 ± 18 kJ / mol.

3.3.1.3. Isobares

L'étude de l'influence de la pression partielle de CO₂ (P_{CO_2}) sur les cinétiques d'oxydation de l'Inconel®625 a été réalisée dans un premier temps en faisant varier le flux de CO₂ par une dilution du dioxyde de carbone par de l'argon. Dans ces conditions, aucun changement de vitesse n'a été observé, même aux très fortes dilutions.

Un autre type d'essai a donc été tenté pour identifier un éventuel effet de la pression sur la vitesse de la réaction en utilisant de l'air et des gaz neutres très purs (cf. Chapitre II, Tableau 6) tout en conservant un flux de 20 L / min, ce qui a pour effet de faire changer la pression partielle d'oxygène de 6 ordres de grandeur :

- Air, i.e., $P_{O_2} = 2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$;
- Argon seul, contenant uniquement des traces de O₂ et de H₂O, i.e. $P_{O_2} = 0,2 \text{ Pa}$, et $P_{H_2O} = 0,3 \text{ Pa}$;
- Hélium seul, contenant très peu d'oxygène et de vapeur d'eau, correspondant à des pressions $P_{O_2} = 0,01 \text{ Pa}$, $P_{CO_2} = 0,01 \text{ Pa}$ and $P_{H_2O} = 0,05 \text{ Pa}$;
- Sachant que, sous CO₂, le calcul basé sur l'équilibre



conduit à une valeur de la pression partielle d'oxygène de 0,42 Pa à 1200 K (923 °C).

Dans tous les cas, que ce soit sous balayage de CO₂, dans l'air ou sous balayage des deux gaz neutres, les cinétiques étaient quasiment identiques, comme l'illustre la Figure 35 pour une température de 950 °C.

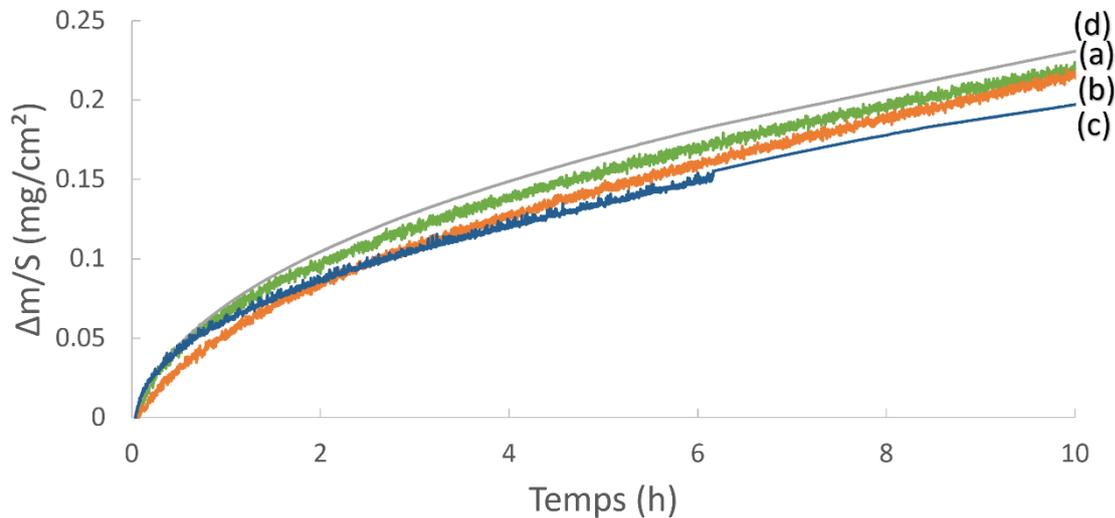


Figure 35 Influence de la nature des gaz sur la vitesse d'oxydation de l'Inconel®625 à 950 °C : CO₂ (a), Ar (b), air (c) et hélium (d)

Ce résultat montre que même de très faibles pressions partielles d'oxygène suffisent à former de l'oxyde à la surface de l'Inconel®625, et ceci toujours à la même vitesse de réaction (cf. *infra* la justification au § 3.3.1.5.3).

3.3.1.4. Caractérisations

3.3.1.4.1. Analyses en diffraction des rayons X

Chaque échantillon a été analysé en DRX après oxydation et tous les diagrammes obtenus sont rassemblés dans la Figure 36. Le principal élément formé est la chromine Cr₂O₃ (correspondant à la fiche JCPDS 04-021-0178, cf. l'Annexe 6) dont l'intensité des pics augmente avec la température. Cependant de petits pics sont indifférenciables aux angles à 43,67°, 46,14° et 50,03° attribués à la phase de Ni₃Nb et indexés par la fiche JCPDS n°00-017-0700 (cf. l'Annexe 7). On note aussi la présence des pics de diffraction du substrat, ce qui s'explique par la faible épaisseur de l'oxyde formé en surface qui permet aux Rayons X de le traverser.

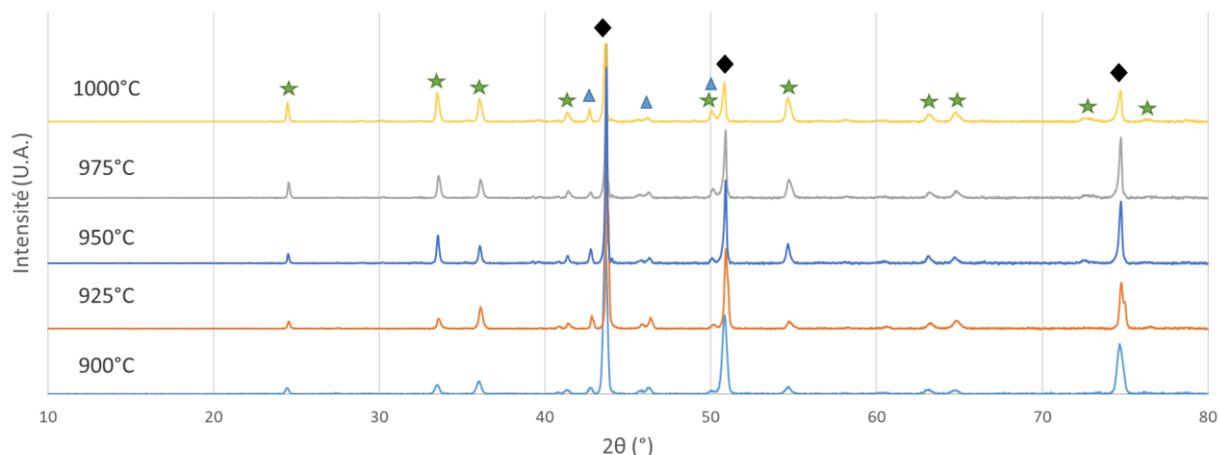


Figure 36 Diffractogrammes de l'Inconel®625 oxydé à différentes températures avec les pics du substrat (losanges), de la chromine (étoiles) et de la phase Ni_3Nb (triangles)

3.3.1.4.2. Observations en microscopie électronique à balayage

La surface des échantillons a été observée après oxydation pour suivre son évolution au cours de la réaction. La Figure 37a montre un échantillon oxydé pendant seulement quelques minutes ($\Delta m/S = 0,01 \text{ mg/cm}^2$ pour $T = 950 \text{ °C}$) correspondant au tout début de la réaction. On peut déjà y identifier des grains submicroniques d'oxyde bien séparés, formant la toute première couche de chromine.

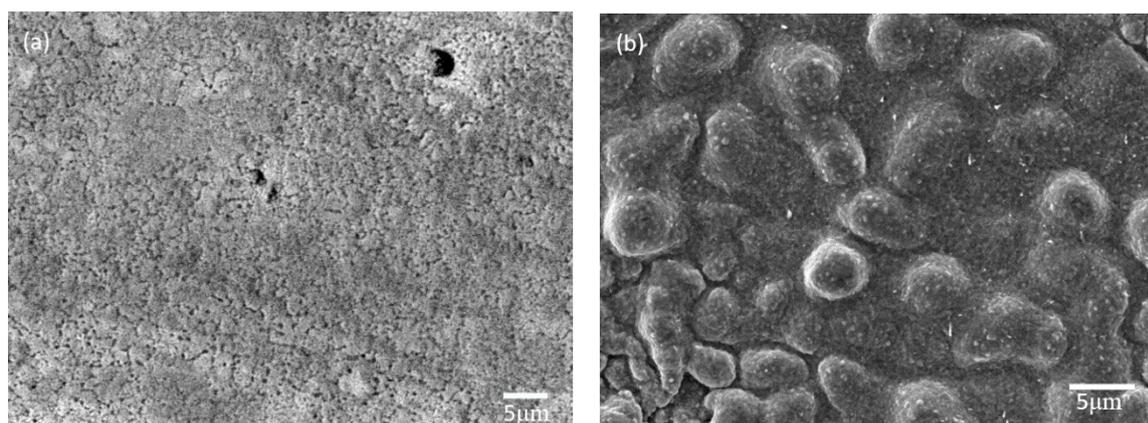


Figure 37 Observation au MEB de la surface de l'Inconel®625 oxydé à 950 °C , au tout début de la réaction ($\Delta m/S = 0,01 \text{ mg/cm}^2$) (a) et après 10 h ($\Delta m/S = 0,22 \text{ mg/cm}^2$) (b)

Pour un avancement plus élevé de la réaction, après 10 h soit $\Delta m/S = 0,22 \text{ mg/cm}^2$, la surface apparaît cloquée et présentant toujours des amas de petits grains Figure 37b.

Observés en coupe, les échantillons révèlent une surface interne irrégulière avec quelques pénétrations d'oxydation interne dans l'alliage en dessous de l'interface substrat / oxyde (Figure 38a).

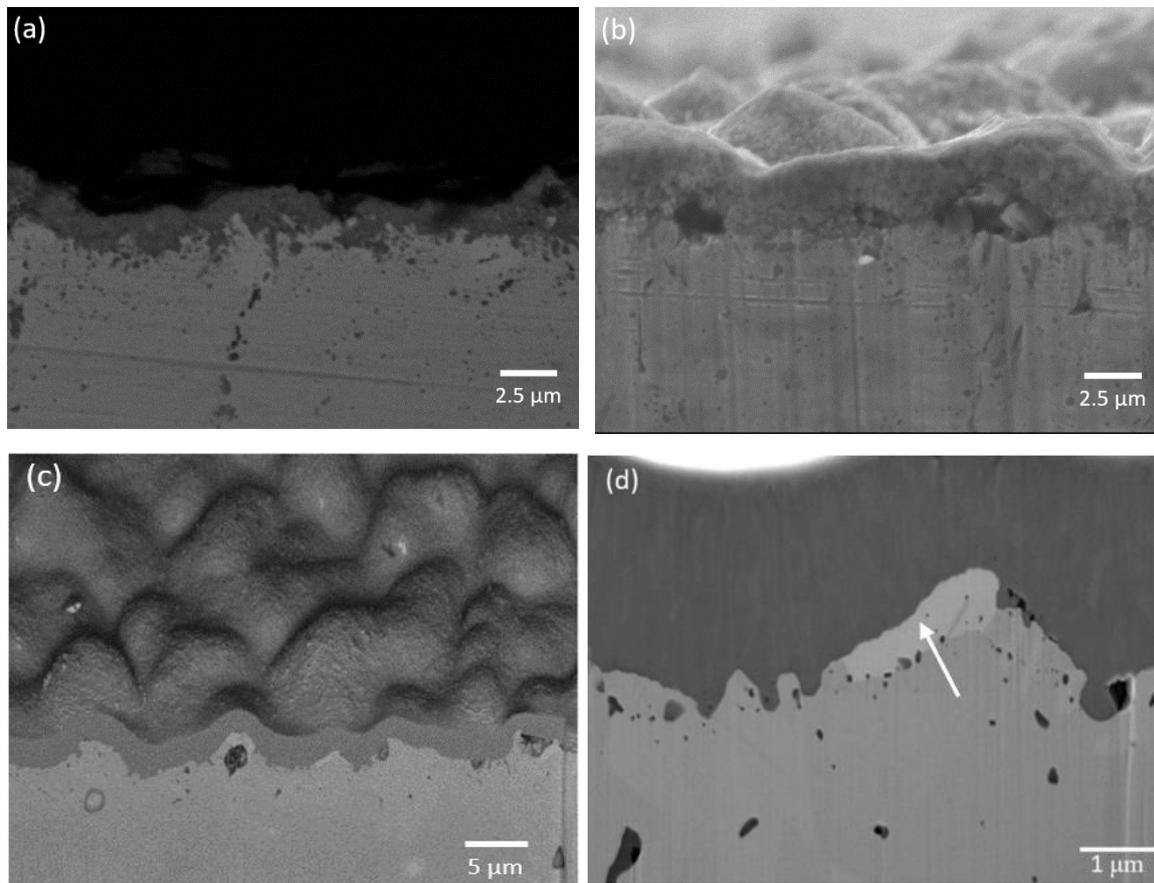


Figure 38 Observations au MEB de coupes d'échantillons oxydés 10 h à 925 °C ($\Delta m/S = 0,17 \text{ mg / cm}^2$) (a) et à 1000 °C ($\Delta m/S = 0,48 \text{ mg / cm}^2$) (b) et images obtenues au MEB FIB sur des échantillons oxydés 10 h à 950 °C ($\Delta m/S = 0,22 \text{ mg / cm}^2$) (c), avec une inclusion de Ni_3Nb (flèche sur l'image (d))

L'oxyde présente par ailleurs de fortes variations d'épaisseurs, notamment pour des avancements élevés, avec des vides entre le substrat et les « cloques » identifiées en surface (Figure 37b) et observables en coupe sur la Figure 38b, qui ont été attribués au polissage.

Grâce à l'imagerie FIB, il a été possible d'observer nettement des pores de tailles macroscopiques juste en dessous de la couche de chromine (Figure 38c) ainsi que quelques grains plus clairs (flèche de la Figure 38d) qui ont pu être associés à la phase Ni_3Nb à l'aide d'une analyse EDS décrite au § suivant. Ces grains ont seulement été observés dans l'alliage tout près de l'interface, ce qui justifie leur présence sur les diffractogrammes malgré leur faible quantité globale. On voit aussi sur la Figure 38c que l'oxyde apparaît comme plutôt assez bien lié au substrat, y compris au niveau des zones « cloquées », ce qui confirme que les vides de

la couche d'oxyde vus sur la Figure 38b étaient effectivement dus à des arrachements de polissage.

3.3.1.4.3. Microanalyse EDS de la couche oxydée

Les cartographies EDS présentées sur la Figure 39a correspondent à la vue générale et la Figure 39b aux 6 éléments détectés (chrome, oxygène, niobium, titane, molybdène et nickel). On peut identifier trois zones : (1) la zone riche en chrome et oxygène composant la chromine (Cr_2O_3) avec quelques légères traces de titane ; (2) le substrat métallique (Inconel®625) ; et entre les deux une zone appauvrie en chrome et enrichie en molybdène et en niobium.

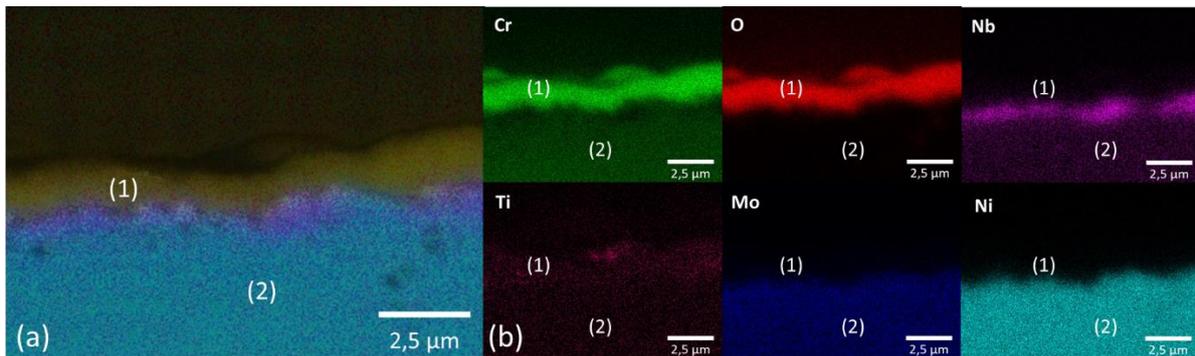


Figure 39 Cartographie EDS de l'alliage en coupe après 10 h d'oxydation à 1000 °C, avec la zone oxydée (1) et le substrat (2) : vue générale (a) et détail des 6 éléments détectés (b)

Ce genre d'enrichissement en niobium, manifestement dû à une diffusion centrifuge de cet élément a été signalé, notamment par Garcia-Fresnillo et al. dans leur étude de l'oxydation de Inconel®625 sous un mélange argon /vapeur d'eau ($\text{Ar}-50\% \text{H}_2\text{O}$) [61], [62].

La zone de l'alliage appauvrie en chrome a été agrandie à Figure 40a et le profil EDS associé à cette zone a été tracé grâce au FIB et reproduit à la Figure 40b.

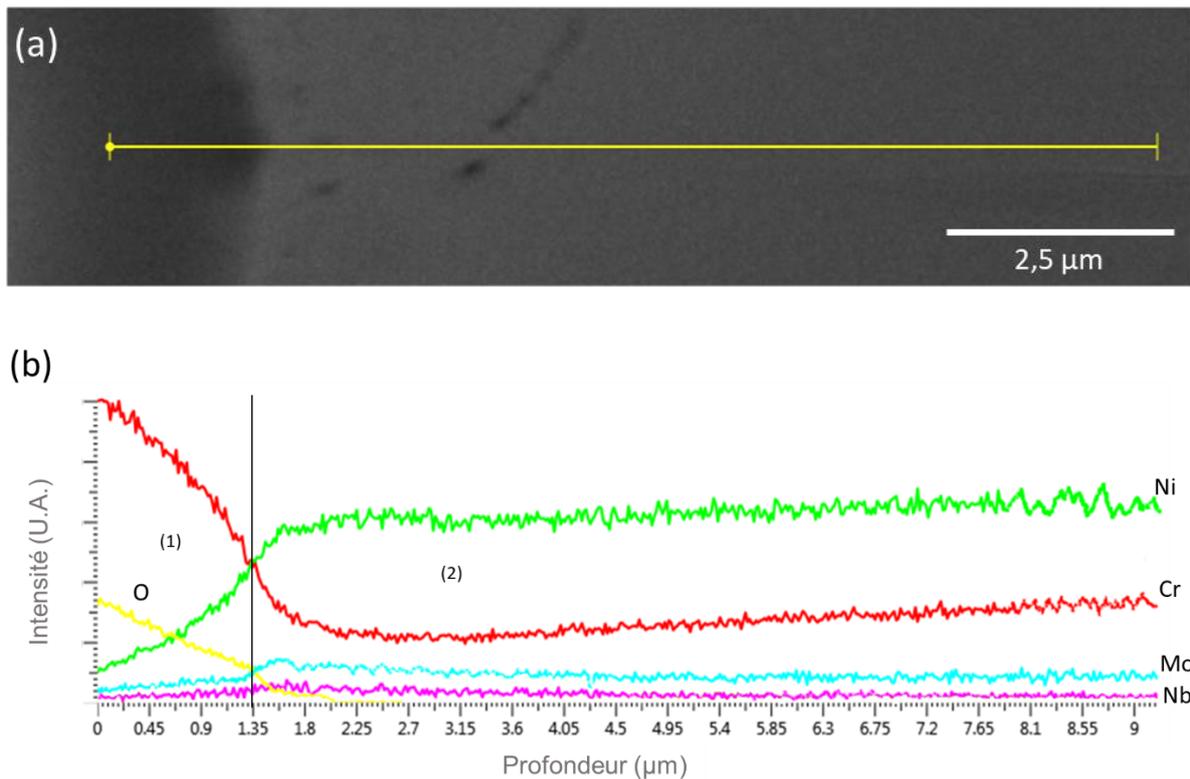


Figure 40 Inconel®625 oxydé 10 h à 950 °C : micrographie d'une coupe de la zone interfaciale zone (a) et profil des éléments Ni, Cr, Mo et Nb le long de la ligne claire de la micrographie (b), traversant une partie de l'oxyde (1) et de l'alliage (2).

La zone (1) de la Figure 40a correspond à l'oxyde Cr_2O_3 , les autres éléments se confondant avec le bruit de fond. L'interface métal / oxyde est marquée par la chute du signal d'oxygène et de chrome, chute qui n'est pas brutale à cause de la taille de la zone d'analyse de la microsonde qui est d'environ $1 \mu\text{m}^3$. Il en va de même pour la montée du nickel qui devrait être brutale, mais qui présente une pente plus faible pour la même raison. A l'interface on peut observer un pic du signal du molybdène et du niobium du côté du substrat, en accord avec les observations précédentes. La zone (2) présente une remontée régulière de la teneur en chrome qui tend vers sa quantité de départ dans l'alliage (21,5 % pds), à la différence du nickel dont la valeur reste sensiblement constante dès que l'interface est passée, ce qui montre que l'appauvrissement en chrome de cette zone ne concerne que le seul élément chrome, comme déjà observé à la Figure 39.

Il est également intéressant de souligner que la composition de l'alliage juste en dessous de l'interface est sensiblement différente de celle nominale, puisqu'il n'y a plus qu'environ 12 % pds de chrome au lieu de 21,5 % pds, et avec davantage de molybdène et des inclusions de niobium. Tout ceci est de nature à modifier de manière significative certaines propriétés physiques de l'alliage, comme le coefficient d'expansion thermique ou certaines caractéristiques mécaniques.

3.3.1.4.4. Test du marqueur de platine

Pour rechercher si l'oxyde a une croissance interne ou externe il a été décidé d'utiliser la méthode du marqueur, ici de platine, en déposant par évaporation sous vide une petite bande de ce métal (de 0,1 x 10 mm) sur l'alliage avant de l'oxyder pendant 10h à 950 °C sous CO₂. Le dépôt de platine obtenu étant de seulement 500 nm d'épaisseur, il a été difficile de l'observer en microscopie directement. Cependant l'analyse EDS de la Figure 41, réalisée au MEB FIB sur un échantillon en coupe a révélé que le platine était resté à la surface du substrat, à l'interface oxyde/métal, et qu'il avait donc été noyé dans la couche d'oxyde pendant le traitement thermique, ce qui démontre que le développement de l'oxyde s'est fait suivant une croissance externe.

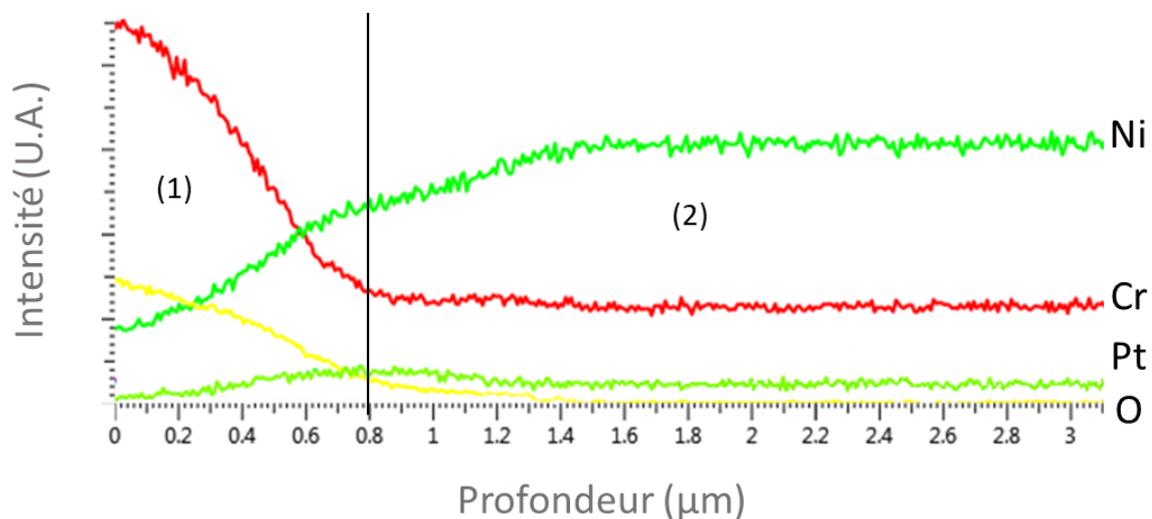


Figure 41 Microanalyse EDS d'une coupe de l'Inconel®625 dans la zone de l'interface oxyde (1) / alliage (2) sur un échantillon localement recouvert d'un dépôt de platine avant son oxydation pendant 10 h à 950 °C sous CO₂.

On peut noter que la présence du marqueur de platine ne semble avoir eu aucun effet sur l'oxydation, alors que ceci a pu être décrit dans le cas d'autres substrats [63], le même genre d'observation ayant d'ailleurs été relevé lors de l'utilisation de l'or à la place du platine [64].

3.3.1.5. Discussion

3.3.1.5.1. La réaction

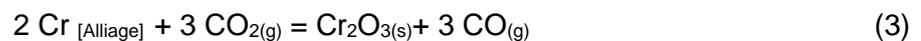
L'oxydation de l'Inconel®625 étudiée ici correspond au début de la réaction, ce qui est le plus intéressant si on se place dans la perspective de la réalisation ultérieure des jonctions avec des céramiques. Dans les conditions expérimentales de la présente étude, le seul produit de réaction obtenu est la chromine (Cr₂O₃) qui constitue une fine couche d'oxyde contenant un

peu de titane, très certainement sous forme d'oxyde. La présence de cet élément a déjà été observé dans la couche de chromine, où il modifiait significativement les cinétiques, durant l'oxydation d'autres superalliages Ni-Cr [63]. Cependant dans notre cas sa présence est en si faible quantité (< 0.25 % pds) qu'elle ne peut avoir quasiment aucun effet sur la cinétique, et on ne l'a pas considéré dans suite de la discussion.

Hormis le chrome et le titane, aucun autre élément de l'alliage n'a donc réagi, et les autres composants de l'alliage sont donc à considérer comme des spectateurs de la réaction, comme cela a souvent été rapporté pour le début de l'oxydation des alliages chrominifères dans l'oxygène ou dans l'air [65], aussi bien que sous CO₂ [66].

De plus le test du marqueur de platine a montré que l'oxydation suit une croissance externe, indiquant une migration du chrome vers l'extérieur au sein du substrat métallique puis une diffusion au travers de la couche de chromine (Cr₂O₃) pour enfin atteindre l'interface externe et réagir avec le dioxyde de carbone à la surface de l'oxyde. La diffusion externe du chrome à l'intérieur de l'alliage engendre un appauvrissement en chrome dans l'alliage, près de l'interface entre l'oxyde et le métal, phénomène classique pour un alliage chrominifère [65], avec formation de micro et macroporosités.

On peut donc considérer que, du point de vue chimique, l'équation de la réaction se résume à :



3.3.1.5.2. Les cinétiques

L'allure générale des isothermes et des isobares est parabolique et ceci se vérifie très simplement en traçant les transformées $(\Delta m/S)^2$ en fonction du temps t , comme sur les Figure 42a (pour les isothermes) et Figure 42b (pour les isobares) qui montrent la linéarité de ces représentations depuis le tout début de la réaction. On en conclut donc que les cinétiques répondent à l'éqn. (4) :

$$\Delta m/S^2 = K_p(T) \times t \quad (4)$$

Avec :

Δm la prise de masse mesurée de l'échantillon

S la surface de l'échantillon

K_p la constante de vitesse à la température de traitement

T la température de traitement

t le temps

ce qui signifie que l'oxydation de l'Inconel®625 est gouvernée par une étape élémentaire diffusionnelle.

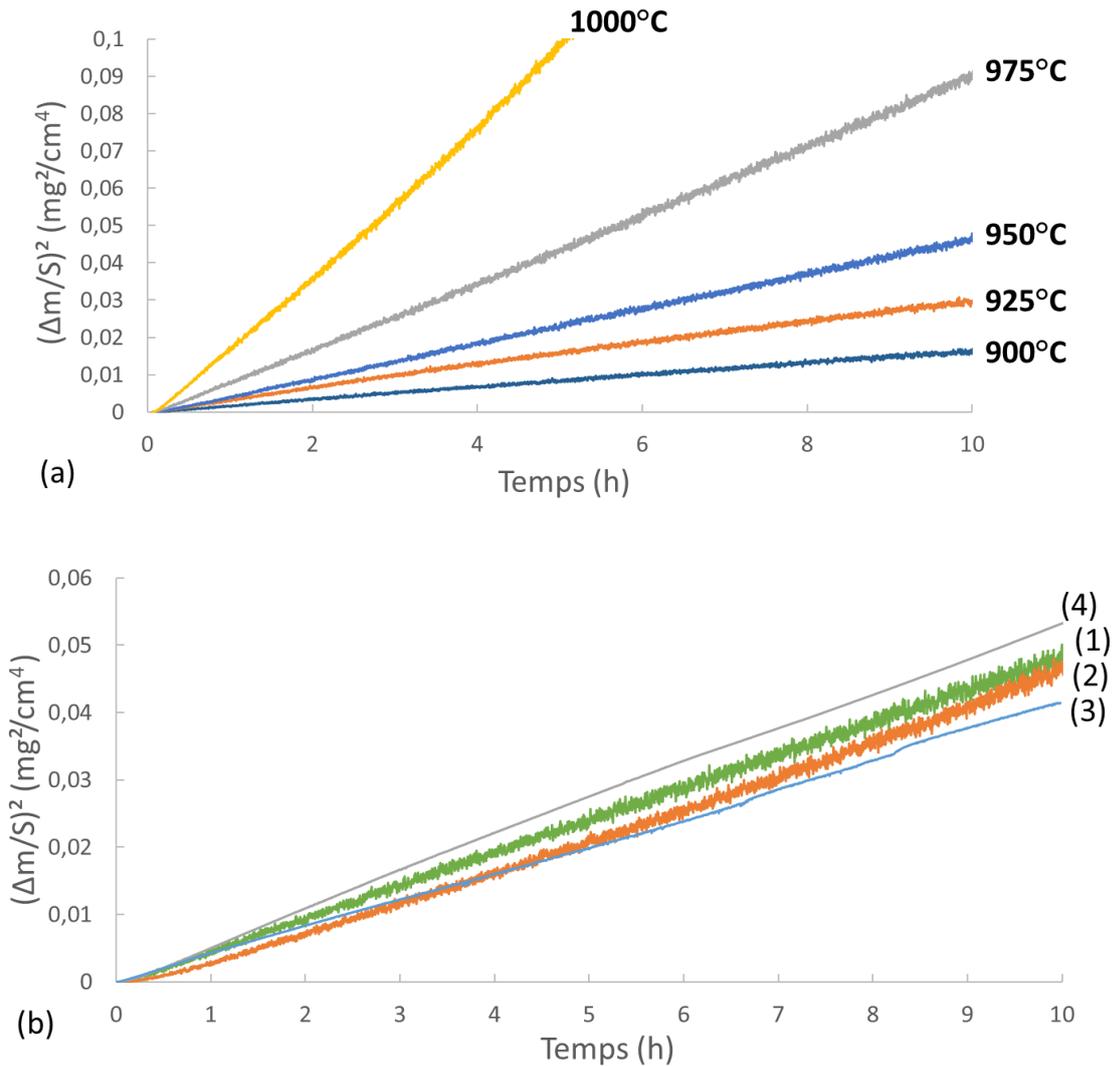


Figure 42 Transformées des cinétiques d'oxydation de l'Inconel®625 à 950 °C : (a) isothermes et (b) isobares sous CO₂ (1), argon (2), air (3) et hélium (4)

Les valeurs de la constante de vitesse K_p , placées en coordonnées d'Arrhenius sur la Figure 43 suivent l'éqn. (5) :

$$K_p = K_0 \times e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

où le facteur pré-exponentiel K_0 ne dépend pas de la pression de CO₂, puisque la pression n'influe pas sur la réaction, R étant la constante des gaz parfaits et T la température.

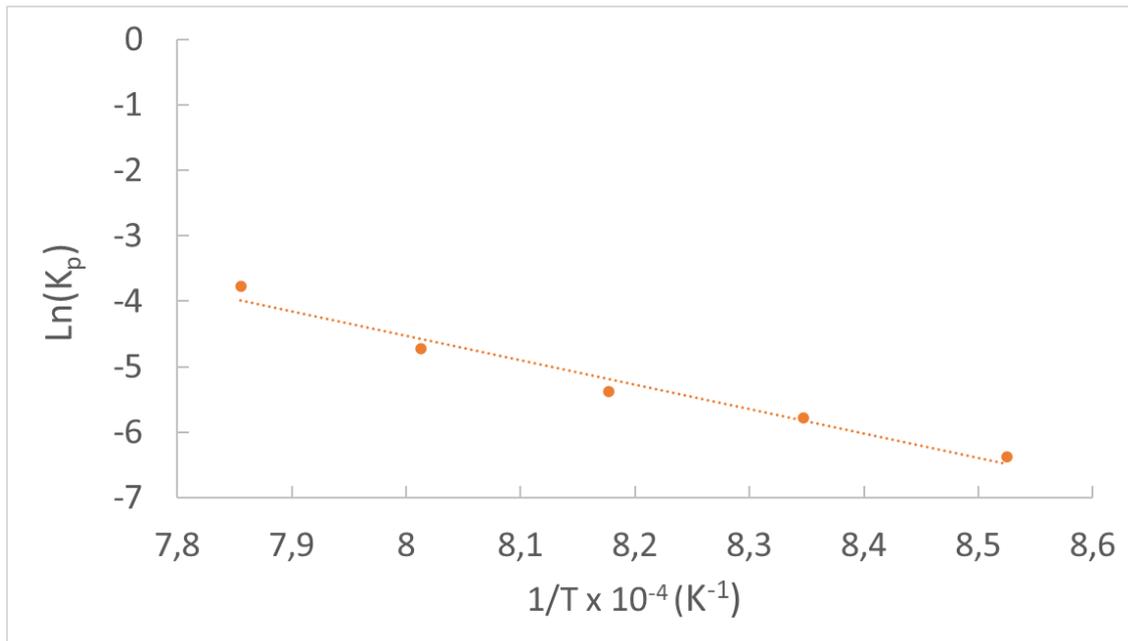


Figure 43 Influence de la température sur les constantes de vitesse K_p des isothermes d'oxydation de l'Inconel®625 sous CO_2 (exprimées en $\text{mg}^2/\text{cm}^4.\text{s.}$)

La droite d'Arrhenius de la Figure 43 permet le calcul de l'énergie d'activation apparente E_a qui ressort à $310 \pm 18 \text{ kJ/mol}$. On peut noter que cette valeur est proche de celle obtenue directement par la méthode des affinités, $283 \pm 18 \text{ kJ / mol}$, et qu'elle est également comparable quoique légèrement supérieure à celles déterminées pour l'oxydation dans l'oxygène d'autres alliages chrominifères qui sont plutôt voisines de 270 kJ/mol [67].

3.3.1.5.3. L'effet de la pression partielle du gaz

L'absence d'influence de la pression partielle du gaz a déjà été observée sur d'autres alliages à base de Ni-Cr, par exemple entre 101 Pa et $1.01 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ d'oxygène à 1150 °C [67]. Mais ici, même la nature du gaz n'a pas d'effet sur la vitesse de réaction, qu'elle se produise sous CO_2 , dans l'air, ou bien en raison de la présence des traces d'oxygène et/ou de vapeur d'eau contenues dans les gaz rares utilisés, et en particulier dans l'hélium qui en contient très peu ($0,5 \text{ ppm}$ d'eau, $0,1 \text{ ppm}$ d'oxygène et $0,1 \text{ ppm}$ de dioxyde de carbone).

Ces observations peuvent être expliquées en examinant le diagramme de volatilité de la Figure 44, tracé sur la base des tables de Barin [54] à 1200 K (923 °C). Ce diagramme montre que tous les gaz utilisés ici contiennent des quantités d'oxygène suffisantes pour produire la

chromine, en équilibre avec $\text{CrO}_{3(g)}$ mais avec une pression partielle toujours extrêmement faible de ce gaz (de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-8} Pa).

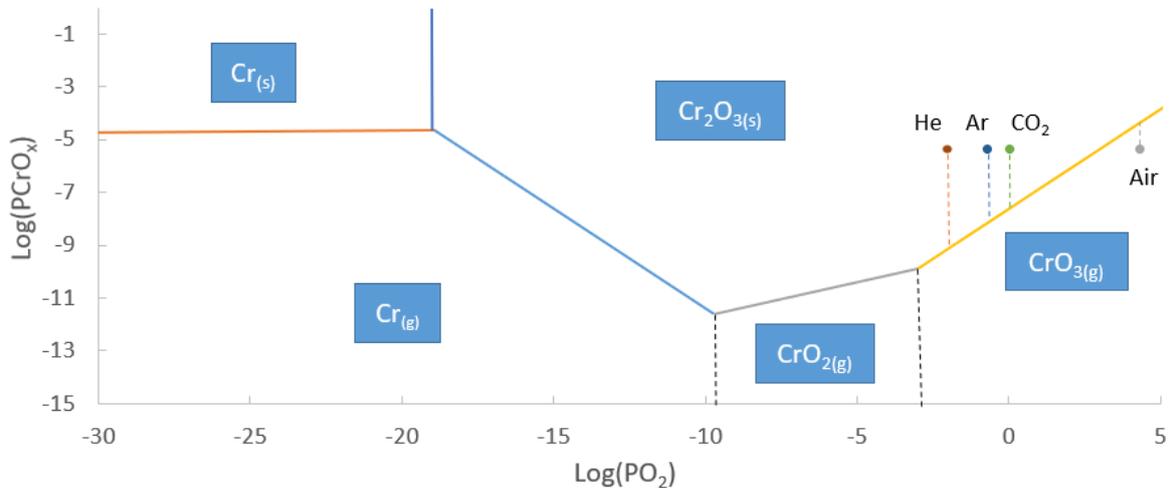


Figure 44 Diagramme de volatilité du chrome à 1200 K (pressions exprimées en Pa)

Pour l'air, l'argon et l'hélium, la pression partielle de H_2O n'a pas été considérée et pour CO_2 , comme indiqué au § 3.3.1.3, la pression partielle d'oxygène a été calculée à partir de l'équilibre (6) :



Cette pression, de 0,42 Pa à 1200 K est du même ordre de grandeur que la quantité d'impureté d'oxygène présente dans le dioxyde de carbone utilisé (1 Pa, cf. le Tableau 5).

L'enseignement essentiel à retenir de ce diagramme de volatilité, c'est que la formation de la chromine est manifestement possible jusqu'à des pressions partielles d'oxygène extrêmement faibles (10^{-19} Pa à 1200 K).

Par ailleurs, d'un point de vue pratique, il ne semble pas spécialement intéressant de travailler sous CO_2 par rapport à l'air puisque le produit formé est toujours le même (la chromine) et que la vitesse de réaction ne change pas en fonction du gaz utilisé, à partir du moment où il contient des traces d'oxygène. Ce résultat est très différent de ce qui a pu être observé, par exemple, dans le cas de l'oxydation d'un alliage de fer sans chrome comme l'Invar® [68] où l'utilisation de CO_2 à la place de l'air permet d'obtenir la wüstite Fe_{1-x}O au lieu du sesquioxyde Fe_2O_3 .

3.3.1.5.4. Rôle de la couche d'oxyde Cr_2O_3

Afin de vérifier si la couche d'oxyde joue vraiment un rôle protecteur pour l'alliage, comme cela a souvent été écrit dans de très nombreuses publications [69]–[72], on a choisi de réaliser une

expérience assez simple, mais véritablement démonstrative. Il s'agissait d'enlever la couche d'oxyde sur les deux faces de l'échantillon oxydé, pour ensuite continuer l'oxydation : si la couche de chromine est protectrice alors la cinétique d'oxydation doit repartir comme aux tout premiers instants, car elle ne sert plus d'écran contre le gaz oxydant. Mais si elle n'est pas protectrice, alors la cinétique d'oxydation ne doit pas être modifiée.

Deux méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour éliminer l'oxyde de surface. Elles sont détaillées ci-dessous.

1) L'élimination par polissage

Cette méthode consiste en un simple polissage de la surface avec du papier SiC (grade 1200). Cette méthode a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre. Mais très souvent, dans les alliages chrominifères, les interfaces oxyde/substrat sont irrégulières et c'est précisément le cas ici (cf. par exemple la Figure 38b) ce qu'illustre grossièrement le schéma de la Figure 45a.

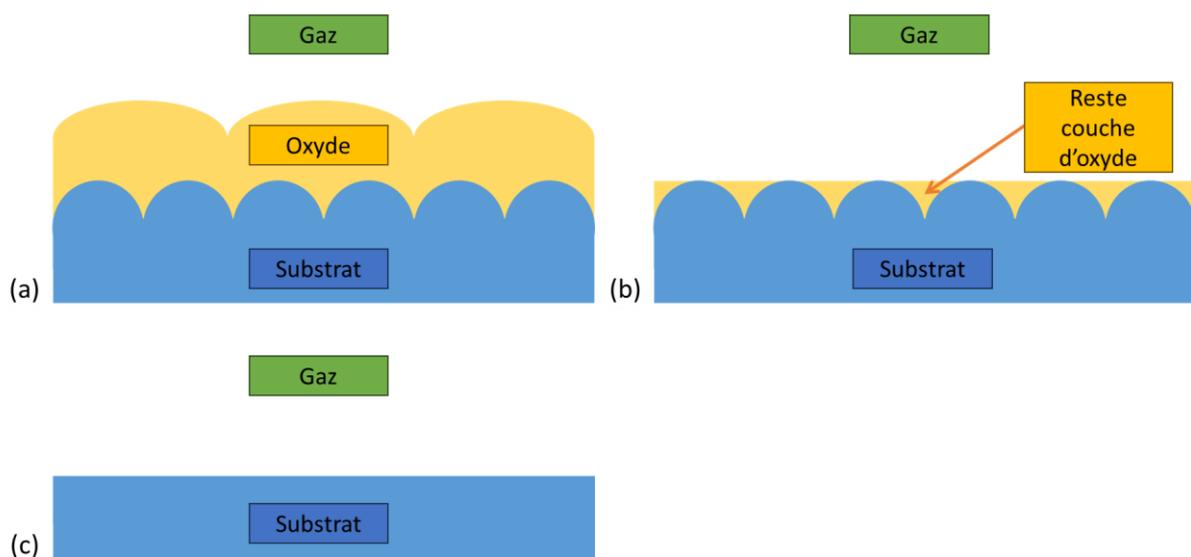


Figure 45 Schémas montrant l'effet du polissage sur l'élimination de la couche superficielle de chromine formée sur l'Inconel®625 : a) coupe schématique de l'alliage partiellement oxydé (a) ; après un polissage léger laissant subsister des traces d'oxyde à la surface (b) et après un polissage trop poussé ayant entraîné l'attaque de l'alliage

Dans ce cas, soit des traces de la couche d'oxyde restent attachées au substrat (si le polissage est insuffisant, comme le montre schématiquement la Figure 45b), soit le substrat est attaqué (si le polissage est trop poussé, ce que représente le schéma de la Figure 45c).

En fait, puisque le but de ce test est de prouver que la couche d'oxyde protège ou pas le substrat, le premier cas (polissage trop léger) pourrait être considéré comme suffisamment démonstratif : après avoir replacé l'échantillon ainsi poli dans la thermobalance, si la réaction se poursuit sans changement de vitesse, cela suffit à prouver que la couche d'oxyde n'était pas protectrice. En effet, si le simple amincissement de la couche d'oxyde n'a pas d'effet cinétique, cela montre que cette couche n'était pas le lieu de l'étape limitante de la réaction. Si la réaction reprend, ne serait-ce qu'un peu, cela signifie que la couche d'oxyde était protectrice, et que l'étape de diffusion limitante se produit à l'intérieur de cette couche.

A l'inverse, si le polissage attaque le substrat (Figure 45c), cela doit conduire à une accélération de la vitesse dans tous les cas : si la couche d'oxyde protège l'alliage, son élimination entraîne le redémarrage de la réaction, et si l'étape limitante se situe à l'intérieur de l'alliage, l'épaisseur de la zone de diffusion est réduite, ce qui entraîne l'augmentation de la vitesse de réaction.

Il convient également de noter que le polissage nécessite que les échantillons soient retirés du four et refroidis à température ambiante avant d'être chauffés à nouveau. Ceci peut entraîner un écaillage ou même un détachement de la couche d'oxyde du substrat si la liaison de l'oxyde au substrat est insuffisante et/ou en raison de la différence des coefficients de dilatation thermique du substrat et de l'oxyde. Par conséquent, il est nécessaire de vérifier que la cinétique n'est pas modifiée par le refroidissement suivi du réchauffement des échantillons. Ce test est relativement rapide à mettre en œuvre et doit être effectué.

La Figure 46a a permis tout d'abord de vérifier que le cycle thermique n'affecte pas la cinétique : la courbe bleue de la Figure 46a est obtenue en chauffant simplement pendant 10 heures et la courbe orange est obtenue en chauffant pendant 10 heures, puis en refroidissant, et enfin en chauffant à nouveau pendant 5 heures. La courbe orange se superpose à la courbe bleue pendant les 10 premières heures et elle est dans la parfaite continuité de la courbe bleue pendant les 5 heures suivantes, ce qui signifie que le cyclage thermique n'a pas d'effet sur la cinétique.

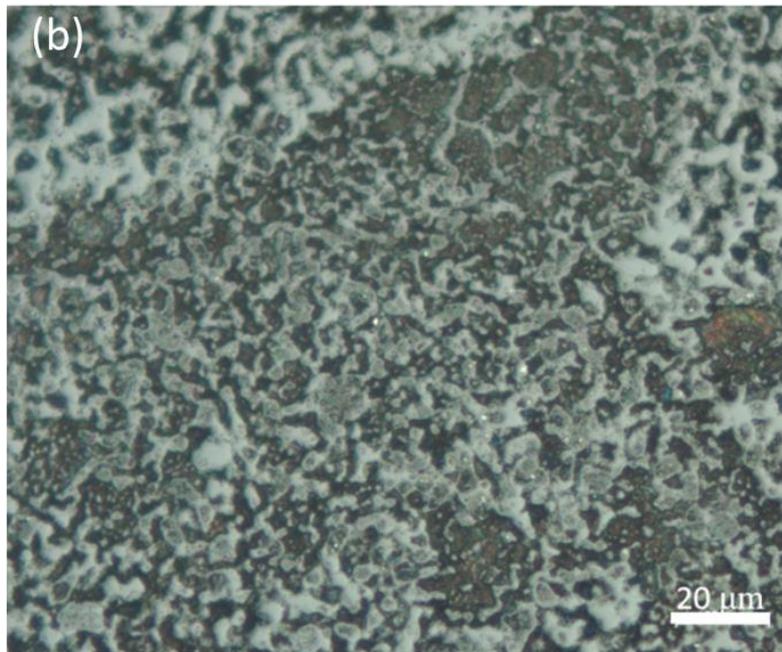
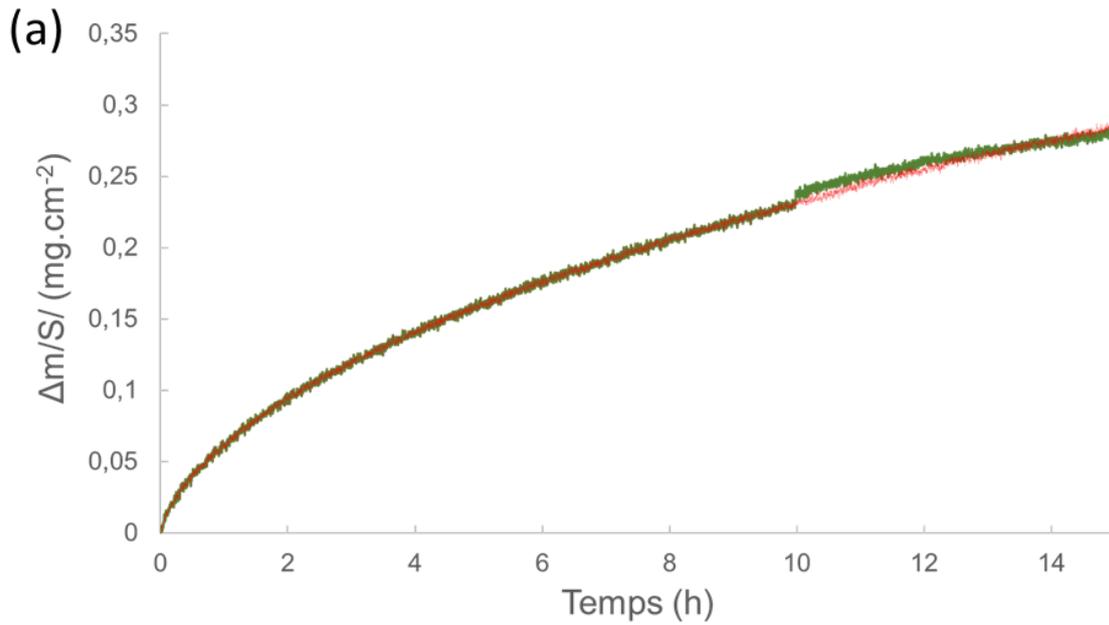


Figure 46 Test du polissage de l'Inconel®625 partiellement oxydé à 950 °C suivi de sa réoxydation : avec les cinétiques (a) ; en bleu la courbe obtenue avec un chauffage de 10 heures (confondue avec la courbe orange) ; en orange la courbe obtenue avec un chauffage de 10 heures, puis un refroidissement à l'ambiante suivi d'un chauffage supplémentaire de 5 heures ; en vert la courbe obtenue avec un chauffage de 10 heures, puis un polissage de l'échantillon, et enfin un nouveau chauffage de 5 heures supplémentaires et aspect de la surface après polissage (b)

La Figure 46 présente aussi les résultats obtenus avec le polissage : la Figure 46b présente la micrographie optique de la surface d'un échantillon oxydé pendant 10 heures à 950 °C puis poli afin d'enlever la couche d'oxyde. La couche d'oxyde étant très fine (environ 2 μm, voir Figure 38d) et l'interface étant plutôt irrégulière, le polissage, ici, n'est pas complet et les traces

d'oxyde restantes sont les zones claires de la Figure 46b. Cela correspond au cas représenté schématiquement à la Figure 45b, mais ici les aspérités de l'interface alliage/oxyde sont si prononcées que l'alliage lui-même pourrait avoir été partiellement attaqué par endroits. Néanmoins, la cinétique de la Figure 46a montre clairement que l'élimination de l'oxyde n'a pratiquement pas eu d'effet sur la vitesse de réaction (courbe verte de la Figure 45a), le petit redémarrage observé étant attribué à la légère attaque du substrat mentionnée ci-dessus.

Cet ensemble d'expériences démontre clairement que la couche d'oxyde formée à la surface de l'Inconel[®]625 partiellement oxydé ne protège pas du tout l'alliage sous-jacent puisque, lorsqu'elle est enlevée, la cinétique se poursuit comme auparavant.

2) Elimination par abrasion ionique

Il est également possible d'éliminer plus ou moins complètement la couche de chromine par abrasion ionique. L'appareil utilisé était l'appareil GATAN décrit au chapitre II, utilisant de l'argon, pendant 4 h, avec un courant de 350 μ A, une tension d'accélération de 6 keV et une vitesse de rotation de 10 tr/min.

Par rapport au polissage, cette méthode permet de mieux éliminer la couche superficielle mais, avec une interface aussi irrégulière que celle entre la chromine et l'Inconel[®]625, l'abrasion ionique n'évite pas l'attaque des aspérités du substrat. Avec ce traitement, la Figure 47 montre qu'on peut éliminer quasiment tout l'oxyde. On peut y voir la morphologie de la nouvelle surface de l'échantillon où on identifie les impacts sur l'alliage liés au processus d'abrasion et il ne reste pratiquement plus rien de la couche d'oxyde initiale.

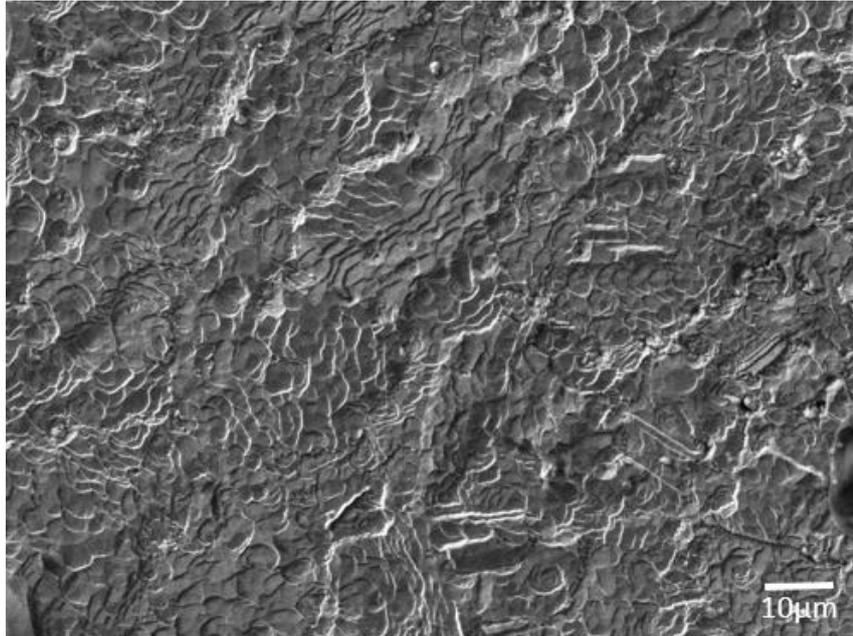


Figure 47 Observation au MEB de la surface d'un échantillon d'Inconel®625 oxydé à 950 °C après enlèvement quasiment complet de la couche d'oxyde par abrasion ionique

L'analyse DRX Figure 48 de surface confirme également la quasi-totale disparition de la chromine et donc l'efficacité de la méthode d'élimination de la couche d'oxyde par bombardement à l'argon. On peut cependant toujours voir la présence de la phase de Ni_3Nb , identifiée sur la Figure 36 et observée sur la Figure 38d.

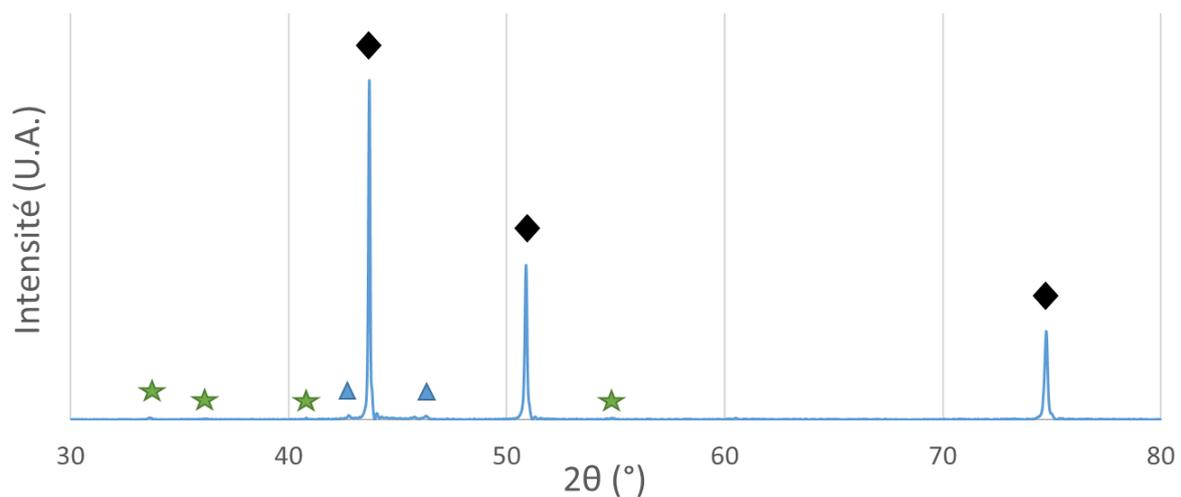


Figure 48 Diffractogramme de la surface de l'Inconel®625 oxydé pendant 10 h à 950 °C sous CO_2 après élimination de la couche d'oxyde par abrasion ionique avec les pics du substrat (losanges), ceux de Ni_3Nb (triangles) et les traces résiduelles de chromine (astérisques)

Suivant la même logique que lors des essais faits par polissage, la Figure 49 présente plusieurs cinétiques correspondant à ce test :

- D'abord la courbe rouge (notée (a)) : l'Inconel[®]625 est ici oxydé pendant 10 h à 950 °C sous CO₂, puis refroidi à température ambiante, et il est ensuite chauffé à nouveau pendant 5 h supplémentaires. Comme pour les essais par polissage, la cinétique obtenue après réoxydation est dans la parfaite continuité de la cinétique initiale. Ce résultat vérifie que le cyclage thermique subi par les échantillons (refroidissement puis reprise de la chauffe) n'a pas d'impact sur la cinétique d'oxydation.
- Ensuite la courbe verte (b) qui correspond à la cinétique obtenue quand la couche d'oxyde est juste très partiellement enlevée, par une légère abrasion ionique sur les deux faces de l'échantillon suivi du retraitement thermique. Cette courbe est quasiment superposée à la courbe rouge (a) ce qui montre que l'épaisseur de la couche de chromine ne joue pas de rôle sur la cinétique.
- Ensuite la courbe bleue (c) rend compte du comportement cinétique des échantillons ayant subi l'abrasion de leur couche d'oxyde par un bombardement à l'argon plus poussé. Ici, un léger redémarrage est visible comparé à la courbe (a), attribué à une attaque un peu trop forte qui a certainement un peu attaqué l'alliage et donc diminué l'épaisseur de la zone appauvrie en chrome identifiée notamment à la Figure 39. Cette zone est traversée par le chrome qui diffuse depuis l'alliage vers l'interface externe, et si cette traversée est l'étape limitante de la réaction (cf. le § suivant), alors son altération justifierait le léger redémarrage observé de la cinétique.
- Enfin, la Figure 49 présente (courbe (d) en orange) le possible redémarrage de la cinétique tel qu'il devrait être obtenu après l'enlèvement de la chromine, si celle-ci était protectrice. La courbe (d) a été tracée tout simplement en dupliquant les 5 premières heures d'oxydation et en les plaçant au bout de la cinétique initiale de 10 h. Il est clair que le résultat est très différent de celui observé expérimentalement aussi bien quand on enlève une petite partie de la couche d'oxyde (courbe (b)) que quand on l'enlève entièrement (courbe (c)).

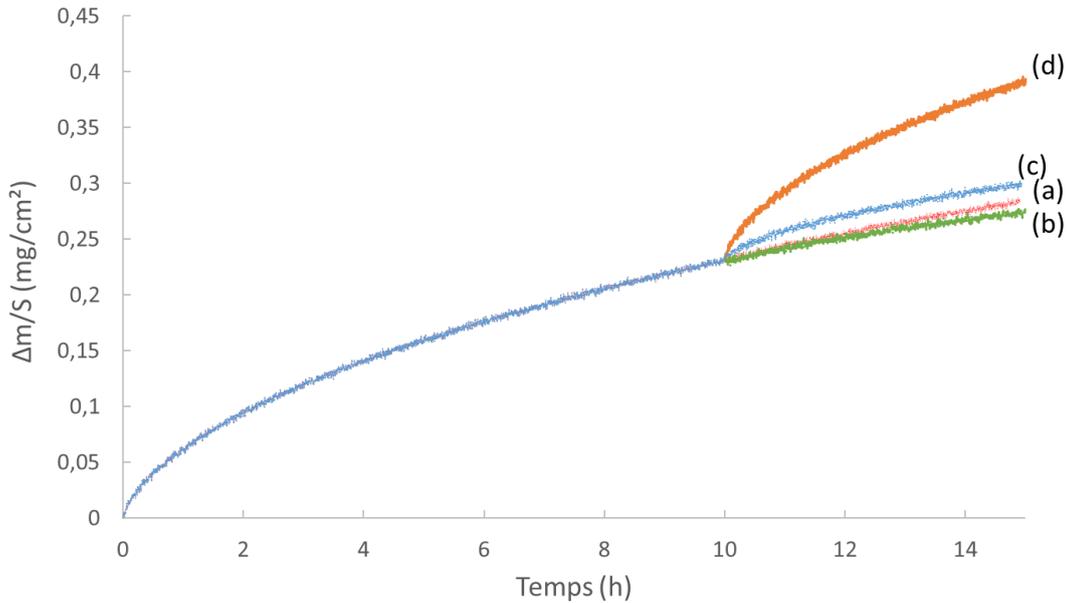


Figure 49 Isotherme d'oxydation de l'Inconel®625 oxydé pendant 10 h à 950 °C sous CO₂ (courbe bleue) puis traité selon différentes conditions : en refroidissant à l'ambiante puis en chauffant à nouveau pendant 5 h de plus (en rouge, courbe (a) confondue avec la courbe bleue sur les 10 premières heures) ; après avoir partiellement enlevé la couche d'oxyde puis réoxydé l'échantillon pendant 5 h de plus (en vert, courbe(b)) ; après avoir complètement enlevé la couche d'oxyde puis réoxydé l'échantillon pendant 5 h de plus (en bleu, courbe(c)). La courbe orange duplique le début des cinétiques et le place au bout de la courbe bleue (après un temps de 10 h)

Cet ensemble de tests permet d'affirmer que la couche de chromine n'est pas protectrice et qu'elle ne joue donc aucun rôle direct pendant au moins les 10 premières heures des cinétiques d'oxydation de l'Inconel®625 placé sous CO₂.

Cependant cette conclusion ne veut pas dire que la présence du chrome est inutile pour la protection et qu'il n'a pas d'influence sur les cinétiques, ce qui serait absurde, compte tenu des très nombreux travaux à ce sujet et des résultats du présent travail. Elle signifie simplement le ralentissement de la réaction d'oxydation, documenté depuis longtemps pour les alliages chrominifères et qu'on retrouve ici, n'est pas lié directement à la couche d'oxyde qui se forme au début de la réaction d'oxydation de l'Inconel®625 sous CO₂, mais à l'appauvrissement en chrome de l'alliage dans la zone située juste au-dessous de la couche d'oxyde.

Pour finir au sujet des méthodes utilisées pour éliminer la couche d'oxyde, elles sont évidemment assez basiques, mais elles ont permis de déterminer sans ambiguïté que la couche superficielle de chromine n'est pas protectrice. Il est quand même assez surprenant que ces essais aient été complètement ignorés ou négligés dans les articles consacrés à l'oxydation des alliages Ni-Cr (cf. le § 3.3.1.5.5 ci-après).

Le polissage est de loin la méthode la plus facile à mettre en œuvre, mais elle peut introduire des impuretés (résidus de polissage) susceptibles de perturber l'ATG ultérieure. L'abrasion ionique est une méthode beaucoup plus propre, mais elle nécessite l'utilisation d'un équipement plus complexe.

En fait, le polissage semble être une bonne méthode de première approche pour contrôler le caractère protecteur des couches d'oxyde superficielles formées sur les alliages de chrome, mais l'abrasion ionique devrait être préférée pour les études définitives.

Expérimentalement, dans les deux cas, il faut noter que ces méthodes nécessitent de nombreux allers-retours entre observations de la surface et enlèvement de la couche d'oxyde afin de contrôler le niveau d'enlèvement progressivement obtenu et, surtout, afin d'éviter (ou au moins de limiter) toute attaque significative des substrats.

3.3.1.5.5. Cas où la question de la nature protectrice de la chromine pourrait être posée

De nombreuses études ont été consacrées à la croissance d'une couche de chromine sur des alliages Ni-Cr avec plus de 20% de Cr, contenant souvent d'autres métaux tels que le molybdène, suivant une cinétique parabolique [67], [73]–[76], et même si la nature du gaz et la température changent, la couche de chromine formée est toujours considérée comme protégeant l'alliage sous-jacent (avec parfois des processus de co-oxydation formant simultanément d'autres oxydes tels que NiO ou TiO₂ [77] qui perturbent la cinétique). Il est clair que la compréhension de la résistance à l'oxydation de ces alliages s'est concentrée sur les mécanismes de diffusion qui se produisent à l'intérieur de la couche d'oxyde [66], [78].

Il en va de même pour l'oxydation du chrome pur, qui est le premier cas listé ci-dessous.

1) Cas de l'oxydation du chrome pur

L'oxydation du chrome pur a fait l'objet de nombreuses études et controverses, et ce depuis longtemps [79], [80]. Elle est encore étudiée dans des articles récents [81], [82]. Ces articles sont principalement consacrés à la caractérisation de la couche de chrome, la cinétique étant parabolique, du moins au-dessus de 900 °C. Comme dans le système Inconel[®]625/CO₂, la couche d'oxyde présente toujours de nombreuses boursouflures, mais, dans le cas du chrome pur, il y a des différences significatives car l'oxyde s'écaille facilement et surtout il n'y a pas de porosité à l'intérieur du substrat métallique.

Avec le chrome pur, aucun gradient de chrome ne peut exister dans le substrat, et la cinétique parabolique ne peut être due qu'à une étape limitante de diffusion à l'intérieur de la couche de chrome.

Par conséquent, l'élimination de cette couche entraînerait nécessairement le redémarrage de la cinétique, dans des conditions similaires à la courbe orange de la Figure 49 ci-dessus. Néanmoins, il serait quand même intéressant d'effectuer un test d'élimination de la couche d'oxyde pour vérifier cette affirmation.

Il est également intéressant de noter que l'énergie d'activation pour l'oxydation du chrome pur est d'environ 250 - 290 kJ.mol⁻¹ [81] étant donné que l'étape limitante est la diffusion à travers la couche de chrome, alors qu'elle est significativement plus élevée dans le système Inconel®625/CO₂ déterminée ici à 310 ± 18 kJ.mol⁻¹, alors que l'étape limitante est la diffusion du chrome à l'intérieur de l'alliage. Malgré la prudence nécessaire quant à la signification des énergies d'activation apparentes, cette différence pourrait être due au fait que l'étape limitante n'est pas la même dans les deux cas.

2) Cas de l'oxydation des alliages Ni-Cr

Depuis les années 1970, de nombreux auteurs ont publié sur la formation des couches d'oxyde sur les alliages Ni-Cr par oxydation dans diverses atmosphères, mais les résultats ne sont pas toujours cohérents, que ce soit en termes de cinétique ou même de nature de l'oxyde obtenu. Les résultats sont sensiblement différents en fonction de la composition de l'alliage [75], de la température, des atmosphères et de la durée du traitement. Par exemple, la Figure 50a illustre le rôle accélérateur de l'eau sur la vitesse d'oxydation d'un alliage de type Ni-20Cr à 1100 °C.

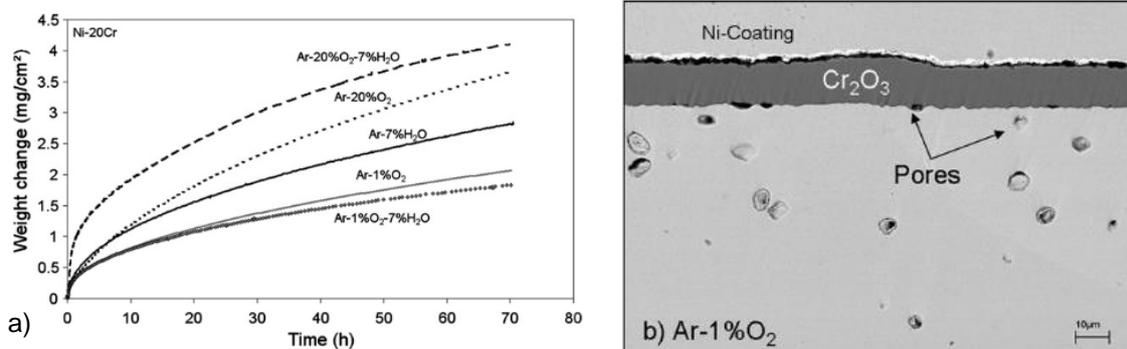


Figure 50 Oxydation isotherme d'un alliage de type Ni-20Cr à 1100 °C : a) cinétique dans différentes atmosphères ; b) coupe transversale après 72 heures sous atmosphère Ar-1% O₂ [75]

Cependant, il faut souligner que les principales caractéristiques de l'oxydation observées dans le présent travail (couche de chrome irrégulière et dense, porosité à l'intérieur de l'alliage et zone appauvrie en chrome de l'alliage près de l'interface avec la chromine) sont plus souvent signalées (voir Figure 50b) malgré de fréquentes différences significatives, notamment l'écaillage de surface de la chromine lors de l'oxydation dans l'oxygène ou l'air [83]. De même, la présence de NiO, NiCr₂O₄ [75] et de titane [77] sont parfois rapportées concernant la couche d'oxyde pour des traitements de longue durée ou des oxydations transitoires à hautes

températures ainsi que pour de faibles pressions d'oxygène, où la chromine est plus ou moins poreuse [67], [84].

La cinétique est généralement parabolique et influencée par la pression d'oxygène, mais il a souvent été mentionné que la vitesse était plus rapide en début de réaction et susceptible d'être ajustée avec la loi complète d'oxydation parabolique pour des temps de plusieurs centaines d'heures [82]. En fait, le mécanisme réactionnel identifié dans la plupart des articles ne semble pas être unique lorsque le temps d'oxydation est prolongé et, de plus, le rôle de la diffusion du chrome dans l'alliage du cœur vers la surface a rarement été considéré [67]. Il est évident que ce dernier point, majeur dans le cas de l'oxydation de l'Inconel®625 sous CO₂, n'a pas été suffisamment pris en compte et que toutes les conséquences n'ont pas été tirées concernant la lente diffusion du chrome dans les alliages Ni-Cr.

Il est donc vraiment surprenant, comme noté plus haut, que l'expérience simple d'élimination de la couche d'oxyde, décrite dans ce travail, n'ait jamais été mentionnée dans les articles cités, ni dans aucun autre. Elle aurait pu apporter un complément d'information intéressant et utile sur le mécanisme réactionnel, notamment dans les cas où un appauvrissement en Cr au sein de l'alliage oxydé a été identifié.

Dans ces conditions, parmi les très nombreux articles consacrés à l'oxydation des alliages Ni-Cr, et surtout au début des réactions, c'est-à-dire tant que la couche d'oxyde reste inférieure à 2-3 μm (valeurs observées dans la présente étude sur l'Inconel®625), il est tout à fait possible que, dans certains cas, la cinétique parabolique observée ne soit pas due à la protection de la couche de chrome, contrairement à ce qui a été admis.

3.3.1.5.6. Les étapes élémentaires et l'étape limitante de la réaction du dioxyde de carbone sur l'Inconel®625

Dans le système Inconel®625 / CO₂, il faut considérer d'abord que la couche dense de chromine est bien adhérente à l'alliage sous-jacent, ce qui est établi par le simple fait que les découpes à la scie et le polissage ne décollent pas cette couche.

A partir de là, 4 réactions élémentaires peuvent être identifiées. Une d'elles doit correspondre à l'étape limitante de la réaction globale, dont on sait qu'elle est unique de par l'affinité des cinétiques.

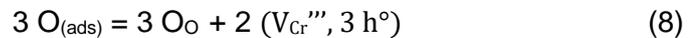
- a) La réaction du gaz à la surface de la couche d'oxyde. Elle entraîne l'adsorption de l'oxygène, noté O_(ads) (provenant de la décomposition du CO₂ ou de ses impuretés) qui va s'insérer à l'intérieur du réseau de chromine :



Cette réaction ne peut pas être limitante d'une part car elle est influencée par la pression partielle de gaz réactif, et d'autre part parce qu'elle donnerait lieu à une cinétique quasi-linéaire (dans ce cas la vitesse est proportionnelle à la surface réactive, qui est ici la surface externe de la couche de chromine, laquelle reste à peu près la même pendant toute la durée de l'oxydation).

b) La migration des ions Cr^{3+} depuis l'alliage vers la surface à travers la couche de chromine. Ici il y a deux possibilités, suivant la nature des défauts ponctuels présents dans la chromine à la température considérée [85]:

- Soit la chromine est semiconducteur de type p avec des lacunes cationiques ($V_{\text{Cr}}''', 3 h^\circ$), ce qui correspond à la création d'un défaut lacunaire à l'interface externe suivant la réaction (8) écrite en notation de Kröger-Vinck :



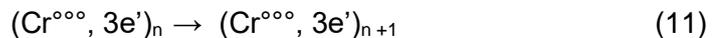
où O_O représente un atome d'oxygène à l'intérieur d'une maille de chromine, V_{Cr}''' une lacune de Cr^{3+} à l'intérieur de cette maille, et h° un trou positif. Cette étape est suivie par la diffusion centripète des lacunes de chrome à travers la couche de chromine :



- Soit la chromine est un semiconducteur de type n contenant des ions Cr^{3+} interstitiels avec leurs électrons ($\text{Cr}^{\circ\circ}, 3e'$), qui réagissent à l'interface externe selon la réaction :



ce qui entraîne la migration centrifuge d'ions chromiques interstitiels :



Les indices n , $n-1$ et $n+1$ indiquant le niveau du défaut considéré à l'intérieur du réseau de l'oxyde, $n = 0$ correspondant aux défauts localisés à l'interface oxyde / substrat.

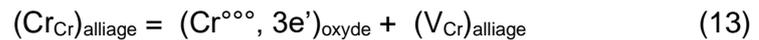
L'étape de diffusion, dans ces deux cas de semi-conductivité, pourrait être limitante puisqu'elle donnerait des cinétiques paraboliques (régime diffusionnel). Cependant, la diffusion étant alors localisée dans la chromine, toute modification d'épaisseur de cet espace de diffusion devrait entraîner une modification des cinétiques. Dans notre cas même l'élimination complète de la couche d'oxyde n'a pas modifié les cinétiques, ce qui prouve que cette étape ne peut pas être limitante.

c) La réaction à l'interface interne (oxyde / substrat) où les atomes de chrome de l'alliage passent sous forme d'ions Cr^{3+} et pénètrent dans le réseau de l'oxyde. Il y a encore deux possibilités ici :

- Si la chromine est semiconducteur de type p :



- Et si la chromine est semiconducteur de type n :



Dans les deux cas de semi-conduction, cette réaction est localisée à l'interface oxyde / substrat et ne peut donc pas être l'étape limitante, puisqu'elle ne peut pas justifier les cinétiques paraboliques observés : si elle était limitante, étant localisée sur une surface, elle conduirait à un régime interfacial et non diffusionnel.

d) La migration centrifuge des atomes de chrome à l'intérieur de l'alliage :



les indices p et p-1 indiquant le niveau des atomes considérés dans le réseau de l'alliage, avec p = 0 correspondant aux atomes localisés à l'interface oxyde / substrat.

Si cette étape de diffusion est limitante, elle doit donner des cinétiques paraboliques et induire une zone appauvrie en chrome dans l'alliage (espace de diffusion) puisque, dans cette hypothèse, elle est plus lente que la consommation des atomes de chrome à l'interface avec l'oxyde. De plus cette réaction ne doit pas être influencée par la pression partielle de gaz réactif, puisque que l'oxygène n'intervient pas dans cette équation. Enfin, cette réaction est cinétiquement indifférente à ce qui se passe dans la couche d'oxyde : celle-ci peut être éliminée sans que cela change quoi que ce soit à la diffusion interne des atomes de chrome.

Tous les éléments présentés au § d) ci-dessus correspondent parfaitement à ce qui a été observé expérimentalement et c'est la seule des 4 étapes limitantes possibles qui le fasse : il est donc établi que la réaction d'oxydation de l'Inconel®625 sous dioxyde de carbone est cinétiquement gouvernée par la diffusion des atomes de chrome à l'intérieur de l'alliage, au moins au début de la réaction ($\Delta m/S < 0,5 \text{ mg/cm}^2$), pour des températures comprises entre 900 et 1000 °C, et quelle que soit la pression du gaz réagissant.

3.3.1.5.7. Conclusions de l'étude cinétique

Cette étude a permis de dégager un certain nombre de conclusions qui présentent, pour certaines un intérêt pratique, pour d'autres un intérêt théorique.

D'un point de vue pratique, il apparaît que la pression partielle et même la nature du gaz réactif, air, CO₂ et peut-être d'autres comme H₂O est sans importance sur la nature du produit formé qui est toujours la chromine Cr₂O₃. A partir de là, l'intérêt de réaliser la préoxydation sous CO₂ est des plus limité, car ce gaz est évidemment plus onéreux que l'air pour finir par arriver au même résultat. C'est néanmoins cette méthode qui a été utilisée par la suite, l'étude des assemblages Inconel®625 / alumine ayant été faite avant que soient connues les conclusions de l'étude cinétique.

En revanche, d'un point de vue théorique, cette étude cinétique est particulièrement riche en enseignements, en relation avec l'identification de l'étape limitante. En effet, ces résultats viennent contredire une idée communément admise, à savoir que la couche de chromine qui se forme à haute température est toujours à l'origine de la bonne résistance à l'oxydation des alliages chrominoformeurs : au moins dans le cas du début de l'oxydation de l'Inconel®625 sous CO₂, ce n'est pas vrai. Si la couche d'oxyde formée est protectrice, c'est très indirect, et uniquement parce que sa formation entraîne l'apparition d'une zone appauvrie en chrome dans l'alliage, laquelle est seule responsable du ralentissement de la réaction.

Partant, on est fondés à se demander quelle peut être la durée de cette protection, puisque la présente étude est limitée au maximum à 15 h et que, nécessairement, les autres éléments de l'alliage vont bien finir par réagir à leur tour. On peut aussi s'interroger sur ce qui se passe réellement avec d'autres alliages chrominoformeurs et dans d'autres atmosphères, y compris dans le cas de certains systèmes déjà étudiés. Se pose aussi la question de savoir pourquoi aucune autre recherche sur l'oxydation des alliages chrominoformeurs, à notre connaissance, ne fait état de résultats concernant l'élimination de la couche d'oxyde en cours de réaction, expérience décisive dans cette étude. En bref, ce travail ouvre des perspectives qui débordent de beaucoup ses objectifs principaux, et qui mériteraient d'être approfondies dans un autre cadre.

3.4. Réalisation de jonctions Inconel®625 – Al₂O₃ avec interphase de chromine par thermocompression

3.4.1. Faisabilité de l'assemblage

L'idée de base est ici de réaliser un assemblage multicouche alumine / chromine / alliage appauvri en chrome / Inconel®625. Ce type d'assemblage, comme cela a été souligné au chapitre I (§ 1.3.6) a permis de réaliser des jonctions solides entre des pièces métalliques et des céramiques (projetées ou massives [28], [34]) qui, sans cela, n'auraient jamais pu être aussi solidement liées. Comme indiqué aussi au chapitre I, la solidité de l'assemblage provient de l'absence de saut brutal de propriétés entre les différentes phases présentes dans la zone interfaciale.

Ceci peut s'obtenir, en particulier quand l'oxyde formé lors de la préoxydation et la pièce céramique réagissent chimiquement [11] ou donnent naissance à une relation d'hétéroépitaxie [55]. On a vu précédemment aux § 2.1.2 et 3.1 que les conditions n'étaient pas favorables avec le système étudié dans ce travail, puisqu'on ne peut pas monter en température à cause de la fusion de l'alliage dès 1350 °C, que les températures auxquelles on peut travailler sont inférieures aux températures de Tammann des deux oxydes concernés (de l'ordre de 1500 et 1300 °C pour la chromine et pour l'alumine, respectivement) et surtout que les coefficients de dilatation de l'Inconel®625 et de l'alumine sont très sensiblement différents. Cependant, l'espoir qui a guidé ces tests était que la préoxydation (qui crée une zone tampon, « buffer zone ») et l'application d'une pression lors de la thermocompression puissent d'une part limiter l'intensité des contraintes de refroidissement (effet de la préoxydation) et d'autre part favoriser des interdiffusions qui, a priori, ne pourraient pas se produire sous la simple action de la température [86]–[88] (effet de la pression).

C'est ainsi qu'ont été entrepris les essais préliminaires, comme celui présenté ci-après. Le protocole suivi comprenait d'abord la préoxydation du disque d'alliage puis la thermocompression avec le disque d'alumine.

Ainsi, le disque d'Inconel®625 poli en surface, d'épaisseur 3 mm a été préoxydé pendant 1 h sous balayage de CO₂ à 1000 °C, ce qui a permis d'obtenir une couche superficielle de chromine d'environ 1,5 µm présentée à la Figure 51.

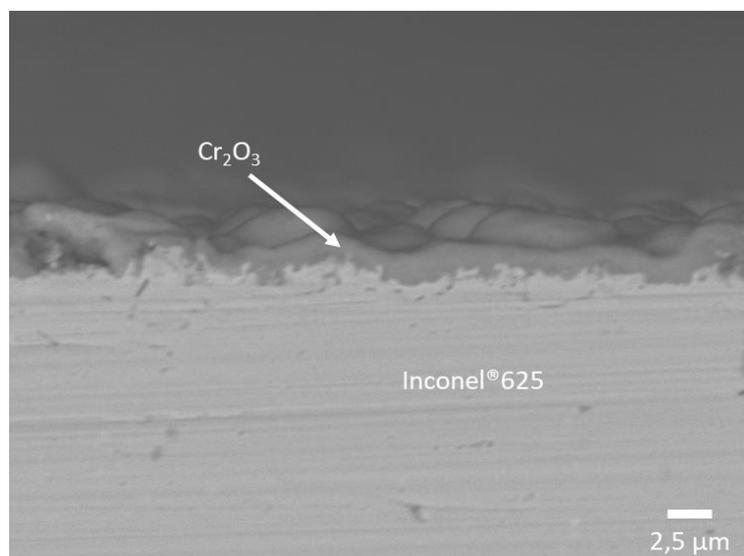


Figure 51 Observation au MEB de la tranche d'un échantillon d'Inconel®625 oxydé pendant 1 h sous CO₂ à 1000 °C

A la suite de ce traitement, l'échantillon est passé en thermocompression avec le même traitement thermique que présenté plus haut à la partie 3.2, soit une montée en température à 15 °C/min jusqu'à 900 °C pour un palier de 3 h et enfin une redescente à 30 °C/min (cf. Figure 27) et avec une pression de 60 MPa.

Le résultat est donné à la Figure 52 où l'on peut voir que l'issue de ce test n'est pas favorable puisque, comme pour le cas précédent sans préoxydation, aucune réelle accroche n'a pu être observée et que le disque d'alumine s'est cassé.

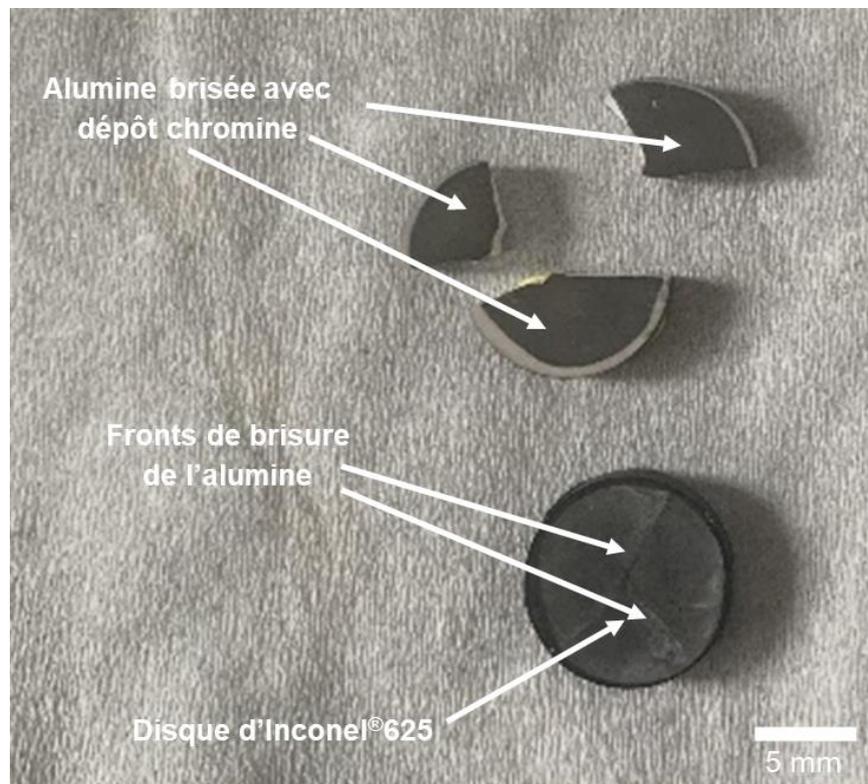


Figure 52 Résultat de l'essai d'assemblage entre l'Inconel®625 préoxydé et l'alumine après thermocompression à 900 °C pendant 3 h.

Face à ce résultat, il a été décidé de tester des températures de thermocompression sensiblement plus élevées.

3.4.2. Influence de la température

Cinq températures ont été testées pour essayer de trouver un domaine favorable à la jonction. Avec une température de fusion de 1350 °C pour l'Inconel®625, la gamme des températures possibles a été limitée entre 900 et 1200 °C. Les conditions de préoxydation et de thermocompression étaient toujours celles présentées au § précédent.

Le Tableau 10 résume les résultats obtenus en fonction de la température.

| Température | Résultat |
|-------------|----------|
| 900 | - |
| 1000 | - |
| 1100 | - |
| 1150 | (+) |
| 1200 | (+) |

Tableau 10 Résultat des tests de thermocompression pour différentes températures entre l’Inconel®625 préoxydé et l’alumine. Légende : - pas d’accroche ; (+) accroche mais brisure de l’alumine

Aucune adhésion n’a été obtenue pour des échantillons ayant subi des traitements thermiques entre 900 et 1100 °C. Chaque tentative s’est terminée par un résultat semblable à celui rapporté à la Figure 52, l’alumine s’étant brisée en ne laissant que des marques partant de ses points de fractures sur l’échantillon métallique, et sans aucune trace de jonction.

A 1150 °C et 1200 °C, l’accrochage s’accompagne d’une importante fracturation, mais, avec une épaisseur d’alumine de 8 mm au lieu de 3 mm, comme montré Figure 53, une accroche est observée et l’alumine résiste mieux à la fracturation, en plus de rester accrochée.

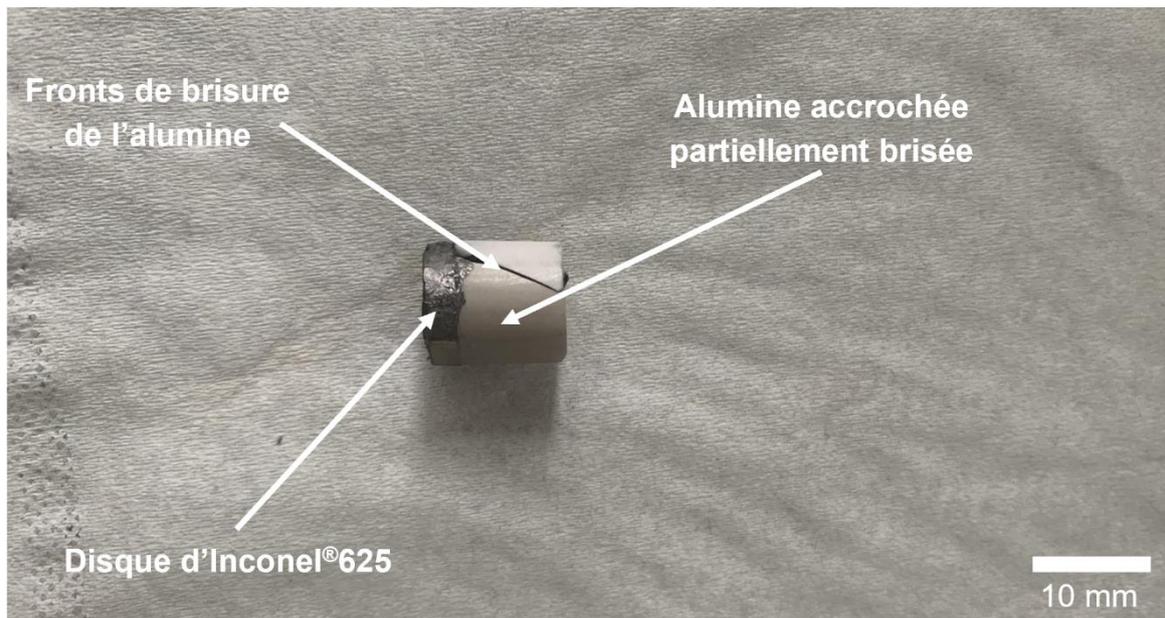


Figure 53 Assemblage Inconel®625-Alumine après thermocompression pendant 3 h à 1150 °C

L'image MEB de la Figure 54a montre que l'interface des deux matériaux est restée bien plane et que la couche de préoxydation demeure présente sur toute la longueur de l'interface, tandis que la Figure 54b illustre une accroche mécanique de type tenon-mortaise entre les parties céramique et métallique, l'alliage ayant pénétré dans une irrégularité superficielle de l'alumine.

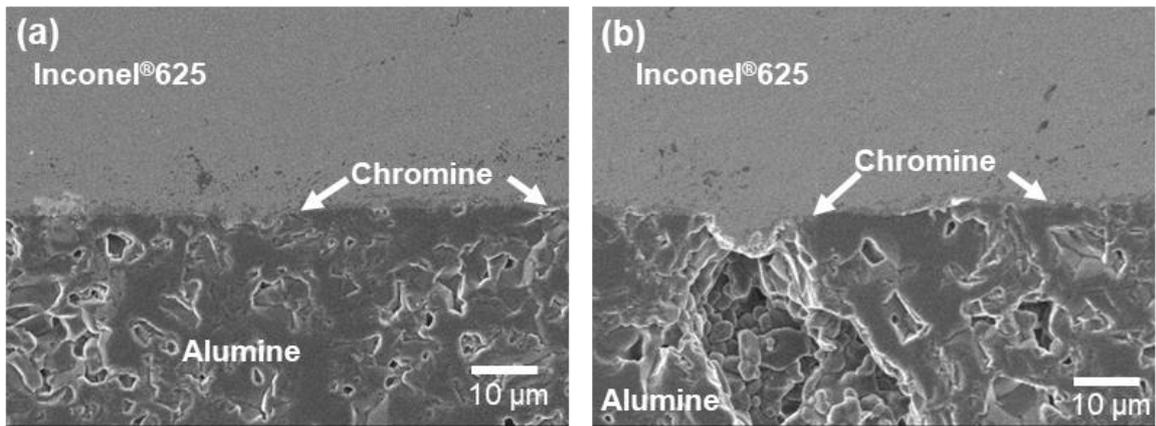


Figure 54 Images en électrons secondaires MEB de l'assemblage Inconel®625/alumine après thermocompression pendant 3 h à 1150 °C, (a) vue d'ensemble de la liaison, (b) pénétration de la partie métallique dans l'alumine

L'analyse EDS Figure 55 confirme la présence de la couche de chromine tout le long de l'interface, mais aucune réaction n'a pu être identifiée avec la partie céramique, ce qui est logique vu la faible température de traitement thermique en regard des températures de Tammann des matériaux en présence qui rend impossible une réactivité quantitative notamment entre la chromine et l'alumine. Cependant, les images du nickel, du molybdène et du niobium confirment la pénétration de l'alliage à l'intérieur de l'alumine, très certainement dans des pores de l'alumine ou dans les fissures identifiées précédemment.

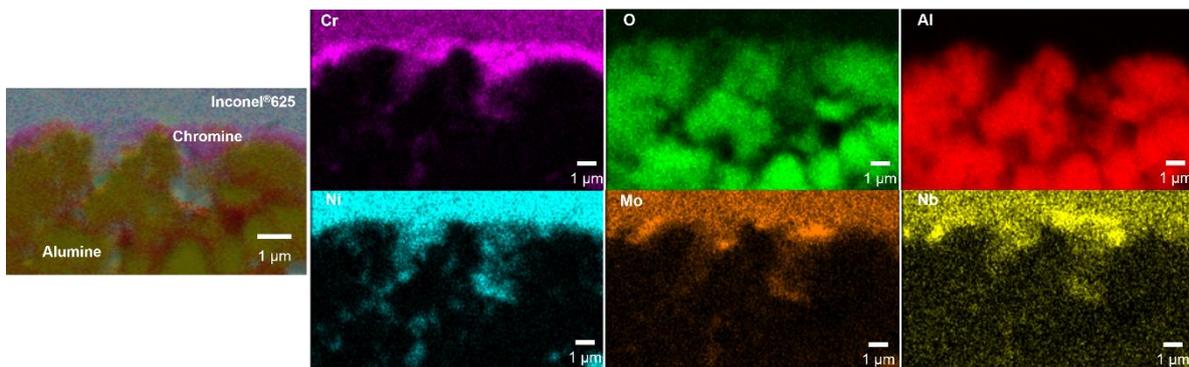


Figure 55 Cartographies EDS de l'interface de l'assemblage Inconel®625-Alumine après thermocompression pendant 3 h à 1150 °C sous 60 MPa

Il est donc établi que, même dans les conditions les plus sévères de température et de pression, aucune jonction par diffusion ne s'établit entre l'Inconel®625 préoxydé et alumine, l'assemblage observé étant seulement dû à des accrochages mécaniques.

3.4.3. Conclusion sur les essais de thermocompression

Les conditions expérimentales utilisées dans le cadre de ces travaux n'ont pas permis d'aboutir à un assemblage satisfaisant entre disques d'Inconel®625 et d'alumine. Si une liaison s'est établie dans certaines conditions, ce n'est qu'en raison d'une pénétration de l'alumine dans l'échantillon métallique (en l'absence de préoxydation), ou par suite de la pénétration de l'alliage dans des pores ou fissures de l'alumine (après préoxydation de l'alliage). Dans tous les cas, on se retrouve avec un endommagement complet ou au moins partiel de la céramique.

Le fluage important de l'Inconel®625 à des températures relativement proches de celle de sa fusion a manifestement permis sa pénétration dans la céramique et son accroche, vraisemblablement favorisée d'un phénomène d'étau au refroidissement, qui est aussi, probablement, le principal responsable de la fracturation de l'alumine.

Enfin, il est clair que l'application d'une pression sur les disques d'une céramique relativement fragile comme l'alumine est, à soi seul, possiblement générateur de contraintes durant le traitement, voire de fissurations.

Au final, même la tentative de travailler avec une interphase à l'interface (via la préoxydation de l'alliage), n'a pas suffi pour obtenir des assemblages satisfaisants, et surtout elle n'a pas permis d'obtenir la réaction espérée entre la chromine et l'alumine qui, seule, aurait ouvert la possibilité d'une jonction par diffusion : l'exercice d'une pression n'est pas suffisante, dans les conditions expérimentales imposées, pour compenser les valeurs trop fortes des températures de Tammann de la chromine et de l'alumine.

3.5. Conclusion sur la faisabilité de l'assemblage Inconel®625 / alumine

Malgré des résultats peu encourageants, on pourrait penser que la possibilité d'un assemblage Inconel®625/alumine, reste envisageable en thermocompression en prenant en compte les résultats des essais à 1150 et 1200 °C. Car même si le problème de la fissuration de la céramique reste entier, l'établissement de liaisons mécaniques type tenon-mortaise pourrait peut-être suffire pour certaines applications. En ce cas, il serait sans doute souhaitable que la surface de la céramique soit suffisamment rugueuse pour faciliter l'établissement de telles jonctions. On peut aussi noter que, si ce type de jonction était recherché, la préoxydation de l'alliage serait, bien sûr, totalement inutile.

Cela étant, il faut aussi souligner par ailleurs que le traitement de la partie métallique à des températures proches de sa température de fusion est de nature à entraîner des modifications structurales en son sein et donc à impacter ses propriétés.

Finalement, et au vu de toutes ces contraintes et difficultés, il apparaît quand même que l'assemblage du couple Inconel®625/alumine est peu porteur d'avenir, y compris avec le procédé de thermocompression et y compris avec l'étape de préoxydation de l'alliage.

Chapitre IV

Etude de la jonction TZM – Carbure de Silicium

Chapitre IV. Etude de la jonction TZM – carbure de silicium

L'étude de la faisabilité d'une jonction TZM – SiC est suivie dans ce chapitre en faisant varier les différents paramètres, comme pour l'étude des assemblages Inconel®625-alumine. Le couple TZM – SiC remplit beaucoup mieux que le couple Inconel®625-alumine la première condition pour l'obtention d'un assemblage, à savoir la proximité des coefficients de dilatation thermique (CTE) des deux matériaux : $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'alliage et $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la céramique, soit une différence de $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cependant, il a été montré antérieurement [11] que, même une différence aussi faible des CTE était suffisante pour générer des contraintes mécaniques internes significatives au refroidissement.

Les premiers essais concernent les tests pour l'obtention d'une jonction directe sans pression appliquée, dans l'air par le simple effet de la température et de l'oxydation naturelle de l'alliage. Cette méthode très simple a donné des résultats pour le couple TZM-alumine [11] et devait être essayée en premier lieu. Les essais ont porté ensuite sur la thermocompression, d'abord directe, en jouant sur la température de traitement et le temps du palier thermique, puis en rajoutant une étape de préoxydation de l'alliage.

4.1. Tests d'assemblage sans pression

Pour ces premiers tests, il convenait de se placer dans l'air en utilisant par exemple le four à moufle. Cependant son utilisation est délicate dans ce cas puisque l'alliage TZM forme dès 400 °C [47] différents oxydes, à partir de MoO_2 et en allant jusqu'à MoO_3 comme le montre le diagramme de phases Mo / O de la Figure 56 [89]. Ce diagramme est pertinent sachant que l'alliage TZM est constitué presque uniquement de molybdène (99,3 % pds) comme vu au § 2.1.3.3. Or l'oxyde MoO_3 possède une température de fusion faible, de 800 °C selon l'indication du diagramme de phases, et il est très volatil quand on approche ou qu'on dépasse cette valeur [90]. Sa formation doit donc être évitée dans la mesure du possible, ne serait-ce que pour une raison de pollution des fours où il se forme.

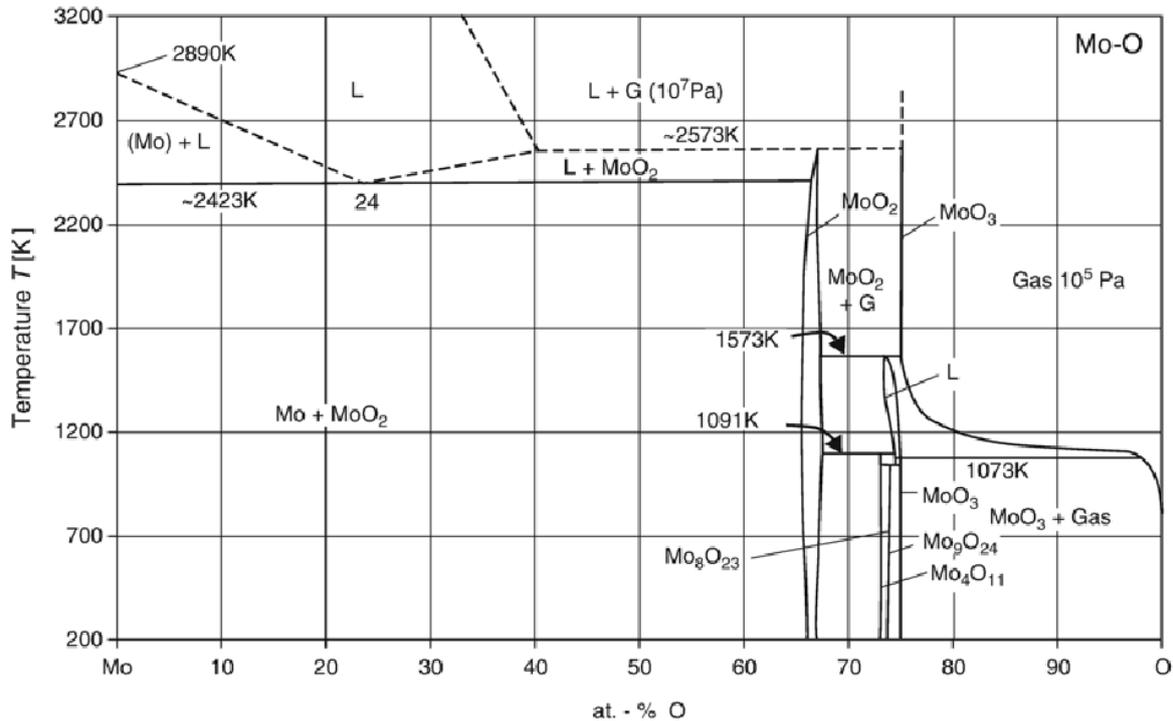


Figure 56 Le diagramme de phases molybdène – oxygène [89]

L'objectif de cette expérimentation étant d'obtenir une liaison sans pression en se rapprochant de la température de Tammann d'un des deux échantillons, soit autour de 1600 °C pour l'alliage TZM comme pour le carbure SiC, cet objectif paraît donc ici compromis d'emblée, sous peine d'engendrer une oxydation catastrophique de l'échantillon et de l'endommager de manière irréversible.

En dépit de ce handicap prévisible, une série de tests a quand même été effectuée dans le four à moufle Céradel, cf. § 2.2.5.2, pour des températures allant de 700 à 1000 °C et pour des durées de 5 à 30 min. L'idée était de tester la possibilité d'une réaction chimique formant une phase mixte du type :



ou bien, en cas de légère oxydation superficielle du carbure en silice, du type :



ce genre de phase mixte étant un facteur très favorable à l'établissement d'une liaison par diffusion, comme explicité plus haut (cf. § 1.3.6). Malheureusement, la littérature ne fait pas état de telles phases mixtes et même, concernant l'éventuelle réactivité des oxydes, un diagramme calculé [91] reproduit à la Figure 57 montre au contraire qu'aucune phase mixte n'existe dans le système MoO₃/SiO₂. Il reste la présence des autres éléments métalliques de l'alliage qui justifiaient malgré tout de mener les tests envisagés.

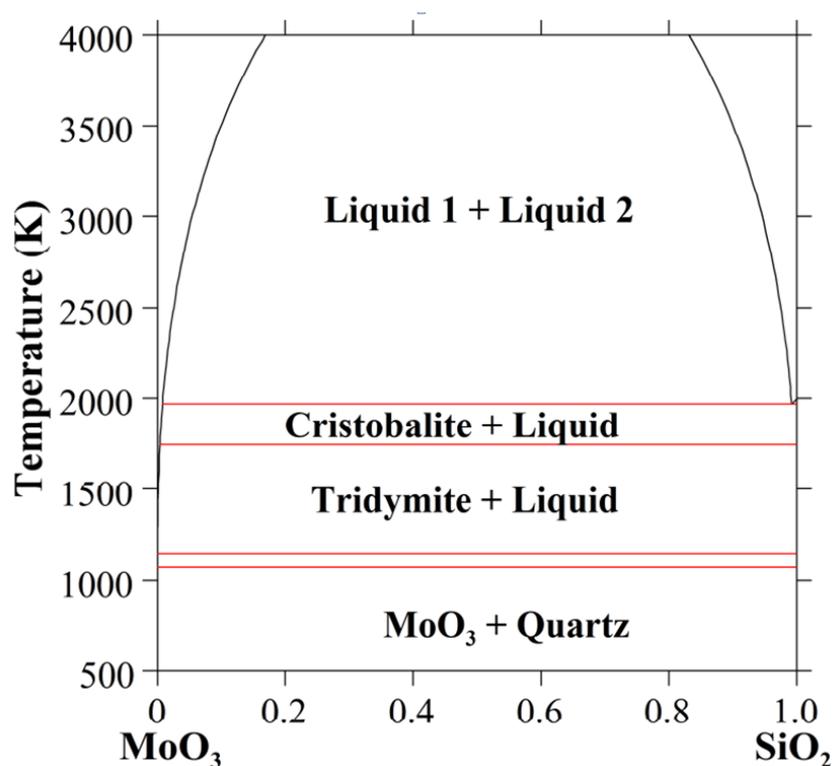


Figure 57 Le diagramme pseudo-binaire MoO₃/SiO₂ [91]

La durée des essais a été limitée à quelques minutes seulement afin de limiter la volatilisation de l'oxyde formé. Les deux disques d'alliage et de céramique ont été disposés l'un sur l'autre dans le four à moufle, l'alliage étant au-dessus. Malgré cela, le diffractogramme de la Figure 58, donné à titre d'exemple, montre qu'effectivement, à 1000 °C après 5 min de traitement, l'alliage s'est oxydé en trioxyde MoO₃, avec de petits signaux témoignant probablement de la présence de sous-oxydes de molybdène mais qui n'ont pas pu être identifiés.

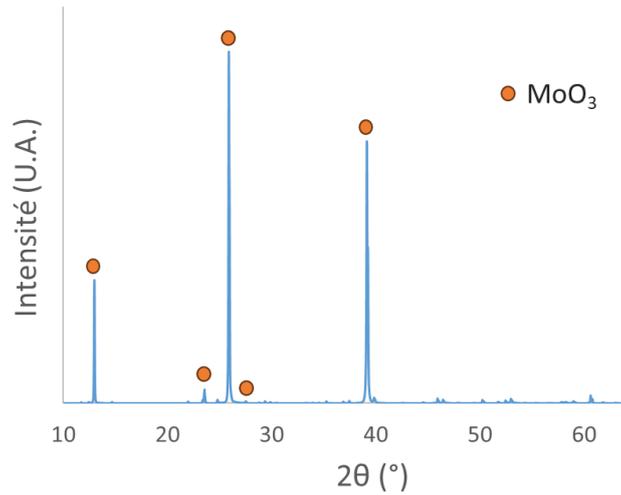


Figure 58 Diffractogramme identifiant la présence de l'oxyde MoO₃ (JCPDS 00-035-0609 Annexe 8) à la surface de l'alliage TZM après un séjour dans l'air à 1000 °C pendant un palier de 5 min

Même à l'œil nu, la dégradation de l'alliage est bien visible comme illustré à la Figure 59 où l'on peut voir l'échantillon de TZM très attaqué après un traitement thermique à 1000 °C pendant 5 min, avec une montée et redescente en température à la vitesse de 20 °C/min.

A l'issue de ces essais, aucune jonction, ne serait-ce que légère n'a pu être observée, et ce malgré la présence d'un oxyde liquide qui aurait pu sembler constituer une condition favorable.

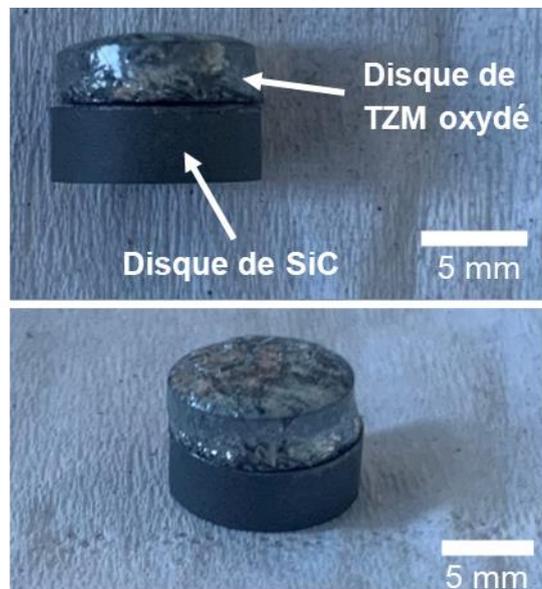


Figure 59 Echantillons de TZM – SiC après traitement thermique dans un four à moufle sous air à 1000 °C pendant 5 min

Au vu de ce résultat, il a été décidé de poursuivre la recherche d'une liaison sans application de pression pour ce couple de matériaux à température plus basse, sur la base de travaux précédents du laboratoire IRCER [11] qui avaient permis d'obtenir une liaison entre l'alumine et l'alliage TZM, en utilisant le cycle fourni à la Figure 60 avec une montée et une descente à 20 °C/min, et avec un palier de température à 795 °C pendant 30 min, soit donc juste au-dessous de la température de fusion de MoO₃.

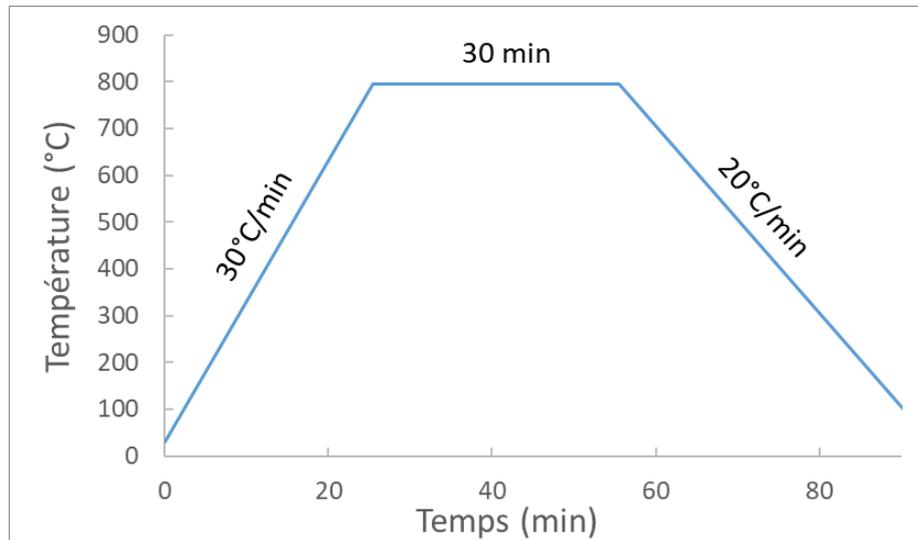


Figure 60 Cycle thermique de préoxydation de l'alliage de TZM à 795 °C

La Figure 61 montre une oxydation contrôlée du TZM, avec formation du trioxyde de molybdène, mais aucune adhérence avec le carbure de silicium. Lors de la sortie du four seule une très légère accroche fut observée mais détruite lors de la récupération des échantillons : il s'agissait très probablement d'une simple accroche mécanique des deux disques due aux aspérités de surface des deux matériaux, consécutives à leur oxydation.

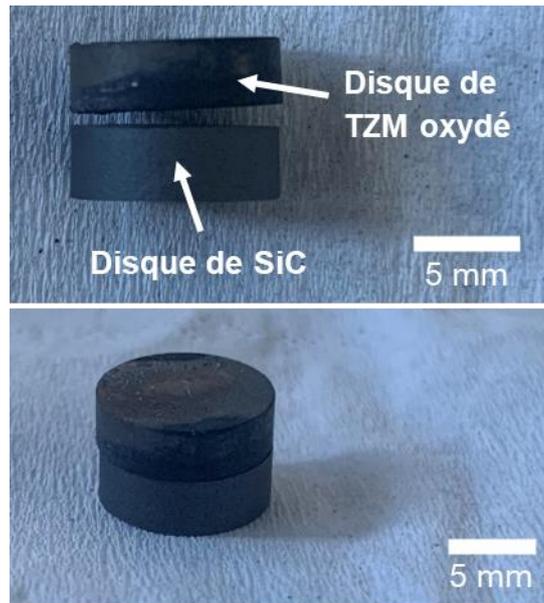
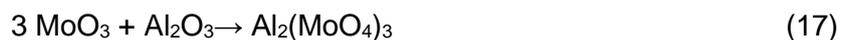


Figure 61 Echantillons de TZM – SiC après traitement thermique dans un four à moufle à 795 °C pendant 30 min

De cette série d'essais il ressort qu'aucune jonction par diffusion ne s'est produite entre l'alliage TZM et le carbure de silicium. Ceci peut paraître étonnant vu qu'une liaison avait pu s'établir entre cet alliage et l'alumine lors de travaux antérieurs. L'explication réside vraisemblablement dans l'existence de phases mixtes dans le système $\text{MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$, alors qu'il n'y en a pas dans le système $\text{MoO}_3 / \text{SiO}_2$, comme discuté plus haut. Dans le premier cas, la réaction (17) suivante peut se produire



alors que rien ne peut se faire entre MoO_3 et le carbure de silicium ou la silice.

L'ensemble de ces éléments permet de conclure qu'il est exclu de réaliser un assemblage direct TZM/SiC sans pression appliquée et par le simple effet d'une oxydation superficielle de ces deux matériaux. En conséquence, les tests suivants impliquent l'exercice d'une pression. Ils ont été menés sous atmosphère neutre, ce qui modifie en fait deux conditions expérimentales importantes : la pression, évidemment, mais aussi les températures accessibles qui sont bien plus élevées que celles utilisées dans l'air, l'oxydation des matériaux n'étant plus à craindre.

4.2. Jonction directe sous pression

Les essais en thermocompression ont été réalisés dans le four HP Goliath précédemment utilisé pour les assemblages l'Inconel[®]625/alumine et présenté au chapitre II (§ 2.2.5.1). Le gaz protecteur utilisé était de l'argon, et les échantillons étaient placés dans la matrice en carbone, présentée à la Figure 1, mais ici préalablement préparée en la couvrant d'un film de nitrure de bore BN en aérosol vaporisé sur les surfaces internes de la matrice et des pistons comme on peut le voir sur la Figure 62. L'usage de ce nitrure bloque toute diffusion du graphite vers les échantillons, en jouant le même rôle que le papyex utilisé précédemment.

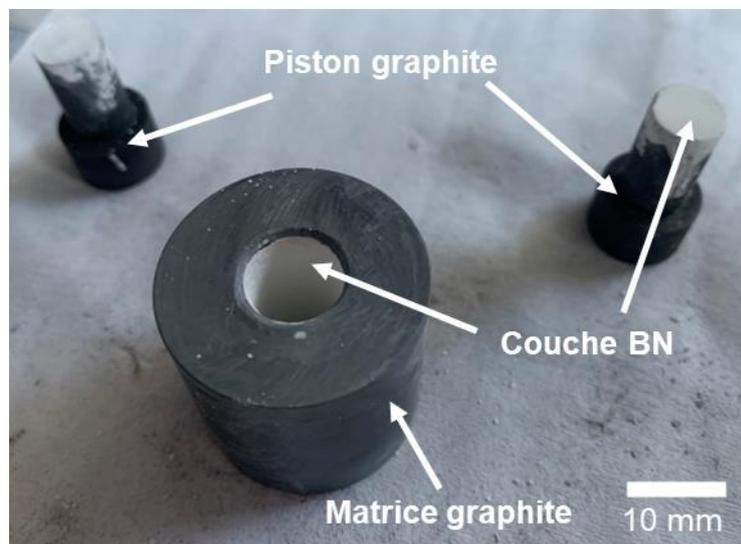


Figure 62 Matrice de graphite et ses pistons recouverts d'une couche de nitrure BN avant thermocompression des échantillons à assembler

L'alliage était placé au-dessus de la céramique et la pression appliquée a été fixée à 20 MPa au début et tout au long de la montée et descente en température et à 60 MPa lors du palier de traitement thermique. Bien qu'il aurait été intéressant de rechercher quel pouvait être l'effet de l'intensité de la pression appliquée, ceci n'a pas été possible avec l'appareillage utilisé, l'ajustement de la pression n'étant pas suffisamment précis pour permettre une telle étude. Cependant deux paramètres importants ont été modifiés pour étudier leur influence, la température et la durée du traitement.

4.2.1. Recherche de la gamme de température utile

Les températures utilisées peuvent être ici nettement plus élevées que celles de l'étude sur la jonction Inconel®625-alumine, car les deux matériaux sont réfractaires, ce qui n'était pas le cas pour l'Inconel®625. On a choisi de couvrir la gamme allant de 1300 °C jusqu'à 1700 °C, pour s'approcher des températures de Tammann de l'alliage et du carbure, les deux étant de l'ordre de 1600 °C, ceci constituant des conditions thermiques favorable à l'assemblage visé comme détaillé au § 1.2.1.4.

Le temps de palier était ici fixé à 1 h et la Figure 63 donne le cycle thermique appliqué. Le Tableau 11 présente de façon qualitative les résultats obtenus, la liaison étant considérée comme suffisamment solide (notée (+)) lorsqu'elle résistait à un arrachement manuel.

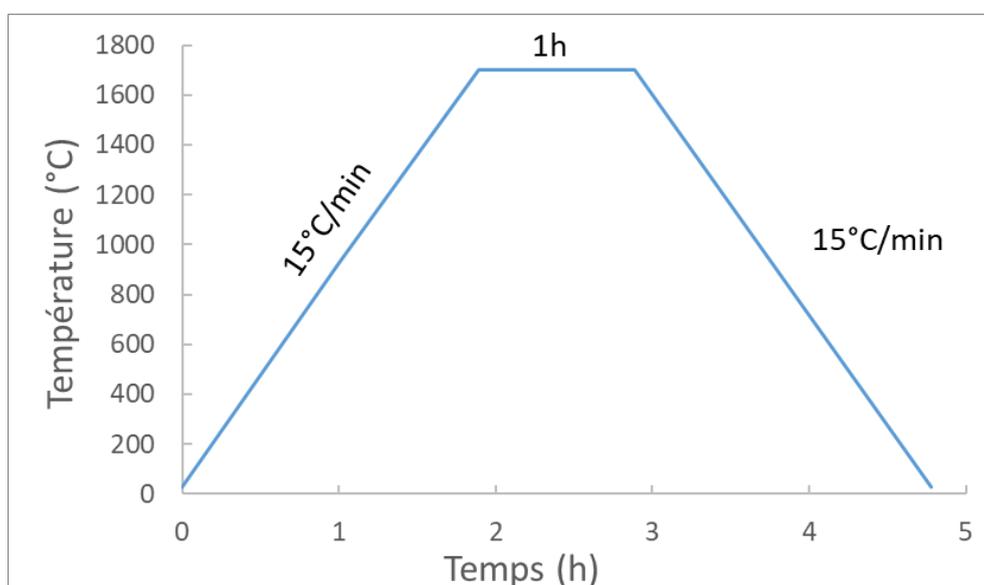


Figure 63 Cycle thermique pour les essais liaison entre l'alliage TZM et le carbure de silicium dans le four HP sous 60 MPa

| Température (°C) | Résultat |
|------------------|----------|
| 1300 | - |
| 1400 | - |
| 1500 | - |
| 1600 | ~ |
| 1650 | ~ |
| 1675 | + |
| 1700 | + |

Tableau 11 Résultats qualitatifs des essais à différentes températures visant l'obtention d'une jonction entre le TZM et le carbure de silicium en four HP pendant 1 h sous 60 MPa avec (-) aucune liaison, (~) une liaison très faible et (+) une liaison ne pouvant pas être rompue manuellement

Concernant tous ces échantillons, la zone interfaciale a été étudiée au MEB en observant chacune des deux faces ayant été en contact des échantillons soit directement s'il n'y avait pas de tenue importante, soit après traction si l'assemblage tenait correctement. De plus une observation en coupe a été faite pour certains échantillons présentant une interface complexe. La caractérisation des phases en présence s'est faite par EDS et par diffraction des RX.

Les échantillons traités à 1300 °C et 1400 °C n'ont donné aucune liaison ni même d'interactions apparentes, même très faibles, entre la partie métallique et la partie céramique, ce qui vérifie que la température de Tammann est effectivement requise pour qu'un assemblage puisse se faire.

Cependant, il est intéressant d'examiner, en les comparant, les résultats obtenus à 1400 et 1500 °C parce que ces températures encadrent celle de fusion du silicium qui est de 1410 °C. Or les disques de carbure de silicium utilisés sont de type RBSC, comme expliqué au chapitre II (§ 2.1.3.4) et ils contiennent 10 % en masse de silicium, lequel remplit la porosité du carbure. Au-dessus de 1410 °C, le silicium passe à l'état liquide et il représente alors 13 % en volume du disque céramique, alors qu'une pression de 60 MPa s'y exerce : ceci a nécessairement pour conséquence de chasser le silicium vers les bords de la pièce.

Ainsi, alors qu'après le traitement à 1400 °C les deux pièces de carbure et d'alliage ressortent du moule avec un aspect sensiblement identique à celui qu'ils avaient au moment de leur introduction, au contraire, à 1500 °C, on observe qu'une sorte d'anneau, un bourrelet, est apparu sur le pourtour des disques comme on peut le voir identifié sur la Figure 64 par l'indication « Résidu phase liquide ».

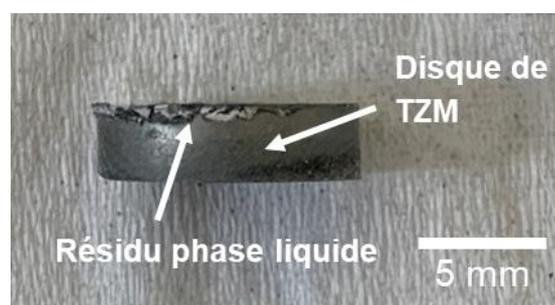


Figure 64 Echantillons de TZM après traitement thermique dans le four HP sous argon à 1500 °C pendant 1 h sous 60 MPa

L'analyse radiocristallographique de cet anneau est donnée à la Figure 65. Les pics de diffraction sont très étalés aux petits angles ce qui est caractéristique d'une phase en bonne partie amorphe, attribuée à du silicium non cristallisé et on identifie aussi des pics du disiliciure MoSi_2 correspondant à la fiche JCPDS 00-041-0612 (Annexe 9).

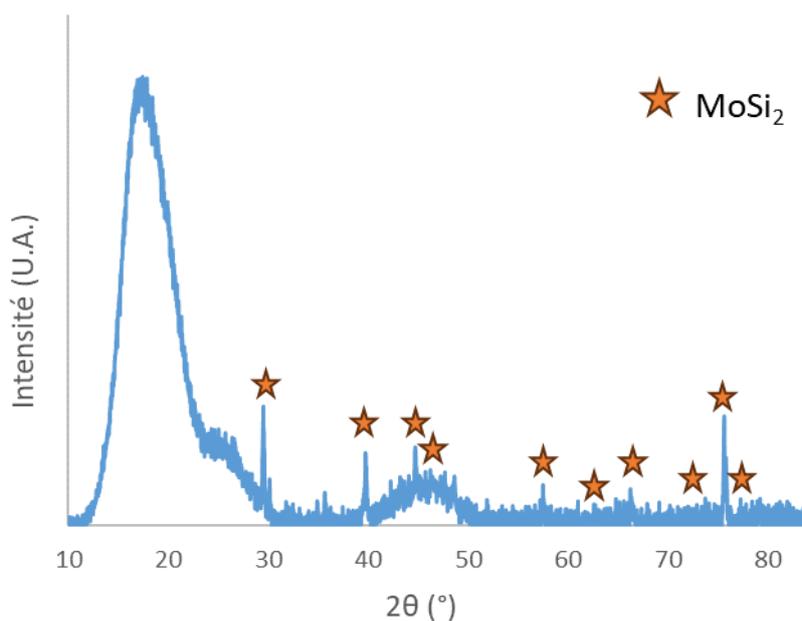


Figure 65 Diffractogramme X de la surface de l’anneau résidu de la phase liquide du côté d’un échantillon de TZM après tentative d’assemblage à 1500 °C pendant 1 h sous 60 MPa avec la phase identifiée : MoSi₂ (étoiles orange)

Cette analyse vérifie donc qu’une partie du silicium a été chassée sous forme liquide vers l’extérieur du disque de carbure SiC, en particulier au niveau de la surface de séparation d’avec l’alliage TZM, entraînant la formation de l’anneau périphérique observé. La présence du disiliciure MoSi₂ prouve que, au cours de son mouvement centrifuge, la phase liquide a réagi avec le molybdène, élément principal de l’alliage TZM selon la réaction (18) :



La Figure 66a montre la surface du disque de TZM après l’assemblage avec le disque de SiC à 1500 °C sous 60 MPa. On y retrouve trois zones identifiées à l’aide de la microanalyse EDS de la Figure 66b et des pointés associés. La surface est majoritairement recouverte d’une phase de siliciure riche en silicium (pointé vert de la Figure 66a avec un pic de silicium beaucoup plus intense que celui du molybdène) identifié à l’aide du diffractogramme Figure 67 comme une phase de MoSi₂ tout en étant légèrement parsemé de morceaux de SiC (pointé rouge de la Figure 66a). Ces vestiges d’accroche ont des tailles de l’ordre de quelques microns à plusieurs dizaines de microns. De plus des grains riches en titane (cf. le pointé noir de la Figure 66a) ont pu être observés très ponctuellement sans pour autant être identifiables à l’aide de la diffraction des Rayons X de la Figure 67, en raison de leur faible quantité.

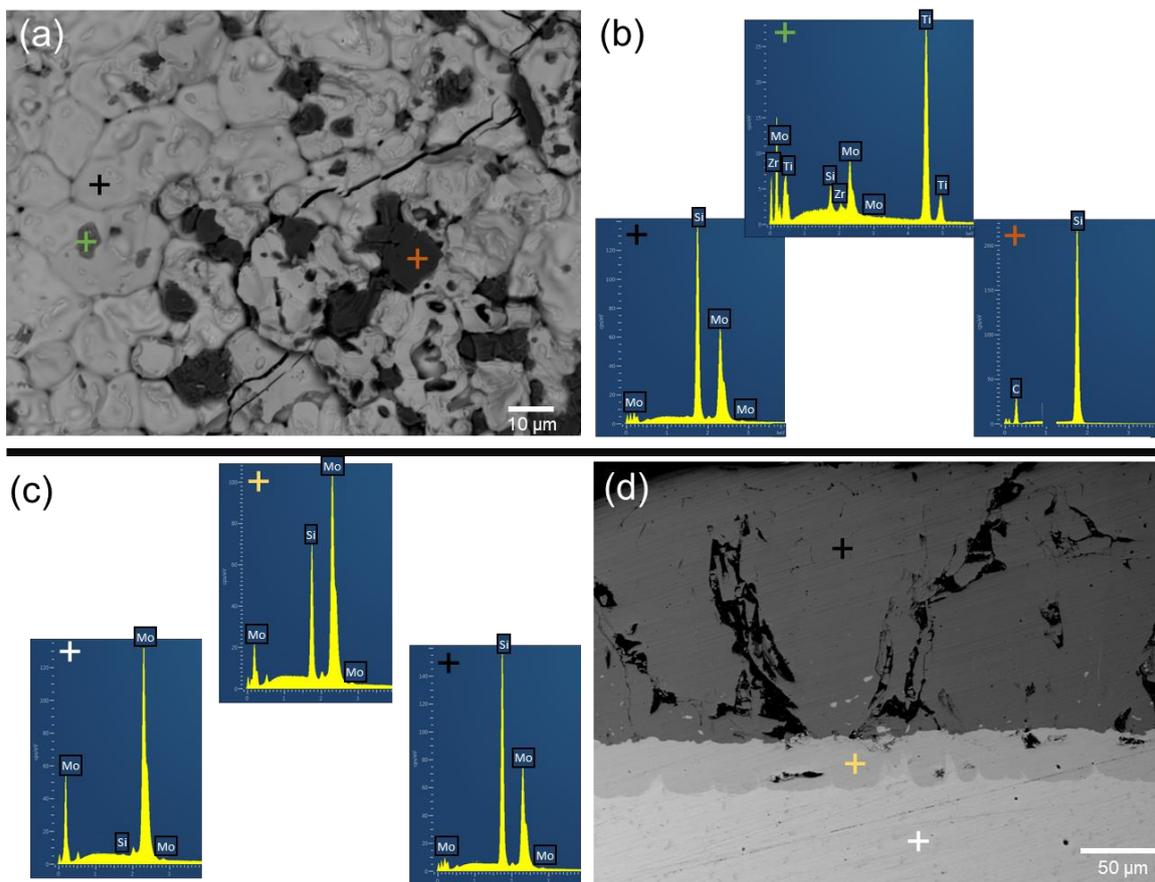


Figure 66 Images MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface vue du côté de l'alliage TZM après tentative d'assemblage à 1500 °C pendant 1 h sous 60 MPa, (a) en surface avec trois zones de contraste chimique, (b) les spectres EDS associés aux pointés de l'image (a), (c) les spectres EDS associés aux pointés de l'image (d) et (d) la vue en coupe avec trois zones de contraste chimique

La vue en coupe Figure 66d expose une interface en trois zones distinctes avec respectivement, de bas en haut : le substrat de TZM sans signal de silicium (cf. le spectre de correspondant au pointé blanc de la Figure 66c), une phase de siliciure plus riche en molybdène qu'en silicium (pointé jaune de la Figure 66c) identifiée à l'aide du diffractogramme de la Figure 67 comme une phase de Mo_5Si_3 (correspondant à la fiche JCPDS 00-017-0415, Annexe 10) de 30 μm d'épaisseur environ, et enfin (pointé noir de la Figure 66c) la couche de MoSi_2 (correspondant à la fiche JCPDS 00-041-0612) continuant jusqu'à la surface avec une épaisseur de 160 μm d'épaisseur environ. Les deux siliciures se différencient facilement sur les micrographies en électrons rétrodiffusés par leur différence de contraste puisque le disiliciure MoSi_2 étant moins riche en molybdène que le siliciure Mo_5Si_3 , il est également moins lourd et apparaît toujours dans une teinte grise plus foncée.

On observe aussi dans la Figure 66d quelques inclusions dans le disiliciure MoSi_2 , au voisinage de l'interface, attribuées à la phase Mo_5Si_3 en raison de leur contraste gris clair et des fissures transverses qui apparaissent en noir.

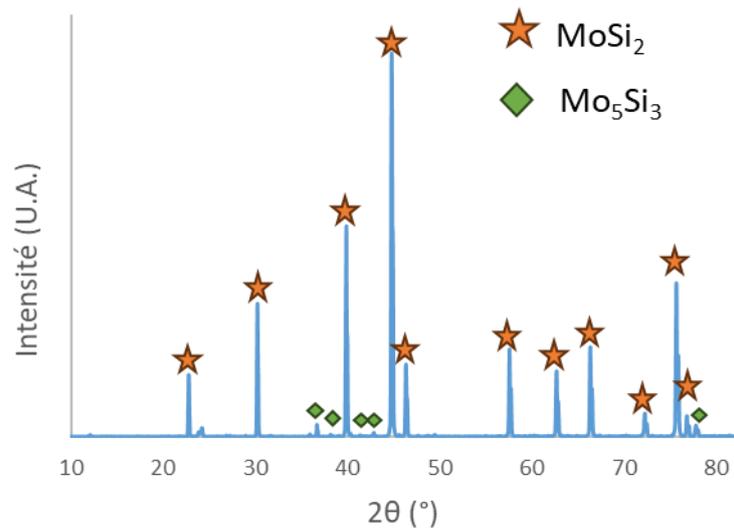


Figure 67 Diffractogramme X de la surface d'un échantillon de TZM après tentative d'assemblage à 1500 °C pendant 1 h sous 60 MPa avec les phases identifiées : MoSi₂ (étoiles oranges) et Mo₅Si₃ (losanges verts)

Du côté du carbure de silicium l'échantillon n'a pas subi beaucoup de transformations mais la Figure 68a confirme bien qu'à cette température une partie du silicium présent dans les pores du carbure est passé en phase liquide et a recouvert une partie de la surface jointive de l'alliage. La Figure 68b montre clairement deux phases sur cette surface identifiées sur la Figure 68d à l'aide de pointés EDS comme étant le substrat de carbure SiC en sombre et du silicium pur en clair. Enfin, sur la Figure 68c il est possible d'observer l'apparition de pores dans le carbure jusqu'à 40 µm sous la surface : il s'agit probablement d'une porosité ouverte qui était remplie de silicium, lequel est parti sous forme liquide vers l'interface avec l'alliage, sous l'effet de la pression et/ou de la capillarité, pour former les siliciures de molybdène, et dont il subsiste les traces solidifiées bien visibles sur l'image de la Figure 68b.

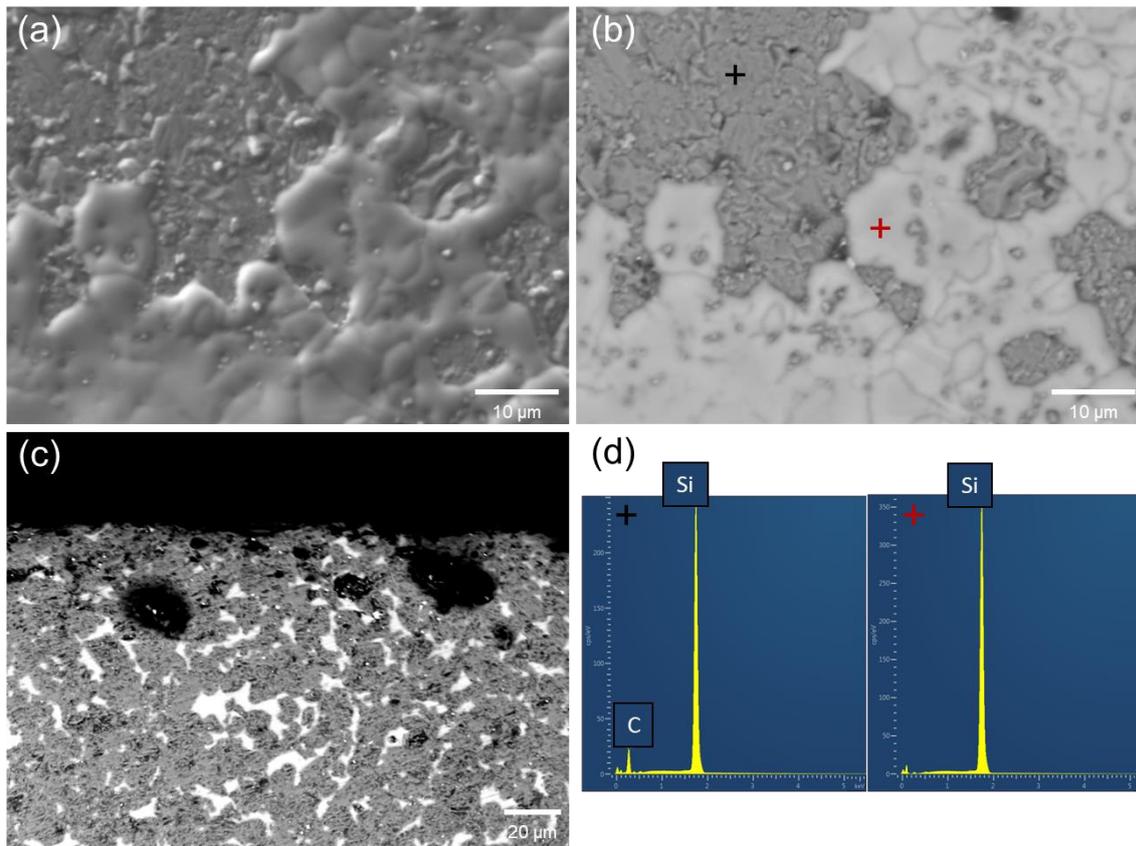


Figure 68 Images MEB de l'interface (côté SiC) après tentative d'assemblage à 1500 °C pendant 1 h sous 60 MPa, en surface (en électrons secondaires (a) ou rétrodiffusés (b) avec deux zones de contraste chimique, en vue de coupe (en électrons rétrodiffusés (c)) avec les spectres (d) associés aux pointés de l'image (b)

Malgré des interactions entre les deux échantillons pendant ces premiers tests avec la formation notamment de l'anneau de phase vitreuse de silicium et de disiliciure MoSi_2 et avec la présence des deux siliciures du côté de l'alliage TZM, les assemblages n'ont pas du tout tenu, contrairement aux températures supérieures.

4.2.2. Influence de la température entre 1600 et 1700 °C

A 1600 °C une tenue de l'assemblage est observée mais il est encore très fragile puisqu'il a été possible de séparer à la main les deux disques de carbure et d'alliage. Autour de l'assemblage, au niveau de l'interface, on observe de nouveau la formation de l'anneau signalé précédemment. Il est visible sur la Figure 69 où il présente l'aspect d'un liquide solidifié.

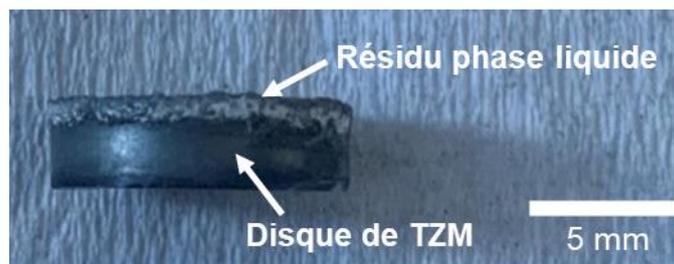


Figure 69 Disque de TzM après assemblage avec le disque de carbure SiC dans le four HP sous argon à 1600 °C pendant 1 h sous 60 MPa

En regardant la surface après rupture de l'assemblage, du côté TzM, on voit sur la Figure 70a la surface entièrement recouverte d'une phase MoSi_2 , identifiée par le pointé rouge de la microanalyse EDS de la Figure 70b (cf. la Figure 70d) et par le diffractogramme de la Figure 71. L'observation en électrons rétrodiffusés donnée à la Figure 70b permet aussi de voir que le disiliciure de molybdène qui compose la surface est complètement fissuré et qu'il est parsemé de grains de carbure de silicium qui apparaissent en sombre, ce que confirme le pointé vert de la microanalyse EDS de la Figure 70d.

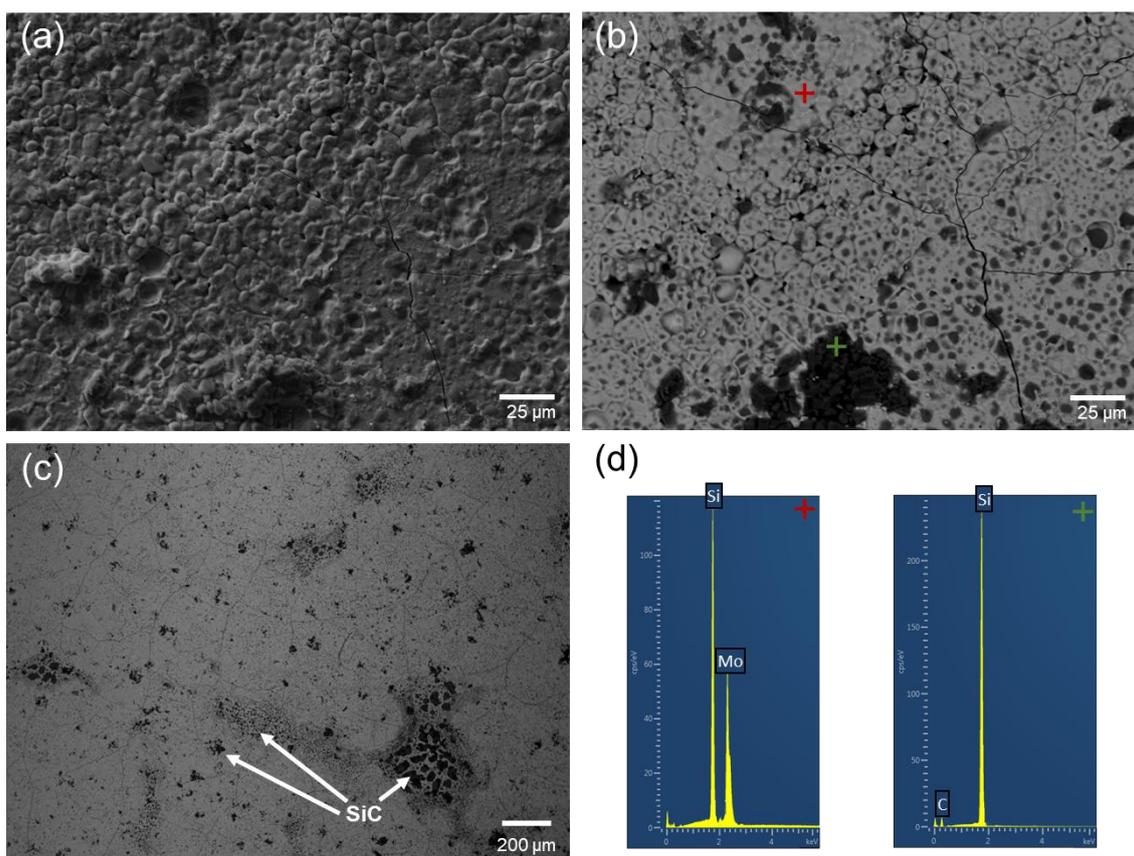


Figure 70 Images MEB de l'interface côté TzM après tentative d'assemblage à 1600 °C pendant 1 h sous 60 MPa : (a) en électrons secondaires, (b) en électrons rétrodiffusés avec les deux pointés EDS, (c) une vue éloignée montrant les amas de SiC accrochés et (d) les spectres EDS de l'image (b)

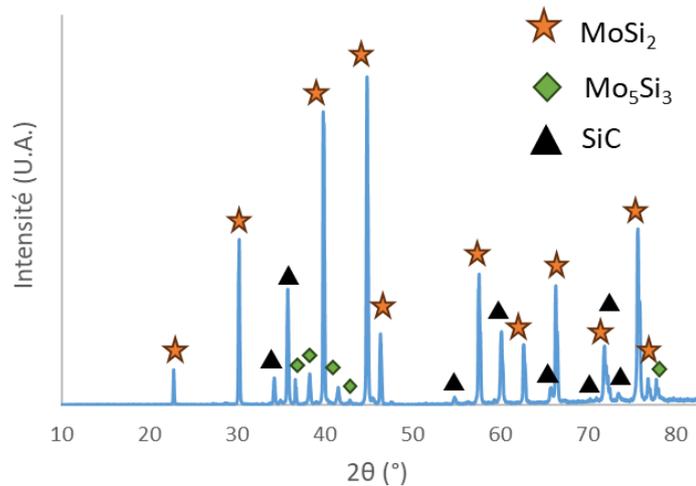


Figure 71 Diffractogramme de la surface d'un échantillon de l'alliage TZM après tentative d'assemblage à 1600 °C pendant 1 h sous 60 MPa avec les phases identifiées : MoSi₂ (étoiles oranges), Mo₅Si₃ (losanges verts) et SiC (triangles noirs)

On peut également voir sur les micrographies de la Figure 70c (du côté de l'alliage TZM) que la surface du disiliciure MoSi₂ est parcourue par tout un réseau de fissures et l'on peut aussi voir des morceaux de SiC restés attachés sur l'interface. Ceci montre qu'une certaine accroche existe ici et qu'elle n'est pas seulement liée au résidu de la phase liquide sur les bords des échantillons. Les fissures sont probablement dues à la différence importante de coefficients de dilatation thermique entre l'alliage TZM et le disiliciure de molybdène, celui de ce dernier étant beaucoup plus fort que celui de l'alliage avec $8,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [92] pour MoSi₂ et seulement $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (cf. le Tableau 2) pour l'alliage TZM.

En coupe, comme montré sur la Figure 70, une couche de disiliciure d'environ 200 µm s'est formée à la surface de l'alliage TZM. Une autre phase plus riche en molybdène, de composition Mo₅Si₃, identifiée à la Figure 71 est visible en plus clair dans les photos des Figure 72a et b. Au sein de cette dernière phase, on observe une fracture longitudinale tandis que la couche de disiliciure MoSi₂ apparaît traversée des fissures verticales vues de dessus à la Figure 72b, signes de fortes contraintes en tension dans cette phase.

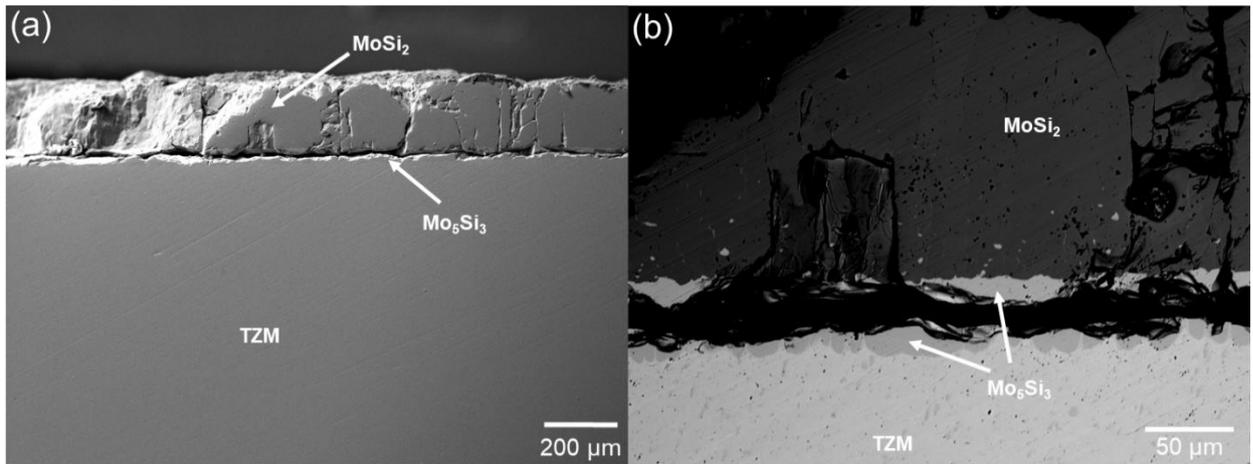


Figure 72 Images MEB de l'interface d'un assemblage (côté TZM) après traitement à 1600 °C : (a) localisation des siliciures en électrons secondaires, et (b) détail de l'interface siliciures/TZM observée en électrons rétrodiffusés

Pour l'échantillon à 1675 °C l'assemblage tient et ne se brise pas à la main. Le cliché optique de la Figure 73 montre les deux échantillons liés l'un à l'autre et les traces de phase liquide sous la forme de l'anneau périphérique signalé aux températures de 1500 et 1600 °C.

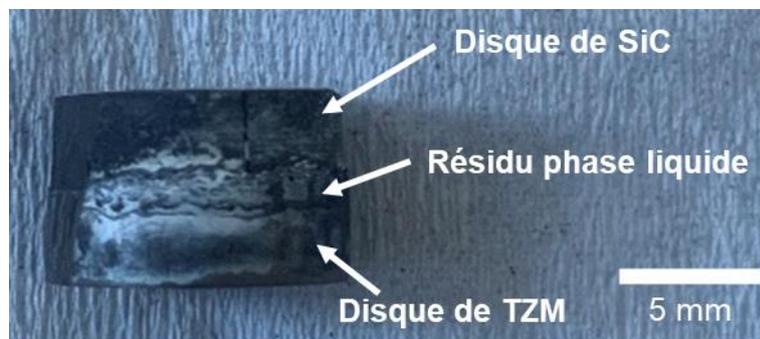


Figure 73 Assemblage TZM / SiC après traitement thermique dans le four HP sous argon à 1675 °C pendant 1 h sous 60 MPa

L'image en microscopie électronique d'une coupe présente, à la Figure 74a, le même type d'interface que celui observé dans l'échantillon à 1600 °C, mais ici l'interphase formée est constituée de deux couches bien distinctes de siliciures de molybdène, la première, côté TZM, d'une épaisseur de 35 μm environ est composée de Mo_5Si_3 et la seconde, côté SiC, composée de disiliciure MoSi_2 , est beaucoup plus épaisse (environ 170 μm). Ces phases sont identifiées sur le diffractogramme de la

Figure 75 et sur la micrographie de la Figure 74a où elle se différencie facilement par leur différence de contraste, constituant ainsi une bicouche aux interfaces globalement bien parallèles mais avec des irrégularités de l'ordre de 5 à 10 μm.

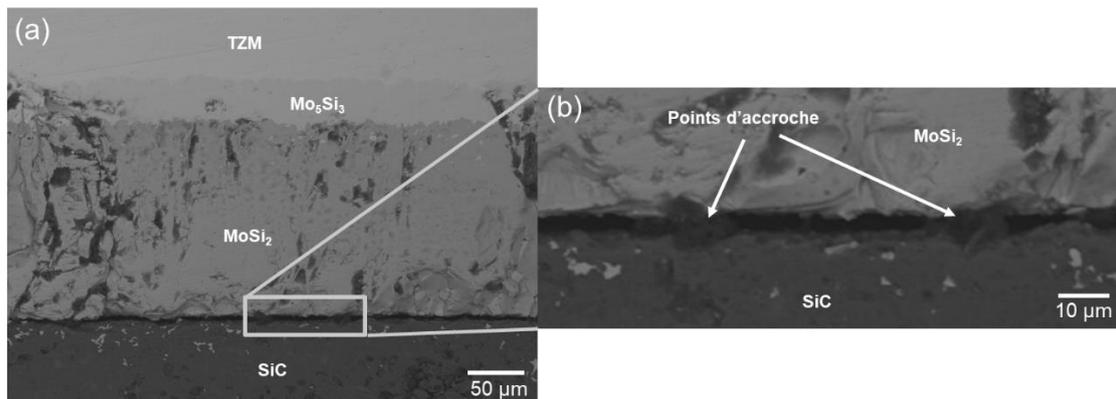


Figure 74 Images MEB de l'interface d'un échantillon en électrons rétrodiffusés de l'assemblage TZM - SiC à 1675 °C pendant 1 h sous 60 MPa, (a) l'image en tranche et (b) un agrandissement sur les accroches mécaniques assurant la liaison avec le SiC

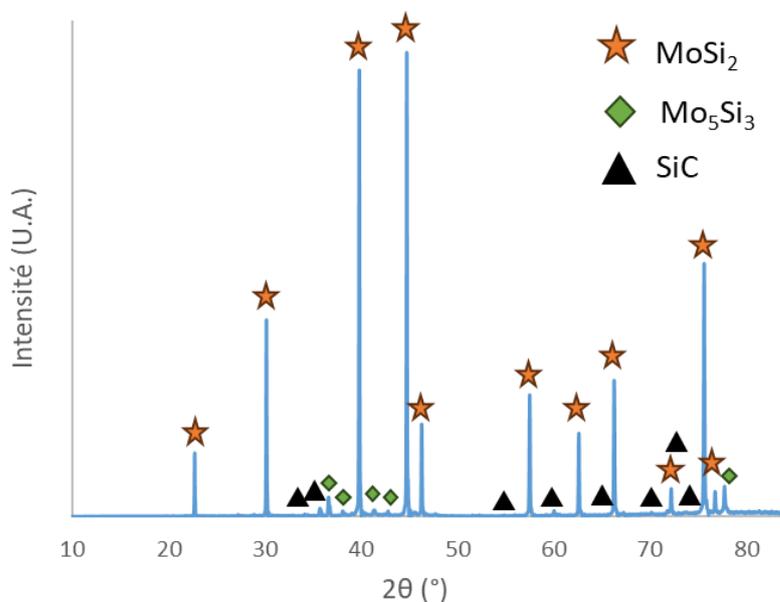


Figure 75 Diffractogramme X de la surface d'un échantillon de TZM après tentative d'assemblage à 1600 °C pendant 1 h sous 60 MPa avec les phases identifiées : MoSi₂ (étoiles oranges), Mo₅Si₃ (losanges verts) et SiC (triangles noirs)

Par ailleurs, même si ces siliciures sont manifestement fragiles, ce dont témoignent les arrachements bien visibles sur la Figure 74a, on voit que la zone de l'interphase n'est pas fissurée de façon transverse, et que seule une fissure longitudinale existe entre le carbure et les siliciures tandis que, côté TZM, on observe une continuité entre l'alliage et les deux siliciures. Côté SiC, l'interface est parsemée de points d'accroches comme le montre l'agrandissement de la Figure 74b.

Ces observations conduisent à conclure que le point faible de l'assemblage TZM / siliciures de molybdène / SiC est l'interface siliciures de molybdène / SiC. Cependant la présence des aspérités de SiC est de nature à justifier la tenue observée de l'assemblage, grâce donc à une contribution mécanique, sachant que le résidu solidifié formant un bourrelet au niveau de l'interface, en périphérie des deux disques assemblés, peut aussi contribuer à la tenue de l'ensemble.

La dernière température étudiée est de 1700 °C où la tenue apparente est similaire à celle de 1675 °C, c'est-à-dire sans décollement de l'assemblage après traitement et test de séparation à la main. L'assemblage est similaire visuellement à celui obtenu à 1675 °C avec son résidu de phase liquide. La Figure 76a et son détail de la Figure 76b montrent que la zone interfaciale est très fissurée sans qu'il soit possible de savoir si ces fissures proviennent du traitement lui-même ou de la coupe. Une fissure horizontale dans l'interphase de Mo_5Si_3 allant d'un bout à l'autre de l'échantillon localise la zone de plus grande fragilité de cet assemblage, les compositions des phases MoSi_2 et Mo_5Si_3 étant confirmées par les analyses EDS de la Figure 76c correspondant aux pointés de la Figure 76b.

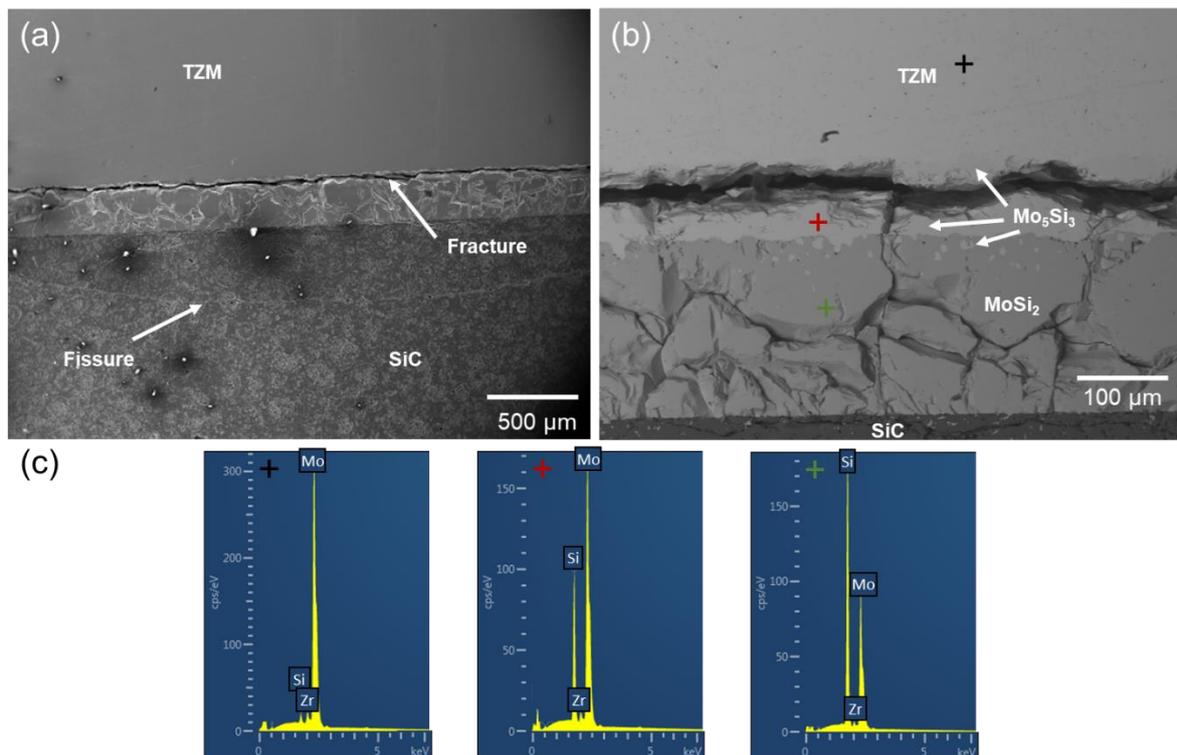


Figure 76 Images MEB de l'interface d'un échantillon de TZM - SiC après assemblage à 1700 °C sous 60 MPa (a) vue générale en électrons secondaires, (b) détail observé en électrons rétrodiffusés avec les pointés EDS et (c) les spectres associés

L'interphase de MoSi_2 , est très fracturée mais il est intéressant de noter que c'est la première fois que cette phase est complètement liée au SiC sur l'interface $\text{MoSi}_2 / \text{SiC}$ avec une continuité parfaite avec la surface de la céramique.

Dans la partie du carbure SiC, il est possible d'observer Figure 76a quelques petites fissures formant des dômes successifs tout le long de l'interface. Bien plus profondément, à jusqu'à environ 400 μm dans l'échantillon une plus grande fissure, également en forme de dôme, est observable. Ce genre de faciès est caractéristique de la relaxation d'importantes contraintes de compression dans la céramique [13]. Celles-ci peuvent provenir soit de la pression imposée dans le four au moment du palier de température, ce qui est peu probable car on se situe nettement au-dessus de la température de Tammann du carbure SiC soit, plus vraisemblablement, de contraintes thermiques prenant naissance au refroidissement en raison de différences de coefficients de dilatation thermique entre le carbure de silicium et les siliciures. Ces fissures non observées à 1675 °C témoignent aussi du fait que l'interphase est plus solidement jointe à la céramique à 1700 °C qu'à 1675 °C où seulement de petits points de liaisons assurent la tenue.

4.2.3. Influence du cycle thermique

Dans le chapitre I il a été rappelé l'influence du temps du palier de traitement thermique au travers de différents exemples. Dans la mesure où l'assemblage TZM / SiC par thermocompression s'accompagne de réactions chimiques formant les siliciures, nécessairement sensibles à la durée du traitement, il convenait de procéder à des tests d'influence du temps de palier à l'une des températures où l'assemblage se faisait, déterminée dans le paragraphe précédent. La température de 1700 °C a été choisie.

Par ailleurs, vu que la fissuration observée à 1700 °C et illustrée à la Figure 76 est vraisemblablement attribuable à la relaxation de contraintes internes, un refroidissement plus lent, avec une rampe de 5 au lieu de 15 °C/min, a été imposé pendant 80 min à la fin du palier, c'est-à-dire le temps de passer de 1700 à 1300 °C, avec une pression réduite à 20 MPa. Cette étape a été mise en place pour tenter de relaxer les contraintes par fluage de diffusion au lieu des ruptures observées, et espérer ainsi limiter la dégradation de la céramique. Son effet fait l'objet d'un examen spécifique au § 4.2.3.1 ci-après.

Le cycle retenu est ainsi présenté à la Figure 77 dans le cas d'un palier de température de 3 h. Pour d'autres durées, seule change la longueur du palier.

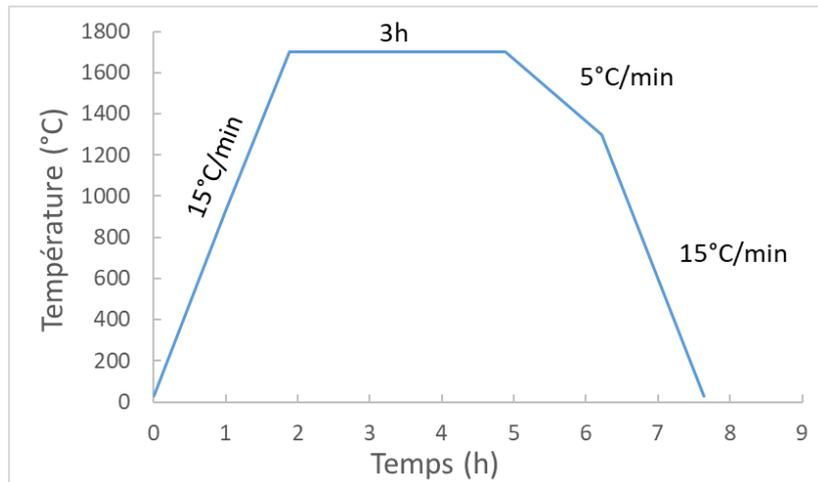


Figure 77 Exemple de cycle thermique de thermocompression du couple TZM – SiC avec un palier de 3 h à 1700 °C et une descente lente jusqu'à 1300 °C sous 60 MPa

4.2.3.1. Influence du refroidissement ralenti

La coupe de la zone interfaciale de l'assemblage obtenu avec un palier de température de 1 h à 1700 °C sous 60 MPa en utilisant la rampe de relaxation de contraintes de la Figure 77, est présentée sur la Figure 78. Cette figure est à comparer à la Figure 76, où le refroidissement se faisait à 15 °C/min dès 1700 °C, les autres conditions (pression et durée de palier) étant identiques.

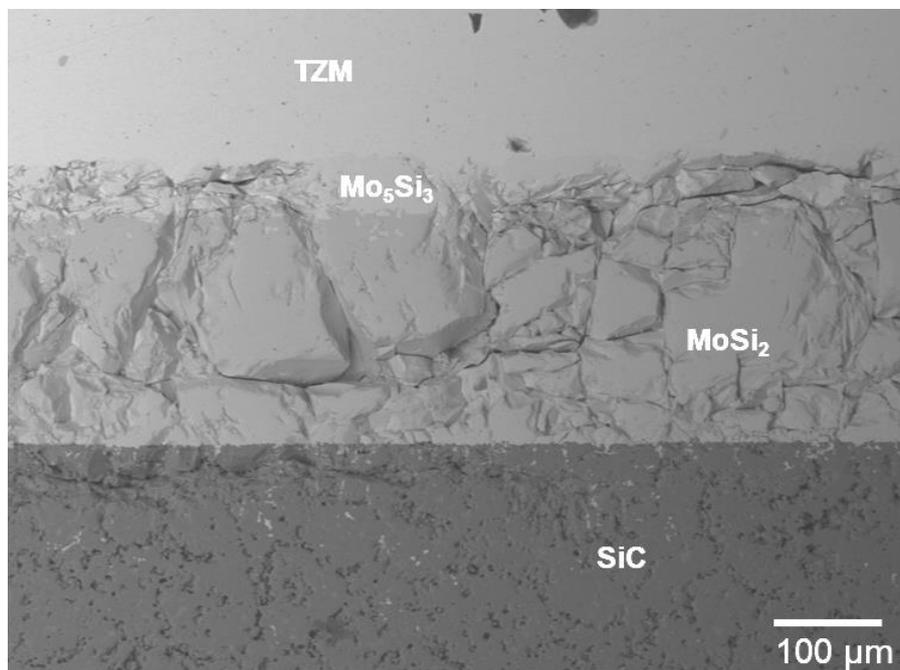


Figure 78 Image MEB en électrons rétrodiffusés de la zone interfaciale d'un assemblage obtenu à 1700 °C pendant 1 h sous 60 MPa avec la rampe de relaxation de contraintes de 5 °C/min de la Figure 77

L'effet de la rampe de relaxation de contraintes est évident, car la fracture horizontale observée dans la couche de Mo_5Si_3 sur la Figure 76a n'est plus retrouvée. L'interphase est encore fortement endommagée par une fracturation importante des siliciures, mais il est possible que ce soit lié à la préparation de la coupe, les couches de siliciures étant manifestement très fragiles. En ce qui concerne l'épaisseur de l'interphase, elle est restée la même que pour le test sans rampe de relaxation, soit d'environ $250\ \mu\text{m}$, et les phases Mo_5Si_3 et MoSi_2 sont dans un rapport inchangé de l'ordre, respectivement, de 20 à 80. Du côté du carbure, on ne note pas de changement notable au niveau de la microstructure.

4.2.3.2. Influence de la durée du palier de température

Trois durées de palier ont été testées en suivant le cycle thermique de la Figure 77 et, à chaque fois l'assemblage étant suffisamment solide pour résister à un arrachement manuel, il a été poli latéralement pour observer la zone interfaciale en coupe au MEB.

L'observation pour un palier de 1 h a été présentée à la Figure 78 et commentée au § précédent.

L'assemblage ayant subi un palier de 2 h à $1700\ ^\circ\text{C}$ présente une zone interfaciale un peu plus fracturée que précédemment avec de grandes zones où l'accrochage semble très bonne (à droite de la Figure 79a par exemple) mais aussi avec quelques grandes fissures longitudinales au sein de la couche Mo_5Si_3 comme celle à droite de la Figure 79a, visible en détail sur la Figure 79b. On note surtout l'apparition d'un mélange des deux phases siliciure, en particulier au voisinage du carbure SiC , alors qu'elles formaient deux couches bien distinctes pour des durées de palier plus courtes. On relève enfin la présence accrue de la phase la plus riche en molybdène, Mo_5Si_3 , accompagnée d'une réduction de l'ordre de la moitié de l'épaisseur de la couche de MoSi_2 , l'épaisseur totale des siliciures s'étant sensiblement accrue en passant d'environ 250 à environ $270\ \mu\text{m}$. Le carbure présente quant à lui une microstructure inchangée par rapport aux observations précédentes.

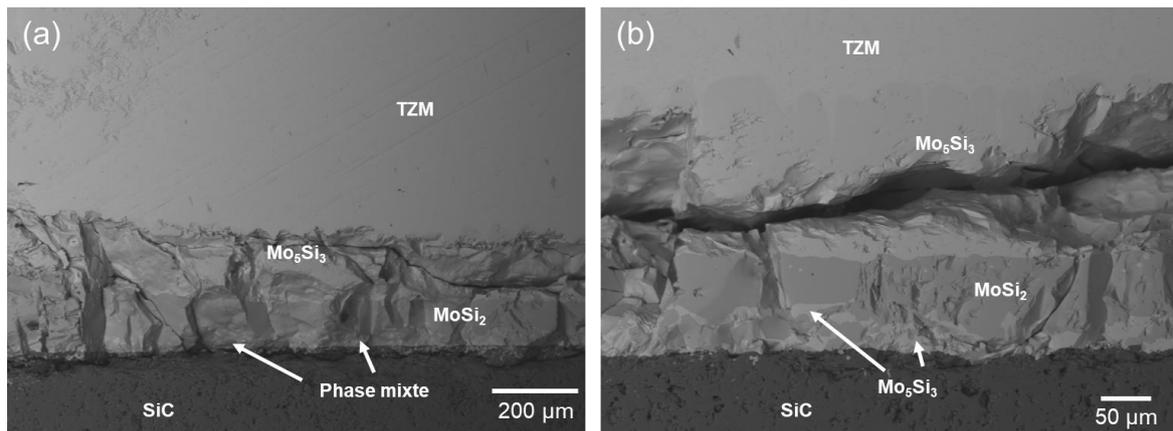


Figure 79 Images MEB en électrons rétrodiffusés d'un assemblage thermocompressé à 1700 °C pendant 2 h sous 60 MPa, (a) vue générale et (b) détail d'une fissure dans le siliciure Mo_5Si_3

Après 3 h de traitement, on peut constater sur la Figure 80a que la quantité de disiliciure MoSi_2 de la phase interfaciale a nettement diminué au profit du siliciure Mo_5Si_3 , puisqu'elle ne se présente plus, ici, que sous forme de gros îlots bien visibles au plus fort grossissement de la Figure 80b. On remarque aussi que l'épaisseur totale des siliciures est restée sensiblement constante par rapport à la durée de traitement de 2 h, à 270 µm environ.

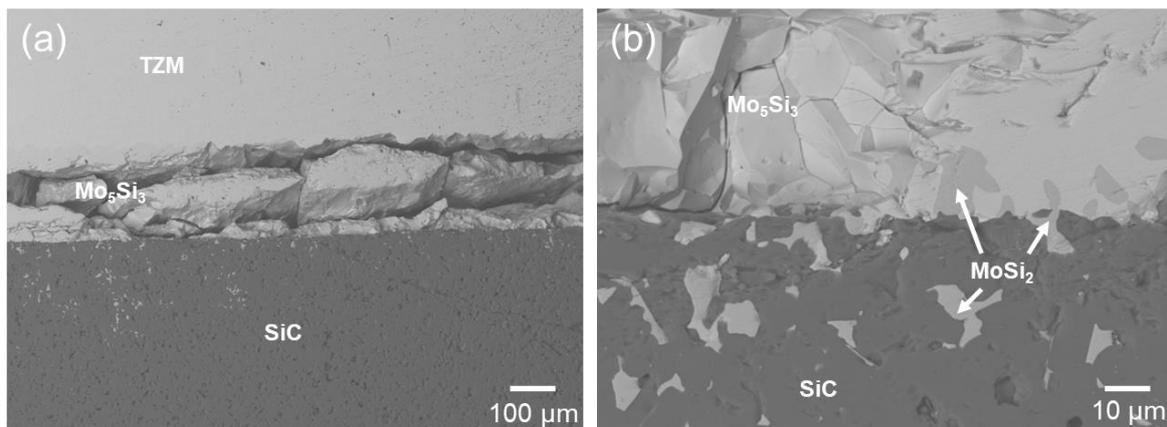


Figure 80 Images MEB de l'interface d'un échantillon en électrons rétrodiffusés d'un assemblage TZM - SiC obtenu à 1700 °C pendant 3 h sous 60 MPa avec rampe de relaxation de contraintes, (a) vue générale et (b) détail l'interface SiC/ Mo_5Si_3 avec la présence résiduelle de MoSi_2

Bien que l'assemblage tienne encore bien, on observe une fracturation importante des siliciures laissant des morceaux de Mo_5Si_3 de plusieurs centaines de microns plus ou moins agglomérés. Dans le même temps, on voit que la phase MoSi_2 a pénétré à l'intérieur du carbure SiC, à une profondeur localement variable dépassant par endroits 200 µm comme sur la partie gauche de la Figure 80a contre seulement quelques dizaines de µm sur la partie droite de cette même photo.

L'évolution de la composition de la couche avec l'allongement de la durée de traitement amène à s'interroger sur le mode de transformation du siliciure Mo_5Si_3 au détriment de MoSi_2 . Il peut résulter de deux réactions, à savoir soit une démixtion du disiliciure selon



soit une diffusion du molybdène dans le disiliciure par



Cependant, la réaction (19) doit être considérée comme thermodynamiquement impossible, même en l'absence de tout calcul, car c'est la réaction inverse qui produit les siliciures, le silicium venant des pores du carbures pour réagir avec le molybdène de l'alliage TZM selon les réactions



et



ou plutôt directement, comme vu précédemment avec l'analyse des anneaux périphériques, par



Sur le diagramme de phases Si-Mo reproduit à la Figure 81 [93]–[95] on peut même constater qu'il y a en fait 3 phases définies possibles : Mo_3Si , Mo_5Si_3 et MoSi_2 , mais la diffraction des Rayons X n'a identifié ici que les deux dernières phases.

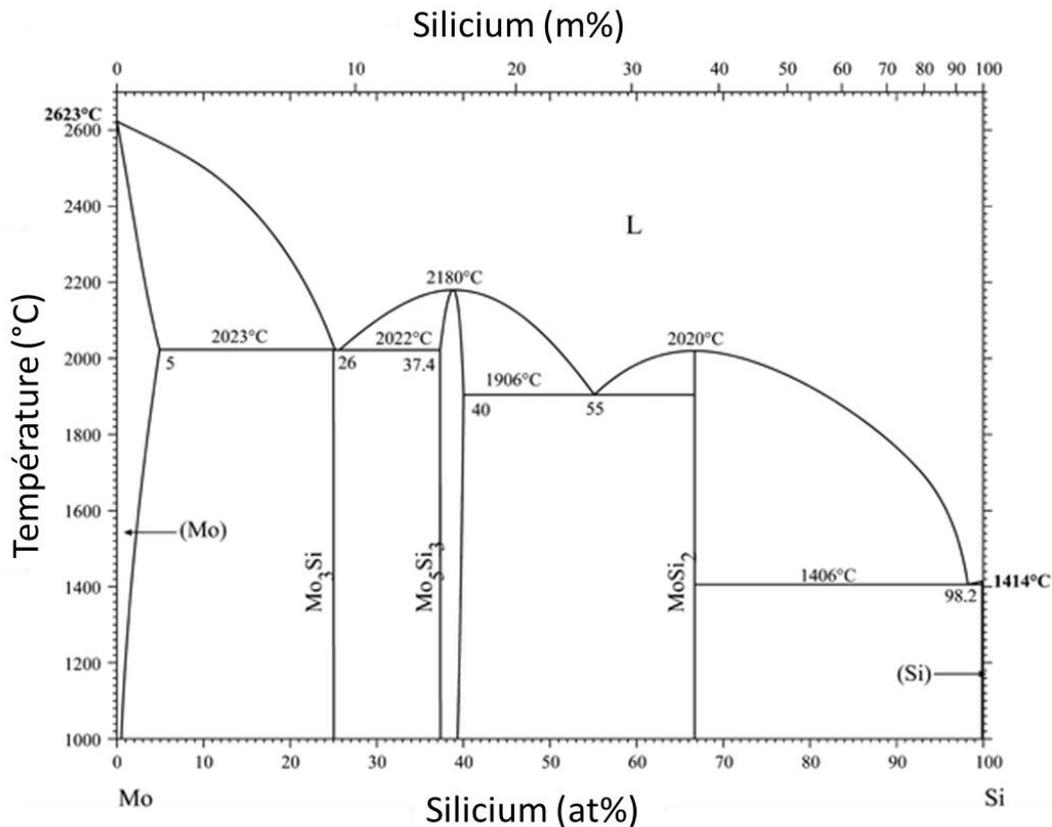


Figure 81 Diagramme de phase silicium – molybdène d'après [96]

Clairement, durant la transformation du disiliciure MoSi_2 en siliciure Mo_5Si_3 on se déplace vers la gauche dans le diagramme de phase, en partant du disiliciure MoSi_2 .

Or, un calcul simple basé sur les masses molaires (M) et volumiques (ρ) des siliciures montre que la conversion du disiliciure MoSi_2 ($M = 152,1 \text{ g/mol}$, $\rho = 6,3 \text{ g.cm}^{-3}$) en siliciure Mo_5Si_3 ($M = 563,9 \text{ g/mol}$, $\rho = 8,19 \text{ g.cm}^{-3}$) [97] selon l'équation (20) devrait s'accompagner d'un quasi doublement du volume de l'interphase, le volume de 3 mol de MoSi_2 étant de $72,4 \text{ cm}^3$ alors que celui de 2 mol de Mo_5Si_3 est de $137,8 \text{ cm}^3$. Vu que le volume total des siliciures ne change pas de façon remarquable, passant de 200 à $270 \mu\text{m}$ entre 1 et 2 h de traitement, puis qui reste stable pour un palier de 3 h, il faut donc admettre que c'est progressivement une partie importante des siliciures qui pénètrent dans le silicium pour les traitements les plus longs. On peut noter que l'imbrication des phases carbure SiC et siliciures de molybdène est évidemment un élément favorable à l'établissement d'une jonction mécanique solide.

Par contre, si l'on examine les CTE des siliciures, celui du disiliciure MoSi_2 , de $8,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [92], comme vu plus haut, est nettement supérieur à de ceux de l'alliage TZM et du carbure de silicium SiC et, concernant Mo_5Si_3 de structure quadratique centrée, le CTE est de $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ suivant la direction a mais il atteint $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ suivant la direction c [97]. La présence des siliciures est donc très défavorable à l'assemblage TZM / SiC car génératrice d'importantes

contraintes d'origine thermique au moment du refroidissement, ce qui justifie les ruptures observées expérimentalement dans ces couches de siliciures, par ailleurs particulièrement fragiles.

4.3. Réalisation de liaison avec interphase oxyde

Le principe de l'utilisation d'une phase oxyde à l'interface entre la céramique et le métal (interphase oxyde) a été décrit au chapitre 1 (§1.3.6) et sa mise en œuvre a été tentée au chapitre précédent pour réaliser des jonctions Inconel®625 – alumine (§ 3.4). Dans le cas des assemblages TZM / alumine ce procédé a été testé avec succès puisqu'il a permis d'obtenir une adhésion de l'alliage à la céramique atteignant 94 ± 6 MPa [11]. Dans ce cas, l'alliage TZM avait subi un prétraitement d'oxydation pour former une couche de trioxyde MoO_3 avant de procéder à l'assemblage par thermocompression. La solidité de la jonction a été attribuée à la formation d'une interphase d'oxyde mixte (type $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) pénétrant les deux matériaux (aussi bien l'alliage que la céramique), mais aussi à une contribution purement mécanique de type tenon-mortaise.

Même s'il a été établi précédemment au § 4.1 que des phases mixtes ne pouvaient pas se former dans le système TZM préoxydé / SiC, il a cependant été décidé de tester cette méthode pour réaliser un assemblage de ce type en considérant la possibilité d'obtention d'une liaison de type mécanique.

La préoxydation de l'alliage a été réalisée en suivant les conditions décrites au § 4.1 ci-dessus et le cycle thermique de la Figure 60.

Au vu des résultats précédents il a été choisi de tester le couple avec une pression appliquée de 20 MPa pendant la montée et la descente en température, et de 60 MPa pendant le palier de traitement thermique à une température de 1700 °C et une durée de 1 h en conservant la rampe de relaxation à 5 °C/min sous 20 MPa, c'est-à-dire le cycle de la Figure 77.

Apparemment, le résultat a été plutôt concluant comme le montre la Figure 82 avec des assemblages suffisamment solides pour résister à une contrainte manuelle. Un anneau semblable à celui décrit précédemment dans le cas de la jonction sans préoxydation a également été observé ici.

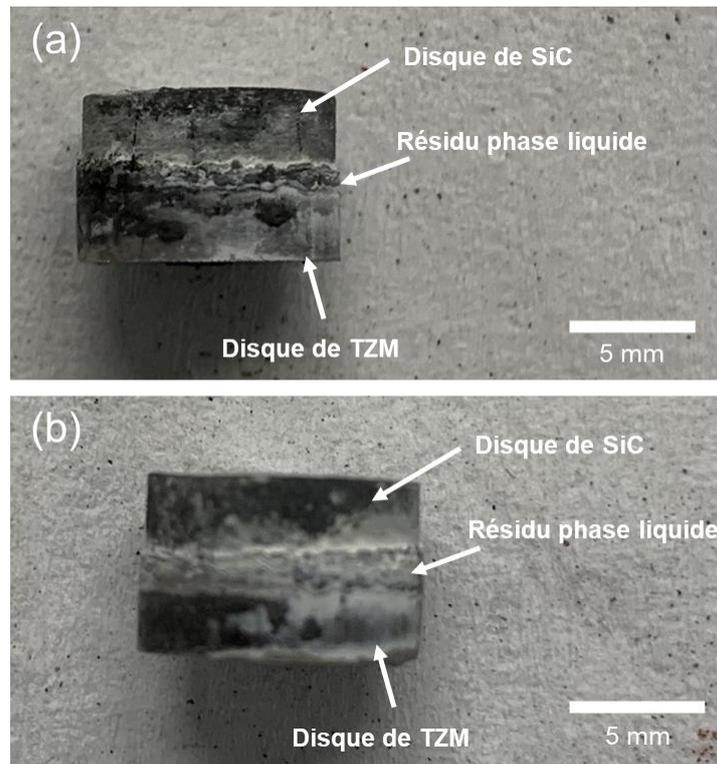


Figure 82 Echantillons d'assemblages TZM – SiC après traitement thermique à 1700 °C sous 60 MPa (a) pendant 1 h et (b) pendant 2 h

4.3.1. Caractérisation de l'assemblage

Comme pour les essais précédents, la zone interfaciale a été analysée après polissage latéral. L'assemblage obtenu après un traitement de 1 h, observé au MEB (cf. la Figure 83a) présente des zones où les parties céramique et métallique sont complètement décollées comme le montrent le détail de la Figure 83b. En d'autres endroits, les deux disques sont liés, comme sur l'image de la Figure 83c où l'on voit que l'alliage et le SiC sont séparés par une interphase composée de MoSi_2 et Mo_5Si_3 , ces phases étant facilement repérables par leur contraste, la plus claire étant Mo_5Si_3 , identification confirmée par les spectres EDS de la Figure 83d (pointés noir et rouge). Le pointé jaune de la Figure 83c correspond au spectre EDS du silicium (cf. Figure 83d), ce qui montre encore, comme dans les essais précédents, que le silicium initialement contenu dans le carbure a été chassé sous l'effet de la pression lorsqu'il est devenu liquide au-dessus de 1410 °C.

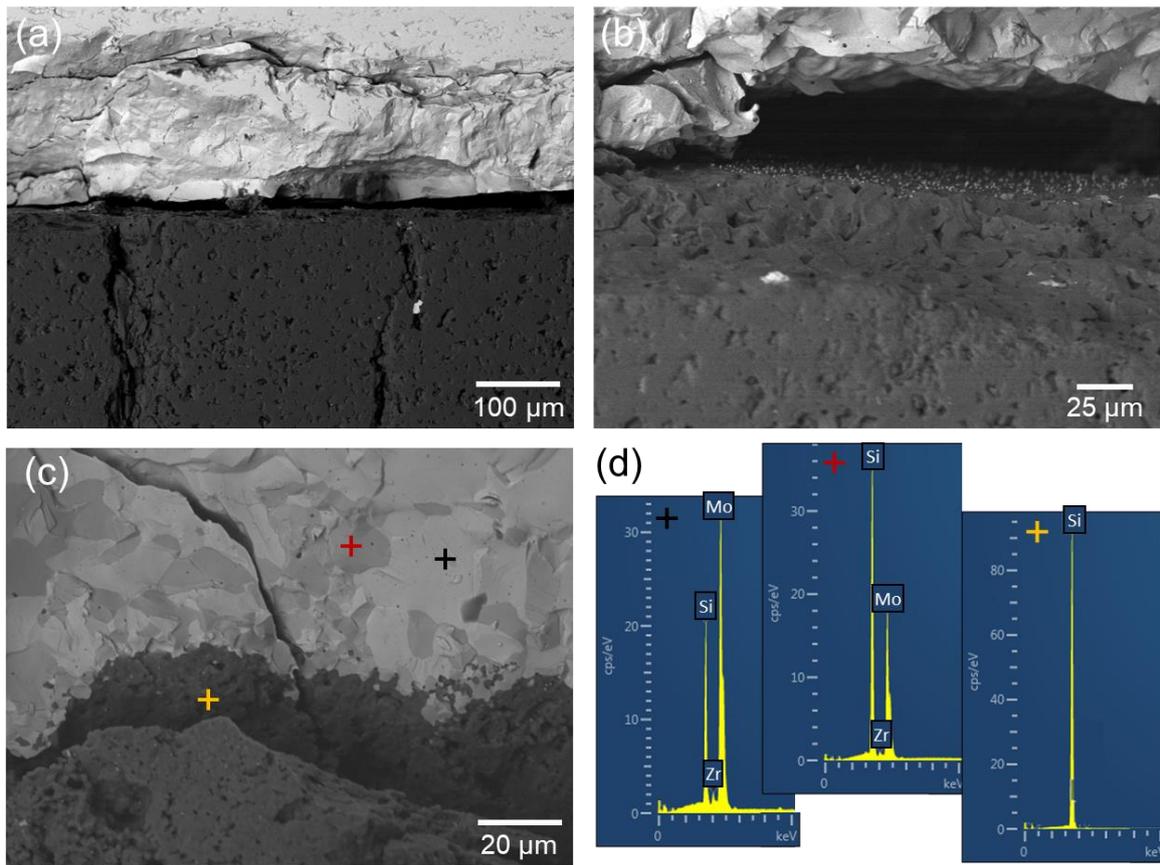


Figure 83 Images MEB de l'interface d'un assemblage de TZM - SiC obtenu à 1700 °C pendant 1 h sous 60 MPa après préoxydation du TZM (a) allure générale, (b) détail de l'interface SiC/TZM (zone décollée), (c) détail de l'interface (zone jointive) avec les pointés EDS reportés en (d)

Le point qui pourrait paraître un peu surprenant, c'est qu'on ne repère, après traitement, aucune trace de l'oxyde MoO_3 qui enrobait l'alliage lors de l'insertion des deux disques à assembler dans le four HP. On ne trouve non plus aucune phase contenant de l'oxygène résultant d'une réaction chimique. Concernant ce dernier point, l'explication réside certainement dans l'absence de réactivité entre le trioxyde de molybdène et les phases SiC ou Si mise explicitée au § 4.1 : on peut ainsi justifier l'absence d'oxyde mixte. Quant à la disparition du trioxyde MoO_3 , on est amenés à supposer que, étant liquide à partir de 800 °C cet oxyde a été chassé de la zone interfaciale sous l'effet de la pression. Sa sublimation intervenant ensuite à 1155 °C, il a donc probablement disparu dans le four avant même que le silicium contenu dans le carbure SiC ne devienne liquide à son tour (à 1410 °C).

Ces remarques montrent que la préoxydation de l'alliage avant thermocompression est totalement inutile dans le cas des assemblages TZM – SiC, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des assemblages TZM – alumine. Au contraire, elle est même plutôt nuisible dans la mesure où l'on retrouve dans le carbure quelques fissures verticales importantes qu'on n'observait pas dans les essais précédents bien visibles sur la Figure 83a.

Il est possible qu'elles soient consécutives à l'expulsion de la phase liquide MoO_3 mise en pression dans la zone interfaciale.

Avec la large décohésion observée entre l'alliage TZM préoxydé et le carbure SiC, de plus fissuré, la tenue de l'assemblage semble compromise même si elle ne se casse pas à la main. Cette question de la résistance mécanique des assemblages est étudiée au chapitre suivant.

4.3.2. Conclusion sur la faisabilité de l'assemblage TZM-SiC

L'assemblage TZM – SiC direct, sans préoxydation du métal, permet d'obtenir des assemblages sans fracture sous certaines conditions de température et de durée de palier.

L'utilisation d'un carbure de silicium lié par réaction (RBSC) impose la présence de silicium pur dans les pores, lequel, passé 1410 °C entre en fusion et réagit fortement avec le molybdène du TZM pour former les siliciures de molybdène, Mo_5Si_3 et MoSi_2 . Cette réaction inévitable crée une zone de fragilité à l'interface des assemblages, en particulier lors du traitement thermique dans la phase de refroidissement, les CTE des siliciures étant beaucoup plus élevés que ceux des matériaux à assembler [98], [99]. L'utilisation d'une rampe de température faible (5 °C/min) lors de la redescente jusqu'à 1300 °C permet cependant de limiter la fissuration de l'interphase.

En dépit de tout cela, les liaisons obtenues sont suffisamment fortes pour résister à des tests d'arrachement à la main et même au maillet.

En revanche, les essais d'assemblage TZM – SiC indirect, c'est-à-dire avec préoxydation de l'alliage, s'ils ont permis d'obtenir de nouveau des assemblages sans décollements ont montré que ce procédé ne présente aucun intérêt si l'on considère que l'oxyde formé durant la préoxydation (MoO_3) s'élimine complètement avant 1200 °C soit donc avant l'établissement de la jonction.

Le chapitre suivant est consacré à la quantification, à l'aide de tests de traction, de la tenue mécanique des assemblages réalisés dans cette étude.

Chapitre IV

Caractérisation mécanique

Et

Modélisation numérique

Chapitre V. Caractérisation mécanique et modélisation numérique

Ce chapitre s'intéresse aux aspects mécaniques des assemblages obtenus aux chapitres III et IV.

En fait, le chapitre III consacré aux assemblages Inconel[®]625 / alumine a montré les limites de ce type d'assemblages, la jonction entre les deux matériaux n'ayant pu être atteinte que par la thermocompression, procédé auquel ne résiste pas l'alumine qui se fragmente sous la contrainte mécanique de la compression. Dans ces conditions, aucune mesure expérimentale n'était réalisable, et le volet mécanique de cette étude est limité à un début d'approche par modélisation numérique via le logiciel ABAQUS.

En revanche, au chapitre IV on a vu qu'il était possible d'obtenir certains assemblages TZM / SiC et donc qu'une quantification de leur solidité devait être entreprise. Ceci constitue la première partie de ce chapitre, l'approche du logiciel ABAQUS constituant la seconde.

5.1. Principe des tests mécaniques en traction selon la norme ASTM C633-13

Les essais de traction permettent de déterminer la contrainte à la rupture des assemblages soumis à une force verticale. La machine de traction Adamel-Lhomargy DY 26 utilisée mesure la force (F) qu'il faut pour fracturer l'assemblage et la contrainte à la rupture (σ_r) est calculée à partir de la surface de contact des deux matériaux (S) par la relation

$$\sigma_r = F / S \quad (23)$$

La Figure 84 schématise le type d'essais réalisé, suivant le test ASTM C633-13.

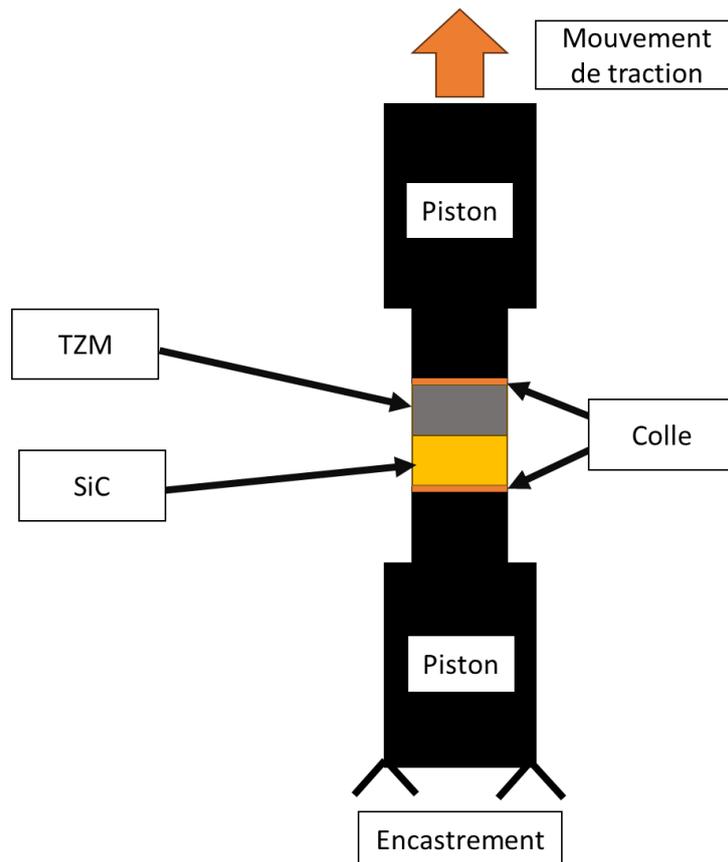


Figure 84 Schéma de l'équipage de traction avec un assemblage TZM – SiC

Ce test a été établi pour déterminer l'adhérence de céramiques sur divers supports et spécifiquement pour le cas de revêtements céramiques obtenus par projection thermique sur des substrats, en principe métalliques [100]. Il a été étendu avec succès au cas des assemblages céramique / métal [11]. Son principe consiste à coller d'une part le substrat et d'autre part le revêtement céramique (ici, le disque céramique) aux pistons d'une machine de traction à l'aide d'une colle organique résistante et à faire subir une contrainte normale de traction à l'ensemble ainsi constitué.

En pratique, chaque assemblage est préparé en collant chacune de ses faces sur l'un des cylindres en acier de l'équipage, en les plaçant dans une matrice cubique alésée, en acier également, pour laisser la colle agir et être sûr qu'elle soit bien prise avant le test. La colle était de type Araldite Epoxy power Ultra. La Figure 85 schématise l'étape de mise en œuvre de la colle.

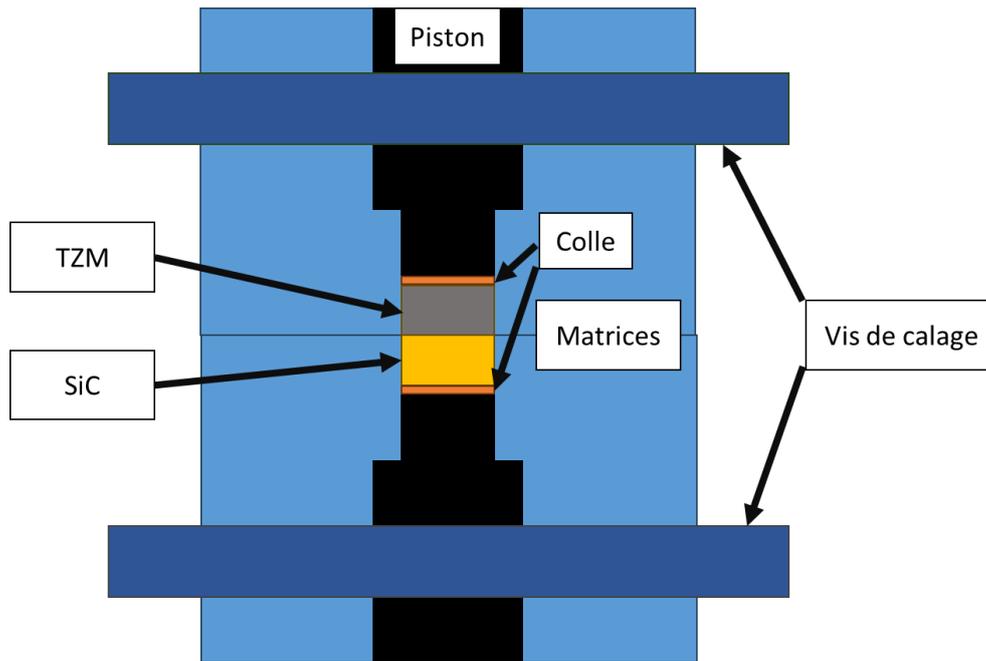


Figure 85 Schématisation de la préparation d'échantillons pour test en traction

Après un séchage pendant une nuit, en retirant les vis il est possible de récupérer l'ensemble piston / assemblage / piston.

Les assemblages ainsi préparés subissent ensuite le test de traction en utilisant la machine Adamel-Lhomargy DY 26 avec une vitesse de déplacement de 10 mm/min.

5.2. Résistance à la rupture des assemblages TZM / SiC

Les assemblages TZM – SiC ont été essentiellement réalisés sur la base des conditions expérimentales déterminées au chapitre IV ayant conduit à une certaine tenue apparente. Les températures étaient de 1675 et 1700 °C, les durées de palier de 1 ou 2 h et avec ou sans préoxydation de l'alliage. Le cycle thermique retenu était celui de la Figure 77 et le gaz protecteur était toujours l'argon. Le Tableau 12 ci-dessous répertorie ces conditions de réalisation des assemblages.

| Température (°C) | Temps (h) | Préoxydation |
|------------------|-----------|--------------|
| 1675 | 1h | Non |
| 1700 | 1h | Non |
| 1700 | 1h | Oui |
| 1700 | 2h | Non |
| 1700 | 2h | Oui |
| 1700 | 3h | Non |

Tableau 12 Conditions expérimentales de réalisation des assemblages TZM / SiC préparés pour les essais de traction

Compte tenu de la durée de la fabrication des assemblages, trois échantillons seulement ont été préparés pour chacune des conditions expérimentales du Tableau 12, soit au total 18 assemblages ce qui aurait dû permettre de garantir la fiabilité des résultats.

Malheureusement les assemblages, qui résistaient pourtant à une traction manuelle, n'ont pas supporté le simple poids des pistons et des matrices (3,5 kg soit 34,3 N pour 1 piston + une matrice de traction) et seuls quatre types d'assemblages ont réussi à tenir, ceux préparés pendant 1h à 1675 °C sans préoxydation, ceux préparés pendant 2 h à 1700 °C avec et sans préoxydation et ceux préparés pendant 3 h à 1700 °C sans préoxydation. On peut donc déduire que la contrainte à la rupture de ces échantillons était inférieure à 0,44 MPa, valeur calculée à partir du poids d'un piston et de la matrice de traction et qui a été reportée dans le Tableau 13 qui présente l'ensemble des résultats obtenus.

Figure 86 est représentative des échantillons n'ayant pas supporté la simple traction exercée par le poids des pistons. Comme il est possible de l'observer sur cette figure, la fracturation s'est produite dans la partie céramique des assemblages très certainement au niveau des fissures identifiées par exemple à la Figure 76, et des morceaux du carbure SiC restent collés par endroits sur l'alliage TZM.



Figure 86 Image d'un assemblage préparé pendant 1 h à 1700 °C sous 60 MPa ayant rompu immédiatement après l'étape de séchage de la colle

Le Tableau 13 ci-dessous complète le Tableau 12 avec les résultats des essais de traction.

| Température (°C) | Temps (h) | Préoxydation | Contrainte à la rupture (MPa) |
|------------------|-----------|--------------|-------------------------------|
| 1675 | 1h | Non | 0,61 |
| 1700 | 1h | Non | < 0,44 * |
| 1700 | 1h | Oui | < 0,44 * |
| 1700 | 2h | Non | > 1,98 ** |
| 1700 | 2h | Oui | > 2,3 ** |
| 1700 | 3h | Non | > 2,38 ** |

Tableau 13 Contraintes à la rupture des assemblages TZM – SiC en fonction des conditions de fabrication (* = rupture sous le poids du piston ; ** = rupture dans la colle)

Le Tableau 13 montre que les assemblages obtenus avec des traitements de 1 h donnent des résultats très médiocres. La Figure 87 fournit les observations morphologiques obtenues sur un échantillon préparé à 1700 °C pendant 1 h sans préoxydation. La Figure 87a donne l'allure générale de la surface, après rupture, du côté de l'alliage TZM, qui apparaît couvert de gros cristaux de 10 à 40 µm, identifiés comme étant constitués du disiliciure MoSi_2 . A plus fort grossissement, on voit sur la Figure 87b que ces cristaux sont plus ou moins nappés d'une phase présentant l'aspect d'un liquide solidifié avec, en plus, tout un réseau de fissures.

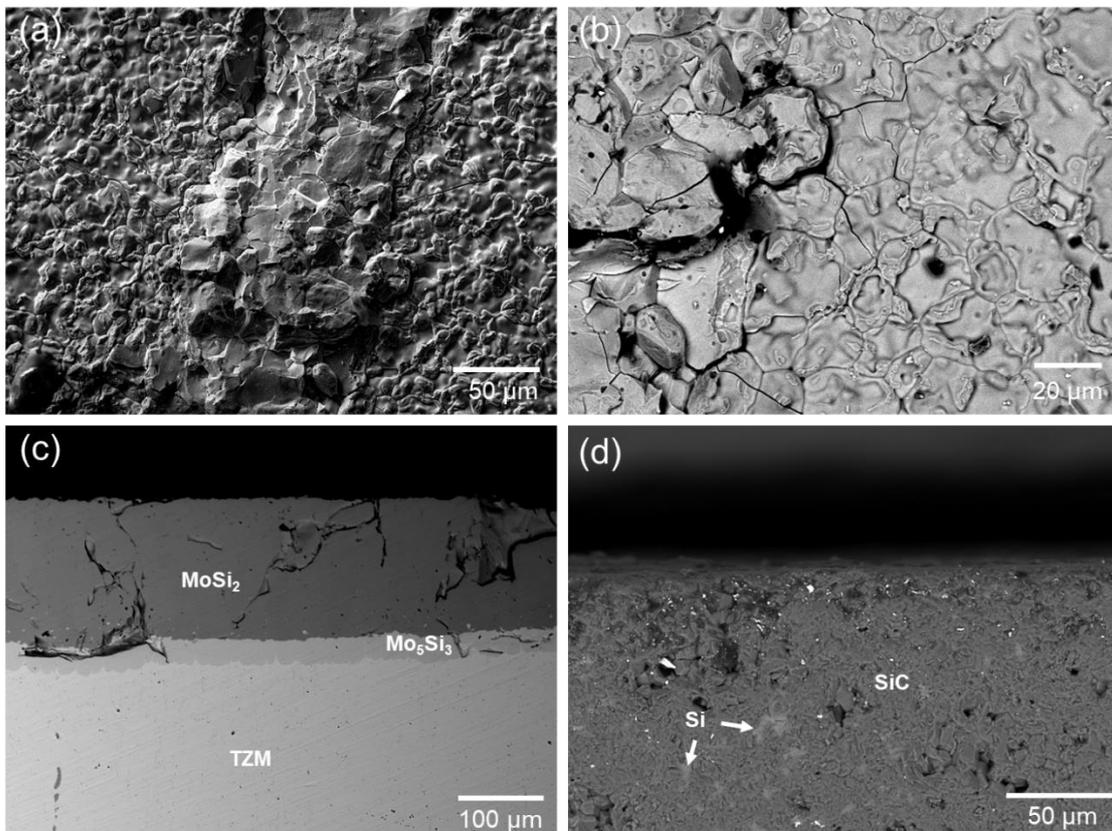


Figure 87 Images MEB d'un assemblage préparé à 1700 °C sans préoxydation pendant 1 h rompu après l'essai de traction, (a) vue générale de surface côté alliage, (b) détail de la surface en électrons rétrodiffusés, (c) observation d'une coupe du côté TZM et (d) d'une couche du côté SiC

La coupe de la Figure 87c permet de confirmer que la séparation s'est produite à la limite entre le carbure SiC et la couche de MoSi₂, et on y retrouve l'allure plane de cette interface et l'épaisseur de la couche de disiliciure d'environ 200 µm observée précédemment sur la Figure 78 du chapitre IV, pour un assemblage préparé dans les mêmes conditions. On repère aussi les fissures observées en surface sur la Figure 87b qui apparaissent ici comme traversant complètement la couche de siliciures pour une partie d'entre elles. Au-dessous, on retrouve la couche du siliciure Mo₅Si₃, de 30 à 40 µm d'épaisseur et qui est restée bien liée au substrat TZM.

Du côté du disque de silicium, on retrouve les pores vidés de leur silicium au voisinage de l'interface, mais pas de trace des cristaux de disiliciure sur la Figure 87d, ce qui confirme que la fracture s'est produite à l'interface SiC / MoSi₂. L'analyse en diffraction des RX de la Figure 88, faite sur la face du disque de silicium révélée par la fracture apporte une confirmation supplémentaire puisqu'elle n'identifie pas non plus de disiliciure MoSi₂.

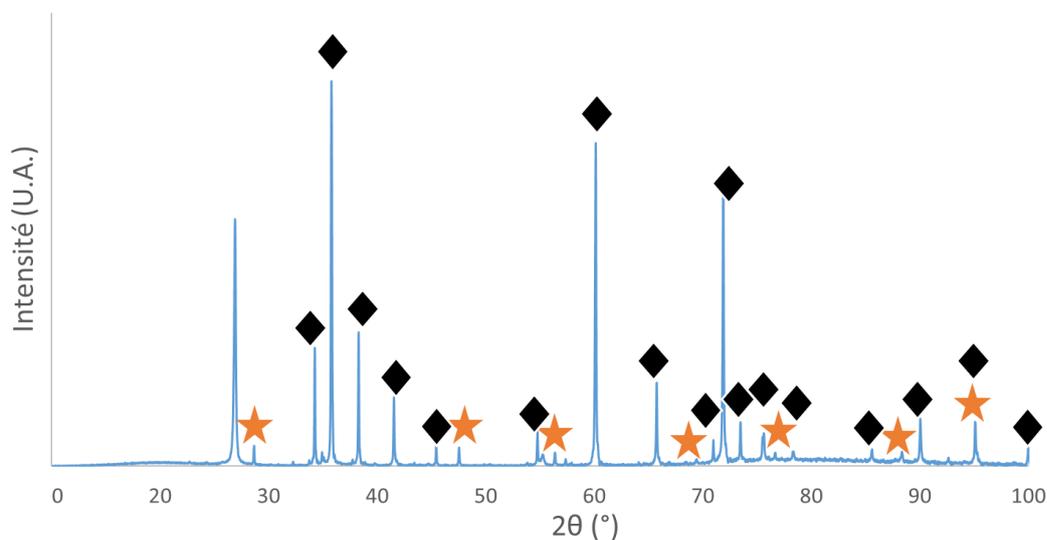


Figure 88 Diffractogramme des faces d'un assemblage préparé à 1700 °C pendant 1 h sans préoxydation révélées par rupture après le test en traction face du côté carbure de silicium avec le carbure de silicium (losanges noirs) et le silicium (étoiles oranges)

En ce qui concerne les assemblages préparés à 1700 °C pendant 2 et 3 h, avec ou sans préoxydation, toutes les ruptures se sont produites dans la colle et les valeurs figurant dans le Tableau 13 sont représentatives de l'adhérence de la colle, ce qui signifie que la contrainte à la rupture des assemblages est supérieure à ces valeurs, mais il n'a pas été possible de les déterminer.

L'origine de la meilleure tenue des assemblages obtenus pour des durées plus longues est nécessairement à rechercher dans l'analyse de l'interface SiC / siliciures faite précédemment au § 4.2.3.2 et dans les observations en coupe des Figure 79 et Figure 80, en comparaison des observations des Figure 76 et Figure 78. La différence majeure qui apparaît lorsque la durée de traitement est prolongée, c'est d'une part un certain épaissement de la couche de siliciures qui passe de 200 à plus de 250 μm et d'autre part une conversion des siliciures dont la composition passe majoritairement de MoSi_2 à Mo_5Si_3 . On a noté par ailleurs qu'une partie du siliciure MoSi_2 a diffusé dans le carbure SiC. Tout ceci fait que, au contact du carbure de silicium, l'interface est passée majoritairement de SiC / MoSi_2 à SiC / Mo_5Si_3 . L'enseignement essentiel des essais de traction est donc que l'adhérence du carbure de silicium est bien meilleure avec Mo_5Si_3 qu'avec MoSi_2 . Il est également possible que la pénétration du disiliciure à l'intérieur du carbure SiC constitue des points d'ancrage contribuant à solidifier l'assemblage.

5.3. Conclusion des tests mécaniques expérimentaux

A première vue, il aurait pu sembler que les assemblages TZM / SiC ne possédaient pas les qualités nécessaires pour être utilisés dans des usages industriels en raison de la trop grande fragilité du disiliciure MoSi_2 qui se forme entre le carbure SiC (RBSC) imprégné de silicium et l'alliage TZM.

Cependant les traitements de plus longue durée, avec ou sans préoxydation de l'alliage TZM, ont montré que le disiliciure se transforme en bonne partie en siliciure Mo_5Si_3 et il est probable que la liaison entre le carbure SiC et le siliciure Mo_5Si_3 est beaucoup plus solide que celle entre le carbure SiC et le disiliciure MoSi_2 , même si l'adhérence n'a pas pu être quantifiée dans ce cas.

Ainsi, il est possible qu'une liaison forte puisse s'établir entre l'alliage TZM et le carbure SiC (RBSC) pourvu que le traitement thermique soit prolongé au-delà de 2 à 3 h à 1700 °C ou bien en augmentant la température par exemple vers 1800 °C. Sous l'importante réserve de l'inadaptation des coefficients d'expansion thermique discutée au chapitre IV, le disiliciure pourrait se transformer entièrement en siliciure Mo_5Si_3 , probablement moins fragile, qui pourrait alors jouer le rôle d'une interphase « tampon » entre l'alliage et le carbure, la zone de transition entre ce siliciure et l'alliage n'ayant notamment jamais montré aucune faiblesse.

5.4. Modélisation numérique de la jonction Inconel®625 – alumine

5.4.1. Mise en place de la simulation sur Abaqus

L'idée de départ de cette simulation est d'approcher une quantification des contraintes thermiques qui apparaissent au sein de l'assemblage du fait de la différence des coefficients de dilatations entre la pastille d'alliage et celle de céramique. Ce point apparaît crucial dans la

mesure où la jonction solide des deux pastilles a été complexe à réaliser, de nombreux échecs étant attribués à la dernière phase de l'assemblage, c'est-à-dire le refroidissement.

Pour le paramétrage du logiciel, il a été choisi en premier lieu et sur la base des observations expérimentales, que la diffusion thermique entre les parties en graphite de la matrice et les échantillons était parfaite.

Les autres paramètres de la simulation sont les suivants :

- Entre parties matrice et disques :
 - o Interaction Surface to surface (Standard)
 - o Tangential Behavior : Rough
 - o Normal Behavior : « Hard » Contact
 - o Thermal conductance : 1 au contact et 0 si détachement

- A l'intérieur de l'assemblage, entre les deux disques :
 - o Interaction Surface to surface (Standard) + Tie adjusted surfaces
 - o Tangential Behavior : Rough
 - o Normal Behavior : « Hard » Contact
 - o Thermal conductance : 1 au contact et 0 si détachement

Ici, l'interaction « Surface to surface » permet de travailler entre deux surfaces en contact par itérations successives entre une « Master surface » et une « Slave surface ». La première correspond à la référence de calcul obligeant la seconde à s'accommoder en fonction des modifications de la surface calculée et non les nœuds la représentant. Cela permet une meilleure flexibilité pour le logiciel dans sa convergence en lui donnant plus de degrés de liberté qu'une simulation en « Node to surface ».

Le comportement tangentiel « rough » contraint les surfaces, une fois entrées en contact, à rester intimement liées. Etant donné que les échantillons sont comprimés dans la matrice et les pistons cela permet de représenter ces conditions opératoires.

Le comportement normal en « hard » contact permet de transférer la pression appliquée sur un échantillon et ses contraintes associées à tout élément en contact avec une de ses surfaces.

L'ensemble de ces paramètres vise à s'assurer que la simulation va bien se produire entre deux échantillons intimement en contact et que les contraintes vont se propager à travers l'interface et ne pas rester dans les échantillons respectifs.

Dans un second temps, les conditions de contraintes pour chaque étape de la simulation sont décrites ci-dessous :

- Etape initiale :
 - Mise en place des interactions entre éléments
 - Restriction des mouvements du piston bas en X et Y
 - Restriction des mouvements du piston haut en X
- Rampe de montée en température :
 - Steady-state : rampe linéaire sur le temps de calcul
 - Temps = 3 600 s
 - Rampe = 15 °C.min⁻¹
 - Génération de température par conduction
- Palier thermique :
 - Transient = conservation de la charge précédente
 - Temps = 3 600 s
 - Génération de température par conduction
- Rampe de descente en température :
 - Steady-state : rampe linéaire sur le temps de calcul
 - Temps = 3 600 s
 - Rampe = 15 °C.min⁻¹
 - Génération de température par conduction

Les résultats de cette simulation pour les deux couples sont rassemblés dans le graphique de la Figure 89 et montrent une évolution de la température en accord avec celle attendue soit une superposition parfaite de la température aux bords de la matrice et au centre des échantillons rapporté à l'aide de pointés effectués sur la simulation.

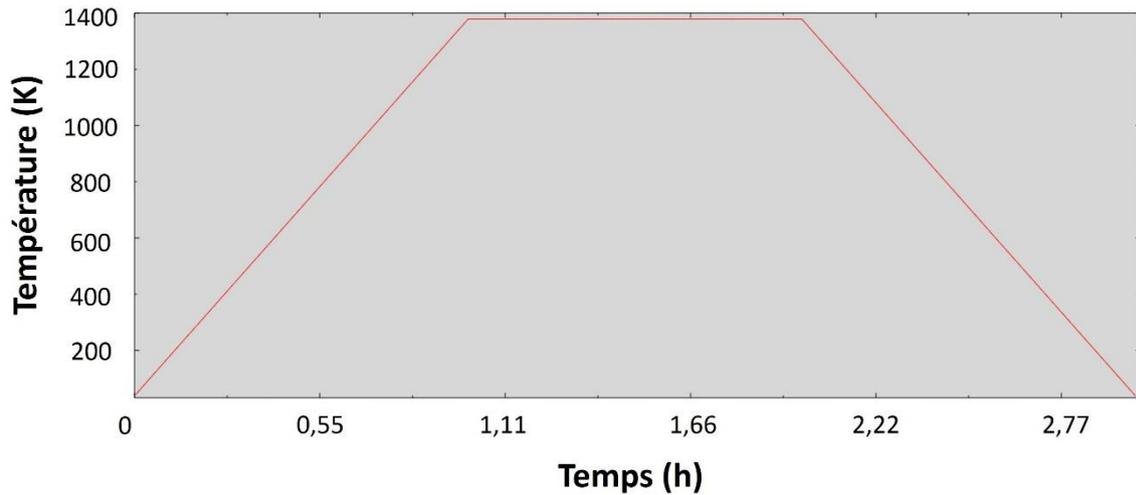


Figure 89 Evolution de la température dans les échantillons en fonction du temps pour le couple Inconel®625 – alumine avec un cycle thermique comprenant 1 h pour chaque étape de la simulation (la montée le palier et la descente) soit 3 h au total

5.4.2. Etude des contraintes résiduelles liées au refroidissement thermique

L'étude des contraintes interfaciales à l'échelle macroscopique est réalisée à l'aide d'un modèle en 2 dimensions axisymétrique. Les jonctions Inconel®625 – alumine réalisées expérimentalement ont été faites avec des échantillons cylindriques de 10 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. Les échantillons, métallique et céramique, sont donc modélisés avec une géométrie rectangulaire de 3 mm d'épaisseur pour 5 mm de longueur en utilisant un axe d'axisymétrie placé à gauche du système métal - céramique. Cette représentation permet de gagner beaucoup de temps de calcul sans perdre d'informations importantes. On a donc utilisé la représentation de la Figure 90 pour la construction de la simulation 2D du système matrice – assemblage comme explicité à la représentation de la Figure 91.

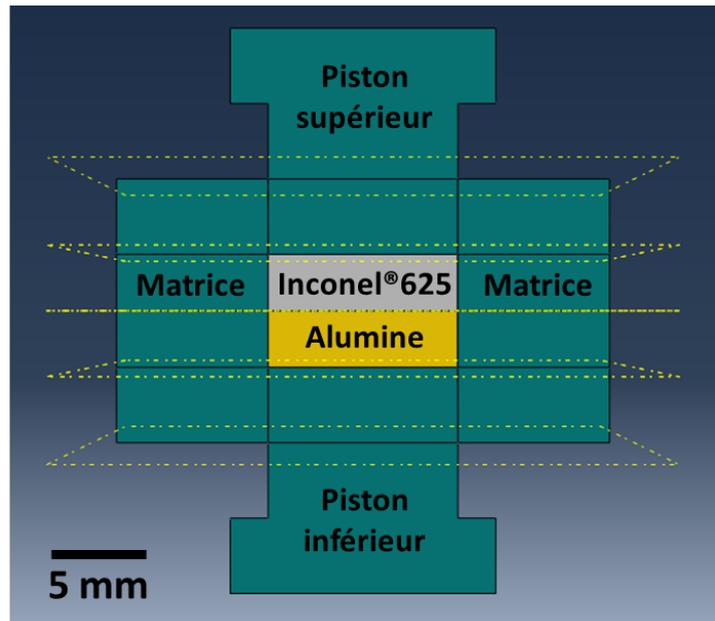


Figure 90 Représentation de la configuration expérimentale des échantillons en vue de l'assemblage

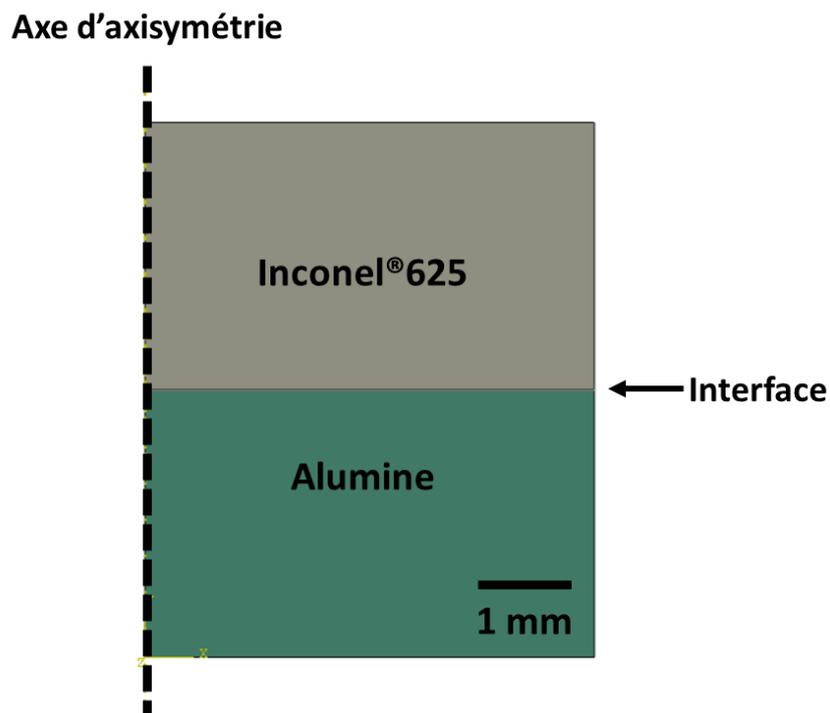


Figure 91 Représentation du système en axisymétrie en 2D avec l'inconel®625 en gris et l'alumine en vert

L'interface est gérée par une fonction dite « TIE » qui contraint les deux surfaces des échantillons à rester en contact quelles que soient les déformations liées aux conditions de simulation et donc à forcer les interactions résultantes.

Dans le cadre du suivi du refroidissement thermique subi par les échantillons, chaque simulation suit les conditions expérimentales utilisées dans le chapitre III. Le couple Inconel®625 – alumine a donc été modélisé lors de son refroidissement depuis 1100 °C avec une durée de 45 min, soit une rampe de 30 °C.min⁻¹, comme représenté sur la Figure 92.

Le modèle se place donc au temps initial $t_i = 0$ h à la température de palier thermique de 1373 K et à la température finale 373 K au temps final $t_f = 0,75$ h.

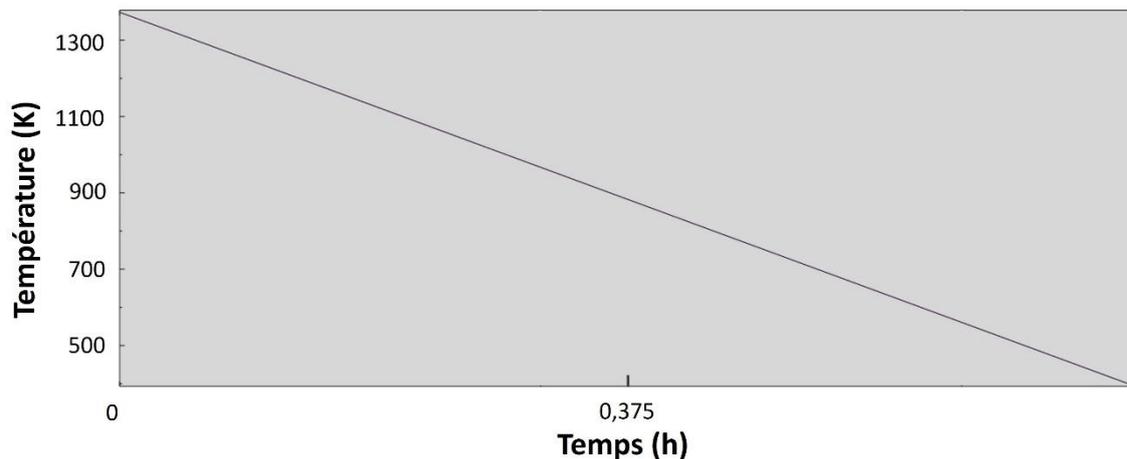


Figure 92 Courbe de refroidissement thermique de l'assemblage Inconel®625 – alumine avec une descente en température de 30 K.min⁻¹

Les conditions de simulation étant ainsi posées, il s'agit ensuite de procéder aux itérations pour déterminer les contraintes résiduelles liées au refroidissement de l'assemblage après traitement thermique.

5.4.3. Résultats

5.4.3.1. Contraintes normales

Le logiciel ABAQUS propose de rapporter les contraintes essentielles à connaître au sein de l'assemblage : les contraintes normales horizontales (σ_{xx}), les contraintes normales verticales (σ_{yy}) et les contraintes de cisaillement (τ_{xy}) selon le schéma de la Figure 93.

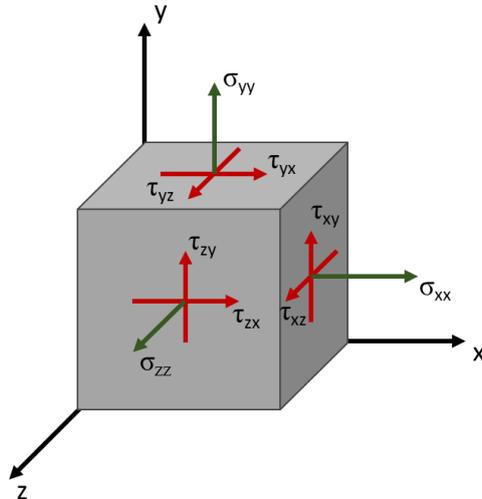


Figure 93 Cube représentant les contraintes normales, verticales et de cisaillement

Dans la simulation qui impose la jonction idéalement solide entre les deux matériaux de l'assemblage, les contraintes résiduelles des échantillons après refroidissement sont opposées l'une à l'autre. L'alliage qui a le plus fort coefficient de dilatation se trouvant contraint à un retrait moindre qu'attendu, se retrouve en tension. De l'autre côté de l'interface, au contraire, la céramique est en compression.

La Figure 94 montre que l'Inconel®625 subit effectivement des contraintes positives, traduisant des tensions considérables à l'interface où elles atteignent 702 MPa. A l'intérieur de l'alliage, elles diminuent graduellement jusqu'à la valeur de 83 MPa.

Pour la partie céramique les contraintes sont négatives, traduisant une compression allant jusqu'à -785 MPa à l'interface pour diminuer progressivement vers la valeur de -41 MPa à la surface opposée à la jonction.

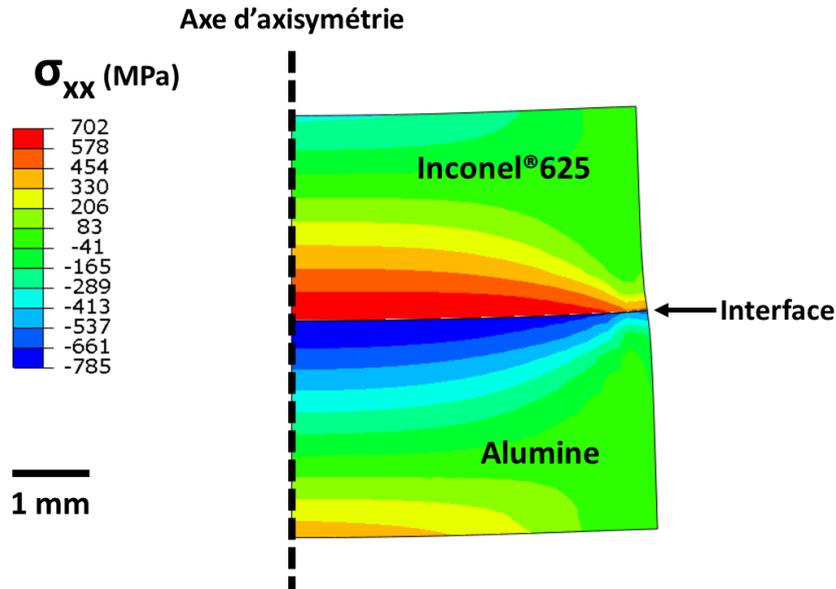


Figure 94 Modélisation des contraintes résiduelles normales après refroidissement de l'assemblage Inconel®625 – alumine

Ces contraintes très fortes restent tout de même dans le domaine de résistance de l'alumine qui, comme toutes les céramiques, a une grande résistance à la compression, supérieure à 2000 MPa en fonction du taux de porosité et, du côté de l'alliage, les tensions subies demeurant inférieures à la contrainte à la rupture (880 MPa), et peuvent donc se relaxer par des déformations plastiques.

5.4.3.2. Contraintes verticales

La simulation dont les résultats sont donnés à la Figure 95 montre que les échantillons subissent des contraintes verticales modérées le maximum étant atteint sur la périphérie, vers l'interface, où elles montent jusqu'à 545 MPa dans l'alumine, mais en restant très en deçà des valeurs potentiellement génératrices de fissures.

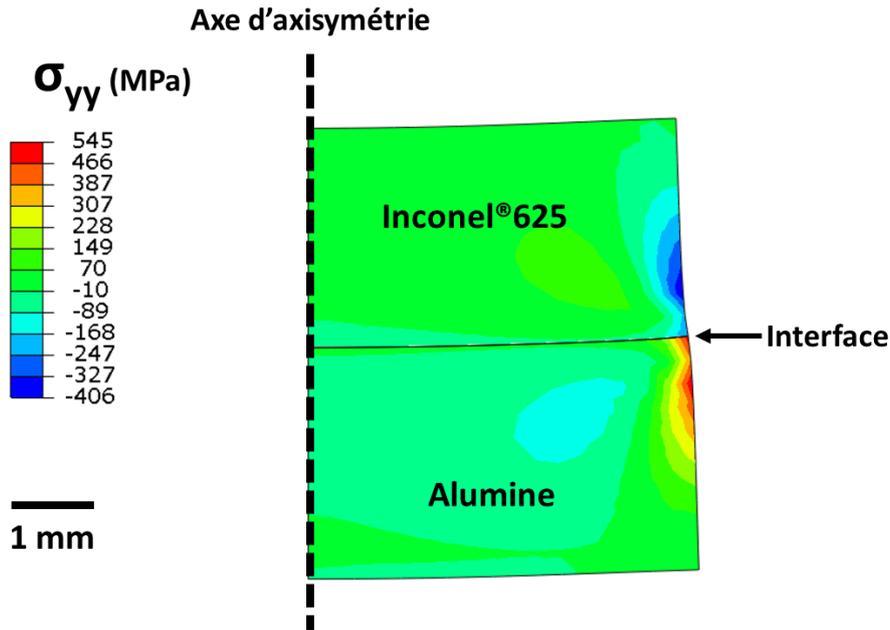


Figure 95 Modélisation des contraintes résiduelles verticales après refroidissement de l'assemblage Inconel®625 – alumine

5.4.3.3. Contraintes en cisaillement

Pour terminer, les contraintes en cisaillement de l'assemblage inconel®625 – alumine ont été calculées et le résultat est donné à la Figure 96 qui identifie 4 zones distinctes en miroir par rapport à l'interface. Dans les deux disques on retrouve des zones où de faibles contraintes en tension à 20 MPa sont présentes notamment sur la partie proche de l'axe d'axisymétrie, tandis que deux zones, encore en tension, allant jusqu'à 130 MPa sont présentes au voisinage des angles de la céramique et de l'alliage.

En partant du bord de l'assemblage au niveau de l'interface on remarque une zone multiple principalement en compression pouvant atteindre -144 MPa. De plus des parties en compression et tension pouvant atteindre respectivement 184 MPa et -472 MPa sont concentrés au bord même de l'assemblage au niveau de l'interface. Cette configuration peut s'expliquer par le fait que c'est une zone complexe à simuler où les contraintes ont tendance à se concentrer et se dissiper.

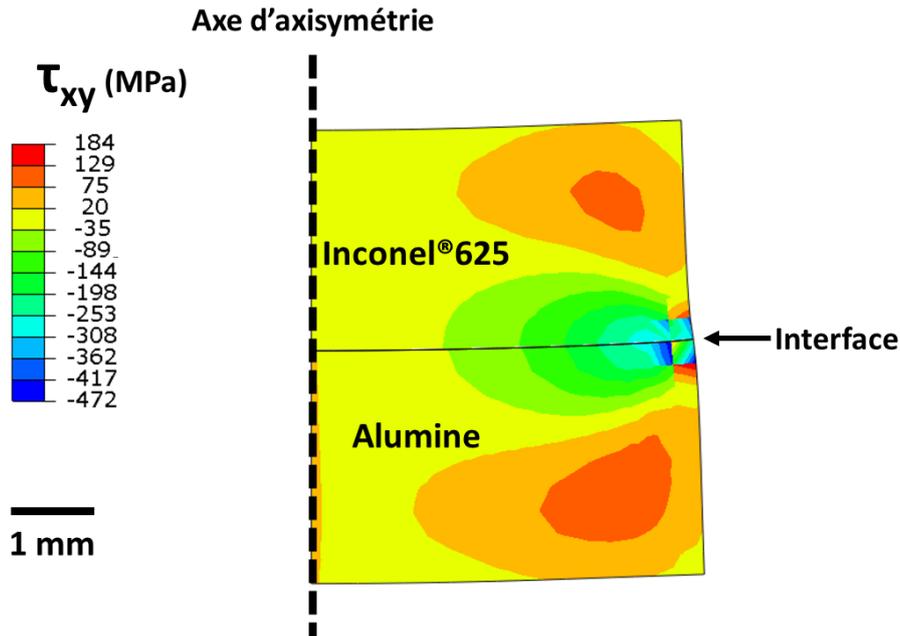


Figure 96 Modélisation des contraintes résiduelles en cisaillement après refroidissement de l'assemblage Inconel®625 – alumine

5.4.4. Conclusion sur les contraintes mécaniques du couple Inconel®625 – alumine

La simulation a permis de quantifier les contraintes résiduelles internes d'origine thermique pouvant exister dans des assemblages idéaux Inconel®625 – alumine. Ces contraintes sont très fortes, et même si elles ne dépassent pas les valeurs nominales de ces matériaux, dans la simulation, elles sont cependant de nature à justifier les multiples fractures dans les parties céramiques, notamment si les assemblages subissent au sein de la matrice d'autres contraintes mécaniques non prises en compte dans la simulation.

On peut donc bien considérer que c'est bien l'écart des coefficients de dilatation thermique trop grand entre l'Inconel®625 et l'alumine qui explique la fracturation de la céramique telle qu'elle a été observée expérimentalement.

La simulation apporte donc, concernant les aspects mécaniques de la jonction, une confirmation quantifiée du fait que le couple Inconel®625 – alumine est peu porteur d'avenir, ce qui constituait la conclusion du chapitre III.

Conclusion

La réalisation d'assemblages céramique / métal mettant en jeu les couples Inconel®625 – alumine et TZM – carbure de silicium n'avait jamais été essayée ou, du moins n'avait jamais donné lieu à publication dans la littérature scientifique. Elle a fourni de nombreux résultats.

Tout d'abord pour les deux couples, il a été montré que l'utilisation d'une pression est nécessaire à la réalisation d'un assemblage et que le simple paramètre de température ne suffit pas à sa réalisation. De plus, même en utilisant une phase oxyde intermédiaire, aucune réaction ou interaction apparente n'a pu être observée.

Dans le cas du premier couple, Inconel®625 – alumine, la nécessité de travailler à des températures élevées sous une pression forte (60 MPa) a été démontré par la réalisation de liaisons (caractérisées comme étant de nature mécanique) entre 1150 et 1200 °C.

L'utilité d'une préoxydation, dans ce cas, s'est avérée inexistante puisqu'aucune différence entre les assemblages avec et sans prétraitement n'a été observée.

Même s'il a pu être observé que de grandes portions d'échantillons céramique ont pu être liées au métal, les fractures internes sont toujours retrouvées aux mêmes endroits. Ces fractures étaient dues à d'intenses contraintes de compression qui apparaissent dans l'alumine en fin de réalisation des assemblages, durant l'étape de refroidissement, en raison d'une différence trop forte entre le coefficient de dilatation thermique de l'alumine et celui de l'inconel®625 qui lui est très supérieur.

Expérimentalement, la céramique se retrouve ainsi comprimée et comme sertie dans l'alliage au cours du refroidissement thermique, au point d'aboutir à sa rupture. Ces observations ont été corroborées par la simulation numérique où l'intensité des contraintes de compression a été calculée comme supérieure à 750 MPa.

Du côté de l'alliage, les contraintes de tension subies au cours du refroidissement ont aussi été modélisées à des valeurs très fortes, de plus de 780 MPa. Ceci se traduit par un important fluage si bien que, sous l'effet double de la pression imposée et des contraintes d'origine thermiques, l'alumine s'enfonce dans l'Inconel®625, cet alliage demeurant très ductile tant que la température reste supérieure à sa température de Tammann (de l'ordre de 700 °C).

Cette étude a également été l'occasion, au travers de longs travaux, d'établir le comportement de l'Inconel®625 entre 900 et 1000 °C sous CO₂, qui forme à sa surface de la chromine, avec des cinétiques paraboliques caractéristiques d'une oxydation diffusionnelle, associée à une énergie d'activation de $310 \pm 18 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'absence d'influence de la pression du gaz réagissant sur les cinétiques à 950 °C et le test d'arrachement de la chromine à l'aide d'une attaque ionique, ont permis de proposer un mécanisme réactionnel original. En effet, il a été

établi que la couche d'oxyde formé Cr_2O_3 , supposée protectrice ne l'était en fait pas du tout, l'étape limitante de l'oxydation étant la diffusion des atomes de chrome au sein même de l'alliage métallique et non pas celle des ions chromiques dans la couche superficielle de chromine. Ces conclusions sont donc très différentes de celles des autres études portant sur l'oxydation des alliages chrominoformeurs qui concluent toutes au caractère protecteur de la chromine.

Dans le cas du second couple, TZM – carbure de silicium, les essais de jonction directe dans l'espoir d'une interdiffusion des oxydes formés dans l'air n'ont jamais produit de résultat, contrairement à ce qui avait été obtenu dans le cas des assemblages TZM – alumine. En revanche, par l'usage de la thermocompression, cette étude a montré la possibilité d'obtenir un assemblage solide en réalisant des traitements entre 1600 et 1700 °C, sans préoxydation, sous 60 MPa.

A la différence du couple Inconel®625 – alumine, les coefficients d'expansion thermique des deux matériaux sont ici assez proches, et la réussite de l'assemblage TZM – carbure de silicium confirme que la proximité des coefficients de dilatation des deux matériaux à assembler est une condition absolument nécessaire à l'établissement de jonctions solides.

L'assemblage TZM – carbure de silicium se fait par suite de la formation d'une interphase complexe de MoSi_2 et de Mo_5Si_3 donnant lieu à une chaîne de liaisons TZM / Mo_5Si_3 / MoSi_2 / SiC. La présence de silicium pur présent dans les pores du carbure SiC (RBSC) est considérée comme responsable de la formation de siliciures en couches interfaciales pouvant atteindre jusqu'à environ 250 μm d'épaisseur, et plus ou moins liées à la partie céramique SiC. De grandes fractures ont été observées la plupart du temps à l'interface siliciure / SiC mais aussi parfois dans les couches de siliciures. Cependant l'utilisation d'une descente lente de 5 °C.min⁻¹ jusqu'à 400 °C en dessous de la température de traitement thermique a permis de limiter ces fissures et d'obtenir des liaisons solides.

En dépit de la formation de la couche interfaciale des siliciures, aucune preuve d'une jonction par diffusion n'a pu être mise en évidence, et l'accrochage a été considéré comme de nature purement mécanique en raison de la présence d'aspérités interconnectées (type tenon-mortaise) ou de pénétrations des siliciures à l'intérieur du carbure de silicium sous l'effet de la pression.

Pour terminer, l'étude de ces deux couples métal – céramique, Inconel®625 – alumine et TZM – carbure de silicium, a permis de montrer l'intérêt d'utiliser la thermocompression pour réaliser des assemblages lorsque les coefficients de dilatations thermiques sont proches, comme dans le cas du second couple.

Il est clair que l'assemblage de deux matériaux aux coefficients de dilatation thermique trop éloignés, cas du premier couple, pose de trop lourdes contraintes particulièrement à la partie céramique entraînant des ruptures systématiques de la céramique.

Enfin, concernant une utilisation industrielle potentielle des assemblages étudiés, il apparaît à la fin de ce travail que seul le couple TZM – SiC pourrait présenter de l'intérêt, mais uniquement en utilisant le procédé relativement lourd de la thermocompression, afin d'obtenir des liaisons de type mécanique entre les deux partenaires des assemblages.

Références bibliographiques

- [1] A. Zanchetta, P. Lefort, and E. Gabbay, "Thermal expansion and adhesion of ceramic to metal sealings: Case of porcelain-kovar junctions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, no. 3, pp. 233–238, 1995, doi: 10.1016/0955-2219(95)93944-X.
- [2] A. Zanchetta, P. Lortholary, and P. Lefort, "Ceramic to metal sealings: Interfacial reactions mechanism in a porcelain-kovar junction," *J. Alloys Compd.*, vol. 228, no. 1, pp. 86–95, 1995, doi: 10.1016/0925-8388(95)01656-2.
- [3] S. M. Homayouni, M. R. Vasili, and T. S. Hong, *Bonding Technologies in Manufacturing Engineering*, vol. 6. Elsevier, 2014.
- [4] L. Hattali, "Caractérisation et modélisation thermo-mécaniques des assemblages métal-céramique élaborés par thermocompression," Ecole Centrale de Lyon, 2009.
- [5] B. Sérier, A. Berroug, D. Juvé, D. Tréheux, and E. G. Moya, "Silver-alumina solid state bonding: Study of diffusion and toughness close to the interface," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 12, no. 5, pp. 385–390, 1993, doi: 10.1016/0955-2219(93)90008-F.
- [6] F. P. Bailey and W. E. Borbidge, "Solid State Metal-Ceramic Reaction Bonding," in *Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic — Metal Systems*, Boston, MA: Springer US, 1981, pp. 525–533.
- [7] W. Reinert, A. Kulkarni, V. Vuorinen, and P. Merz, *Metallic Alloy Seal Bonding*. Elsevier Inc., 2015.
- [8] J. F. Burgess, C. A. Neugebauer, G. Flanagan, and R. E. Moore, "The Direct Bonding of Metals to Ceramics and Application in Electronics," *Electrocompon. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 233–240, 1976, doi: 10.1155/APEC.2.233.
- [9] R. Merkle and J. Maier, "On the Tammann-rule," *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 631, no. 6–7, pp. 1163–1166, 2005, doi: 10.1002/zaac.200400540.
- [10] M. Gerl and J.-P. Issi, *Physique des matériaux*, 1ère édit. 1997.
- [11] R. Berkouch, "Procédé d'assemblage de l'alumine avec l'alliage Titane-Zirconium-Molybdène : mode d'élaboration caractérisation et modélisation numérique de la jonction," Université de Limoges, 2019.
- [12] B. Mbongo, "Liaison métal-céramique par thermocompression. Influence de l'état initial des matériaux et de la pression partielle d'oxygène," École centrale de Lyon, 1994.
- [13] M. B. Uday, M. N. Ahmad-Fauzi, A. M. Noor, and S. Rajoo, "Current Issues and Problems in the Joining of Ceramic to Metal," *Join. Technol.*, 2016, doi: 10.5772/64524.
- [14] P. Lourdin, D. Juvé, and D. Tréheux, "Nickel-Alumina Bonds: Mechanical Properties Related to Interfacial Chemistry," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, no. 7, pp. 745–752, 1996, doi: 10.1016/0955-2219(95)00187-5.
- [15] B. Derby, "The influence of surface roughness on interface formation in metal/ceramic diffusion bonds," *J. Mater. Sci.*, vol. 21, pp. 319–328, 1986.

- [16] M. G. Nicholas and D. A. Mortimer, "Assessment Ceramic / metal joining for structural applications," vol. 1, no. September, 1985.
- [17] M. Naka, T. Saito, and I. Okamoto, "Bonding Behavior between Niobium and Reaction-Sintered SiC (Materials, Metallurgy & Weldability)," *Osaka J. Math.*, vol. 17, no. 2, pp. 347–351, 1988, doi: <https://doi.org/10.18910/9796>.
- [18] M. Nakahashi, "Joining of ceramics to metals (1): Interfacial reactions between ceramics and metals," *Weld. Int.*, vol. 10, no. 10, pp. 765–770, 1996, doi: 10.1080/09507119609549087.
- [19] H. Firmanto, P. Hussain, and O. Mamat, "Reaction Layers of the Diffusion-Bonded Sialon and High-Chromium Steel," *J. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 1809–1814, May 2011, doi: 10.3923/jas.2011.1809.1814.
- [20] M. M. Schwartz, *Brazing, 2nd Edition*, 2nd Editio. ASM International, 2003.
- [21] C. A. Walker and V. C. Hodges, "Comparing metal-ceramic brazing methods," *Weld. J. (Miami, Fla)*, vol. 87, no. 10, pp. 43–50, 2008.
- [22] O. M. Akselsen, "Advances in brazing of ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 8, pp. 1989–2000, 1992, doi: 10.1007/BF01117909.
- [23] Pulfrich, H. and R. Magner, "Review Article," 1936.
- [24] R. M. Crispin and M. Nicholas, "The wetting and bonding behaviour of some nickel alloy-alumina systems," *J. Mater. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 17–21, 1976, doi: 10.1007/BF00541069.
- [25] Y. Bienvenu, "Assemblage par diffusion (soudage ou brasage)," *Trav. des matériaux - Assem.*, Oct. 2010, doi: 10.51257/a-v1-bm7747.
- [26] C. Scott and V. B. Tran, "Diffusion Bonding of Ceramics.," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 64, no. 8, pp. 1129–1131, 1985, doi: 10.1007/bf02403862.
- [27] C. A. Calow and I. T. Porter, "The solid state bonding of nickel to alumina," *J. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 156–163, 1971, doi: 10.1007/BF00550347.
- [28] R. Berkouch, S. Valette, J. Absi, and P. Lefort, "A new method for bonding alumina to the alloy titanium-zirconium-molybdenum," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 5, pp. 2462–2466, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.004.
- [29] M. Courbiere, "Metal-Ceramic Joining, an Important Key to Ceramic Materials Development," in *Interfaces in New Materials*, vol. 3, no. 1, Dordrecht: Springer Netherlands, 1991, pp. 29–41.
- [30] J. G. Duh and W. S. Chien, "Microstructural characteristics in Ni/zirconia bonding," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 3, pp. 1529–1536, 1990, doi: 10.1007/BF01045346.
- [31] M. Nakamura, K. Kubo, S. Kanzaki, and H. Tabata, "Joining of silicon nitride ceramics by hot pressing," *J. Mater. Sci.*, vol. 22, no. 4, pp. 1259–1264, 1987, doi: 10.1007/BF01233118.
- [32] C. Beraud, M. Courbiere, C. Esnouf, D. Juve, and D. Treheux, "Study of copper-alumina bonding," *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 12, pp. 4545–4554, Dec. 1989, doi: 10.1007/BF00544543.

- [33] F. Goutier, S. Valette, A. Vardelle, and P. Lefort, "Behaviour of alumina-coated 304L steel in a Waste-to-Energy plant," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 19, pp. 4425–4432, 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.054.
- [34] R. Bernardie, R. Berkouch, S. Valette, J. Absi, and P. Lefort, "Experimental and numerical study of a modified ASTM C633 adhesion test for strongly-bonded coatings," *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 7, pp. 3241–3247, Jul. 2017, doi: 10.1007/s12206-017-0614-2.
- [35] R. Bernardie, S. Valette, J. Absi, and P. Lefort, "Mechanical characterization of alumina coatings on C35 steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 276, pp. 677–685, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.06.001.
- [36] S. Valette, S. Menecier, F. Goutier, and P. Lefort, "Kinetics of some iron-based alloys in industrial CO₂: Formation of wüstite phase," *Mater. Sci. Forum*, vol. 595-598 PA, pp. 1153–1161, 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.595-598.1153.
- [37] S. Valette, R. Bernardie, J. Absi, and P. Lefort, "Elaboration and characterisation of plasma sprayed alumina coatings on nickel with nickel oxide interlayer," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 416, p. 127159, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127159.
- [38] F. Tehovnik *et al.*, "Evolution of microstructure during hot deformation of inconel 625 alloy with different strain rates," *Anal. Zavoda za Povij. Znan. Hrvat. Akad. Znan. i Umjet. u Dubrovniku*, vol. 58, no. 1–2, pp. 113–116, 2019.
- [39] S. Floreen, G. E. Fuchs, and W. J. Yang, "The Metallurgy of Alloy 625," pp. 13–37, 2012, doi: 10.7449/1994/superalloys_1994_13_37.
- [40] P. Petrzak, K. Kowalski, and M. Blicharski, "Analysis of phase transformations in Inconel 625 alloy during annealing," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 130, no. 4, pp. 1041–1044, 2016, doi: 10.12693/APhysPolA.130.1041.
- [41] M. J. Cieslak, G. A. Knorovsky, T. J. Headley, and A. D. Romig Jr, "The Solidification Metallurgy of Alloy 718 and Other Nb-Containing Superalloys*," 1989.
- [42] J. N. DuPont, A. R. Marder, M. R. Notis, and C. V. Robino, "Solidification of Nb-bearing superalloys: Part II. Pseudoternary solidification surfaces," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 29, no. 11, pp. 2797–2806, Nov. 1998, doi: 10.1007/s11661-998-0320-x.
- [43] H. Baker, *Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 2016.
- [44] J. J. Park, D. P. Butt, and C. A. Beard, "The University of Texas at Austin, ETC 5," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 196, pp. 315–325, 2000, [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/nucengdes.
- [45] B. V. Cockeram, R. W. Smith, and L. L. Snead, "The influence of fast neutron irradiation and irradiation temperature on the tensile properties of wrought LCAC and TZM molybdenum," *J. Nucl. Mater.*, vol. 346, no. 2–3, pp. 145–164, 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.06.016.
- [46] S. P. Chakraborty, S. Banerjee, K. Singh, I. G. Sharma, A. K. Grover, and A. K. Suri, "Studies on the development of protective coating on TZM alloy and its subsequent characterization," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 207, no. 1–3, pp. 240–247, 2008, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.12.075.
- [47] E. S. Jones, C. J. F. Mosher, R. Speiser, and J. W. Spretnak, "The Oxidation of

- Molybdenum,” *Corrosion*, vol. 14, no. 1, pp. 20–26, Jan. 1958, doi: 10.5006/0010-9312-14.1.20.
- [48] M. Liu *et al.*, “Preparation of dense and high-purity SiC ceramics by pressureless solid-state-sintering,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 16, pp. 19771–19776, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.231.
- [49] Y. T. Yu, G. K. Naik, Y. Bin Lim, and J. M. Yoon, “Sintering Behavior of Spark Plasma Sintered SiC with Si-SiC Composite Nanoparticles Prepared by Thermal DC Plasma Process,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2370-8.
- [50] F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, L. Linati, and P. Mustarelli, “Reaction Mechanism in Alumina/Chromia (Al₂O₃-Cr₂O₃) Solid Solutions Obtained by Coprecipitation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 8, pp. 2036–2040, Dec. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01508.x.
- [51] L. Kumar, R. Venkataramani, M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, and S. P. Garg, “Studies on the oxidation behavior of inconel 625 between 873 and 1523 K,” *Oxid. Met.*, vol. 45, no. 1–2, pp. 221–244, 1996, doi: 10.1007/BF01046827.
- [52] J. Lemus-Ruiz, C. A. León-Patiño, and E. A. Aguilar-Reyes, “Interface behaviour during the self-joining of Si₃N₄ using a Nb-foil interlayer,” *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 7, pp. 1339–1343, 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.12.014.
- [53] J. Fischer, C. Zbären, B. Stawarczyk, and C. H. F. Hämmerle, “The effect of thermal cycling on metal-ceramic bond strength,” *J. Dent.*, vol. 37, no. 7, pp. 549–553, 2009, doi: 10.1016/j.jdent.2009.03.014.
- [54] F. Barin, Ihsan and Sauert, *Thermochemical data of pure substances*, vol. 31, no. 02. 1993.
- [55] R. Bernardie, S. Valette, J. Absi, and P. Lefort, “Mechanical characterization of alumina coatings on C35 steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 276, pp. 677–685, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.06.001.
- [56] B. Contri, S. Valette, M. Soustre, and P. Lefort, “Inconel®625 oxidation in CO₂: Kinetics and reaction mechanism,” *Corros. Sci.*, vol. 217, p. 111101, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.corsci.2023.111101.
- [57] K. J. Anusavice, R. D. Ringle, and C. W. Fairhurst, “Adherence Controlling Elements in Ceramic-Metal Systems. II. Nonprecious Alloys,” *J. Dent. Res.*, vol. 56, no. 9, pp. 1053–1061, Sep. 1977, doi: 10.1177/00220345770560090401.
- [58] M. Yan, C. T. Kao, J. S. Ye, T. H. Huang, and S. J. Ding, “Effect of preoxidation of titanium on the titanium-ceramic bonding,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 2, pp. 288–293, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.056.
- [59] P. Lefort and S. Valette, “Cinétique des réactions du solide à températures élevées - Modèles et applications,” *Tech. l'Ingénieur*, vol. AF 3 689, no. 0, pp. 1–23, 2009.
- [60] M. Soustelle, *An Introduction to Chemical Kinetics*. Wiley, 2011.
- [61] L. Garcia-Fresnillo, A. Chyrkin, C. Böhme, J. Barnikel, F. Schmitz, and W. J. Quadackers, “Oxidation behaviour and microstructural stability of alloy 625 during long-term exposure in steam,” *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 17, pp. 6127–6142, Sep. 2014, doi: 10.1007/s10853-014-8344-7.

- [62] A. Chyrkin, P. Huczowski, V. Shemet, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, "Sub-Scale Depletion and Enrichment Processes During High Temperature Oxidation of the Nickel Base Alloy 625 in the Temperature Range 900–1000 °C," *Oxid. Met.*, vol. 75, no. 3–4, pp. 143–166, Apr. 2011, doi: 10.1007/s11085-010-9225-3.
- [63] H. Nagai and M. Okabayashi, "Deleterious Effect of Ti Addition on the Oxidation Resistance of Ni-20Cr Alloy," *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 22, no. 10, pp. 691–698, 1981, doi: 10.2320/matertrans1960.22.691.
- [64] L. Latu-Romain *et al.*, "Should Gold Marker or TEM-ASTAR Characterization Be Used to Determine Oxide Growth Direction?," *Oxid. Met.*, vol. 96, no. 3–4, pp. 201–211, Oct. 2021, doi: 10.1007/s11085-021-10042-x.
- [65] B. Gleeson and M. A. Harper, "The long-term, cyclic-oxidation behavior of selected chromia-forming alloys," *Oxid. Met.*, vol. 49, no. 3–4, pp. 373–399, 1998, doi: 10.1023/a:1018874206733.
- [66] R. P. Oleksak *et al.*, "Molecular-scale investigation of the oxidation behavior of chromia-forming alloys in high-temperature CO₂," *npj Mater. Degrad.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–17, 2021, doi: 10.1038/s41529-021-00194-1.
- [67] E. Schmucker, C. Petitjean, L. Martinelli, P.-J. Panteix, S. Ben Lagha, and M. Vilasi, "Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. I. Diffusion mechanisms through the oxide layer," *Corros. Sci.*, vol. 111, no. 3, pp. 474–485, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.05.025.
- [68] S. Menecier, S. Valette, P. Denoirjean, and P. Lefort, "Invar® oxidation in CO₂," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 107, no. 2, pp. 607–616, Feb. 2012, doi: 10.1007/s10973-011-1639-x.
- [69] X. Cheng, Z. Jiang, D. Wei, H. Wu, and L. Jiang, "Adhesion, friction and wear analysis of a chromium oxide scale on a ferritic stainless steel," *Wear*, vol. 426–427, no. January, pp. 1212–1221, 2019, doi: 10.1016/j.wear.2019.01.045.
- [70] M. Schütze, "Deformation and cracking behavior of protective oxide scales on heat-resistant steels under tensile strain," *Oxid. Met.*, vol. 24, no. 3–4, pp. 199–232, Oct. 1985, doi: 10.1007/BF00664232.
- [71] R. A. Perkins and G. H. Meier, "The oxidation behavior and protection of niobium," *JOM*, vol. 42, no. 8, pp. 17–21, Aug. 1990, doi: 10.1007/BF03221046.
- [72] A. Mueller, G. Wang, R. A. Rapp, and E. L. Courtright, "Deposition and Cyclic Oxidation Behavior of a Protective (Mo , W) (Si , Ge) 2 Coating on Nb-Base Alloys," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 5, pp. 1266–1275, May 1992, doi: 10.1149/1.2069395.
- [73] M. Soustelle, *An Introduction to Chemical Kinetics*. 2013.
- [74] L. Bataillou *et al.*, "Growth Kinetics and Characterization of Chromia Scales Formed on Ni–30Cr Alloy in Impure Argon at 700 °C," *Oxid. Met.*, vol. 93, no. 3–4, pp. 329–353, 2020, doi: 10.1007/s11085-020-09958-7.
- [75] E. Essuman *et al.*, "Protective and non-protective scale formation of NiCr alloys in water vapour containing high- and low-pO₂ gases," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1753–1760, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.03.001.

- [76] Z. Tao *et al.*, “Modelling of the Mechanical Behaviour of a Chromia Forming Alloy Under Thermal Loading,” *Oxid. Met.*, vol. 88, no. 1–2, pp. 15–27, Aug. 2017, doi: 10.1007/s11085-016-9671-7.
- [77] S. Cruchley, H. E. Evans, M. P. Taylor, M. C. Hardy, and S. Stekovic, “Chromia layer growth on a Ni-based superalloy: Sub-parabolic kinetics and the role of titanium,” *Corros. Sci.*, vol. 75, pp. 58–66, 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2013.05.016.
- [78] D. Simon, B. Gorr, and H. J. Christ, “Effect of Atmosphere and Sample Thickness on Kinetics, Microstructure, and Compressive Stresses of Chromia Scale Grown on Ni–25Cr,” *Oxid. Met.*, vol. 87, no. 3–4, pp. 417–429, 2017, doi: 10.1007/s11085-016-9702-4.
- [79] D. Caplan and G. I. Sproule, “Discussion of ‘On High Temperature Oxidation of Chromium I. Oxidation of Annealed, Thermally Etched Chromium at 800°–1100°C’ [K. P. Lillerud and P. Kofstad (pp. 2397–2410, Vol. 127, No. 11)],” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 6, pp. 1388–1389, Jun. 1981, doi: 10.1149/1.2127645.
- [80] D. Caplan and G. I. Sproule, “Discussion of ‘On High Temperature Oxidation of Chromium II. Properties of Cr₂O₃ and the Oxidation Mechanism of Chromium’ [K. P. Lillerud and P. Kofstad (pp. 2410–2419, Vol. 127, No. 11)],” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 6, pp. 1388–1389, Jun. 1981, doi: 10.1149/1.2127646.
- [81] A. S. Dorcheh, M. Schütze, and M. C. Galetz, “Factors affecting isothermal oxidation of pure chromium in air,” *Corros. Sci.*, vol. 130, pp. 261–269, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.11.006.
- [82] N. K. Adomako, J. H. Kim, and Y. T. Hyun, “High-temperature oxidation behaviour of low-entropy alloy to medium- and high-entropy alloys,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 133, no. 1, pp. 13–26, Jul. 2018, doi: 10.1007/s10973-018-6963-y.
- [83] L. Latu-Romain, Y. Parsa, and Y. Wouters, “Spallation study of chromia scales thermally grown on pure chromium in synthetic air,” *Mater. Charact.*, vol. 152, pp. 58–66, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.matchar.2019.04.011.
- [84] A. Takei and K. Nii, “Effects of Oxygen Pressure on the Oxidation Behavior of Ni-20Cr Alloy,” *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 23, no. 12, pp. 748–758, 1982, doi: 10.2320/matertrans1960.23.748.
- [85] W. C. Hagel and A. U. Seybolt, “Cation Diffusion in Cr₂O₃,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, no. 12, p. 1146, 1961, doi: 10.1149/1.2427973.
- [86] S. Venugopal, M. Seeman, R. Seetharaman, and V. Jayaseelan, “The effect of bonding process parameters on the microstructure and mechanical properties of AA5083 diffusion-bonded joints,” *Int. J. Light. Mater. Manuf.*, vol. 5, no. 4, pp. 555–563, 2022, doi: 10.1016/j.ijlmm.2022.07.003.
- [87] S. Das, “Thermo-compression bonding of alumina,” vol. 9. pp. 3345–3355, 2004.
- [88] R. V. Allen and W. E. Borbidge, “Solid state metal-ceramic bonding of platinum to alumina,” *J. Mater. Sci.*, vol. 18, no. 9, pp. 2835–2843, Sep. 1983, doi: 10.1007/BF00547601.
- [89] L. Brewer, *Molybdenum : physico-chemical properties of its compounds and alloys*. International Atomic Energy Agency, 1980.

- [90] G. R. Smolik, D. A. Petti, and S. T. Schuetz, "Oxidation and volatilization of TZM alloy in air." [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/jnucmat.
- [91] S. Gossé, C. Guéneau, S. Bordier, S. Schuller, A. Laplace, and J. Rogez, "A Thermodynamic Approach to Predict the Metallic and Oxide Phases Precipitations in Nuclear Waste Glass Melts," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 79–86, 2014, doi: 10.1016/j.mspro.2014.10.011.
- [92] H. Wiedemeier and M. Singh, "Thermochemical modelling of interfacial reactions in molybdenum disilicide matrix composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 11, pp. 2974–2978, 1992, doi: 10.1007/BF01154108.
- [93] P. Šebo, P. Švec, M. Zemánková, P. Švec, D. Janičkovieč, and P. Štefánik, "Joining of Mo and MoSi₂ and their interaction with nickel," *Kov. Mater.*, vol. 52, no. 6, pp. 321–327, 2014, doi: 10.4149/km-2014-6-321.
- [94] K. Hagihara, T. Nakano, M. Suzuki, T. Ishimoto, Suyalatu, and S. H. Sun, "Successful additive manufacturing of MoSi₂ including crystallographic texture and shape control," *J. Alloys Compd.*, vol. 696, no. November, pp. 67–72, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.191.
- [95] R. Anton, N. Laska, U. Schulz, S. Obert, and M. Heilmaier, "Magnetron Sputtered Silicon Coatings as Oxidation Protection for Mo-Based Alloys," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1002/adem.202000218.
- [96] H. Okamoto, "Mo-Si (Molybdenum-Silicon)," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 32, no. 2, pp. 176–176, Apr. 2011, doi: 10.1007/s11669-010-9843-0.
- [97] F. Chu, D. J. Thoma, K. McClellan, P. Peralta, and Y. He, "Synthesis and properties of Mo₅Si₃ single crystals," vol. 7, no. March 1998, pp. 611–620, 2020.
- [98] J. Kulczyk-Malecka *et al.*, "Thermo – mechanical properties of SPS produced self-healing thermal barrier coatings containing pure and alloyed MoSi₂ particles," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 12, pp. 4268–4275, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.053.
- [99] C. C. Dharmawardhana, R. Sakidja, S. Aryal, and W. Y. Ching, "In search of zero thermal expansion anisotropy in Mo₅Si₃ by strategic alloying," *J. Alloys Compd.*, vol. 620, pp. 427–433, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.144.
- [100] ASTM International, Ed., "Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings," in *ASTM Volume 02.05: Metallic And Inorganic Coatings; Metal Powders And Metal Powder Products*, 2010.

Annexes

| | |
|--|-----|
| Annexe 1. JCPDS n°04-019-3113 Inconel®625..... | 154 |
| Annexe 2. JCPDS n°00-046-1212 Alumine..... | 155 |
| Annexe 3. JCPDS n°00-042-1120 Titane Zirconium Molybdène (TZM)..... | 157 |
| Annexe 4. JCPDS n°01-077-2107 Silicium | 158 |
| Annexe 5. JCPDS n°04-007-2119 Carbure de silicium | 159 |
| Annexe 6. JCPDS n°04-021-0178 Cr ₂ O ₃ | 162 |
| Annexe 7. JCPDS n°00-017-0700 Ni ₃ Nb | 164 |
| Annexe 8. JCPDS n°00-035-0609 MoO ₃ | 165 |
| Annexe 9. JCPDS n°00-041-0612 MoSi ₂ | 167 |
| Annexe 10. JCPDS n°00-017-0415 Mo ₅ Si ₃ | 168 |

Annexe 1. JCPDS n°04-019-3113 Inconel®625

04-019-3113

Oct 11, 2023 10:00 AM (contr01)

Status Primary Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)
 Chemical Formula: Cr_{0.216}Ni_{0.784} Empirical Formula: Cr_{0.216}Ni_{0.784} Refined Formula: Cr_{0.216}Ni_{0.784}
 Weight %: Cr19.62 Ni80.38 Atomic %: Cr21.60 Ni78.40 Compound Name: Chromium Nickel
 Entry Date: 09/01/2015

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak

Crystal System: Cubic SPGR: Fm-3m (225)
 Author's Unit Cell [a: 3.5788 Å Volume: 45.84 Å³ Z: 4.00 MolVol: 11.46] Calculated Density: 8.296 g/cm³
 Structural Density: 8.3 g/cm³ SS/FOM: F(8) = 999.9(0.0001, 8) I/Ic: 7.51 I/Ic - CW ND: 1.46

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Wt: 57.25 g/mol
 Crystal Data [a: 3.579 Å b: 3.579 Å c: 3.579 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 90.00° XtlCell Vol: 45.84 Å³
 XtlCell Z: 4.00 a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [a: 2.531 Å b: 2.531 Å c: 2.531 Å α: 60.00° β: 60.00° γ: 60.00° RedCell Vol: 11.46 Å³]

AC Space Group: Fm-3m (225)
 AC Unit Cell [a: 3.5788 Å b: 3.5788 Å c: 3.5788 Å α: 90° β: 90° γ: 90°]

Space Group Symmetry Operators:

| Seq | Operator |
|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|
| 1 | x,y,z | 9 | y,x,z | 17 | y,-z,-x | 25 | -x,y,-z | 33 | -y,x,-z | 41 | -y,-z,x |
| 2 | -x,-y,-z | 10 | -y,-x,-z | 18 | -y,z,x | 26 | x,-y,z | 34 | y,-x,z | 42 | y,z,-x |
| 3 | z,x,y | 11 | z,y,x | 19 | x,-z,-y | 27 | -z,x,-y | 35 | -z,y,-x | 43 | -x,-z,y |
| 4 | -z,-x,-y | 12 | -z,-y,-x | 20 | -x,z,y | 28 | z,-x,y | 36 | z,-y,x | 44 | x,z,-y |
| 5 | y,z,x | 13 | x,-y,-z | 21 | y,-x,-z | 29 | -y,z,-x | 37 | -x,-y,z | 45 | -y,-x,z |
| 6 | -y,-z,-x | 14 | -x,y,z | 22 | -y,x,z | 30 | y,-z,x | 38 | x,y,-z | 46 | y,x,-z |
| 7 | x,z,y | 15 | z,-x,-y | 23 | z,-y,-x | 31 | -x,z,-y | 39 | -z,-x,y | 47 | -z,-y,x |
| 8 | -x,-z,-y | 16 | -z,x,y | 24 | -z,y,x | 32 | x,-z,y | 40 | z,x,-y | 48 | z,y,-x |

Atomic Coordinates:

| Atom | Num | Wyckoff | Symmetry | x | y | z | SOF | IDP | AET |
|------|-----|---------|----------|-----|-----|-----|-------|-----|-----|
| Ni | 1 | 4a | m-3m | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.784 | | |
| Cr | 2 | 4a | m-3m | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.216 | | |

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Inorganic, Metal & Alloy Pearson Symbol: cF4.00 LPF Prototype Structure (Formula Order): Cu₂cF₄,225
 LPF Prototype Structure (Alpha Order): Cu₂cF₄,225 ANX: N Wyckoff Sequence: a

References:

| Type | DOI | Reference |
|-------------------|-----|--|
| Primary Reference | | Calculated from LPF using POWD-12++. |
| Structure | | Oforika N.C., Haworth C.W. "Phase equilibria of aluminum-chromium-nickel system at 1423 K". Scand. J. Metall. 1987, 16, 184-188. |

Database Comments:

ANX: N, LPF Collection Code: 1617306, Sample Preparation: Compound Preparation: melted, ATMOSPHERE: argon, Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension, No R factors reported/abstracted, Minor warning from the LPF Editor exist, LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition, Wyckoff Sequence: a, Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-spacings (8) - Cr_{0.216}Ni_{0.784} - 04-019-3113 (Stick, Fixed Slit Intensity) - X-ray (Cu Kα1 1.54056 Å)

| 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|--------|----------|------|---|---|---|---|---------|----------|----|---|---|---|---|
| 43.776 | 2.066220 | 1000 | 1 | 1 | 1 | | 96.420 | 1.033110 | 42 | 2 | 2 | 2 | |
| 50.995 | 1.789400 | 423 | 2 | 0 | 0 | | 118.844 | 0.894700 | 18 | 4 | 0 | 0 | |
| 75.002 | 1.265300 | 169 | 2 | 2 | 0 | | 139.498 | 0.821033 | 57 | 3 | 3 | 1 | |
| 91.098 | 1.079050 | 153 | 3 | 1 | 1 | | 148.543 | 0.800244 | 55 | 4 | 2 | 0 | |

Annexe 2. JCPDS n°00-046-1212 Alumine

00-046-1212

Oct 11, 2023 10:01 AM (contr01)

Status Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor) Phase: α
 Chemical Formula: Al₂O₃ Empirical Formula: Al₂O₃ Weight %: Al52.93 O47.07 Atomic %: Al40.00 O60.00
 Compound Name: Aluminum Oxide Mineral Name: Corundum, syn Alternate Name: α -Al₂O₃
 Entry Date: 09/01/1996 Modification Date: 09/01/2008 Modifications: I/Ic

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) d-Spacing: Diffractometer Cutoff: 4.40 Å Intensity: Diffractometer - Peak

Crystal System: Hexagonal SPGR: R-3c (167)
 Author's Unit Cell [a: 4.7587(1) Å c: 12.9929(3) Å Volume: 254.81 Å³ Z: 6.00 MolVol: 42.47 c/a: 2.730]
 Calculated Density: 3.987 g/cm³ SS/FOM: F(25) = 357.3(0.0028, 25) I/Ic: 1

Space Group: R-3c (167) Molecular Wt: 101.96 g/mol
 Crystal Data [a: 4.759 Å b: 4.759 Å c: 12.993 Å α : 90.00° β : 90.00° γ : 120.00° XtlCell Vol: 254.81 Å³
 XtlCell Z: 6.00 c/a: 2.730 a/b: 1.000 c/b: 2.730]
 Reduced Cell [a: 4.759 Å b: 4.759 Å c: 5.129 Å α : 62.36° β : 62.36° γ : 60.00° RedCell Vol: 84.94 Å³]

ω : =1.7604 η : =1.7686 Sign: =-

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-007-4873 AC Space Group: R-3cH (167)

AC Unit Cell [a: 4.75932(2) Å b: 4.75932(2) Å c: 12.99253(8) Å α : 90° β : 90° γ : 120°]

Space Group Symmetry Operators:

| Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator |
|-----|----------|-----|-----------|-----|-------------|-----|----------------|
| 1 | x,y,z | 4 | y,-x+y,-z | 7 | -y,-x,z+1/2 | 10 | -x,-x+y,-z+1/2 |
| 2 | -x,-y,-z | 5 | -x+y,-x,z | 8 | y,x,-z+1/2 | 11 | -x+y,y,z+1/2 |
| 3 | -y,x-y,z | 6 | x-y,x,-z | 9 | x,x-y,z+1/2 | 12 | x-y,-y,-z+1/2 |

ADP Type: B

Atomic Coordinates:

| Atom | Num | Wyckoff | Symmetry | x | y | z | SOF | Biso | AET |
|------|-----|---------|----------|--------|-----|---------|-----|------|-----|
| Al | 1 | 12c | 3 | 0.0 | 0.0 | 0.35228 | 1.0 | 0.45 | |
| O | 2 | 18e | 2 | 0.3062 | 0.0 | 0.25 | 1.0 | 0.45 | |

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Cement and Hydration Product, Common Phase, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Synthetic), Pharmaceutical (Excipient), Superconducting Material

Mineral Classification: Corundum (supergroup), corundum (group) Pearson Symbol: hR10.00

Prototype Structure (Formula Order): Al₂O₃ Prototype Structure (Alpha Order): Al₂O₃

LPF Prototype Structure (Formula Order): Al₂O₃,hR30,167

LPF Prototype Structure (Alpha Order): Al₂O₃,hR30,167

Cross-Ref PDF #'s: 04-002-3621 (Alternate), 04-002-5941 (Alternate), 04-002-8135 (Alternate), 04-003-2497 (Alternate),
 04-003-5819 (Alternate), 04-004-2852 (Alternate), 04-004-5100 (Alternate), 04-004-5285 (Alternate),
 04-004-5434 (Alternate), 04-004-8977 (Alternate), 04-005-4213 (Primary), 04-005-4311 (Alternate),
 04-005-4497 (Alternate), 04-005-4503 (Alternate), 04-005-4505 (Alternate), 04-006-2060 (Alternate),
 04-006-3495 (Alternate), 04-006-9359 (Alternate), 04-006-9730 (Alternate), 04-007-1400 (Alternate),
 04-007-4873 (Alternate), 04-007-5143 (Alternate), 04-007-9625 (Alternate), 04-007-9768 (Alternate),
 04-007-9769 (Alternate), 04-007-9906 (Alternate), 04-010-6476 (Alternate), 04-010-6477 (Alternate)

References:

| Type | DOI | Reference |
|-------------------|-----|--|
| Primary Reference | | Huang, T., Parrish, W., Masciocchi, N., Wang, P. Adv. X-Ray Anal. 1990, 33, 295. |
| Crystal Structure | | Crystal Structure Source: LPF. |
| Structure | | Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1993, 49, 973. |

Database Comments: General Comments: Unit cell computed from dobs. Sample Source or Locality: The sample is an alumina plate as received from ICDD.

d-spacings (25) - Al₂O₃ - 00-046-1212 (Stick, Fixed Silt Intensity) - X-ray (Cu K α 1 1.54056 Å)

| 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|----------------|---------|-----|---|---|---|---|----------------|---------|----|---|---|---|---|----------------|---------|----|---|---|----|---|
| 25.578 | 3.47975 | 45 | 0 | 1 | 2 | | 57.496 | 1.60156 | 89 | 1 | 1 | 6 | | 74.297 | 1.27555 | 2 | 2 | 0 | 8 | |
| 35.152 | 2.55085 | 100 | 1 | 0 | 4 | | 59.739 | 1.54667 | 1 | 2 | 1 | 1 | | 76.869 | 1.23915 | 29 | 1 | 0 | 10 | |
| 37.776 | 2.37947 | 21 | 1 | 1 | 0 | | 61.117 | 1.51506 | 2 | 1 | 2 | 2 | | 77.224 | 1.23434 | 12 | 1 | 1 | 9 | |
| 41.675 | 2.16542 | 2 | 0 | 0 | 6 | | 61.298 | 1.51101 | 14 | 0 | 1 | 8 | | 80.419 | 1.19315 | 1 | 2 | 1 | 7 | |
| 43.355 | 2.08532 | 66 | 1 | 1 | 3 | | 66.519 | 1.40452 | 23 | 2 | 1 | 4 | | 80.698 | 1.18973 | 2 | 2 | 2 | 0 | |
| 46.175 | 1.96432 | 1 | 2 | 0 | 2 | | 68.212 | 1.37372 | 27 | 3 | 0 | 0 | | 83.215 | 1.16002 | 1 | 3 | 0 | 6 | |
| 52.549 | 1.74007 | 34 | 0 | 2 | 4 | | 70.418 | 1.33599 | 1 | 1 | 2 | 5 | | 84.356 | 1.14721 | 3 | 2 | 2 | 3 | |

© 2023 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2

00-046-1212

| 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|---------------|---------|-----|-----|-----|-----|---|---------------|---------|-----|-----|-----|-----|---|
| 85.140 | 1.13864 | <1 | 1 | 3 | 1 | | 86.501 | 1.12419 | 3 | 1 | 2 | 8 | |
| 86.360 | 1.12566 | 2 | 3 | 1 | 2 | | 88.994 | 1.09903 | 9 | 0 | 2 | 10 | |

Oct 11, 2023 10:01 AM (contr01)

Annexe 3. JCPDS n°00-042-1120 Titane Zirconium Molybdène (TZM)

00-042-1120

Oct 11, 2023 10:02 AM (contr001)

Status: Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor) Phase: β
 Chemical Formula: Mo Empirical Formula: Mo Weight %: Mo100.00 Atomic %: Mo100.00
 Compound Name: Molybdenum Entry Date: 09/01/1992

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) Filter: Graph Mono Internal Standard: Al $2O_3$ d-Spacing: Diffractometer
 Cutoff: 3.00 Å Intensity: Diffractometer - Peak

Crystal System: Cubic SPGR: Im-3m (229)
 Author's Unit Cell [a: 3.1472 Å Volume: 31.17 Å³ Z: 2.00 MolVol: 15.59] Calculated Density: 10.223 g/cm³
 Color: Black SS/FOM: F(7) = 79.7(0.0126, 7) I/Ic: 7.38

Space Group: Im-3m (229) Molecular Wt: 95.96 g/mol
 Crystal Data [a: 3.147 Å b: 3.147 Å c: 3.147 Å α : 90.00° β : 90.00° γ : 90.00° XtlCell Vol: 31.17 Å³
 XtlCell Z: 2.00 a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [a: 2.726 Å b: 2.726 Å c: 2.726 Å α : 109.47° β : 109.47° γ : 109.47° RedCell Vol: 15.59 Å³]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-002-0890 AC Space Group: Im-3m (229)
 AC Unit Cell [a: 3.1474 Å b: 3.1474 Å c: 3.1474 Å α : 90° β : 90° γ : 90°]

Space Group Symmetry Operators:

| Seq | Operator |
|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|
| 1 | x,y,z | 9 | y,x,z | 17 | y,-z,-x | 25 | -x,y,-z | 33 | -y,x,-z | 41 | -y,-z,x |
| 2 | -x,-y,-z | 10 | -y,-x,-z | 18 | -y,z,x | 26 | x,-y,z | 34 | y,-x,z | 42 | y,z,-x |
| 3 | z,x,y | 11 | z,y,x | 19 | x,-z,-y | 27 | -z,x,-y | 35 | -z,y,-x | 43 | -x,-z,y |
| 4 | -z,-x,-y | 12 | -z,-y,-x | 20 | -x,z,y | 28 | z,-x,y | 36 | z,-y,x | 44 | x,z,-y |
| 5 | y,z,x | 13 | x,-y,-z | 21 | y,-x,-z | 29 | -y,z,-x | 37 | -x,-y,z | 45 | -y,-x,z |
| 6 | -y,-z,-x | 14 | -x,y,z | 22 | -y,x,z | 30 | y,z,x | 38 | x,y,-z | 46 | y,x,-z |
| 7 | x,z,y | 15 | z,-x,-y | 23 | z,-y,-x | 31 | -x,z,-y | 39 | -z,-x,y | 47 | -z,-y,x |
| 8 | -x,-z,-y | 16 | -z,x,y | 24 | -z,y,x | 32 | x,-z,y | 40 | z,x,-y | 48 | z,y,-x |

Atomic Coordinates:

| Atom | Num | Wyckoff | Symmetry | x | y | z | SOF | IDP | AET |
|------|-----|---------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Mo | 1 | 2a | m-3m | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | | 14-b |

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy Pearson Symbol: cI2.00

Prototype Structure (Formula Order): W Prototype Structure (Alpha Order): W

LPF Prototype Structure (Formula Order): W,cI2,229 LPF Prototype Structure (Alpha Order): W,cI2,229

Cross-Ref PDF #'s: 00-004-0809 (Alternate), 04-001-0059 (Alternate), 04-001-0074 (Alternate), 04-001-0113 (Alternate),
 04-001-0273 (Alternate), 04-001-0379 (Alternate), 04-001-1814 (Alternate), 04-001-2734 (Alternate),
 04-001-2999 (Alternate), 04-001-7225 (Alternate), 04-001-7301 (Alternate), 04-001-9279 (Alternate),
 04-002-0890 (Alternate), 04-002-2703 (Alternate), 04-003-1483 (Alternate), 04-003-2218 (Alternate),
 04-003-2919 (Alternate), 04-003-5588 (Alternate), 04-003-5598 (Alternate), 04-003-6605 (Alternate),
 04-003-7246 (Alternate), 04-003-7287 (Alternate), 04-004-2564 (Alternate), 04-004-4395 (Alternate),
 04-004-8334 (Alternate), 04-004-8483 (Alternate), 04-004-8671 (Alternate), 04-004-8878 (Alternate),
 04-004-9059 (Alternate), 04-005-7149 (Alternate), 04-006-3234 (Alternate), 04-006-3534 (Alternate)

References:

| Type | DOI | Reference |
|-------------------|-----|---|
| Primary Reference | | Schreiner, W., Intelligent Controls Inc., Amawalk, NY, USA. ICDD Grant-In-Aid 1991. |
| Crystal Structure | | Crystal Structure Source: LPF. |
| Unit Cell | | Swanson, Tatge. Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539 1953, 1, 20. |

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-004-0809. Sample Source or Locality: Sample from Johnson Matthey, AESAR 10030, Lot G11A06.

d-spacings (7) - Mo - 00-042-1120 (Stick, Fixed Slit Intensity) - X-ray (Cu K α 1.54056 Å)

| 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|----------------|----------|-----|---|---|---|---|----------------|----------|----|---|---|---|---|----------------|----------|----|---|---|---|---|
| 40.515 | 2.224700 | 100 | 1 | 1 | 0 | | 87.595 | 1.112940 | 9 | 2 | 2 | 0 | | 132.640 | 0.841097 | 24 | 3 | 2 | 1 | |
| 58.608 | 1.573800 | 16 | 2 | 0 | 0 | | 101.409 | 0.995332 | 14 | 3 | 1 | 0 | | | | | | | | |
| 73.682 | 1.284670 | 31 | 2 | 1 | 1 | | 115.964 | 0.908474 | 3 | 2 | 2 | 2 | | | | | | | | |

Annexe 4. JCPDS n°01-077-2107 Silicium

01-077-2107

Oct 3, 2023 11:06 AM (contrp01)

Status Deleted Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 298.0 K Chemical Formula: Si
 Empirical Formula: Si Refined Formula: Si Weight %: Si100.00 Atomic %: Si100.00
 Compound Name: Silicon Mineral Name: Silicon IMA No.: 1982-099 Entry Date: 09/01/1998
 Modification Date: 09/01/2020 Modifications: Update

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak

Crystal System: Cubic SPGR: Fd-3m (227)

Author's Unit Cell [a: 5.43101(8) Å Volume: 160.19 Å³ Z: 8.00 MolVol: 20.02]

Calculated Density: 2.329 g/cm³ Structural Density: 2.329 g/cm³ Avg. Melting Point: 1683 K

SS/FOM: F(11) = 999.9(0.0001, 13) I/Ic: 4.55 I/Ic - CW ND: 0.47

Space Group: Fd-3m (227) Molecular Wt: 28.09 g/mol

Crystal Data [a: 5.431 Å b: 5.431 Å c: 5.431 Å α : 90.00° β : 90.00° γ : 90.00° XtlCell Vol: 160.19 Å³

XtlCell Z: 8.00 a/b: 1.000 c/b: 1.000]

Reduced Cell [a: 3.840 Å b: 3.840 Å c: 3.840 Å α : 60.00° β : 60.00° γ : 60.00° RedCell Vol: 40.05 Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Ceramic (Semiconductor), Common Phase, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Natural)

Mineral Classification: Diamond (supergroup), 2C-diamond (group) Pearson Symbol: cF8.00

Prototype Structure (Formula Order): C Prototype Structure (Alpha Order): C

LPF Prototype Structure (Formula Order): C,cF8,227 LPF Prototype Structure (Alpha Order): C,cF8,227 ANX: N

Wyckoff Sequence: a

References:

| Type | DOI | Reference |
|-------------------|-------------------|---|
| Primary Reference | | Calculated from ICSD using POWD-12++. |
| Structure | 10.1063/1.1726266 | Batchelder, D.N., Simmons, R.O. "Lattice Constants and Thermal Expansivities of Silicon and of Calcium Fluoride between 6 and 322K". J. Chem. Phys. 1964, 41, 2324. |

Database Comments: ANX: N. Analysis: Si1. Formula from original source: Si. Delete duplicate: Delete: See PDF 01-089-5012; WFM 12/04. ICSD Collection Code: 60385. Melting Point: 1683 K. Temperature of Data Collection: 298 K. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Wyckoff Sequence: a. Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-spacings (11) - Si - 01-077-2107 (Stick, Fixed Slit Intensity) - X-ray (Cu K α 1 1.54056 Å)

| 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|----------------|-----------------|------|---|---|---|---|----------------|----------|----|---|---|---|---|
| 28.441 | 3.135600 | 1000 | 1 | 1 | 1 | | 94.948 | 1.045200 | 66 | 5 | 1 | 1 | |
| 47.301 | 1.920150 | 582 | 2 | 2 | 0 | | 106.703 | 0.960076 | 36 | 4 | 4 | 0 | |
| 56.120 | 1.637510 | 319 | 3 | 1 | 1 | | 114.086 | 0.918008 | 64 | 5 | 3 | 1 | |
| 69.127 | 1.357750 | 74 | 4 | 0 | 0 | | 127.536 | 0.858718 | 55 | 6 | 2 | 0 | |
| 76.373 | 1.245960 | 102 | 3 | 3 | 1 | | 136.883 | 0.828221 | 25 | 5 | 3 | 3 | |
| 88.026 | 1.108600 | 124 | 4 | 2 | 2 | | | | | | | | |

Annexe 5. JCPDS n°04-007-2119 Carbure de silicium

04-007-2119

Oct 3, 2023 11:05 AM (contrp01)

Status Primary Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)
 Phase: 3GT phase. Chemical Formula: Si C Empirical Formula: C Si Refined Formula: C Si
 Weight %: C29.95 Si70.05 Atomic %: C50.00 Si50.00 Compound Name: Silicon Carbon Entry Date: 09/01/2005
 Modification Date: 09/01/2011 Modifications: Reflections

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak

Crystal System: Hexagonal SPGR: P3m1 (156)
 Author's Unit Cell [a: 3.078 Å b: 3.078 Å c: 90.65 Å Volume: 743.76 Å³ Z: 36.00 MolVol: 20.66 c/a: 29.451]
 Calculated Density: 3.223 g/cm³ Structural Density: 3.22 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 57) I/Ic: 0.89
 I/Ic - CW ND: 0.69

Space Group: P3m1 (156) Molecular Wt: 40.10 g/mol
 Crystal Data [a: 3.078 Å b: 3.078 Å c: 90.65 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 120.00° XtlCell Vol: 743.76 Å³
 XtlCell Z: 36.00 c/a: 29.451 a/b: 1.000 c/b: 29.451]
 Reduced Cell [a: 3.078 Å b: 3.078 Å c: 90.650 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 120.00° RedCell Vol: 743.77 Å³]

AC Space Group: P3m1 (156)
 AC Unit Cell [a: 3.078 Å b: 3.078 Å c: 90.65 Å α: 90° β: 90° γ: 120°]

Space Group Symmetry Operators:

| Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator |
|-----|----------|-----|----------|-----|-----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|
| 1 | x,y,z | 2 | -y,-x,z | 3 | -x+y,-x,z | 4 | -y,-x,z | 5 | x,y,z | 6 | -x+y,y,z |

Atomic Coordinates:

| Atom | Num | Wyckoff | Symmetry | x | y | z | SOF | IDP | AET |
|------|-----|---------|----------|---------|---------|---------|-----|-----|-----|
| Si | 1 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 2 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.11111 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 3 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.16666 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 4 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.27777 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 5 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.33333 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 6 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.44444 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 7 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.5 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 8 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.55555 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 9 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.66666 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 10 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.72222 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 11 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.83333 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 12 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.88888 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 13 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.02777 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 14 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.08333 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 15 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.19444 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 16 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.25 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 17 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.36111 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 18 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.41666 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 19 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.52777 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 20 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.61111 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 21 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.69444 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 22 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.77777 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 23 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.86111 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 24 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.94444 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 25 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.05555 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 26 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.13888 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 27 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.22222 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 28 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.30555 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 29 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.38888 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 30 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.47222 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 31 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.58333 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 32 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.63888 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 33 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.75 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 34 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.80555 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 35 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.91666 | 1.0 | | 4-a |
| Si | 36 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.97222 | 1.0 | | 4-a |
| C | 37 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.02083 | 1.0 | | 4-a |
| C | 38 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.13194 | 1.0 | | 4-a |
| C | 39 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.1875 | 1.0 | | 4-a |
| C | 40 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.29861 | 1.0 | | 4-a |
| C | 41 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.35416 | 1.0 | | 4-a |
| C | 42 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.46527 | 1.0 | | 4-a |
| C | 43 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.52083 | 1.0 | | 4-a |
| C | 44 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.57638 | 1.0 | | 4-a |
| C | 45 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.6875 | 1.0 | | 4-a |
| C | 46 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.74305 | 1.0 | | 4-a |
| C | 47 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.85416 | 1.0 | | 4-a |
| C | 48 | 1a | 3m. | 0.0 | 0.0 | 0.90972 | 1.0 | | 4-a |
| C | 49 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.04861 | 1.0 | | 4-a |
| C | 50 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.10416 | 1.0 | | 4-a |

© 2023 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 3

| Atom | Num | Wyckoff | Symmetry | x | y | z | SOF | IDP | AFT |
|------|-----|---------|----------|---------|---------|---------|-----|-----|-----|
| C | 51 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.21527 | 1.0 | | 4-a |
| C | 52 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.27083 | 1.0 | | 4-a |
| C | 53 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.38194 | 1.0 | | 4-a |
| C | 54 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.4375 | 1.0 | | 4-a |
| C | 55 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.54861 | 1.0 | | 4-a |
| C | 56 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.63194 | 1.0 | | 4-a |
| C | 57 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.71527 | 1.0 | | 4-a |
| C | 58 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.79861 | 1.0 | | 4-a |
| C | 59 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.88194 | 1.0 | | 4-a |
| C | 60 | 1b | 3m. | 0.33333 | 0.66666 | 0.96527 | 1.0 | | 4-a |
| C | 61 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.07638 | 1.0 | | 4-a |
| C | 62 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.15972 | 1.0 | | 4-a |
| C | 63 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.24305 | 1.0 | | 4-a |
| C | 64 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.32638 | 1.0 | | 4-a |
| C | 65 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.40972 | 1.0 | | 4-a |
| C | 66 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.49305 | 1.0 | | 4-a |
| C | 67 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.60416 | 1.0 | | 4-a |
| C | 68 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.65972 | 1.0 | | 4-a |
| C | 69 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.77083 | 1.0 | | 4-a |
| C | 70 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.82638 | 1.0 | | 4-a |
| C | 71 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.9375 | 1.0 | | 4-a |
| C | 72 | 1c | 3m. | 0.66666 | 0.33333 | 0.99305 | 1.0 | | 4-a |

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric

Subfiles: Ceramic (Semiconductor), Inorganic, Metal & Alloy Pearson Symbol: hP72.00

Prototype Structure (Formula Order): Si C Prototype Structure (Alpha Order): C Si

LPF Prototype Structure (Formula Order): Si C,hP72,156 LPF Prototype Structure (Alpha Order): C Si,hP72,156

ANX: AX Wyckoff Sequence: c24 b24 a24

Cross-Ref PDF #'s: 04-020-8824 (Alternate)

References:

| Type | DOI | Reference |
|-------------------|-----|--|
| Primary Reference | | Calculated from LPF using POWD-12++. |
| Structure | | Krishna P., Verma A.R. "A Unique Transformation of Structure in Silicon Carbide". Indian J. Pure Appl. Phys. 1963, 1, 242. |

Database Comments: ANX: AX. LPF Collection Code: 1251902. Polymorphism: 36T phase. Sample Preparation: STARTING MATERIALS:SiC. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. Wyckoff Sequence: c24 b24 a24. Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-spacings (122) - Si C - 04-007-2119 (Stick, Fixed Slit Intensity) - X-ray (Cu Kα1 1.54056 Å)

| 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|--------|----------|------|---|---|----|---|--------|---------|------|---|---|----|---|
| 0.974 | 90.65000 | 1 | 0 | 0 | 1 | | 41.426 | 2.17788 | 175 | 0 | 1 | 24 | |
| 1.948 | 45.32500 | 1 | 0 | 0 | 2 | | 42.035 | 2.14772 | 45 | 0 | 1 | 25 | |
| 3.896 | 22.66250 | 1 | 0 | 0 | 4 | | 42.661 | 2.11762 | 1 | 0 | 1 | 26 | |
| 5.845 | 15.10830 | 1 | 0 | 0 | 6 | | 43.304 | 2.08765 | 10 | 0 | 1 | 27 | |
| 7.796 | 11.33130 | 1 | 0 | 0 | 8 | | 43.964 | 2.05785 | 1 | 0 | 1 | 28 | |
| 9.749 | 9.06500 | 1 | 0 | 0 | 10 | | 44.639 | 2.02828 | 34 | 0 | 1 | 29 | |
| 11.705 | 7.55417 | 1 | 0 | 0 | 12 | | 45.330 | 1.99897 | 39 | 1 | 0 | 30 | |
| 13.664 | 6.47500 | 1 | 0 | 0 | 14 | | 46.035 | 1.96996 | 22 | 0 | 1 | 31 | |
| 15.628 | 5.66563 | 1 | 0 | 0 | 16 | | 47.489 | 1.91299 | 3 | 0 | 1 | 33 | |
| 17.596 | 5.03611 | 1 | 0 | 0 | 18 | | 48.997 | 1.85757 | 1 | 0 | 1 | 35 | |
| 19.569 | 4.53250 | 1 | 0 | 0 | 20 | | 50.558 | 1.80383 | 1 | 1 | 0 | 37 | |
| 21.549 | 4.12045 | 1 | 0 | 0 | 22 | | 52.168 | 1.75188 | 3 | 1 | 0 | 39 | |
| 23.534 | 3.77708 | 1 | 0 | 0 | 24 | | 53.826 | 1.70177 | 27 | 0 | 1 | 41 | |
| 25.527 | 3.48654 | 1 | 0 | 0 | 26 | | 54.672 | 1.67742 | 47 | 0 | 1 | 42 | |
| 27.528 | 3.23750 | 1 | 0 | 0 | 28 | | 55.529 | 1.65353 | 42 | 1 | 0 | 43 | |
| 29.538 | 3.02167 | 1 | 0 | 0 | 30 | | 57.278 | 1.60714 | 13 | 0 | 1 | 45 | |
| 31.556 | 2.83281 | 1 | 0 | 0 | 32 | | 59.069 | 1.56259 | 53 | 1 | 0 | 47 | |
| 33.607 | 2.66447 | 12 | 0 | 1 | 1 | | 60.067 | 1.53900 | 616m | 0 | 1 | 48 | |
| 33.727 | 2.65531 | 23 | 0 | 1 | 3 | | 60.067 | 1.53900 | 616m | 1 | 1 | 0 | |
| 33.964 | 2.63727 | 161 | 0 | 1 | 5 | | 60.904 | 1.51984 | 47 | 1 | 0 | 49 | |
| 34.127 | 2.62508 | 265 | 0 | 1 | 6 | | 62.781 | 1.47883 | 9 | 0 | 1 | 51 | |
| 34.318 | 2.61089 | 226 | 0 | 1 | 7 | | 64.700 | 1.43953 | 31 | 1 | 0 | 53 | |
| 34.785 | 2.57691 | 65 | 0 | 1 | 9 | | 65.676 | 1.42049 | 186 | 0 | 1 | 54 | |
| 35.361 | 2.53625 | 241 | 0 | 1 | 11 | | 66.662 | 1.40185 | 25 | 0 | 1 | 55 | |
| 35.625 | 2.51806 | 1000 | 0 | 0 | 36 | | 68.665 | 1.36575 | 5 | 0 | 1 | 57 | |
| 35.688 | 2.51372 | 966 | 0 | 1 | 12 | | 70.712 | 1.33115 | 21m | 0 | 1 | 59 | |
| 36.042 | 2.48990 | 187 | 0 | 1 | 13 | | 70.712 | 1.33115 | 21m | 0 | 2 | 3 | |
| 36.822 | 2.43891 | 34 | 0 | 1 | 15 | | 70.830 | 1.32923 | 16 | 0 | 2 | 5 | |
| 37.696 | 2.38431 | 94 | 0 | 1 | 17 | | 70.926 | 1.32766 | 22 | 0 | 2 | 6 | |
| 38.168 | 2.35595 | 533 | 0 | 1 | 18 | | 71.040 | 1.32581 | 19 | 0 | 2 | 7 | |
| 38.660 | 2.32706 | 72m | 0 | 0 | 39 | | 71.320 | 1.32130 | 8 | 0 | 2 | 9 | |
| 38.660 | 2.32706 | 72m | 0 | 1 | 19 | | 71.830 | 1.31316 | 439m | 1 | 1 | 36 | |
| 39.708 | 2.26804 | 14m | 0 | 0 | 40 | | 71.830 | 1.31316 | 439m | 2 | 0 | 12 | |
| 39.708 | 2.26804 | 14m | 0 | 1 | 21 | | 72.087 | 1.30911 | 27 | 0 | 2 | 13 | |
| 40.834 | 2.20804 | 49 | 0 | 1 | 23 | | 72.573 | 1.30154 | 5 | 0 | 2 | 15 | |

© 2023 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 2 / 3

| 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|---------------|---------|-----|-----|-----|-----|---|---------------|---------|-----|-----|-----|-----|---|
| 72.803 | 1.29799 | 16m | 0 | 1 | 61 | | 84.880 | 1.14146 | 5 | 0 | 2 | 41 | |
| 72.803 | 1.29799 | 16m | 0 | 2 | 16 | | 85.570 | 1.13402 | 9m | 0 | 0 | 80 | |
| 73.128 | 1.29303 | 11 | 0 | 2 | 17 | | 85.570 | 1.13402 | 9m | 2 | 0 | 42 | |
| 73.430 | 1.28845 | 59 | 0 | 2 | 18 | | 86.275 | 1.12655 | 8m | 0 | 1 | 73 | |
| 73.748 | 1.28367 | 9 | 0 | 2 | 19 | | 86.275 | 1.12655 | 8m | 0 | 2 | 43 | |
| 74.437 | 1.27349 | 2 | 0 | 2 | 21 | | 87.733 | 1.11155 | 3 | 0 | 2 | 45 | |
| 74.939 | 1.26620 | 3 | 0 | 1 | 63 | | 88.814 | 1.10079 | 1 | 1 | 0 | 75 | |
| 75.191 | 1.26258 | 8 | 0 | 2 | 23 | | 89.256 | 1.09648 | 11 | 0 | 2 | 47 | |
| 75.440 | 1.25903 | 29 | 0 | 0 | 72 | | 90.042 | 1.08894 | 41 | 0 | 2 | 48 | |
| 75.593 | 1.25686 | 27 | 0 | 2 | 24 | | 90.845 | 1.08140 | 11 | 0 | 2 | 49 | |
| 76.012 | 1.25098 | 7 | 0 | 2 | 25 | | 91.329 | 1.07692 | 2 | 1 | 0 | 77 | |
| 76.897 | 1.23877 | 2 | 0 | 2 | 27 | | 92.500 | 1.06633 | 3 | 0 | 2 | 51 | |
| 77.122 | 1.23571 | 6 | 0 | 1 | 65 | | 92.613 | 1.06533 | 4 | 0 | 1 | 78 | |
| 77.846 | 1.22602 | 5 | 0 | 2 | 29 | | 93.914 | 1.05396 | 3 | 1 | 0 | 79 | |
| 78.232 | 1.22094 | 7 | 0 | 1 | 66 | | 94.224 | 1.05131 | 8m | 0 | 2 | 53 | |
| 78.345 | 1.21946 | 6 | 0 | 2 | 30 | | 94.224 | 1.05131 | 8m | 1 | 1 | 63 | |
| 78.860 | 1.21278 | 3 | 0 | 2 | 31 | | 95.113 | 1.04382 | 50 | 0 | 2 | 54 | |
| 79.354 | 1.20647 | 3m | 0 | 1 | 67 | | 96.019 | 1.03636 | 7 | 0 | 2 | 55 | |
| 79.354 | 1.20647 | 3m | 0 | 2 | 32 | | 96.573 | 1.03188 | 1 | 1 | 0 | 81 | |
| 79.938 | 1.19912 | 1 | 0 | 2 | 33 | | 97.885 | 1.02152 | 2 | 0 | 2 | 57 | |
| 81.079 | 1.18510 | 1 | 0 | 2 | 35 | | 98.271 | 1.01854 | 1 | 0 | 0 | 89 | |
| 81.635 | 1.17842 | 1m | 0 | 1 | 69 | | 99.313 | 1.01063 | 5 | 1 | 0 | 83 | |
| 81.635 | 1.17842 | 1m | 0 | 2 | 36 | | 99.829 | 1.00679 | 9m | 1 | 2 | 3 | |
| 82.283 | 1.17078 | 1 | 0 | 2 | 37 | | 99.829 | 1.00679 | 9m | 2 | 0 | 59 | |
| 83.550 | 1.15622 | 1 | 0 | 2 | 39 | | 100.034 | 1.00528 | 15m | 1 | 2 | 5 | |
| 83.971 | 1.15149 | 1 | 0 | 1 | 71 | | 100.034 | 1.00528 | 15m | 1 | 2 | 6 | |

Annexe 6. JCPDS n°04-021-0178 Cr₂O₃

04-021-0178

Oct 11, 2023 10:02 AM (contr01)

Status: Alternate Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 293.0 K Phase: α
 Chemical Formula: Cr₂O₃ Empirical Formula: Cr₂O₃ Refined Formula: Cr₂O₃ Weight %: Cr68.42 O31.58
 Atomic %: Cr40.00 O60.00 Compound Name: Chromium Oxide Alternate Name: α -Cr₂O₃
 Entry Date: 09/01/2017 Modification Date: 09/01/2021 Modifications: DBStatus

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak

Crystal System: Monoclinic SPGR: C2/c (15)
 Author's Unit Cell [a: 9.5058546 Å b: 4.9598613 Å c: 13.59613 Å β : 162.4716° Volume: 193.06 Å³
 Z: 4.00 MolVol: 48.27 c/a: 1.430 a/b: 1.917 c/b: 2.741] Calculated Density: 5.229 g/cm³
 Structural Density: 5.228 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 45.9(0.0058, 112) I/Ic: 1.35 I/Ic - CW ND: 0.16

Space Group: I2/a (15) Molecular Wt: 151.99 g/mol
 Crystal Data [a: 7.303 Å b: 4.960 Å c: 5.360 Å α : 90.00° β : 96.08° γ : 90.00° XtlCell Vol: 193.06 Å³
 XtlCell Z: 4.00 c/a: 0.734 a/b: 1.472 c/b: 1.081]
 Reduced Cell [a: 4.959 Å b: 4.959 Å c: 5.360 Å α : 62.46° β : 62.46° γ : 60.01° RedCell Vol: 96.53 Å³]

Warning: Metric Symmetry Exceeds Crystal Symmetry Warning: Metric Symmetry Exceeds Crystal Symmetry
 Crystal Data Bravais Lattice = MI Reduced Cell Bravais Lattice = RH Matrix (Initial To RH): -1.5-0.5-1.0/ 0.0 1.0 0.0/ 0.0 0.0-1.0
 RH Cell Parameters: 4.959 4.960 13.596 90.00 90.01 120.01

AC Space Group: C12/c1 (15)
 AC Unit Cell [a: 9.5058546 Å b: 4.9598613 Å c: 13.596130 Å α : 90° β : 162.47166° γ : 90°]

Space Group Symmetry Operators:

| Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator |
|-----|----------|-----|----------|-----|-------------|-----|------------|
| 1 | x,y,z | 2 | -x,-y,-z | 3 | -x,y,-z+1/2 | 4 | x,-y,z+1/2 |

ADP Type: U

Atomic Coordinates:

| Atom | Num | Wyckoff | Symmetry | x | y | z | SOF | Uiso | AET |
|------|-----|---------|----------|---------|---------|---------|-----|-------|-----|
| Cr | 1 | 8f | 1 | 0.0 | 0.0 | 0.1518 | 1.0 | 0.038 | |
| O | 2 | 8f | 1 | -0.4587 | -0.1529 | -0.0558 | 1.0 | 0.038 | |
| O | 3 | 4e | 2 | 0.0 | 0.3058 | 0.25 | 1.0 | 0.038 | |

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Inorganic, Metal & Alloy Pearson Symbol: mC20.00
 LPF Prototype Structure (Formula Order): V2 O3,mS20,15 LPF Prototype Structure (Alpha Order): O3 V2,mS20,15
 Wyckoff Sequence: f2 e

Cross-Ref PDF #'s: 04-025-2779 (Primary)

References:

| Type | DOI | Reference |
|-------------------|-----|--|
| Primary Reference | | Calculated from LPF using POWD-12++. |
| Structure | | Stekiel M., Przenioslo R., Sosnowska I., Fitch A.N., Jasinski J.B., Lussier A.J., Blieringer M. "Lack of a threefold rotation axis in α -Fe ₂ O ₃ and α -Cr ₂ O ₃ crystals". Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater. 2015, 71, 203,208. |

Database Comments:

LPF Collection Code: 1142381. Sample Preparation: STARTING MATERIALS: α -Cr₂O₃. COMPOUND PREPARATION: ball-milled. Temperature of Data Collection: 293 K. Test from external database: symmetry discussed. Minor Warning: Only profile R factor reported/abstracted. No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. Wyckoff Sequence: f2 e. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-spacings (94) - Cr₂O₃ - 04-021-0178 (Stick, Fixed Slit Intensity) - X-ray (Cu K α 1 1.54056 Å)

| 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|----------------|----------|-------|----|---|---|---|----------------|----------|------|----|---|----|---|
| 24.496 | 3.630980 | 719m | -1 | 1 | 2 | | 54.834 | 1.672840 | 583m | -4 | 2 | 6 | |
| 24.496 | 3.630980 | 719m | -2 | 0 | 2 | | 57.087 | 1.612040 | 5m | 1 | 1 | 1 | |
| 33.594 | 2.665470 | 1000m | -2 | 0 | 4 | | 57.087 | 1.612040 | 5m | -1 | 3 | 1 | |
| 33.594 | 2.665470 | 1000m | -3 | 1 | 4 | | 58.393 | 1.579070 | 40m | -1 | 3 | 2 | |
| 36.198 | 2.479520 | 870m | 0 | 2 | 0 | | 58.393 | 1.579070 | 40m | -3 | 1 | 2 | |
| 36.198 | 2.479520 | 870m | 1 | 1 | 0 | | 63.444 | 1.464970 | 172m | -1 | 1 | 4 | |
| 39.745 | 2.266020 | 55 | -4 | 0 | 6 | | 63.444 | 1.464970 | 172m | -3 | 3 | 4 | |
| 41.473 | 2.175520 | 249m | -1 | 1 | 3 | | 65.097 | 1.431710 | 210m | 1 | 3 | 0 | |
| 41.473 | 2.175520 | 249m | -2 | 2 | 3 | | 65.097 | 1.431710 | 210m | 2 | 0 | 0 | |
| 44.190 | 2.047850 | 43m | 0 | 0 | 2 | | 67.091 | 1.393930 | 2m | -2 | 2 | 5 | |
| 44.190 | 2.047850 | 43m | -2 | 2 | 2 | | 67.091 | 1.393930 | 2m | -3 | 3 | 5 | |
| 50.210 | 1.815490 | 292m | -2 | 2 | 4 | | 70.615 | 1.332740 | 2m | -4 | 0 | 8 | |
| 50.210 | 1.815490 | 292m | -4 | 0 | 4 | | 70.615 | 1.332740 | 2m | -6 | 2 | 8 | |
| 54.834 | 1.672840 | 583m | -3 | 1 | 6 | | 72.917 | 1.296250 | 69m | -6 | 0 | 10 | |

© 2023 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2

04-021-0178

Oct 11. 2023 10:02 AM (contro01)

| 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|----------------|----------|-----|----|---|----|---|----------------|----------|-----|-----|---|----|---|
| 72.917 | 1.296250 | 69m | -7 | 1 | 10 | | 108.949 | 0.946454 | 15m | -3 | 5 | 4 | |
| 73.316 | 1.290170 | 13m | -5 | 1 | 9 | | 110.532 | 0.937304 | 14m | 1 | 5 | 0 | |
| 73.316 | 1.290170 | 13m | -7 | 1 | 9 | | 110.532 | 0.937304 | 14m | 3 | 1 | 0 | |
| 76.394 | 1.245670 | 1m | -3 | 1 | 7 | | 114.109 | 0.917887 | 2m | 1 | 1 | 3 | |
| 76.394 | 1.245670 | 1m | -5 | 3 | 7 | | 114.109 | 0.917887 | 2m | -3 | 5 | 3 | |
| 76.824 | 1.239760 | 34m | 0 | 4 | 0 | | 116.112 | 0.907746 | 1m | -4 | 4 | 8 | |
| 76.824 | 1.239760 | 34m | 2 | 2 | 0 | | 116.112 | 0.907746 | 1m | -8 | 0 | 8 | |
| 79.046 | 1.210400 | 23m | -2 | 0 | 6 | | 118.565 | 0.895993 | 17m | -5 | 3 | 10 | |
| 79.046 | 1.210400 | 23m | -5 | 3 | 6 | | 118.565 | 0.895993 | 17m | -6 | 4 | 10 | |
| 80.188 | 1.196010 | 6m | 0 | 2 | 3 | | 120.213 | 0.889491 | 8m | -6 | 0 | 12 | |
| 80.188 | 1.196010 | 6m | -2 | 4 | 3 | | 120.213 | 0.889491 | 8m | -9 | 3 | 12 | |
| 82.057 | 1.173430 | 13m | 1 | 1 | 2 | | 121.026 | 0.884905 | 4m | -8 | 0 | 14 | |
| 82.057 | 1.173430 | 13m | -2 | 4 | 2 | | 121.026 | 0.884905 | 4m | -10 | 2 | 14 | |
| 84.220 | 1.148720 | 27m | -6 | 2 | 10 | | 125.575 | 0.866147 | 24m | -1 | 1 | 6 | |
| 84.220 | 1.148720 | 27m | -8 | 0 | 10 | | 125.575 | 0.866147 | 24m | -5 | 5 | 6 | |
| 85.664 | 1.133010 | 6 | -8 | 0 | 12 | | 129.328 | 0.852256 | 1m | 2 | 0 | 2 | |
| 86.496 | 1.124240 | 27m | -2 | 4 | 4 | | 129.328 | 0.852256 | 1m | -3 | 5 | 2 | |
| 86.496 | 1.124240 | 27m | -5 | 1 | 4 | | 129.588 | 0.851343 | 1m | -9 | 1 | 15 | |
| 90.167 | 1.087760 | 44m | -2 | 2 | 6 | | 129.588 | 0.851343 | 1m | -11 | 1 | 15 | |
| 90.167 | 1.087760 | 44m | -4 | 4 | 6 | | 132.146 | 0.842700 | 7m | -4 | 0 | 10 | |
| 93.147 | 1.060620 | 4m | 0 | 4 | 2 | | 132.146 | 0.842700 | 7m | -8 | 4 | 10 | |
| 93.147 | 1.060620 | 4m | -4 | 0 | 2 | | 134.159 | 0.836309 | 1m | -6 | 2 | 12 | |
| 95.286 | 1.042380 | 31m | -5 | 1 | 10 | | 134.159 | 0.836309 | 1m | -10 | 2 | 12 | |
| 95.286 | 1.042380 | 31m | -7 | 3 | 10 | | 135.045 | 0.833611 | 9m | -8 | 2 | 14 | |
| 96.737 | 1.030570 | 2m | -7 | 1 | 12 | | 135.045 | 0.833611 | 9m | -11 | 1 | 16 | |
| 96.737 | 1.030570 | 2m | -9 | 1 | 12 | | 135.306 | 0.832827 | 5m | -1 | 5 | 4 | |
| 97.576 | 1.023930 | 6m | 0 | 0 | 4 | | 135.306 | 0.832827 | 5m | -6 | 0 | 4 | |
| 97.576 | 1.023930 | 6m | -4 | 4 | 4 | | 137.488 | 0.826508 | 8m | 0 | 6 | 0 | |
| 104.297 | 0.975527 | 3m | -4 | 2 | 2 | | 137.488 | 0.826508 | 8m | 3 | 3 | 0 | |
| 104.297 | 0.975527 | 3m | -6 | 4 | 8 | | 145.824 | 0.805854 | 1m | 2 | 2 | 2 | |
| 106.965 | 0.958450 | 1m | -4 | 2 | 9 | | 145.824 | 0.805854 | 1m | -4 | 4 | 2 | |
| 106.965 | 0.958450 | 1m | -6 | 4 | 9 | | 149.842 | 0.797748 | 7m | -4 | 2 | 10 | |
| 108.949 | 0.946454 | 15m | 0 | 2 | 4 | | 149.842 | 0.797748 | 7m | -9 | 3 | 10 | |

Annexe 7. JCPDS n°00-017-0700 Ni₃Nb

00-017-0700

Oct 11, 2023 10:03 AM (contr01)

Status Deleted Quality Mark: Blank Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)
 Chemical Formula: Ni₃Nb Empirical Formula: NbNi₃ Weight %: Nb34.54 Ni65.46 Atomic %: Nb25.00 Ni75.00
 Compound Name: Nickel Niobium Entry Date: 09/01/1967

Radiation: FeK α 1 (1.936 Å) Intensity: Visual

Crystal System: Orthorhombic SPGR: Pmmn (59)
 Author's Unit Cell [a: 4.540 Å b: 4.25 Å c: 4.54 Å Volume: 98.60 Å³ Z: 2.00 MolVol: 49.30 c/a: 0.888
 a/b: 1.202 c/b: 1.068] Calculated Density: 9.06 g/cm³ SS/FOM: F(2 θ) = 2.6(0.1570, 69)

Space Group: Pmmn (59) Molecular Wt: 268.99 g/mol
 Crystal Data [a: 4.540 Å b: 5.110 Å c: 4.250 Å α : 90.00° β : 90.00° γ : 90.00° XtlCell Vol: 98.60 Å³
 XtlCell Z: 2.00 c/a: 0.936 a/b: 0.888 c/b: 0.832]
 Reduced Cell [a: 4.250 Å b: 4.540 Å c: 5.110 Å α : 90.00° β : 90.00° γ : 90.00° RedCell Vol: 98.60 Å³]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-004-4907 AC Space Group: Pmmn (59)
 AC Unit Cell [a: 5.114 Å b: 4.244 Å c: 4.53 Å α : 90° β : 90° γ : 90°]

Space Group Symmetry Operators:

| Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator |
|-----|----------|-----|-------------|-----|-------------|-----|-----------------|
| 1 | x,y,z | 3 | -x+1/2,y,z | 5 | x,-y+1/2,z | 7 | -x+1/2,-y+1/2,z |
| 2 | -x,-y,-z | 4 | x+1/2,-y,-z | 6 | -x,y+1/2,-z | 8 | x+1/2,y+1/2,-z |

Origin: 02

Atomic Coordinates:

| Atom | Num | Wyckoff | Symmetry | x | y | z | SOF | IDP | AET |
|------|-----|---------|----------|---------|------|--------|-----|-----|------|
| Nb | 1 | 2b | mm2 | 0.25 | 0.75 | 0.6513 | 1.0 | | 12-d |
| Ni | 2 | 2a | mm2 | 0.25 | 0.25 | 0.3182 | 1.0 | | 12-d |
| Ni | 3 | 4f | .m. | -6.0E-4 | 0.25 | 0.8414 | 1.0 | | 12-d |

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Inorganic, Metal & Alloy Pearson Symbol: oP8.00

Cross-Ref PDF #'s: 00-015-0101 (Primary), 04-004-4907 (Primary)

References:

| Type | DOI | Reference |
|-------------------|-----|--|
| Primary Reference | | Pilaeva et al. Zh. Neorg. Khim. 1958, 3, 1626. |
| Crystal Structure | | Crystal Structure Source: LPP. |

Database Comments: Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-015-0101. Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.2 DEG. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-spacings (2 θ) - Ni₃Nb - 00-017-0700 (Stick, Fixed Slit Intensity) - X-ray (Cu K α 1 1.54056 Å)

| 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2 θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|----------------|--------|----|---|---|---|---|----------------|--------|-----|---|---|---|---|----------------|--------|-----|---|---|---|---|
| 26.033 | 3.4200 | 10 | 1 | 0 | 1 | | 46.034 | 1.9700 | 100 | 2 | 1 | 1 | | 80.350 | 1.1940 | 70 | 2 | 3 | 1 | |
| 27.334 | 3.2600 | 10 | 1 | 1 | 0 | | 50.673 | 1.8000 | 10 | 1 | 2 | 1 | | 85.948 | 1.1300 | 10 | 3 | 0 | 3 | |
| 28.680 | 3.1100 | 10 | 0 | 1 | 1 | | 58.355 | 1.5800 | 10 | 3 | 1 | 0 | | 87.916 | 1.1097 | 100 | 2 | 2 | 3 | |
| 33.928 | 2.6400 | 10 | 1 | 1 | 1 | | 59.387 | 1.5550 | 10 | 0 | 2 | 2 | | 89.931 | 1.0900 | 85 | 3 | 3 | 0 | |
| 35.022 | 2.5600 | 10 | 2 | 0 | 0 | | 60.024 | 1.5400 | 25 | 2 | 2 | 1 | | 91.321 | 1.0770 | 85 | 4 | 1 | 2 | |
| 39.672 | 2.2700 | 10 | 0 | 0 | 2 | | 62.726 | 1.4800 | 10 | 1 | 2 | 2 | | 93.217 | 1.0600 | 40 | 3 | 3 | 1 | |
| 40.605 | 2.2200 | 40 | 2 | 0 | 1 | | 72.673 | 1.3000 | 70 | 2 | 0 | 3 | | 99.801 | 1.0070 | 40 | 2 | 1 | 4 | |
| 42.611 | 2.1200 | 70 | 0 | 2 | 0 | | 73.995 | 1.2800 | 40 | 4 | 0 | 0 | | 101.036 | 0.9980 | 40 | 3 | 2 | 3 | |
| 43.692 | 2.0700 | 10 | 1 | 0 | 2 | | 77.547 | 1.2300 | 10 | 4 | 0 | 1 | | | | | | | | |
| 45.067 | 2.0100 | 70 | 0 | 1 | 2 | | 79.867 | 1.2000 | 40 | 1 | 2 | 3 | | | | | | | | |

Annexe 8. JCPDS n°00-035-0609 MoO₃

00-035-0609

Oct 5, 2023 2:38 PM (contrp01)

Status: Primary Quality Mark: Calculated Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)
 Chemical Formula: Mo O₃ Empirical Formula: Mo O₃ Weight %: Mo66.65 O33.35 Atomic %: Mo25.00 O75.00
 Compound Name: Molybdenum Oxide Mineral Name: Molybdite, syn CAS Number: 1313-27-5
 Entry Date: 09/01/1985

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Cutoff: 22.10 Å Intensity: Calculated - Peak

Crystal System: Orthorhombic SPGR: Pbnm (62)
 Author's Unit Cell [a: 3.963 Å b: 13.856 Å c: 3.6966 Å Volume: 202.99 Å³ Z: 4.00 MolVol: 50.75
 c/a: 0.933 a/b: 0.286 c/b: 0.267] Calculated Density: 4.711 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 127.7(0.0069, 34)
 I/Ic: 4.8

Space Group: Pbnm (62) Molecular Wt: 143.96 g/mol
 Crystal Data [a: 3.963 Å b: 13.856 Å c: 3.697 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 90.00° XtlCell Vol: 202.99 Å³
 XtlCell Z: 4.00 c/a: 0.933 a/b: 0.286 c/b: 0.267]
 Reduced Cell [a: 3.697 Å b: 3.963 Å c: 13.856 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 90.00° RedCell Vol: 202.99 Å³]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-012-8070 AC Space Group: Pbnm (62)
 AC Unit Cell [a: 3.9616(4) Å b: 13.856(1) Å c: 3.6978(3) Å α: 90° β: 90° γ: 90°]

Space Group Symmetry Operators:

| Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator |
|-----|----------|-----|---------------------|-----|-------------|-----|-----------------|
| 1 | x,y,z | 3 | -x+1/2,y+1/2,-z+1/2 | 5 | -x,-y,z+1/2 | 7 | x+1/2,-y+1/2,-z |
| 2 | -x,-y,-z | 4 | x+1/2,-y+1/2,z+1/2 | 6 | x,y,-z+1/2 | 8 | -x+1/2,y+1/2,z |

ADP Type: U

Atomic Coordinates:

| Atom | Num | Wyckoff | Symmetry | x | y | z | SOF | Uiso | AET |
|------|-----|---------|----------|-------|-------|------|-----|---------|-----|
| Mo | 1 | 4c | ..m | 0.073 | 0.101 | 0.25 | 1.0 | 0.0279 | |
| O | 2 | 4c | ..m | 0.544 | 0.426 | 0.25 | 1.0 | 0.02513 | |
| O | 3 | 4c | ..m | 0.615 | 0.091 | 0.25 | 1.0 | 0.02613 | |
| O | 4 | 4c | ..m | 0.053 | 0.223 | 0.25 | 1.0 | 0.01121 | |

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Battery Material, Ceramic (Semiconductor), Common Phase, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Synthetic), NBS Pattern

Pearson Symbol: oP16.00 Prototype Structure (Formula Order): Mo O₃

Prototype Structure (Alpha Order): Mo O₃ LPF Prototype Structure (Formula Order): Mo O₃,oP16,62

LPF Prototype Structure (Alpha Order): Mo O₃,oP16,62

Cross-Ref PDF #'s: 01-075-0912 (Alternate), 04-005-7148 (Alternate), 04-007-0887 (Alternate), 04-007-5842 (Alternate),
 04-008-2625 (Alternate), 04-008-3215 (Alternate), 04-008-4311 (Alternate), 04-008-4547 (Alternate),
 04-012-8070 (Alternate)

References:

| Type | DOI | Reference |
|-------------------|-----|--|
| Primary Reference | | Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25 1984, 20, 118. |
| Crystal Structure | | Crystal Structure Source: LPF. |

Database Comments:

Additional Patterns: See PDF 01-075-0912 and 01-076-1003. General Comments: The peak intensities differ from those on 00-005-0508, especially at hkl's 040, and 060. Experimental intensity measurements for a spray-dried sample, support the intensity values in this calculated pattern. Scale Factors: I/Icorundum (calculated) = 4.80, for the scale reflection hkl = 021. Sample Source or Locality: This pattern is calculated from published crystal structure data of Kihlberg, L., Ark. Kemi, 21 357 (1963). Unit Cell: The original published values (a=3.9628, b=13.855, c=3.6964) that were used by Kihlberg (op. cit.) in his structure determination were altered to make them consistent with the revised value of lambda (CuKα1)=1.540598. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-spacings (58) - Mo O₃ - 00-035-0609 (Stick, Fixed Slit Intensity) - X-ray (Cu Kα1 1.54056 Å)

| 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|--------|----------------|-----|---|---|---|---|--------|---------|----|---|---|---|---|--------|---------|----|---|---|---|---|
| 12.780 | 6.92121 | 36 | 0 | 2 | 0 | | 34.359 | 2.60787 | 3 | 1 | 4 | 0 | | 46.319 | 1.95855 | 12 | 0 | 6 | 1 | |
| 23.339 | 3.80819 | 77 | 1 | 1 | 0 | | 35.499 | 2.52669 | 7 | 0 | 4 | 1 | | 46.919 | 1.93490 | 1 | 1 | 5 | 1 | |
| 25.699 | 3.46358 | 38 | 0 | 4 | 0 | | 38.559 | 2.33293 | 8 | 1 | 3 | 1 | | 47.699 | 1.90506 | 1 | 2 | 2 | 0 | |
| 25.879 | 3.43990 | 31 | 1 | 2 | 0 | | 38.979 | 2.30876 | 21 | 0 | 6 | 0 | | 49.259 | 1.84832 | 15 | 0 | 0 | 2 | |
| 27.339 | 3.25943 | 100 | 0 | 2 | 1 | | 39.659 | 2.27072 | 13 | 1 | 5 | 0 | | 50.059 | 1.82064 | 9 | 2 | 3 | 0 | |
| 29.679 | 3.00756 | 7 | 1 | 3 | 0 | | 42.379 | 2.13107 | 7 | 1 | 4 | 1 | | 51.099 | 1.78600 | 2 | 0 | 2 | 2 | |
| 33.119 | 2.70262 | 15 | 1 | 0 | 1 | | 45.419 | 1.99525 | 2 | 1 | 6 | 0 | | 51.579 | 1.77050 | 2 | 1 | 7 | 0 | |
| 33.759 | 2.65284 | 26 | 1 | 1 | 1 | | 45.759 | 1.98121 | 8 | 2 | 0 | 0 | | 52.039 | 1.75593 | 4 | 1 | 6 | 1 | |

© 2023 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2

00-035-0609

Oct 5, 2023 2:38 PM (contrp01)

| 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | |
|---------------|---------|-----|-----|-----|-----|---|---------------|---------|-----|-----|-----|-----|---|---------------|---------|-----|-----|-----|-----|---|--|
| 52.799 | 1.73243 | 13 | 2 | 1 | 1 | | 62.838 | 1.47763 | 10 | 2 | 5 | 1 | | 72.838 | 1.29746 | 8 | 2 | 3 | 2 | | |
| 53.199 | 1.72034 | 2 | 2 | 4 | 0 | | 63.758 | 1.45851 | 1 | 1 | 8 | 1 | | 74.078 | 1.27878 | 1 | 1 | 7 | 2 | | |
| 54.119 | 1.69325 | 5 | 2 | 2 | 1 | | 64.518 | 1.44315 | 7 | 0 | 6 | 2 | | 75.438 | 1.25906 | 1 | 2 | 4 | 2 | | |
| 55.199 | 1.66265 | 10 | 1 | 1 | 2 | | 64.998 | 1.43365 | 8 | 1 | 5 | 2 | | 76.518 | 1.24396 | 4 | 3 | 0 | 1 | | |
| 56.398 | 1.63009 | 9 | 0 | 4 | 2 | | 66.738 | 1.40043 | 4 | 2 | 7 | 0 | | 77.318 | 1.23307 | 2 | 1 | 10 | 1 | | |
| 56.458 | 1.62850 | 9 | 1 | 2 | 2 | | 67.138 | 1.39306 | 1 | 2 | 6 | 1 | | 77.558 | 1.22986 | 3 | 2 | 8 | 1 | | |
| 57.678 | 1.59692 | 12 | 1 | 7 | 1 | | 67.558 | 1.38542 | 3 | 0 | 10 | 0 | | 78.638 | 1.21565 | 1 | 2 | 9 | 0 | | |
| 58.078 | 1.58667 | 3 | 1 | 8 | 0 | | 69.238 | 1.35585 | 1 | 1 | 6 | 2 | | 78.838 | 1.21307 | 4 | 0 | 2 | 3 | | |
| 58.579 | 1.57451 | 2 | 1 | 3 | 2 | | 69.478 | 1.35175 | 3 | 2 | 0 | 2 | | 79.538 | 1.20414 | 2 | 1 | 8 | 2 | | |
| 58.839 | 1.56817 | 11 | 0 | 8 | 1 | | 69.858 | 1.34532 | 3 | 2 | 1 | 2 | | 79.778 | 1.20112 | 2 | 3 | 3 | 1 | | |
| 61.438 | 1.50790 | 1 | 1 | 4 | 2 | | 70.298 | 1.33798 | 1 | 1 | 9 | 1 | | | | | | | | | |
| 61.618 | 1.50392 | 3 | 2 | 6 | 0 | | 72.058 | 1.30957 | 1 | 2 | 7 | 1 | | | | | | | | | |

Annexe 9. JCPDS n°00-041-0612 MoSi₂

00-041-0612

Oct 3, 2023 11:17 AM (contrp01)

Status Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 298.0 K Chemical Formula: Mo Si₂
 Empirical Formula: Mo Si₂ Weight %: Mo63.07 Si36.93 Atomic %: Mo33.33 Si66.67
 Compound Name: Molybdenum Silicon Alternate Name: molybdenum disilicide Entry Date: 09/01/1991

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) Filter: Graph Mono Internal Standard: Si d-Spacing: Diffractometer Cutoff: 17.70 Å
 Intensity: Diffractometer - Peak

Crystal System: Tetragonal SPGR: I4/mmm (139)
 Author's Unit Cell [a: 3.2047(2) Å c: 7.8449(8) Å Volume: 80.57 Å³ Z: 2.00 MolVol: 40.28 c/a: 2.448]
 Calculated Density: 6.271 g/cm³ Color: Gray SS/FOM: F(18) = 85.0(0.0076, 28)

Space Group: I4/mmm (139) Molecular Wt: 152.13 g/mol
 Crystal Data [a: 3.205 Å b: 3.205 Å c: 7.845 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 90.00° XtlCell Vol: 80.57 Å³
 XtlCell Z: 2.00 c/a: 2.448 a/b: 1.000 c/b: 2.448]
 Reduced Cell [a: 3.205 Å b: 3.205 Å c: 4.530 Å α: 110.72° β: 110.72° γ: 90.00° RedCell Vol: 40.28 Å³]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-007-1191 AC Space Group: I4/mmm (139)
 AC Unit Cell [a: 3.2112(1) Å b: 3.2112(1) Å c: 7.8249(3) Å α: 90° β: 90° γ: 90°]

Space Group Symmetry Operators:

| Seq | Operator |
|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|
| 1 | x,y,z | 4 | x,y,-z | 7 | x,-y,z | 10 | y,-x,-z | 13 | y,x,z | 16 | y,x,-z |
| 2 | -x,-y,-z | 5 | -x,y,z | 8 | -x,-y,-z | 11 | y,-x,z | 14 | -y,-x,-z | | |
| 3 | -x,-y,z | 6 | x,-y,-z | 9 | -y,x,z | 12 | -y,x,-z | 15 | -y,-x,z | | |

ADP Type: B

Atomic Coordinates:

| Atom | Num | Wyckoff | Symmetry | x | y | z | SQF | Riso | AET |
|------|-----|---------|----------|-----|-----|---------|-----|------|------|
| Mo | 1 | 2a | 4/mmm | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.2 | 14-b |
| Si | 2 | 4e | 4mm | 0.0 | 0.0 | 0.33543 | 1.0 | 0.37 | 14-b |

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Common Phase, Inorganic, Metal & Alloy, NBS Pattern Pearson Symbol: tI6.00

Prototype Structure (Formula Order): Si₂ Mo Prototype Structure (Alpha Order): Mo Si₂LPF Prototype Structure (Formula Order): Mo Si₂tI6.139 LPF Prototype Structure (Alpha Order): Mo Si₂tI6.139

Cross-Ref PDF #'s: 00-006-0681 (Alternate), 04-002-0016 (Alternate), 04-003-2709 (Alternate), 04-003-5218 (Alternate),
 04-003-5764 (Alternate), 04-003-6136 (Alternate), 04-003-6141 (Alternate), 04-003-6240 (Alternate),
 04-003-6245 (Alternate), 04-004-2642 (Alternate), 04-004-5998 (Alternate), 04-004-7214 (Alternate),
 04-004-7252 (Alternate), 04-004-7284 (Alternate), 04-005-9872 (Alternate), 04-006-3060 (Alternate),
 04-007-1191 (Primary)

References:

| Type | DOI | Reference |
|--------------------|-----|--|
| Primary Reference | | Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25 1985, 21, 96. |
| Additional Pattern | | Kieffer, R., Cerivenka, E. Z. Metallk. 1952, 43, 101. |
| Additional Pattern | | Nowotny, H. et al. Monatsh. Chem. 1952, 83, 1243. |
| Crystal Structure | | Crystal Structure Source: LPF. |
| Polymorphism | | Aubry, J. et al. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 1965, 261, 2665. |
| Structure | | Zachariasen, W. Z. Phys. Chem. 1927, 128, 39. |

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-006-0681. General Comments: A hexagonal, "Cr Si₂"-type is reported to exist below 800 C. Sample Source or Locality: The sample was obtained from Aesar Division of Johnson Matthey, Inc., Seabrook, New Hampshire, USA. Temperature of Data Collection: The temperature of data collection was approximately 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-spacings (18) - Mo Si₂ - 00-041-0612 (Stick, Fixed Slit Intensity) - X-ray (Cu Kα1 1.54056 Å)

| 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|--------|-----------------|-----|---|---|---|---|--------|----------|----|---|---|---|---|---------|----------|----|---|---|---|---|
| 22.646 | 3.923120 | 31 | 0 | 0 | 2 | | 62.576 | 1.483180 | 13 | 2 | 0 | 2 | | 90.092 | 1.088470 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| 30.096 | 2.966840 | 60 | 1 | 0 | 1 | | 66.239 | 1.409770 | 18 | 2 | 1 | 1 | | 93.396 | 1.058440 | 8 | 3 | 0 | 1 | |
| 39.744 | 2.266060 | 73 | 1 | 1 | 0 | | 72.193 | 1.307450 | 5 | 0 | 0 | 6 | | 98.986 | 1.013090 | 14 | 2 | 0 | 6 | |
| 44.683 | 2.026390 | 100 | 1 | 0 | 3 | | 75.585 | 1.256980 | 33 | 2 | 1 | 3 | | 102.325 | 0.988895 | 6 | 3 | 0 | 3 | |
| 46.233 | 1.962000 | 23 | 1 | 1 | 2 | | 76.728 | 1.241080 | 3 | 2 | 0 | 4 | | 103.437 | 0.981275 | 5 | 3 | 1 | 2 | |
| 57.446 | 1.602820 | 21 | 2 | 0 | 0 | | 85.725 | 1.132360 | 17 | 1 | 1 | 6 | | 117.658 | 0.900251 | 3 | 3 | 1 | 4 | |

Annexe 10. JCPDS n°00-017-0415 Mo₅Si₃

00-017-0415

Oct 11, 2023 10:04 AM (contr01)

Status: Primary Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)
 Chemical Formula: Mo₅Si₃ Empirical Formula: Mo₅Si₃ Weight %: Mo85.06 Si14.94
 Atomic %: Mo62.50 Si37.50 Compound Name: Molybdenum Silicon Entry Date: 09/01/1967

Radiation: CuKα1 (1.5405 Å) Intensity: Visual

Crystal System: Tetragonal SPGR: I4/mcm (140)
 Author's Unit Cell [a: 9.62 Å c: 4.887 Å Volume: 452.26 Å³ Z: 4.00 MolVol: 113.06 c/a: 0.508]
 Calculated Density: 8.284 g/cm³ SS/FOM: F(17) = 6.2(0.0556, 49)

Space Group: I4/mcm (140) Molecular Wt: 564.06 g/mol
 Crystal Data [a: 9.620 Å b: 9.620 Å c: 4.887 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 90.00° XtlCell Vol: 452.26 Å³
 XtlCell Z: 4.00 c/a: 0.508 a/b: 1.000 c/b: 0.508]
 Reduced Cell [a: 4.887 Å b: 7.228 Å c: 7.228 Å α: 83.44° β: 70.24° γ: 70.24° RedCell Vol: 226.13 Å³]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-005-9703 AC Space Group: I4/mcm (140)
 AC Unit Cell [a: 9.635 Å b: 9.635 Å c: 4.885 Å α: 90° β: 90° γ: 90°]

Space Group Symmetry Operators:

| Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator | Seq | Operator |
|-----|------------|-----|-------------|-----|-------------|-----|--------------|-----|------------|
| 1 | x,y,z | 4 | -x,y,-z+1/2 | 7 | x,-y,-z+1/2 | 10 | y,-x,-z | 13 | -y,x,-z |
| 2 | -x,-y,-z | 5 | x,y,-z | 8 | -x,y,z+1/2 | 11 | y,x,z+1/2 | 14 | y,-x,z |
| 3 | x,-y,z+1/2 | 6 | -x,-y,z | 9 | -y,x,z | 12 | -y,-x,-z+1/2 | 15 | y,x,-z+1/2 |

Atomic Coordinates:

| Atom | Num | Wyckoff | Symmetry | x | y | z | SOF | IDP | AET |
|------|-----|---------|----------|-------|-------|------|-----|-----|------|
| Mo | 1 | 16k | m.. | 0.074 | 0.223 | 0.0 | 1.0 | | 15-a |
| Si | 2 | 8h | m.2m | 0.17 | 0.67 | 0.0 | 1.0 | | 12-a |
| Mo | 3 | 4b | -42m | 0.0 | 0.5 | 0.25 | 1.0 | | 14-a |
| Si | 4 | 4a | 422 | 0.0 | 0.0 | 0.25 | 1.0 | | 10-c |

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Common Phase, Inorganic, Metal & Alloy Pearson Symbol: tI32.00
 Prototype Structure (Formula Order): Si₃W₅ Prototype Structure (Alpha Order): Si₃W₅
 LPF Prototype Structure (Formula Order): W₅Si₃tI32,140 LPF Prototype Structure (Alpha Order): Si₃W₅tI32,140

Cross-Ref PDF #'s: 04-001-7862 (Alternate), 04-003-4812 (Alternate), 04-004-5261 (Primary), 04-004-7218 (Alternate),
 04-004-7222 (Alternate), 04-004-7256 (Alternate), 04-004-7607 (Alternate), 04-005-9703 (Alternate)

References:

| Type | DOI | Reference | Type | DOI | Reference |
|-------------------|-----|---------------------------------------|-------------------|-----|--------------------------------|
| Primary Reference | | Amberg, Monatsh. Chem. 1960, 91, 412. | Crystal Structure | | Crystal Structure Source: LPF. |

Database Comments: General Comments: Cell parameters generated by least squares refinement, Unit Cell: Reference reports: a=9.65, c=4.92. Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.06 DEG. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-spacings (17) - Mo₅Si₃ - 00-017-0415 (Stick, Fixed Slit Intensity) - X-ray (Cu Kα1 1.54056 Å)

| 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * | 2θ (°) | d (Å) | I | h | k | l | * |
|--------|-------|----|---|---|---|---|--------|-------|-----|---|---|---|---|--------|-------|----|---|---|---|---|
| 27.593 | 3.230 | 20 | 2 | 1 | 1 | | 42.008 | 2.149 | 60 | 4 | 2 | 0 | | 67.032 | 1.395 | 10 | 4 | 4 | 2 | |
| 29.355 | 3.040 | 20 | 3 | 1 | 0 | | 42.994 | 2.102 | 50 | 4 | 1 | 1 | | 68.083 | 1.376 | 10 | 6 | 3 | 1 | |
| 36.758 | 2.443 | 10 | 0 | 0 | 2 | | 45.642 | 1.986 | 100 | 2 | 2 | 2 | | 68.823 | 1.363 | 10 | 7 | 1 | 0 | |
| 37.344 | 2.406 | 10 | 4 | 0 | 0 | | 60.808 | 1.522 | 10 | 6 | 2 | 0 | | 70.236 | 1.339 | 20 | 6 | 0 | 2 | |
| 38.404 | 2.342 | 60 | 3 | 2 | 1 | | 62.212 | 1.491 | 10 | 5 | 1 | 2 | | 82.435 | 1.169 | 10 | 6 | 4 | 2 | |
| 41.503 | 2.174 | 20 | 2 | 0 | 2 | | 64.828 | 1.437 | 2 | 5 | 4 | 1 | | | | | | | | |

Procédés d'assemblages céramique – métal : étude des couples Inconel®625 – Alumine et Titane Zirconium Molybdène (TZM) – Carbure de silicium

Ces travaux de thèses ont pour objectif de présenter les résultats obtenus sur l'assemblage de deux couples de matériaux métal - céramiques par thermocompression : Inconel®625 / Alumine et TZM / Carbure de silicium. Elle se place dans la continuité des résultats obtenus sur des assemblages similaires, au sein du laboratoire IRCER, en étudiant la faisabilité de liaisons direct et de liaison après préoxydation de la partie métallique. Une partie est dédiée à la compréhension du mécanisme d'oxydation de l'inconel®625 en utilisant une thermobalance à insertion à chaud. A l'aide des cinétiques obtenues, le mécanisme d'oxydation est alors proposé et les conditions de préoxydation pour la partie d'assemblage suivante ont pu être déterminées.

Ensuite au cours de ce manuscrit sont rapportés les procédés utilisés et les résultats obtenus après variations de paramètres tels que la température ou le temps de palier de traitement thermique sur les assemblages des deux couples. L'absence de formation d'une interphase pour le couple Inconel®625 / Alumine et la formation d'une interphase complexe pour le couple TZM / Carbure de silicium permette de proposer deux études différentes de liaison céramique-métal.

Une partie est également consacrée à la caractérisation de la liaison obtenue, dans chaque cas, afin de déterminer sa tenue et expliquer ses propriétés à l'aide de la microscopie électronique à balayage mais aussi une simulation numérique pour le couple Inconel®625 / Alumine et des tests de tractions pour le couple TZM / Carbure de silicium.

Mots-clés : Thermocompression, liaison céramique – métal, cinétique d'oxydation, Inconel®625 – Alumine, TZM – Carbure de silicium

Ceramic – metal bonding: Study of two systems Inconel®625 – Alumine and Titanium Zirconium Molybdenum (TZM) – Silicon carbide

This work has for objective to present the results obtained for the ceramic-metal bonding by hot-pressing in two cases: Inconel®625 / Alumina and TZM / Silicon carbide. All this thesis takes place according to the last results obtained for similar bonding, in the laboratory IRCER, by studying the feasibility of direct bonding and bonding after pre-oxidising the metal part. A part of this study is then dedicated to the oxidation behavior of inconel®625 under CO₂ using a thermobalance with a sample hot introduction. Using the oxidation kinetics obtained, the reaction mechanism is proposed and the conditions for the metal pre-oxidation determined.

Then during the manuscript are presented the processes and the results obtained after variations of parameters such as temperature and the heat treatment time for the two couples of materials. The absence of interphase formation in the couple Inconel®625 / Alumina and the formation of a complex interphase in the couple TZM / Silicon carbide allows us to propose two studies with different metal-ceramic bonding.

A last part is dedicated to the characterization and the understanding of the bonding obtained in each case. To explain the properties of the samples obtained we used scanning electron microscopy but also numerical simulation for the first couple Inconel®625 / Alumina and tensile test for the second couple TZM / Silicon carbide.

Keywords: Hot-pressing, ceramic – metal bonding, oxidation kinetics, Inconel®625 – Alumina, TZM – Silicon carbide

