

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU

FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Magister en
Génie-Mécanique

Option : Sciences Des Matériaux

Présenté par :
SAMIR BARECHE

Sur le thème :

Élaboration et Oxydation de l'alliage (Ni-11% Al) en masse

Devant le jury composé de :

Mr. AZEM	Said	Maitre de conférences.A	UMMTO
Mr. HALEM	Nacer	Professeur	UMMTO
Mr. OULD OUALI Mohand		Maitrede conférences.A	UMMTO
Mr.TEZKRATT	Said	Maître de Conférences.A	UMMTO
.....			

REMERCIEMENTS

Ce travail est effectué sous la direction de Monsieur le Professeur N. HALEM, à L'U.M.M.T.O. que je remercie pour l'attention avec laquelle il l'a dirigé, pour ses précieux conseils et orientations et ses très grandes compétences pour mener à bien et réussir à finaliser cette étude.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur S. AZEM maître de conférences à l'U M M T O pour m'avoir aidé à réussir et d'accepter de lire, d'examiner et de juger ce mémoire et d'être membre du jury de soutenance.

L'expression de toute ma gratitude est adressée à Monsieur M. OULD OUALI, maître de conférences à l'U M M T O qui a eu l'amabilité d'examiner, de juger, et de participer au jury de soutenance.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur S. TEZKRATT, maître de conférences à l'U M M T O, qui a pris le temps de consulter ce mémoire, et pour avoir consenti à en être membre du jury.

Je remercie tout mes collègues de Tizi ousou pour leurs aides afin de finaliser ce travail.

Une très vive pensée à ma famille (d'Algérie ou de France) pour le soutien qu'elle m'a accordée.

Sommaire

INTRODUCTION

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I- DEFINITION.....	3
II- FRITTAGE EN PHASE SOLIDE.....	4
III- MECANISMES DE FRITTAGE	
A- Frittage en phase solide.....	5
1- Mécanisme de frittage sans retrait.....	
2- Mécanisme avec retrait.....	6
3- Les différentes étapes de densification du frittage en phase solide...	
B- Frittage en phase liquide.....	6
C- Le frittage réactif.....	
D- Effet Kirkendall.....	8
IV- LES PARAMETRES INFLUENCANT SUR LE FRITTAGE.....	10
1- Paramètres thermodynamiques.....	11
2- Les paramètres microstructuraux.....	
V- LE DIAGRAMME DE PHASE Ni-Al.....	14
VI- FRITTAGE DU NICKEL.....	14
VII- OXYDATION DU NICKEL ET DE SON ALLIAGE (Ni-Al).....	16
VIII- CONCLUSION.....	17

CHAPITRE II : MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

I- POUDRES METALLIQUES.....	30
II- PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	31

III- DILATOMETRIE.....	31
IV- FRITTAGE.....	32
V- OXYDATION.....	33
VI- METHODES DE CARACTERISATIONS.....	33

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES POUDRES

I- ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE.....	37
II- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	39
III- MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE.....	40
IV- CONCLUSION.....	40

CHAPITRE IV : ELABORATION DU NICKEL PUR

ET DE

L'ALLIAGE (Ni-11%Al) EN MASSE

I- DILATOMETRIE A TEMPERATURE VARIABLE.....	42
II- ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.....	45
III- ELABORATION ET CARACTERISATION DES FRITTES.....	46
IV- DISCUSSION – CONCLUSION.....	46

CHAPITRE V : OXYDATION DE L'ALLIAGE (Ni-11%Al)

I- CINETIQUE D'OXYDATION.....	54
II- CARACTERISATION DES PRODUITS D'OXYDATION.....	55
III- EXPLOITATION CINETIQUE.....	63
IV- DISCUSSION.....	63

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE.....	68
---------------------------------	-----------

ANNEXES

ANNEXE 1...Organigramme d'élaboration (Ni-11% Al).....	70
ANNEXE 2...Fiche JCPDS.....	71
ANNEXE 3...Mesure des densités.....	71
ANNEXE 4...Mesure surface spécifique (BET).....	73

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques.....	75
---	-----------

I N T R O D U C T I O N

L'étude des alliages réfractaires contenant comme éléments majeurs, du fer, du cobalt, du nickel, du chrome et de l'aluminium, ont fait l'objet de nombreuses études à cause de leurs propriétés mécaniques appréciables comme par exemple : bonne tenue à chaud, une résistance suffisante à l'action chimique et plus précisément à la corrosion à température élevée.

Ils ont un large domaine d'applications, on les trouve dans l'industrie, les turbines à gaz, les équipements de transport et de stockage, la construction aéronautique et spatiale, la construction automobile et ferroviaires, etc ...

Il ressort de la bibliographie que beaucoup de travaux ont été réalisés sur les alliages à base nickel à l'état massif, mais à notre connaissance, peu sur les frittés. Pour cela il nous a paru utile d'élaborer tout d'abord, par frittage classique l'alliage (Ni-11%Al) en masse. Ensuite, étudier sa réactivité vis-à-vis de l'air à haute température. Notre choix s'est porté sur cet alliage de teneur 11% en aluminium pour obtenir des alliages réfractaires d'une part, et d'autre part, susceptible de former une couche d'oxyde d'alumine alpha (Al_2O_3) couche très protectrice et plus performante que les oxydes : NiO et Cr_2O_3 .

Cette étude se divise en deux grandes parties :

- La première partie : est consacrée à élaborer les frittés de l'alliage (Ni-11%Al) destinés aux tests d'oxydation par frittage naturel, tout en étudiant les mécanismes de densification par dilatométrie à température variable qui sera épaulée par des mesures d'analyse thermique différentielle

- la deuxième partie : est consacrée à l'oxydation de ces mêmes frittés à différentes températures ($T = 1200 - 1250 - 1300 - 1350$ et 1400°C) en régime isotherme pendant 24 heures à la pression atmosphérique sous air dynamique, tout en examinant en parallèle l'influence de la microstructure donc de la porosité. Car l'état de surface joue un rôle primordial sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres distincts :

- le premier présente un rappel bibliographique sur la théorie du frittage et la cinétique hétérogène ainsi que les résultats obtenus antérieurement à notre travail
- le bâti expérimental ainsi que les techniques d'analyse mises en œuvre dans le cadre de ce travail sont présentés dans le deuxième chapitre
- le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des poudres de départ par : diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et des mesures du diamètre moyen des grains par la méthode BET.
- L'élaboration des alliages (Ni-11%Al) par frittage naturel destinés aux tests d'oxydation qui fera l'objet du chapitre suivant, est décrite dans le chapitre quatre
- le cinquième chapitre présente les résultats concernant la formation de couches minces obtenus lors de l'oxydation d'alliages (Ni-11%Al) frittés
- enfin, ce mémoire se termine par la présentation de nos conclusions sur l'ensemble de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

I- DEFINITION

Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants.

Grâce au processus de frittage, on obtient un produit avec les dimensions voulues et cela en réduisant au maximum le risque de porosité.

Le terme « frittage » recouvre une large gamme de procédés de consolidation de poudres, compactées ou non, sous le simple effet de l'application de l'énergie thermique, suivant l'état physico-chimique et microstructural des poudres de départ, et son évolution avec la température.

Le procédé peut se dérouler à l'état solide (frittage en phase solide) ou mettre en jeu la formation de liquide, stable ou transitoire à la température de frittage (frittage avec phase liquide).

Après frittage, si on obtient un matériau ayant la même composition chimique que la poudre initiale alors il s'agit d'un frittage non réactif et si la composition diffère alors c'est un frittage réactif.

Le schéma suivant résume les différents types de frittage :

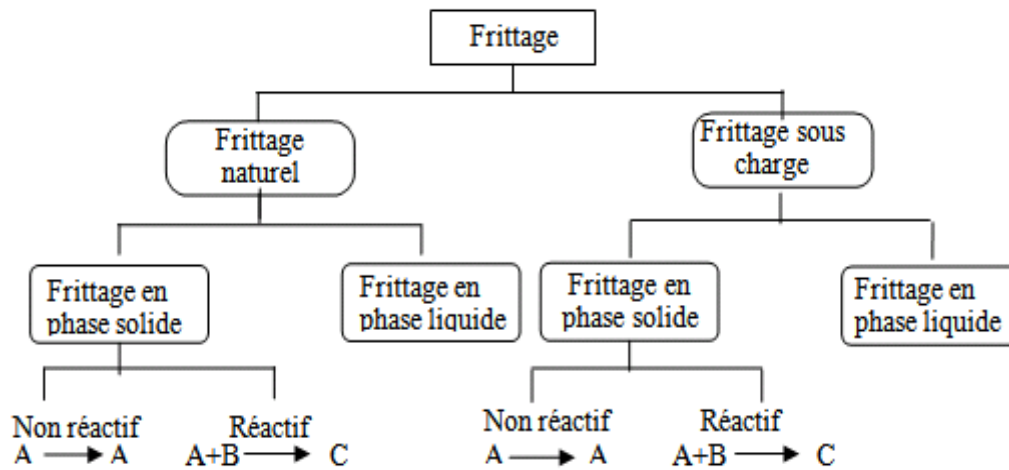


Figure 1. Différents types de frittage [1].

II- FRITTAGE EN PHASE SOLIDE

INTRODUCTION

Utilisé pour les matériaux à haut point de fusion, ce type de frittage est caractérisé par un passage d'un compact pulvérulent vers un matériau cohérent et cela nécessite une énergie d'activation élevée.

Le frittage en phase solide s'effectue à une température inférieure à la température de fusion des deux constituants avec un certain temps de maintien à cette température.

Le frittage en phase solide est caractérisé essentiellement par des transports d'atomes ou d'ions par diffusion, qui aboutissent à une diminution de l'enthalpie libre globale.

Thermodynamiquement, sous l'effet d'un traitement thermique approprié, un système constitué de particules évolue vers un état plus stable (plus proche de l'état d'équilibre). Cette évolution peut conduire à un état dit *fritté* lorsque après traitement, on constate certaines évolutions telles que : création d'une cohésion entre particules par formation des ponts de raccordement, augmentation de la densité du système par élimination plus ou moins importante des pores.

On convient de considérer trois types d'énergies motrices [2, 3] :

- Energie de surface
- Energie des défauts structuraux
- Energie de contrainte.

1- **L'énergie de surface** : cette dernière diminue par réduction la surface globale, lorsque déjà des ponts se forment entre les granules de poudres.

2- **L'énergie des défauts structuraux** : des défauts structuraux tels que des lacunes existent en forte densité dans les grains de poudre. Ces lacunes en excès sont dues à l'existence de courbures de surfaces.

3- **L'énergie de contrainte** : généralement, les poudres de base présentent des parties saillantes où les contraintes mécaniques engendrent des dislocations. Ces dislocations sont provoquées en partie par le procédé de fabrications de ces poudres et aussi suite à l'opération de mise en forme (compactage).

Les trois principaux types d'énergies motrices que nous venons de citer, nous permettent d'aborder les différents mécanismes de transport de matière et de croissance des grains mises en jeu lors du frittage en phase solide.

III- MECANISMES DE FRITTAGE :

Les différents mécanismes de frittage permettant d'expliquer le transport de matière mise en jeu pour obtenir un matériau dense sont :

- l'écoulement visqueux ou plastique
- le transport de matière en phase vapeur (évaporation – condensation)
- la diffusion en surface, en volume, intergranulaire et aux joints de grains.

Parmi ces différents mécanismes, quelques-uns peuvent conduire à une densification du matériau et d'autres non. Selon la nature du matériau, granulométrie et des conditions choisies (température, atmosphère...), l'un ou l'autre de ces mécanismes peut être privilégié et d'autres peuvent être couplés.

Mais de point de vue physico-chimique, il existe deux types de frittage : Le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide.

A-Mécanisme de frittage en phase solide :

Deux mécanismes ont été proposés à partir d'un modèle qui suppose que les particules de poudres sont de forme sphérique de rayon (r) uniforme, et tangentes entre elles :

- l'un considère que les centres des sphères ne se rapprochent pas (évaporation-condensation ou diffusion superficielle) (Figure 2).
- l'autre considère que les sphères se rapprochent (écoulement visqueux, diffusion en volume ou diffusion intergranulaire) (Figure 3).

1-Mécanisme de frittage sans retrait***a)-Mécanisme d'évaporation-condensation***

Mis en évidence par W.D. Kingery [4], lors de son étude de frittage de petites billes de chlorure de sodium. La variation de volume de pont par unité du temps est égale à la quantité de matière qui se condense à la surface de la zone de raccordement. Il a établi une relation sous la forme :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^3 = \left(\frac{\pi}{2m(RT)^3}\right) \gamma_{sv} \Omega^2 P_0 \frac{t}{r^2}$$

avec

x : rayon du pont

r : rayon des particules de poudre

P_0 : pression de vapeur au voisinage d'une surface plane de ce matériau

T : température absolue

M : masse molaire

R : constante des gaz parfaits

t : temps

Ω : volume molaire

γ_{sv} : tension superficielle solide-vapeur.

b)-Mécanisme de diffusion superficielle

En supposant que les lacunes excédentaires au voisinage des cous diffusent superficiellement vers les surfaces courbes des particules avec un flux équivalent d'atomes en sens inverse, ce qui crée un accroissement des ponts. Cette diffusion s'opère dans une couche d'épaisseur (δ_s) de l'ordre du diamètre des atomes constituant les sphères [4]. La relation générale qui régit s'écrit :

$$\left(\frac{x^7}{r^2} \right) = \left(\frac{56\delta_s D_s \gamma_s \Omega t}{RT} \right)$$

D_s : coefficient de diffusion en surface

Dans le cas d'un transport de matière au départ de la surface des grains, le matériau se consolide sans se densifier. Aucun retrait n'est observé.

En effet, dans le cas d'un mécanisme de frittage faisant appel à une diffusion en surface (mécanisme 1), le transport de la matière s'effectue de la surface des particules vers le pont, sans que les centres des grains ne se rapprochent. Il en est de même lorsque la matière s'évapore à la surface des grains pour se condenser ensuite au niveau des ponts (mécanisme 2).

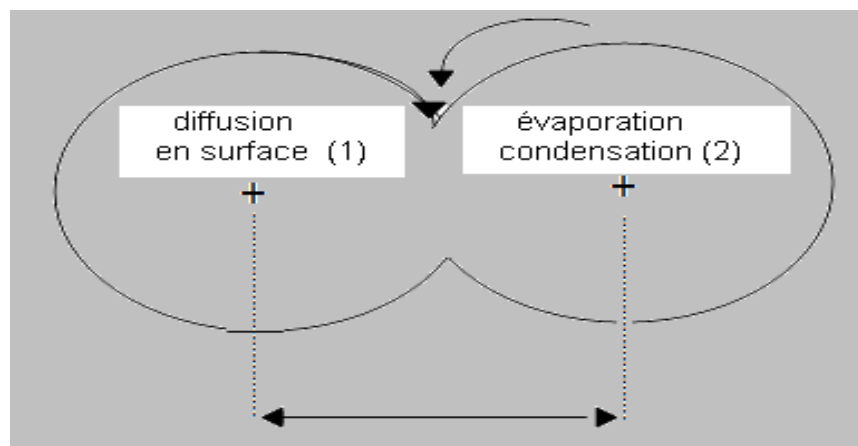


Figure 2. Mécanisme sans retrait (sphères tangentes). [2]

2-Mécanisme avec retrait

Si la matière diffusée pour l'élargissement du pont de raccordement provient de la zone de contact entre les deux particules et de la surface globale des particules, celle-ci se rapprochent et on distingue un retrait volumique et une élimination de la porosité.

Dans ce cas, on distingue trois chemins de diffusion :

a)- L'écoulement visqueux

Le déplacement des atomes s'effectue sous l'effet d'un cisaillement proportionnel au gradient de vitesse, la constante de proportionnalité étant égale à la viscosité du matériau considéré (écoulement Newtonien). La croissance d'un pont est donnée par la loi :

$$\left(\frac{x^2}{r} \right) = \left(\frac{3\gamma}{\eta t} \right)$$

η : coefficient de viscosité

b)-Mécanisme de diffusion en volume

Contrairement à la diffusion en surface, la diffusion s'effectue dans le volume. Le chemin de diffusion est situé à l'intérieur des grains. Le flux de matière ne pénètre plus par la surface du disque mais par la surface totale du pont de raccordement.

Dans ce cas $x/r = f(t)$ s'écrit :

$$\left(\frac{x^4}{r} \right) = \left(\frac{16\Omega\pi D\gamma_{sv}}{RT} \right) t$$

c)-Mécanisme de diffusion aux joints de grains

Les lacunes vont diffuser en volume et en sens inverse et cela en présence d'un gradient de lacunes entre les ponts et les joints de grains. Le coefficient de diffusion dans le joint de grains (D_j) est plus élevé que le coefficient de diffusion en volume (D_v). La source de la matière est le centre du joint de grains et la diffusion s'effectue à travers un disque d'épaisseur (δ_j) et de rayon (x). la loi de croissance du pont s'écrit :

$$\left(\frac{x^2}{r^2} \right) = \left(\frac{48\pi D_j \delta_j \Omega \gamma_{sv}}{RT} \right) t$$

La surface (A), par laquelle le flux de matière pénètre est égale :

$$A = 2 \pi x \delta_j$$

Ces deux mécanismes par diffusion, aux joints de grains (chemin 3) ou en volume (chemin 4), conduisent ainsi à une densification du matériau (Figure 5).

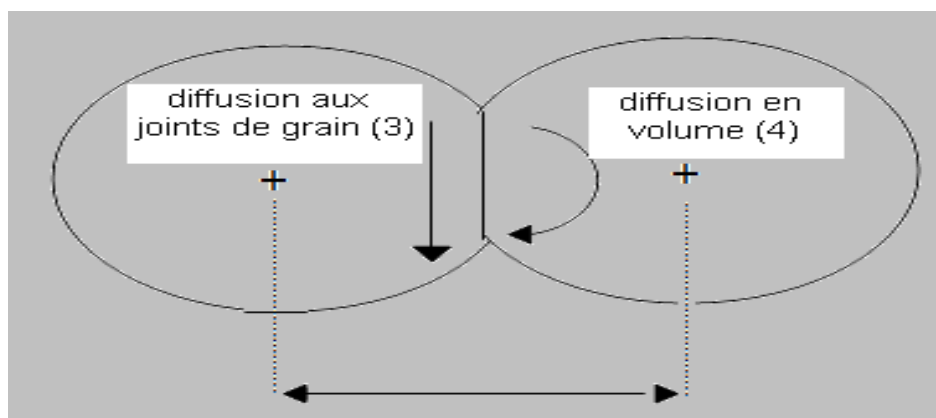
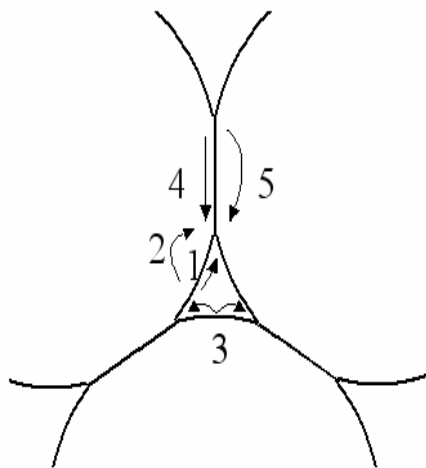


Figure 3. Mécanismes avec retrait (sphères sécantes). [2]

La figure 4 suivante résume les différents mécanismes qui peuvent intervenir au cours du frittage :



1. diffusion en surface
à partir de la surface
2. diffusion en volume
à partir de la surface
3. transport en phase vapeur
depuis la surface
4. diffusion par les joints de grains
depuis les joints de grains
5. diffusion en volume
depuis les joints de grains

Figure 4. Différents chemins de frittage. [3]

3-Les différentes étapes de densification du frittage en phase solide :

* la première étape, se caractérise par la formation des ponts (cous) et soudures entre les particules et croissent très rapidement.

* lors de la seconde étape, la densification se poursuit et devient de plus en plus importante. Les pores ouverts deviennent des pores fermés, donc y a élimination de la porosité ouverte entraînant une modification importante de la topologie de la porosité du fritté et un changement de la microstructure. Les pores situés aux joints de grains rétrécissent et s'éliminent facilement que ceux situés à l'intérieur des grains.

* une troisième étape lente, caractérisée par des pores cylindriques, deviennent progressivement sphériques suivi d'une importante apparition de pores sphériques isolés le long des joints de grains ainsi qu'une élimination progressive de la porosité fermée (Figure 5).

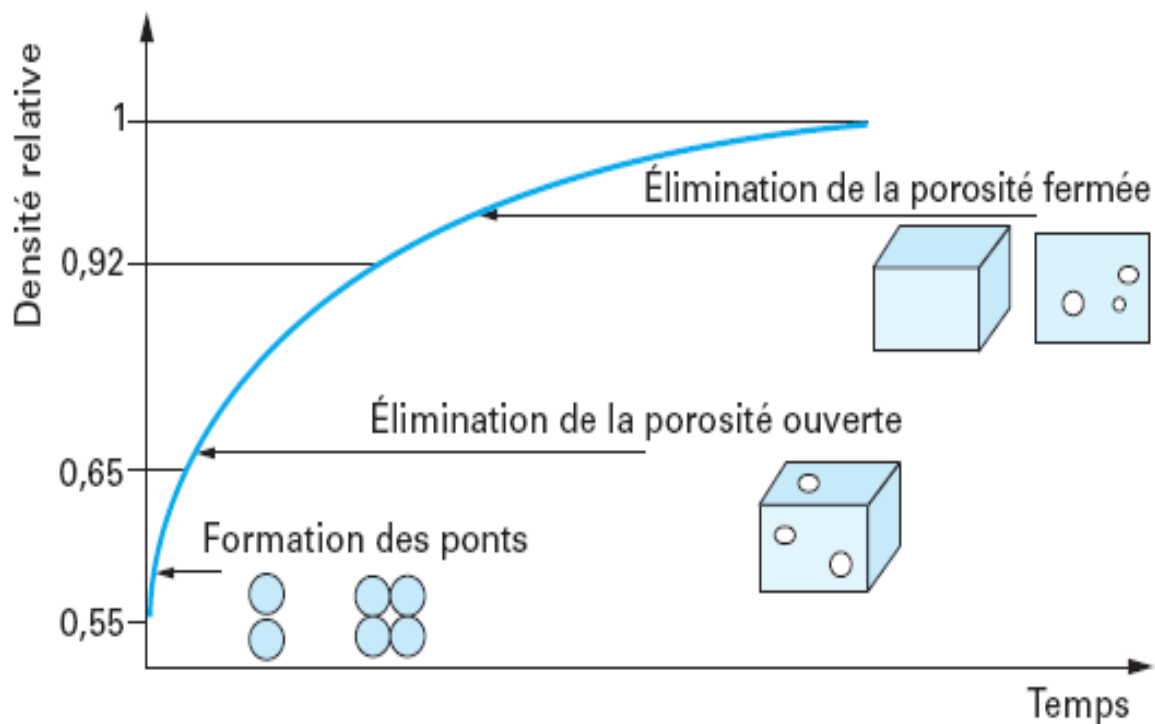


Figure 5. Courbe de densification isotherme. [5]

B-Frittage en phase liquide

Au cours du frittage en phase liquide, au moins l'un des constituants est en phase liquide et l'autre en phase solide. La phase liquide peut être transitoire ou permanente.

On peut distinguer trois étapes (Figure 6) :

- le réarrangement des particules
- la dissolution-précipitation
- la coalescence des grains.

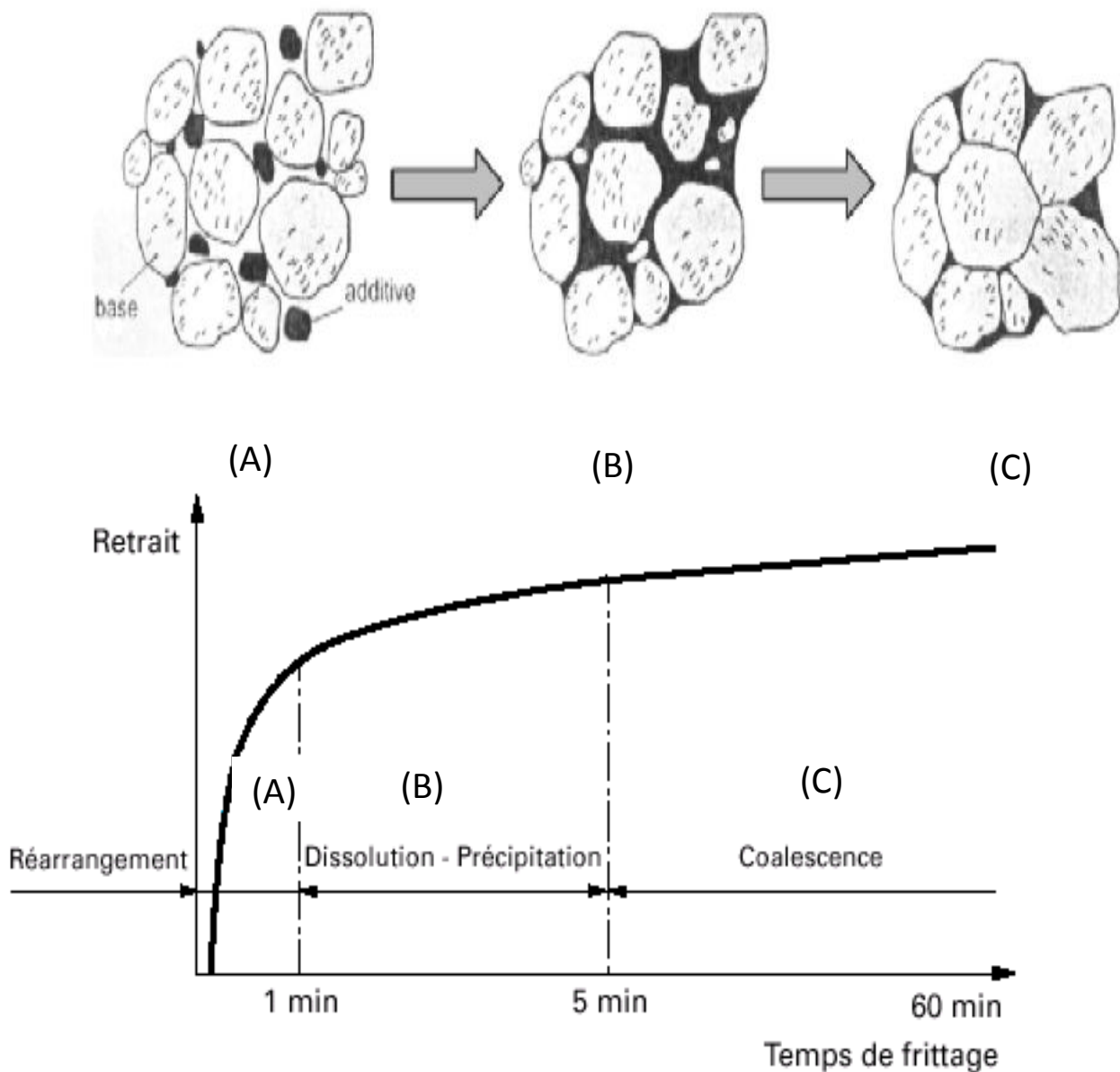


Figure 6. Différents étapes du frittage en phase liquide. [5]

a)-Réarrangement des particules

Elle est caractérisée par l'augmentation très rapide à la fois de la densité apparente du matériau et du retrait, due à l'apparition de la phase liquide qui joue le rôle d'un lubrifiant permettant le glissement des particules les unes sur les autres et aussi à un éventuel effondrement des ponts entre les particules sous l'effet des forces capillaires[5] et on peut expliquer ce réarrangement par un mouillage des grains par le liquide (Figure 7).

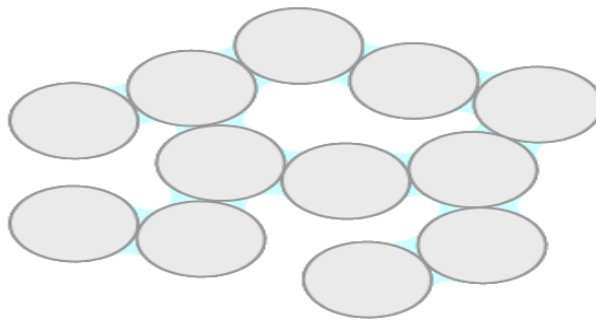


Figure 7. Réarrangement des particules.

b)- Dissolution-précipitation

A l'issue du réarrangement granulaire, les particules en contact sont séparées par un mince film de liquide. Un phénomène de dissolution - précipitation tend alors à faire disparaître la courbure des interfaces solide – liquide, qui consiste à :

- * une dissolution des grains à l'interface solide-liquide
- * au transfert des espèces dissoutes dans le liquide par diffusion
- * leurs précipitation sur les surfaces libres.

Ce mécanisme favorise le processus de densification par transport rapide de matière avec rapprochement des centres des grains (Figure 8).

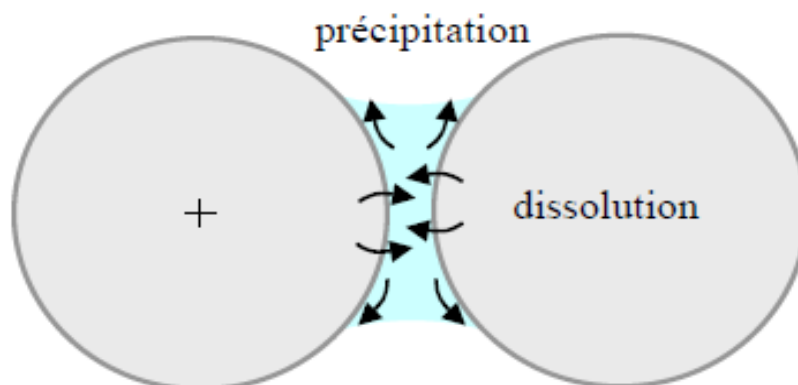


Figure 8. Mécanisme de dissolution – précipitation. [5]

c)- Coalescence des grains

C'est la phase la plus lente et la plus longue. Elle est due à la dissolution des petites particules et à leurs précipitations sur les plus grosses en formant ainsi des gros grains (mûrissement d'Ostwald). Donc un grossissement granulaire peut alors être engendré par cette dissolution complète des petits grains (Figure 9) :

- * élimination des pores résiduels par diffusion vers la surface
- * croissance des grains par dissolution-précipitation (mûrissement d'Ostwald)
- * croissance de la taille des pores par des mécanismes analogues.

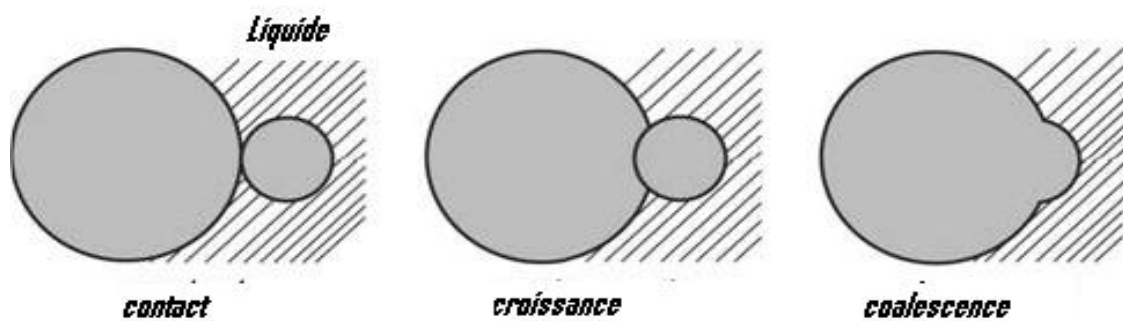


Figure 9. Coalescence des grains. [5]

C- Le frittage réactif

Le frittage est dit réactif lorsque la composition du fritté diffère de la composition de la poudre de départ. Le frittage réactif nécessite une présence de deux espèces différentes (système polyphasé) au cours du traitement thermique et c'est un processus exothermique. Il consiste à obtenir après traitement thermique un produit fritté de structure ou composition chimique différente du ou des produits initiaux [5].

D-Effet Kirkendall

Donc, dans un système polyphasé, on peut s'attendre à avoir la mobilité ou des solubilités différentes entre les espèces différentes. Il en résultera des vitesses de diffusion inégales. Ceci est typique des poudres formées de constituants ayant des

températures de fusion très différentes. Cette inégalité dans les vitesses de diffusion entraînera l'apparition de l'effet Kirkendall [6-7] qui se manifeste par :

- le gonflement des granulés de l'espèce diffusant le plus lentement provoqué par l'intrusion des atomes de l'espèce diffusant plus rapidement
- la formation de porosité dans les granules de l'espèce diffusant le plus rapidement.

Ces deux phénomènes apparaissant simultanément, donnent lieu à une porosité secondaire qu'il est très difficile d'éliminer ce qui donnera des frittés de qualité médiocre, par exemple : Ni-Al, Cu-Al, Cu-Zn, Ni-W...[8].

L'effet Kirkendall entraîne des anomalies dans les courbes de retrait se traduisant par :

- l'élévation de la température du début de retrait
- une décroissance de la vitesse de frittage si cet effet est notable
- une diminution du retrait global.

Pour éviter cet effet et obtenir des frittés de bonne qualité, il est préférable d'utiliser soit :

- des poudres préallliées ou des poudres formées de particules de très petites tailles ayant une grande homogénéité et qui seront frittées à haute température pendant des temps suffisamment longs
- un frittage sous charge.

Remarques

On peut observer un gonflement (swelling) d'un matériau fritté sans la présence d'un effet Kirkendall. C'est le cas des systèmes qui sont le siège d'une réaction chimique ou des systèmes où l'un des constituants fond.

Une autre cause entraînant souvent un gonflement de l'échantillon est la présence de gaz occlus dans les pores fermés et qui voient leur volume augmenter sous l'effet de la température, ce qui provoque le gonflement de ces pores et donc l'accroissement de la porosité durant l'étape finale.

IV-LES PARAMETRES INFLUENCANT SUR LE FRITTAGE :**1-Paramètres thermodynamiques****a)- Densité en cru**

D'après plusieurs auteurs, la densification du matériau est améliorée par une densité à cru plus faible. Une grande densité en cru entraîne la formation au départ d'une structure rigide et diminue ainsi l'effet de réarrangement du premier stade.

b)- Fraction volumique du liquide

La quantité de la phase additive influe directement sur la fraction volumique du liquide. Cette dernière joue un rôle sur la vitesse de frittage et sur la microstructure finale du fritté (taille des grains, séparation entre les grains).

Nous venons de voir le nombre important et la diversité des grandeurs physiques qui interviennent lors du frittage en phase liquide sont :

- * une quantité de liquide inférieure à 35%
- * un bon mouillage du solide par le liquide
- * une large solubilité de la phase solide dans le liquide et inversement.

Kingery [4] a montré qu'avec une quantité de liquide suffisante, on peut aboutir à une densification complète au cours de la période de réarrangement.

c)- La viscosité

Une viscosité faible permet la distribution rapide du liquide dans la microstructure ce qui favorise le réarrangement des grains.

d)- La solubilité

Une solubilité du solide dans la phase liquide augmente la densification à la deuxième étape de frittage.

e)- La durée de frittage

La durée de frittage est liée à plusieurs paramètres mais les plus dominants sont :

- * la viscosité du liquide : un liquide à viscosité faible diminue la durée de frittage

* la température du frittage : La durée de frittage diminue avec l'augmentation de la température et plus la température de frittage est proche de la température de fusion de la poudre, plus le fritté sera dense et le temps du processus de frittage sera court.

f)- La température du frittage

La température idéale de frittage est de l'ordre de $\frac{2}{3}$ ou $\frac{3}{4}$ de la température de fusion du matériau à fritté et une élévation de la température peut :

- * favoriser le mouillage
- * augmenter la solubilité
- * diminuer la viscosité.

g)- L'atmosphère de frittage

Pendant le frittage, l'atmosphère protectrice du four de frittage doit protéger les produits à fritter de l'oxydation et réduire le plus possible la présence d'oxydes résiduels.

Dans la métallurgie des poudres, les atmosphères sont de trois types :

- * durant le frittage, on peut se protéger de la corrosion à haute température sous atmosphère neutre (azote, argon)
- * sous vide de 0,5 à 1mm de mercure nous permet l'élimination des gaz contenue dans la poudre
- * atmosphère réductrice : (hydrogène, monoxyde de carbone) permet l'élimination des oxydes et empêche l'oxydation.

h)- la vitesse de chauffe

La structure finale de notre fritté dépend de la vitesse de chauffe lors du processus de frittage une vitesse de chauffe très faible, peut favoriser un grossissement de grains. [9]

i)- Impureté

Selon Lea [10], les propriétés mécaniques d'un matériau sont souvent influencées par certaines impuretés. Comme on vient de décrire précédemment, la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'atmosphère de frittage forme des oxydes aux joints de grains, créant ainsi une barrière de diffusion qui fragilise le matériau fritté.

2-Les paramètres microstructuraux

a)- La taille des grains

C'est un paramètre qui influe sur la densification et la diffusion. Plus la taille des grains est petite, plus le retrait est rapide.

b)- La forme des grains

Selon le procédé d'obtention de la poudre, notre grain de poudre peut être de plusieurs formes (sphérique, arrondie, dendritique...). L'utilisation d'une poudre de forme sphérique conduit à l'élimination considérable des pores et l'augmentation de la densité du compact en réduisant le volume de celui-ci.

Plusieurs travaux expérimentaux en mis en évidence l'influence des dimensions des particules sur le frittage. L'emploi d'une répartition granulométrique convenable [11] permet d'améliorer la densité en cru d'augmenter le nombre de points de contact entre les grains. Certains auteurs [12-13] ont montré que dans le système (Ni-Al), la meilleure densification est obtenue avec des grains de nickel et d'aluminium de diamètre respectifs 3 et 15 μ m. De façon générale, le taux de densification est amélioré pour des petites tailles des particules.

V- Le diagramme de phase Ni-Al

Le diagramme binaire Ni-Al [14] prévoit l'existence de cinq phases dont un eutectique à $T = 640^{\circ}\text{C}$. L'alliage (Ni-11%Al) en masse choisie pour notre étude prévoit la formation d'une solution solide d'aluminium dans le nickel. Mais, toutefois, cette composition proche de la teneur (Ni-13%Al) est susceptible de donner en parallèle une nouvelle phase Ni_3Al (Figure 10).

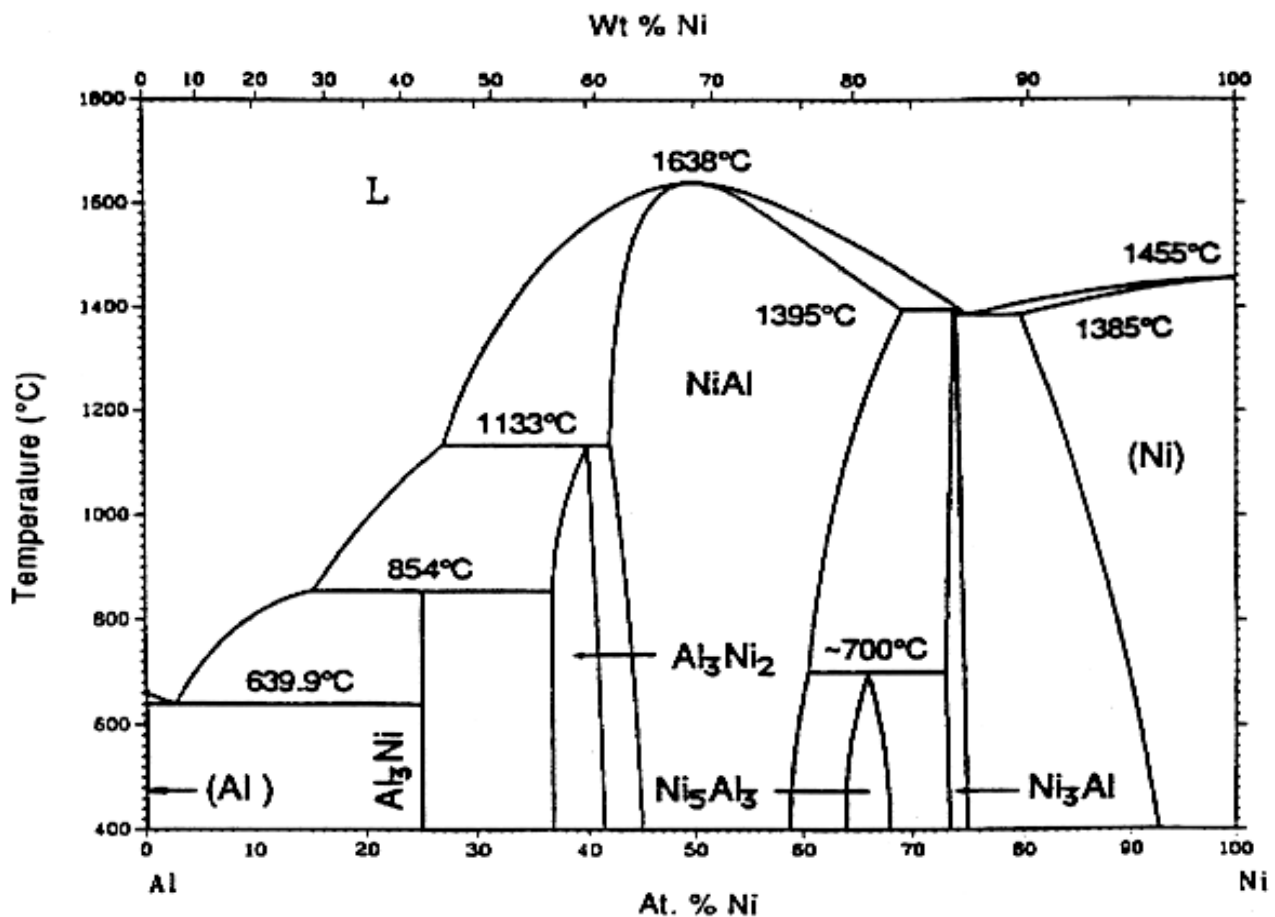


Figure 10. Diagramme de phases du binaire Ni-Al . [14]

VI-FRITTAGE DU NICKEL

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'élaboration du nickel pur. Citons Tracey qui a étudié les propriétés du nickel fritté de 40 à 90% de porosité pour des applications spéciales, comme la résistance à la corrosion en milieu alcalin [15]. Il mentionne aussi que le frittage se fait en phase solide par des phénomènes diffusionnels. Schatt [16] a également effectué une étude de frittage par activation des défauts sur des comprimés de poudre de nickel. Il note que la densification du nickel compact est attribuée au mouvement et au transport de matière depuis la zone de contact des particules [16]. Les auteurs Bose [12] et Hwang [13] se sont penchés sur l'influence de la vitesse de chauffage sur la densification du matériau à base Nickel. Ils montrent qu'une faible vitesse de montée en température nuit en donnant naissance

à une phase secondaire qui a tendance à bloquer la réaction entre le nickel et l'aluminium, d'une part. Et d'autre part, qu'il est préférable d'opérer sous vide plutôt qu'en atmosphère inerte, car sous vide ça permet de faciliter le départ des matières volatils. Entre autre, Bose [12] et Hwang [13], ont abordés respectivement l'étude sur l'influence du diamètre moyen des grains des deux particules et de l'intérêt de la densité à vert, sur la densification du système Ni-Al.

Entre autre, Halem [17] a étudié le frittage du nickel pur par dilatométrie anisotherme et isotherme pour remonter aux mécanismes de densification du Nickel pur et de l'alliage (Ni- X % Al).

Selon notre connaissance, l'étude du frittage naturel de l'alliage (Ni-11%Al) en masse n'a apparemment jamais été vraiment abordée. Par contre, beaucoup de recherche ont été réalisée sur l'élaboration de Ni₃Al en utilisant différentes techniques d'élaborations telles que : frittage sous charge uniaxiale – la compression isostatique à chaud (CIC) [18] – activation par broyage [19-20] ou bien par infiltration [21].

VII-OXYDATION DU NICKEL ET DE SON ALLIAGE (Ni-Al)

1-Lois cinétiques d'oxydation

Les principales lois d'oxydation rencontrées dans des conditions isothermes, représentent des cas idéaux, alors qu'en pratique des écarts à ces lois sont souvent observés. Dans le cas des réactions de type :



Elles seront décrites par la relation, épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps :

$$y = f(t)$$

en admettant que celle-ci est formée par une seule couche d'oxyde adhérente.

a)- **Couche épaisse** : Deux types de lois fondamentales sont observés :

- loi linéaire : $y = k.t$
- loi parabolique : $y^2 = k.t$ ou plus précisément $y = k.t^{1/2}$

qui peuvent correspondre à une couche poreuse ou compacte.

b)- Couche mince :

On retrouve les deux régimes précédents (linéaire et parabolique), mais il apparaît aussi d'autres régimes :

- régime cubique : $y^3 = k.t$ (rare)
- régime logarithmique : $y = a.\ln(kt + 1)$ (fréquent)
- régime antilogarithmique : $y = \frac{1}{(a - b.\ln t)}$ (assez fréquent)

Les courbes cinétiques correspondant à ces différents régimes sont représentées sur la figure 11.

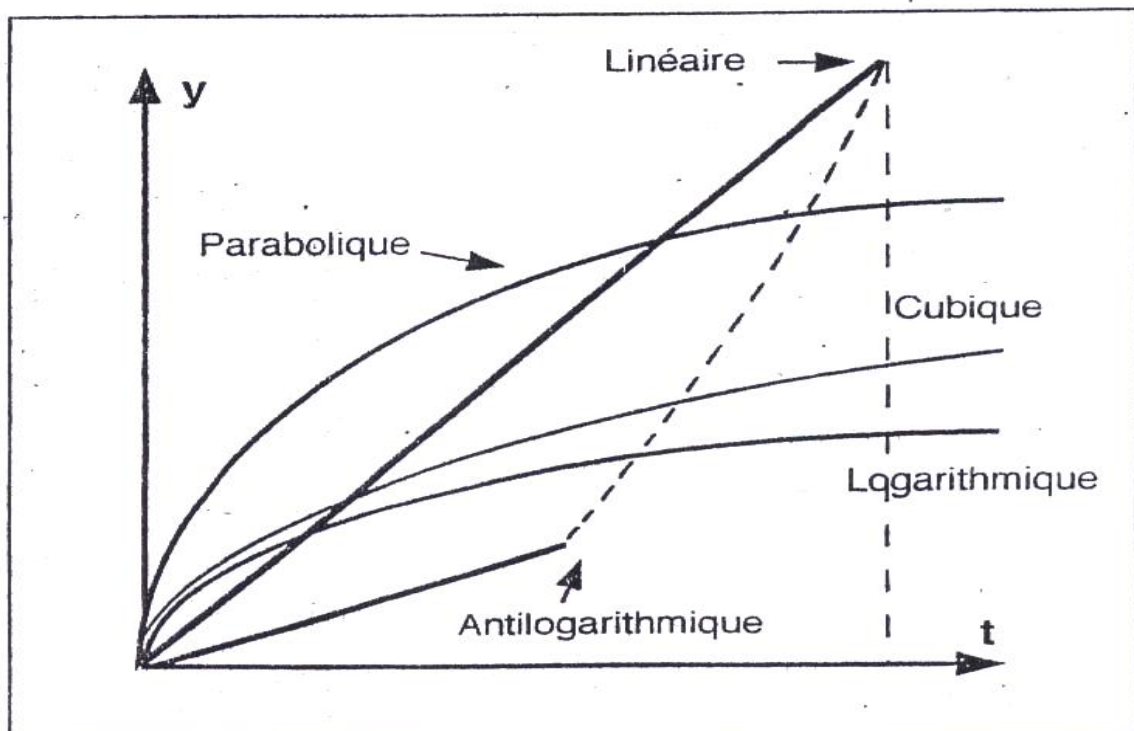


Figure 11. lois cinétiques.

Dans l'hypothèse où la réaction est activée thermiquement, la constante de vitesse (k) varie avec la température selon l'équation d'Arrhénius:

$$k = a \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

où a = une constante

E = Energie d'activation

R = constante des gaz parfaits

T = la température (K)

Cependant la couche d'oxyde formée au cours de l'oxydation peut être compacte ou poreuse. Pilling et Bedworth [22], ont proposé de classer les revêtements d'oxydes en deux catégories suivant la valeur du coefficient d'expansion Ou de recouvrement Δ :

$$\Delta = \frac{\text{Volume molaire équivalent du solide produit}}{\text{Volume molaire équivalent du solide initial}}$$

-si $\Delta > 1 \implies$ la couche formée est recouvrante et compacte. C'est le cas des métaux appartenant à la triade VIII (Fe, Co, Ni...).

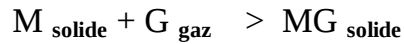
-si $\Delta < 1 \implies$ il en résulte une couche poreuse, citons le cas des métaux alcalins et alcalino-terreux.

Les valeurs des coefficients d'expansion volumique de Pilling et Bedworth [22] des oxydes NiO et Al₂O₃ sont respectivement 1,65 et 1,28.

Les observations et les diverses techniques d'analyse des couches, corrélées aux études cinétiques, doivent permettre de préciser le mécanisme d'oxydation.

c)- Processus élémentaires de l'oxydation en cinétique hétérogène

Une réaction hétérogène du type :



Ne faisant intervenir que la fixation du gaz sur un solide (qui peut être un métal) résulte des trois processus successifs [23].

- 1- adsorption du gaz sur M puis sur MG
- 2- diffusion d'un ou des deux réactants soit sous forme moléculaire ou atomique (gaz) soit sous forme ionique dans la couche de produit MG
- 3- réaction proprement dite conduisant à la formation du produit MG.

A ces processus on peut ajouter un transfert en phase gazeuse des molécules du gaz G vers la surface du solide et une diffusion du produit de la réaction vers l'intérieur du solide. En pratique si l'on opère en condition de flux dynamique gazeux le transfert en phase gazeuse n'est pas limitatif, quant à la diffusion du produit elle est très rare.

Les trois processus cités initialement peuvent être décrits et mis en équation en considérant la théorie des vitesses absolues et l'approximation de l'état quasi stationnaire [24 et 25]. Des modèles moléculaires sont proposés pour les demi-réactions d'interface interne et externe [26].

Ils permettent de décrire les réactions gaz-métal à partir d'un seul processus élémentaire : le saut d'une particule.

La mise en équation d'une cinétique gaz-solide [27] peut ainsi être formulée à partir des étapes élémentaires suivantes :

- Diffusion en phase gazeuse et dans les pores du gaz G
- Adsorption du gaz G sur la couche compacte
- Demi-réaction externe avec création ou consommation de particules diffusantes
- Diffusion dans MG de ces particules
- Demi-réaction interne
- Dissolution du gaz G dans le métal (éventuellement)

-Diffusion dans le métal M et éventuellement de G et annihilation des lacunes métalliques ainsi créent au cœur de l'échantillon.

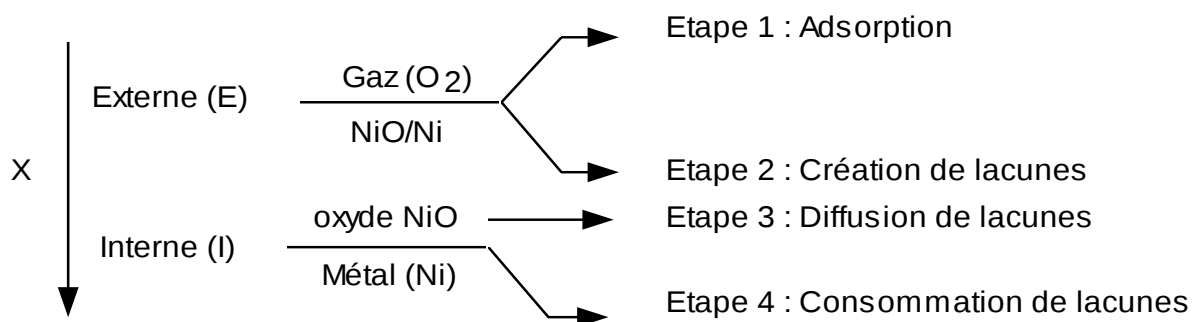
Si la réaction dégage un gaz il faut y ajouter la désorption du gaz produit et la diffusion en phase gazeuse en contre courant du gaz réagissant.

En ce qui concerne les phénomènes de diffusion en phase gazeuse libre ou dans les pores, ils relèvent davantage des principes de la mécanique des fluides que de la physico-chimie.

Dans le cas où la couche est formée d'un seul oxyde NiO compact, adhérent et protecteur, et où l'atmosphère oxydante est l'oxygène le processus d'oxydation est gouverné par six étapes élémentaires [28].

On considère que la couche d'oxyde est constituée d'un seul oxyde NiO, à lacunes cationiques, compact, adhérent et protecteur, qui s'édifie sur le métal (Ni).

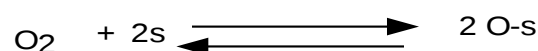
La croissance des grains est gouvernée par quatre étapes dont l'ensemble forme le processus d'oxydation:



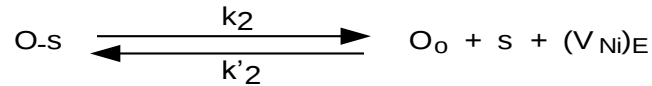
EQUATION BILANS

Les différentes étapes sont les suivantes :

Etape 1 : On considère une adsorption dissociative de l'O₂ sur des sites de l'oxyde NiO



Etape 2 : Création de lacunes à l'interface externe gaz/oxyde)

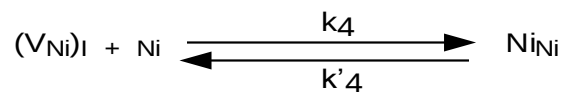


Etape 3 : Diffusion de lacunes de nickel de l'interface externe (E) vers l'interface interne (I).

$$(\text{V}_{\text{Ni}})_E = (\text{V}_{\text{Ni}})_I$$

(Même vitesse de diffusion)

Etape 4 : Consommation de lacunes de nickel par les atomes de nickel du métal à l'interface interne (oxyde/métal).



O-s = site occupé par l'oxygène,

s = site libre

O_o = atome d'oxygène en position normale dans le réseau

Soit θ le taux de recouvrement des espèces adsorbées :

$$\theta = \frac{(\text{O} - \text{s})}{(\text{O} - \text{s}) + \text{s}}$$

C_E et C_I les concentrations en lacunes de métal respectivement à l'interface externe et interne, J_E et J_I respectivement les vitesses de diffusion des lacunes externes et internes.

Les relations fondamentales de la cinétique en fonction des vitesses spécifiques superficielles donnent :

$$\begin{aligned}\frac{d\theta}{dt} &= 2v_1 - v_2 \\ \frac{dC_E}{dt} &= v_2 - J_E \\ \frac{dC_I}{dt} &= J_I - v_4\end{aligned}$$

La croissance de la couche d'oxyde NiO se fera essentiellement à l'interface externe de l'oxyde et sera due essentiellement à la réaction de l'étape 2.

Si V_e est le volume molaire d'oxyde équivalent à un atome de métal (m^3/mol), la vitesse de croissance de l'épaisseur (X) de la couche d'oxyde est donnée par :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \cdot v_2$$

Les vitesses des réactions élémentaires peuvent s'exprimer de la façon suivante :

$$\begin{aligned}v_1 &= k_1(1 - \theta)^2 \cdot P_{O_2} - k'_1 \cdot \theta^2 \\ v_2 &= k_2\theta - k'_2(1 - \theta) \cdot C_E \\ v_4 &= k_4C_I - k'_4\end{aligned}$$

La vitesse de diffusion, considérée identique en tout point de la couche d'oxyde s'écrit :

$$J_E = J_I = \frac{D(C_E - C_I)}{X}$$

D = coefficient de diffusion

Les auteurs ont considéré que le processus limitant était la diffusion ; les constantes (k_i et k'_i) sont donc infinies ($v = 0$), sauf pour la diffusion. On peut écrire :

$$\begin{aligned}K_1 &= \frac{k_1}{k'_1} = \frac{\theta^2}{(1 - \theta)^2 \cdot P_{O_2}} \\ K_2 &= \frac{k_2}{k'_2} = \frac{(1 - \theta)}{\theta} C_E \\ K_4 &= \frac{k_4}{k'_4} = \frac{1}{C_I}\end{aligned}$$

Si l'on suppose que le système est stationnaire, soit :

$$\begin{aligned}
 2v_1 &= v_2 \\
 v_2 &= J_E \\
 J_E &= J_I
 \end{aligned}
 \implies \frac{dX}{dt} = V_e \cdot v_2 = V_e \cdot J_E = V_e \cdot \frac{D(C_E - C_I)}{X}$$

avec :

$$\left. \begin{aligned}
 K_1 &= \frac{\theta^2}{(1-\theta)^2 \cdot P_{O_2}} \\
 K_2 &= \frac{C_E(1-\theta)}{\theta} \\
 K_4 &= \frac{1}{C_I}
 \end{aligned} \right\} \implies \begin{aligned}
 \theta &= \frac{\sqrt{K_1 \cdot P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 \cdot P_{O_2}}} \\
 C_E &= K_2 \frac{\theta}{(1-\theta)} = K_2 \cdot \sqrt{K_1 \cdot P_{O_2}} \\
 C_I &= \frac{1}{K_4}
 \end{aligned}$$

La vitesse de croissance de la couche d'oxyde se met sous la forme suivante :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \cdot D \frac{(K_2 \sqrt{K_1 \cdot P_{O_2}} - 1 / K_4)}{X} = \frac{V_e \cdot D}{K_4} \left(\frac{K_2 \cdot K_4 \cdot \sqrt{K_1 \cdot P_{O_2}} - 1}{X} \right)$$

$$\text{Or } P_{O_2} \text{ est constante} \implies \frac{dX}{dt} = \frac{K_D}{X} \implies dX \cdot X = K_D \cdot t$$

$$X^2 = 2 \cdot K_D \cdot t$$

avec : $V_e = \frac{M}{\rho}$ (volume molaire), volume molaire de NiO exprimé en cm^3

M : masse molaire molaire de NiO exprimée en grammes

ρ : masse volumique de NiO

Ainsi on obtient une loi parabolique d'oxydation en fonction du temps à T et P constantes.

2- Oxydation du nickel

Il ressort de la bibliographie que les études cinétiques de l'oxydation du nickel ont été principalement réalisées sur la poudre de nickel de haute pureté, ou les métaux élaborés par coulée ou encore les alliages à base de nickel. Ces études ont fait l'objet de nombreuses publications [29, 30, 31 et 32], mais très peu de travaux ont été réalisés sur les frittés.

Les travaux cités par Benard [32], dans l'intervalle de température 400 - 1400°C mentionnent une divergence dans les résultats et essentiellement sur les constantes

paraboliques d'oxydation. Celles-ci ont des valeurs qui passent du simple au décuple, ce qui explique la différence entre les énergies d'activation proposées par les différents auteurs. Selon Benard [32], cela est dû aux impuretés du métal et à la peroxydation de certains échantillons.

L'évolution de la structure de la couche d'oxyde formée dans l'air ou l'oxygène a été étudiée en fonction de la température, il ressort que seul l'oxyde NiO est stable. Il a été décelé dans les pellicules d'oxyde formées au cours de l'oxydation du nickel.

Certains auteurs [33] et [34] ont mis en évidence une double couche d'oxyde NiO. La première, assez dense, en contact avec l'environnement oxydant est édifiée par diffusion externe des cations Ni^{2+} , tandis que la seconde, plutôt poreuse, en contact avec le métal, résulterait de la diffusion interne de l'oxygène gazeux à travers les pores, les microfissures et les joints de grains de l'oxyde externe.

L'oxydation d'un métal peut apparaître comme une réaction simple, alors qu'en réalité des phénomènes secondaires peuvent se manifester, par exemple :

- une porosité peut se développer dans la couche d'oxyde ou dans le métal
- des contraintes importantes peuvent également se développer dans les couches d'oxydes lors de leur croissance, ce qui provoque la fissuration ou le décollement de la couche d'oxyde
- l'état de surface peut modifier la réactivité.

Tous ces facteurs sont susceptibles d'affecter le mécanisme de la réaction et de modifier la cinétique d'oxydation.

3- Oxydation des alliages (Ni-Al)

Le nickel est à l'origine de nombreux alliages, en particulier des superalliages utilisés à haute température pour leur résistance à l'oxydation. En général, cette résistance à l'oxydation repose sur la formation d'une couche protectrice qui joue le rôle de barrière de diffusion vis à vis des éléments agressifs de l'atmosphère et protège le matériau de l'oxydation.

L'ajout d'aluminium est susceptible de donner des alliages possédant une longue durée de vie à haute température en formant essentiellement une couche d'oxyde interne de Al_2O_3 dont le rôle protecteur est plus marqué que celui de NiO et Cr_2O_3 .

La résistance à l'oxydation des alliages (Ni-Al) dépend principalement de leur composition. Ainsi l'alliage en faible teneur d'aluminium (3 et 5%) a été étudié par Preece et Lucas [35] ainsi que Lacombe et Dabosi [36]. Il se comporte de la façon suivante :

- aux faibles teneurs d'aluminium il n'y a pas formation d'une couche continue d' Al_2O_3
- aux teneurs inférieures à 5%, et pour des températures supérieures à 700 °C, il y a croissance de NiO , avec formation d'îlots de Al_2O_3 ou de spinelle NiAl_2O_4
- au delà de 17%, une couche continue de Al_2O_3 se développe.

Dans les cas cités ci-dessus, la cinétique est parabolique et se trouve contrôlée par la diffusion.

D'après Pan [37], très peu de travaux ont été faits sur la tenue à l'oxydation de l'intermétallique Ni_3Al . Mais certains auteurs ont étudié l'influence de (Hf et Zr) [12, 13, et 21], de Cr [37] et de B [38], pour améliorer les propriétés mécaniques et la tenue à l'oxydation de Ni_3Al .

VIII- CONCLUSION

Il ressort de la bibliographie que beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'oxydation du nickel pur, mais les résultats sont, parfois complémentaires, et parfois contradictoires.

Par contre, Peu d'études ayant été réalisées sur l'oxydation des frittés de nickel pur et avec ajout d'aluminium, nous nous proposons d'étudier ce paramètre.

Pour cela, il paraît donc intéressant, de connaître les conditions d'élaboration par frittage de ces matériaux, d'une part. Et d'autre part, d'étudier l'influence de la microstructure et de l'aluminium sur l'oxydation du nickel fritté.

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - POUDRES METALLIQUES

Les poudres métalliques utilisées au cours de notre étude sont : le nickel (Ni) qui est le matériau de base de ce travail et comme ajout l'aluminium (Al).

Les poudres de nickel et d'aluminium sont commercialisées par la société Cerac. Leurs principales caractéristiques physico-chimiques et leurs analyses type données par le fournisseur sont consignées respectivement dans les *tableaux 1 et 2* suivants :

Matériau	Nickel (Ni)	Aluminium (Al)
Numéro atomique (Z)	28	13
Masse atomique (g)	58,70	27
Structure cristalline (20°C)	cfc	cfc
Masse volumique : 20°C (g/cm ³)	8.89	2.70
Température de fusion (°C)	1453	660
Coefficient linéaire dilatation (10 ⁻⁶ .°C ⁻¹)	13.3	23.8
Rayon atomique (Å)	1.24	1.43

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques du Ni et Al [39].

Poudre	Ni	Al	
Pureté (% massique)	99,99	99,50	
Diamètre moyen (μm)	2,32	15,60	
Impuretés (% massique)	Sn = 0,03	Ca < 0,01	Mn = 0,01
		Cr < 0,01	Ni = 0,01
		Cu = 0,01	Si = 0,1
	Zn = 0,01	Fe = 0,01	Ti = 0,05
		Ga = 0,01	V = 0,02
		Mg < 0,01	Zn = 0,02

Tableau 2. Composition chimique de la poudre de nickel et de l'aluminium donnée par le fabricant.

II- PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les différents mélanges de poudres de composition massique (Ni-11%Al) en masse sont mélangés dans des flacons en pyrex à l'aide d'un turbula. Cette opération d'homogénéisation des mélanges a duré environ trois heures.

Des pesées de 2 grammes sont alors effectuées grâce à une balance électronique de type Sartorius de précision 0,1mg. Ensuite, nos mélanges ont subi une compression uniaxiale à froid sous une pression de 150MPa pendant 2 minutes dans une matrice en acier allié de forme cylindrique de 13 millimètres de diamètre. La presse utilisée est de marque Beckman pouvant atteindre 16 tonnes. Enfin, les pastilles obtenues sont caractérisées et utilisées pour différents traitements thermiques (Frittage et Oxydation).

III- DILATOMETRIE

La dilatométrie est l'étude des variations dimensionnelles d'un matériau soumis à une programmation de température. L'appareil utilisé est un dilatomètre absolu de type Setaram TMA92 comprenant :

- un four vertical pouvant atteindre 1600°C refroidi par eau

- un circuit de gaz neutre (Argon), permettant la protection du four et de l'échantillon
- un capteur de température placé dans la chambre d'analyse du four
- et un contrôleur CS92, couplé à un micro-ordinateur pour le traitement des données.

La variation de longueur de l'échantillon est suivie par un palpeur relié à un capteur inductif, le signal électrique est transmis au micro-ordinateur qui enregistre également la température du thermocouple de mesure, à partir de cet enregistrement on trace la courbe de retrait :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = f(T)$$

l_0 = longueur initiale de l'échantillon

Δl = variation de longueur proportionnelle à la température

T = température

La variation de longueur des pastilles en cru est effectuée sous argon U de pureté 99,995% dynamique à raison de 3,5 litres par heure, afin d'éviter l'oxydation des échantillons. Après avoir placé l'échantillon et le palpeur dans le four, on fait un vide primaire et un balayage d'argon, ensuite on porte l'ensemble à la température de consigne ($T = 1400^\circ\text{C}$). La dilatométrie à température variable a été réalisée avec la même vitesse de chauffage et de refroidissement et égale à $5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

IV- FRITTAGE

Les différentes pastilles frittées de nickel pur et de l'alliage (Ni-11%Al) en masse ont été élaborées respectivement selon l'organigramme décrit en annexe 1.

Le frittage de toutes les pastilles a été réalisé sous vide primaire pendant 1 heure dans un four vertical fonctionnant sous vide primaire à l'aide d'une pompe à palettes de type *Leybold-Heraeus*. Il est équipé d'éléments chauffants permettant d'atteindre une température de 1200°C . Un programmeur-régulateur *Eurotherme* assure le

contrôle de la température par l'intermédiaire de thermocouples Pt/Pt-Rh10% (Figure 12). Le frittage est alors effectué sur des pastilles de nickel pur et des alliages (Ni-11%Al) en masse, avec une vitesse de chauffage jusqu'à la température de consigne identique à celle de refroidissement et égale à 20°C/mn.

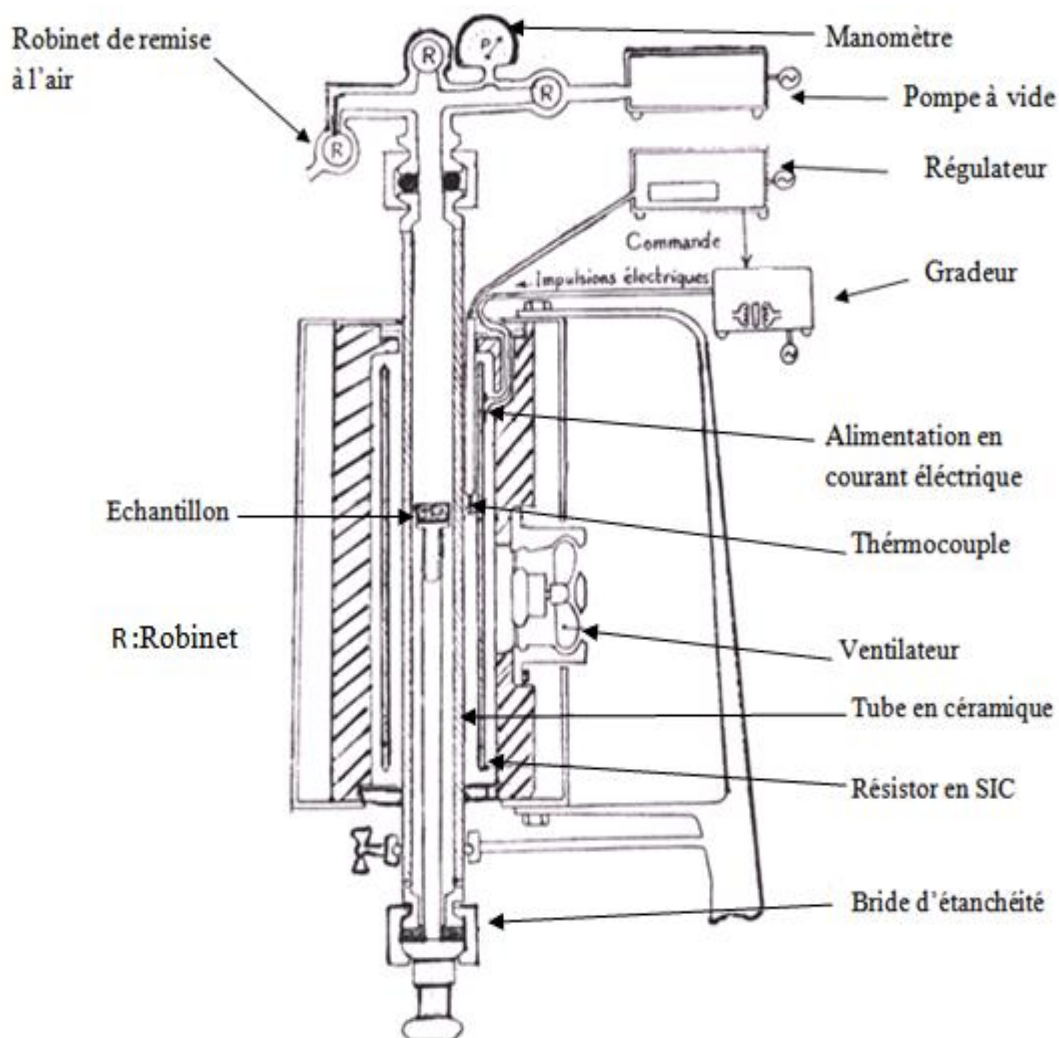


Figure 12. Four de frittage.

V- OXYDATION

Les pastilles frittées ont été oxydées sur une microbalance de type *Setaram B85*, après avoir été suspendues à une chaînette en Pt.

L'oxydation des frittés a été effectuée en régime isotherme, et cela entre 1200 et 1400°C pour notre alliages (Ni-11%Al) sous une atmosphère oxydante d'oxygène.

Initialement l'appareil est placé sous vide primaire dynamique pendant 30 minutes, puis sous une pression atmosphérique d'oxygène. Pendant la montée en température (20°C par minute), l'échantillon est maintenu en dehors de la zone chaude par un crochet. Lorsque la température de consigne est atteinte, l'échantillon est largué dans la zone isotherme du four, ce qui détermine l'instant zéro.

La prise de masse Δm en fonction du temps (t) : $\Delta m = f(t)$ est alors enregistrée, à la température de consigne. Après 24 heures d'oxydation, le matériau oxydé est sorti rapidement de la zone isotherme pour provoquer le phénomène de trempe, puis pesé.

VI- METHODES DE CARACTERISATIONS

1- Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse radiocristallographique des poudres purs de nickel (Ni) et d'aluminium (Al), des matériaux frittés et des oxydes a été réalisée à l'aide du diffractomètre Siemens D8 Advance à anticathode de cuivre. La recherche des phases présentes dans le composé, s'effectue par microinformatique (Fichiers JCPDS données en annexe 2). A partir du calcul des distances interréticulaires des indices (h,k,l) des différents plans de diffraction, le paramètre de maille cristalline est déterminée par un logiciel U-FIT.

2- Analyse thermique différentielle (ATD)

Son principe est basé sur la mesure de la quantité de chaleur dégagée (Exothermique) ou absorbée (Endothermique) par la matière quand elle subit des transformations chimiques ou physiques.

Le microanalyseur utilisé est de type Setaram Labsys TM, piloté par un ordinateur. Il mesure la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et celle du témoin (alumine alpha calcinée). En pratique, c'est la différence de flux de chaleur entre l'échantillon à analyser et le témoin.

Les mesures ont été réalisées sous argon U dynamique à raison de 3,5 litre par heure sur des mélanges de poudres (Ni-11%Al) en masse (50mg environ) pour mieux comparer les flux de chaleur dégagée lors de la réaction entre les poudres.

Le cycle thermique comporte une montée jusqu'à la température de consigne de 1100°C et une descente jusqu'à l'ambiante à raison de 10°C par minute.

3- Mesure de la densité apparente(ρ_a)

Les densités en cru des pastilles et des frittés ont été mesurées par la méthode géométrique vue la forme simple de nos échantillons (pastilles cylindriques : Ø 13mm).

Les mesures ont été réalisées sur des pastilles en crue et des frittés de nickel pur et des alliages (Ni-11%Al) en masse, en effectuant au moins trois mesures pour chacune d'entre elles afin de vérifier la reproductibilité. La méthode est décrite en annexe 3.

4- Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'appareil utilisé est de type JOEL JSM85. Il est équipé d'un système de grossissement compris entre 50 et 10000.

La microscopie électronique à balayage nous a permis de juger qualitativement la forme et la taille des grains des différentes poudres purs de nickel (Ni) et d'aluminium (Al) ainsi que les faciès et les coupes des échantillons oxydés.

Un microanalyseur à dispersion d'énergie (EDS) de type *EDAX 9100/60*, couplé au MEB, permet d'effectuer une analyse qualitative des éléments présents de masse atomique supérieure à 1, ainsi que les mesures semi-quantitatives des proportions des différentes phases après correction ZAF ($Z = \text{numéro atomique} - A = \text{absorption des rayons } X - F = \text{fluorescence}$). Les échantillons sont en générale métallisés par dépôt d'un film d'or qui assure la conduction électronique.

5- Microscopie optique (MO)

Nous avons utilisé un microscope métallographique de type Axioplan Carl Zeiss, équipé d'un appareil photographique et d'un polariseur de lumière. Il est équipé

également de quatre objectifs (X10, X20, X50 et X100) qui nous a permis d'observer la microstructure des métaux frittés.

6- Surface spécifique (BET)

La méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique des poudres de nickel et de l'aluminium est celle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) décrite en annexe 4.

L'appareil utilisé est de marque *Micromeritics, modèle 2205*. Le principe est le calcul de la surface spécifique (S) qui est basée sur la détermination de la quantité de gaz adsorbé nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur un échantillon de poudre.

Après avoir dégazé l'échantillon par chauffage sous balayage d'argon, la mesure de l'adsorption est effectuée à la température de l'azote liquide. Le principe est de maintenir une basse pression constante dans la cellule de mesure au moyen d'un piston mobile qui permet de réduire le volume. Le déplacement du piston est proportionnel au volume de gaz adsorbé et donc à la surface spécifique de la poudre, qui est directement indiquée par un compteur digital.

7- Microdureté Vickers (H_V)

La microdureté des échantillons frittés, de nickel pur et des alliages (Ni-11%Al) en masse, a été mesurée par indentation Vickers (H_V) à l'aide d'un microduremètre *Shimadzu type M*, équipé d'un pénétrateur en diamant à base carrée, sur des sections transversales polies préalablement incluses dans une résine thermodurcissable.

La charge de 300 grammes est maintenue pendant 10 secondes. Chaque valeur obtenue, constitue une moyenne statistique de 20 mesures par échantillon. La dureté est calculée à partir de la relation :

$$H_V = 1,8544 \frac{m}{d^2}$$

m = charge appliquée (kg)

d = valeur moyenne de la diagonale (mm)

CARACTERISATION DES POUDRES

Ce chapitre est consacré essentiellement à la caractérisation des poudres de nickel (*Ni*) et d'aluminium (*Al*), utilisées tout au long de notre étude à savoir : l'analyse radio-cristallographique (*DRX*), la microscopie électronique à balayage (*MEB*) et la mesure de la surface spécifique par la méthode (*BET*).

I- ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE

L'identification des phases par diffraction des rayons X a été effectuée sur quelques milligrammes de poudres de nickel et d'aluminium, qui sont représentées respectivement sur les *figures 13* et *14*.

Les spectres obtenus ne décèlent respectivement, que les raies propres du nickel de structure cristallographique cubique de paramètre de maille $a = 3,5238\text{\AA}$ (Fiche JCPDS n°04-0850) et d'aluminium de structure cristalline cubique à faces centrées de paramètre de maille $a = 4,0494\text{\AA}$ (Fiche JCPDS n°04-787), les fiches JCPDS sont données en *annexe 2*.

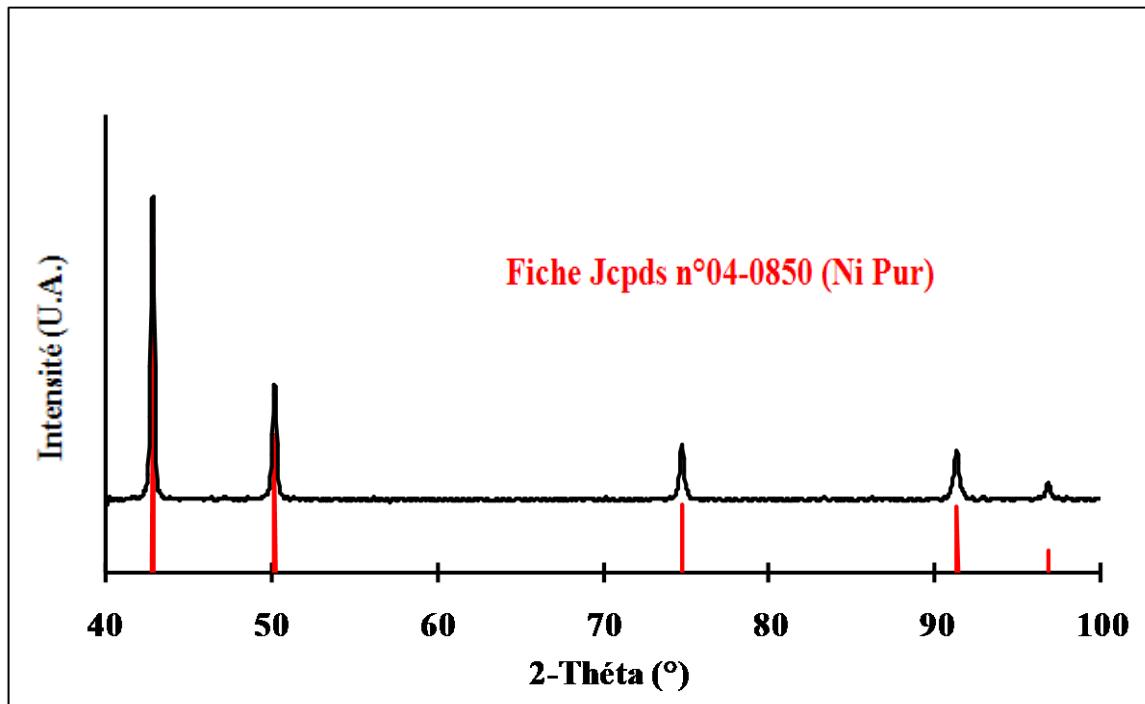


Figure 13: Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de nickel pur.

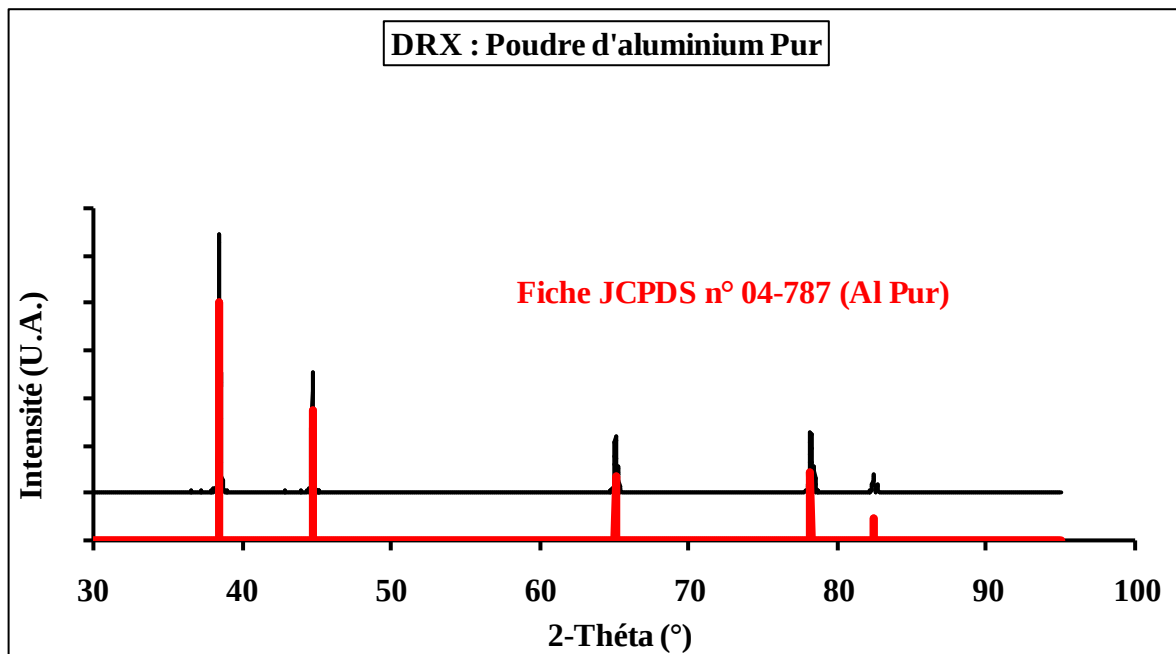


Figure 14 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de l'aluminium pur.

II- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les micrographies obtenues par microscope électronique à balayage sur les différentes poudres, sont illustrées sur les *figures 15* et *16*.

Pour le nickel pur, on observe les particules élémentaires très fines dont la taille moyenne apparaît voisine de $2\mu\text{m}$ et présente un aspect sphéroïdal avec un état de surface grumeleux.

Quant à la poudre d'aluminium, présente des grains plus grossiers dont la taille moyenne est de l'ordre de $15\mu\text{m}$ et de forme irrégulière.

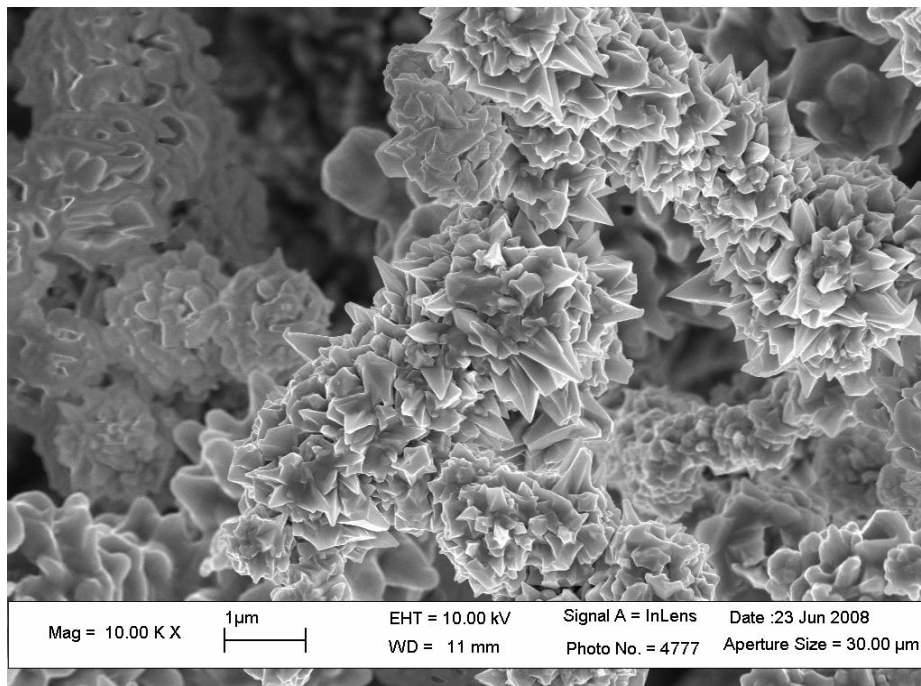


Figure 15 : Aspect de la poudre de nickel pur (M.E.B).

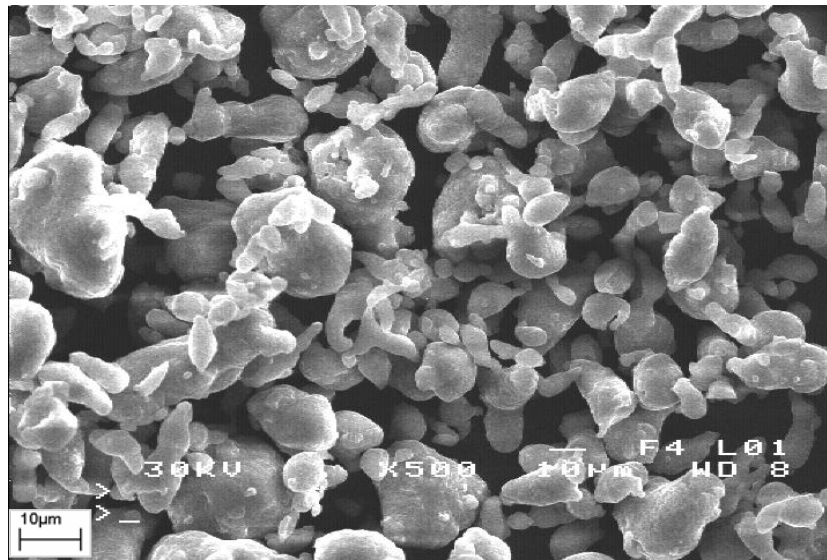


Figure 16 : Aspect de la poudre de l'aluminium pur (M.E.B).

III- MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE

Les diamètres moyens des grains des deux poudres de nickel et de l'aluminium ont été calculés en mesurant la surface spécifique (S) par la méthode BET à partir de la relation :

$$S_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot d}$$

ρ = masse volumique de la poudre pure

d = diamètre moyen des grains

Les résultats sont représentés dans le *tableau 3*.

Poudre	Nickel	Aluminium
Surface spécifique (m ² /g)	34	15
Diamètre moyen calculé (μm)	2	15
Diamètre moyen Fournisseur (μm)	2,32	15,60
Masse volumique poudre pure (g/cm ³)	8,89	2,7

Tableau 3. Surface spécifique et diamètre moyen des grains de nickel et de l'aluminium.

IV- CONCLUSION

Les poudres de nickel et de l'aluminium employées dans ce travail sont pratiquement pures dans la limite de détection du diffractomètre *Siemens D5000* utilisé et qui est de l'ordre de 2%.

Les diamètres moyens des grains de nos deux poudres de nickel et d'aluminium calculés par la méthode BET se rapprochent beaucoup des valeurs des diamètres moyens présentées par le fournisseur.

en masse sont représentées respectivement sur les *figures 17 et 18*.

I-1- Le nickel pur

La courbe de retrait à température variable du nickel pur est classique [5 – 40] :

- * de l'ambiante jusqu'à 500°C, on constate une légère dilatation
- * à $T = 500^{\circ}\text{C}$, le retrait débute qui se termine vers 1350°C
- * au refroidissement la courbe est pratiquement linéaire.
- * dans le domaine de retrait [500 – 1350°C] la courbe a une allure hyperbolique qui présente un point d'inflexion qui se situe vers 800°C
- * le retrait global est de l'ordre 14%.

I-2- L'alliage (Ni-11%Al)

L'ajout de 11% en masse d'aluminium, engendre des modifications significatives de la courbe dilatométrique anisotherme par rapport au nickel pur.

Pour mieux les comparer et inventorier les modifications apportées par l'ajout d'aluminium, nous avons représentés sur le même graphe les courbes dilatométriques à température variable des deux échantillons (*figure 19*) :

- de l'ambiante jusqu'à 200°C, l'alliage (Ni-11%Al) se dilate de la même manière que le nickel pur
- dans le domaine [200 – 500°C] : on observe une première expansion qui est de l'ordre de 1,50%
- à $T = 500^{\circ}\text{C}$: on constate une deuxième expansion beaucoup plus prononcée que la précédente de l'ordre de 2% qui s'étale jusqu'à 640°C
- à cette dernière ($T = 640^{\circ}\text{C}$) se manifeste une nouvelle dilatation brusque avec un pic qui atteint 2,50% environ
- au-delà de $T = 700^{\circ}\text{C}$, débute apparemment le retrait de l'alliage (Ni-11% Al) en masse et s'achève vers $T = 1350^{\circ}\text{C}$
- enfin, au refroidissement la courbe est pratiquement linéaire et identique à celle du nickel pur
- notons que le retrait total diminue avec l'ajout d'aluminium et de l'ordre de 4,25%.

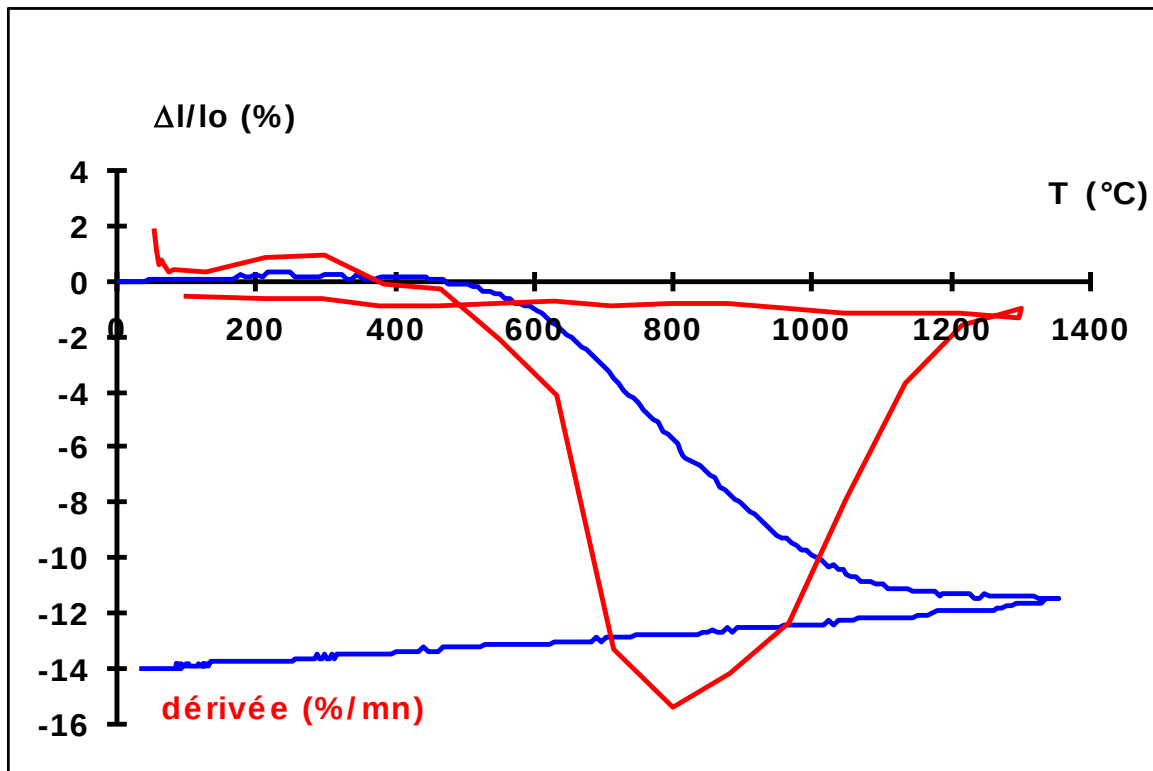


Figure 17. Dilatométrie à température variable du nickel pur.

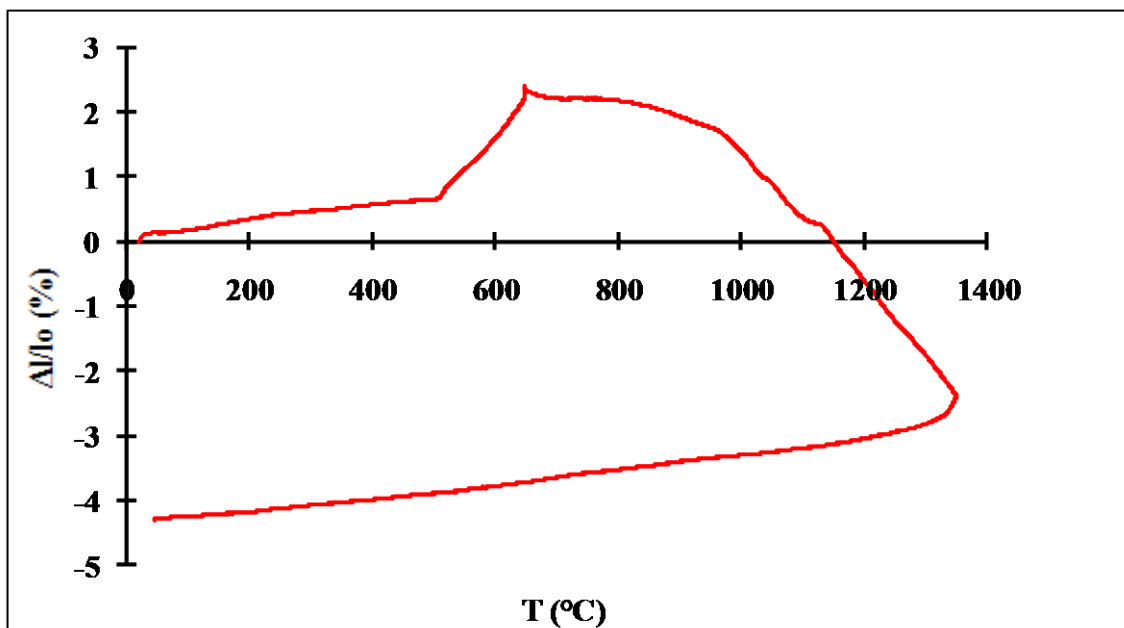


Figure 18. Dilatométrie à température variable de l'alliage (Ni-11%Al).

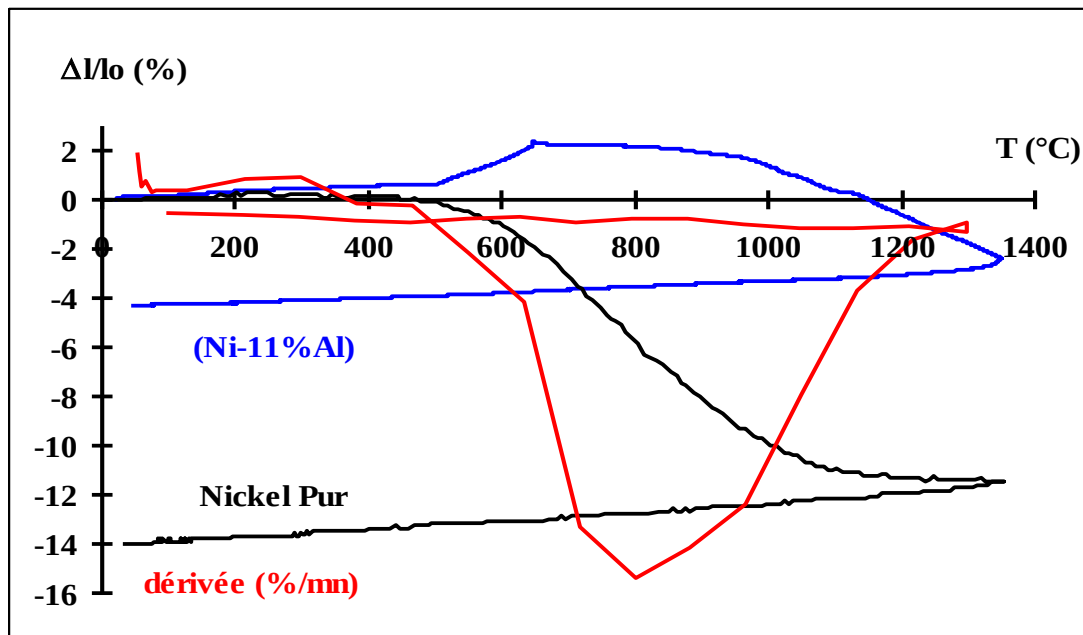


Figure 19. Courbes de retrait anisotherme du nickel pur et de l'alliage (Ni-11%Al).

II- ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)

La courbe d'analyse thermique différentielle de mélanges de poudres de l'alliage (Ni-11%Al) illustrée sur la *figure 20*, montre l'existence d'un seul pic exothermique très énergétique qui se manifeste à la même température ($T = 640^\circ\text{C}$) que la dilatation brusque constatée sur la courbe de retrait de l'alliage (Ni-11%Al).

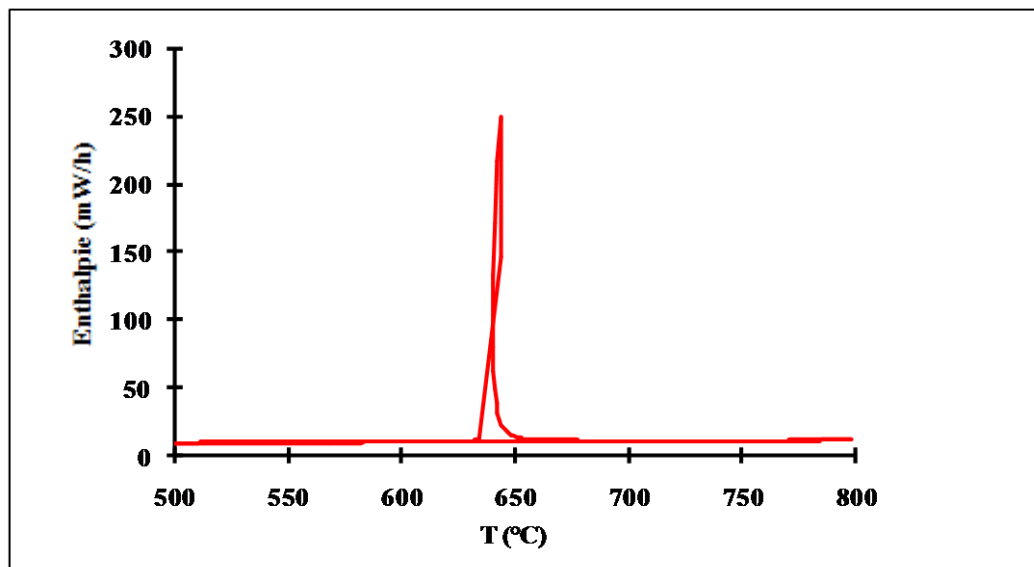


Figure 20. Analyse thermique différentielle des mélanges de poudres (Ni-11%Al) en masse.

III- ELABORATION ET CARACTERISATION DES FRITTES

Les courbes de retrait du nickel pur et de l'alliage (Ni-11%Al) en masse nous ont permis de définir les conditions opératoires d'élaboration de nos matériaux. La température de 1100°C a été choisie pour la raison suivante : c'est qu'à cette température, les deux échantillons font l'objet d'un retrait.

Le frittage de nos deux matériaux a été réalisé sous vide pendant 1 heure dans les mêmes conditions opératoires avec la vitesse de chauffage de 20°C par minute jusqu'à la température de consigne de 1100°C et égale à celle de refroidissement jusqu'à l'ambiante.

Nos frittés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), mesures de densité et de microdureté Vickers ($H_{V0,3}$) et des observations microstructurales par microscopie optique (MO).

Les figures 21 et 22 représentent les diffractogrammes respectives du nickel pur et de l'alliage (Ni-11%Al) en masse. Dans le cas du nickel pur fritté, évidemment on ne révèle que les raies propres du nickel (fiche JCPDS n°04-850 donnée en annexe 2).

Par contre pour l'alliage (Ni-11%Al), l'ajout d'aluminium donne naissance à une nouvelle phase Ni_3Al correspondant à la fiche JCPDS n°09-97 donnée en annexe 2).

Les valeurs des densités relatives, des microduretés Vickers et des paramètres de maille, sont rassemblées dans le tableau 4 suivant :

Frittés	Densités relatives (%)	Microdureté Vickers ($H_{V0,3}$)	Paramètre maille (Å)
Ni Pur	96 ± 1	101 ± 3	3,5238 [Annexe2]
(Ni-11%Al)	70 ± 3	205 ± 10	$3,5640 \pm 0,0015$
Ni_3Al	/	240 [41]	3,5720 [42]

Tableau 4. Densités et microduretés Vickers ($H_{V0,3}$) des frittés

de Ni pur et de l'alliage (Ni-11%Al) en masse.

On remarque que l'ajout d'aluminium au nickel fait chuter le taux de densification de 26% environ l'alliage (Ni-11%Al) en masse par rapport au nickel pur, par contre il augment doublement la microdureté.

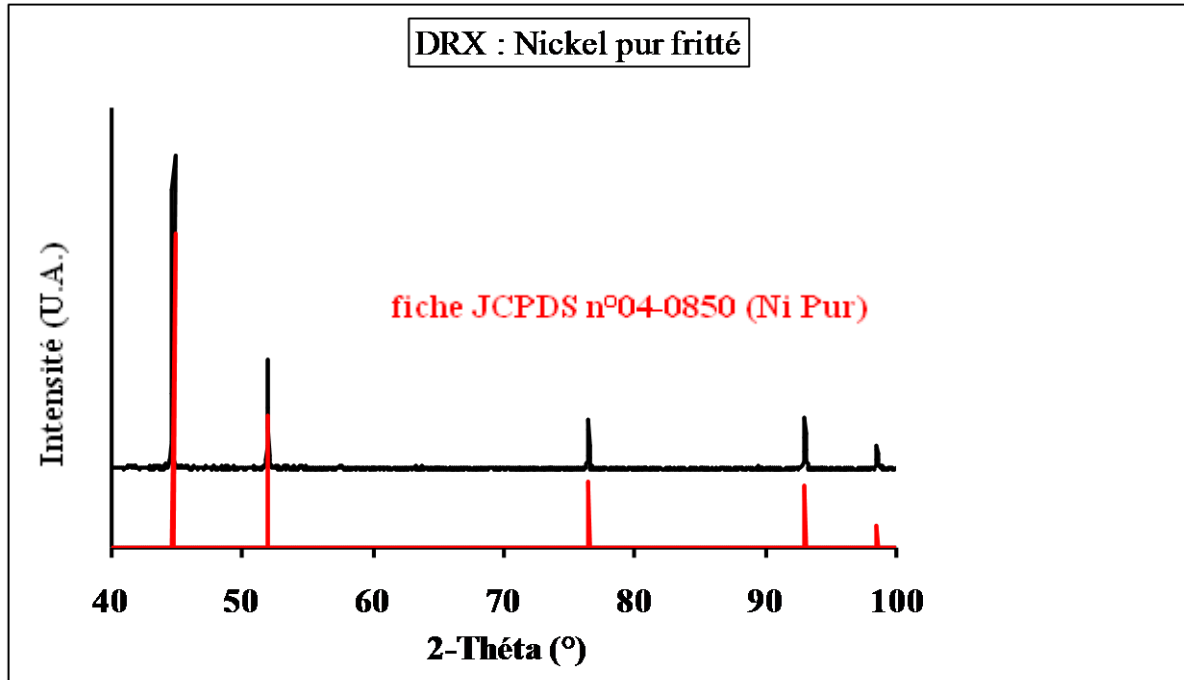


Figure 21. Diffractogramme de nickel pur fritté.

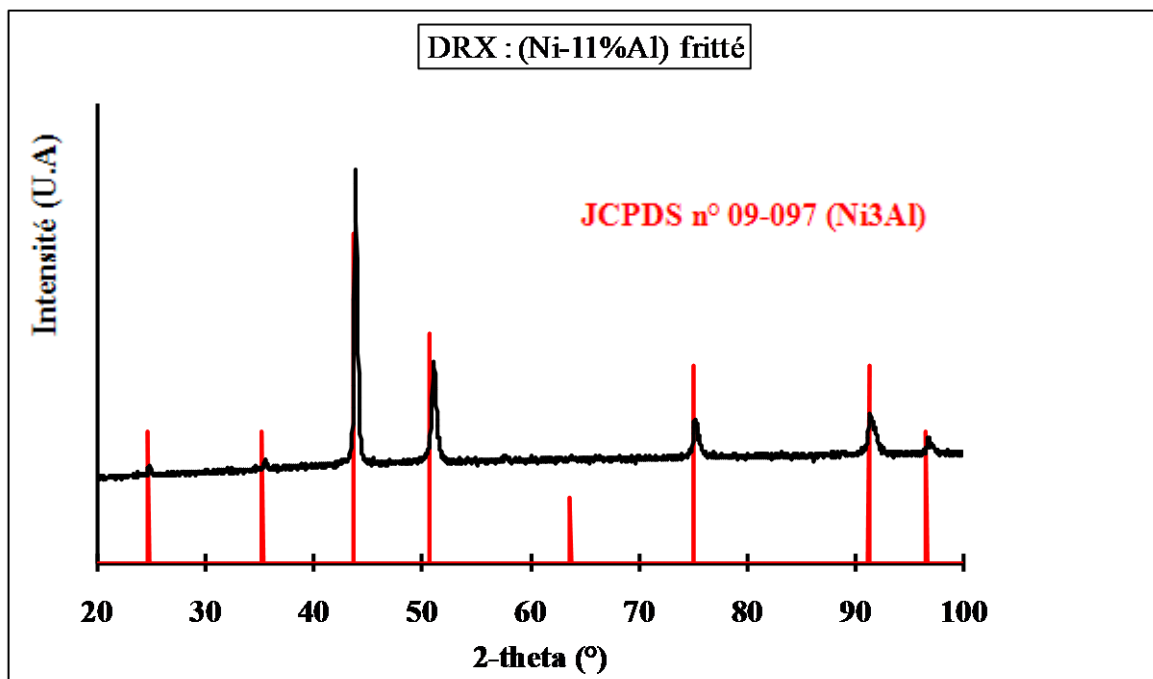


Figure 22. Diffractogramme de l'alliage (Ni-11%Al) en masse fritté.

Les observations microstructurales par microscopie optique des frittés de nickel pur et de l'alliage (Ni-11%Al) en masse représentées respectivement par les figures 23 et 24, après polissage et attaque chimique par une solution acide de composition volumique (50% HNO_3 + 50% CH_3COOH) permettent de mettre en évidence la présence d'une forte porosité du fritté de teneur 11% en aluminium, qui semble au moins qualitativement cohérente avec les valeurs des densités relatives mesurées (Tableau 4).

Par ailleurs, pour le nickel pur fritté, la morphologie des grains se caractérise par des contours facettés de forme polygonale avec la présence de pores inter et intragranulaires. La forte porosité de l'alliage (Ni-11%Al) en masse ne nous a pas permis de réaliser l'attaque chimique.

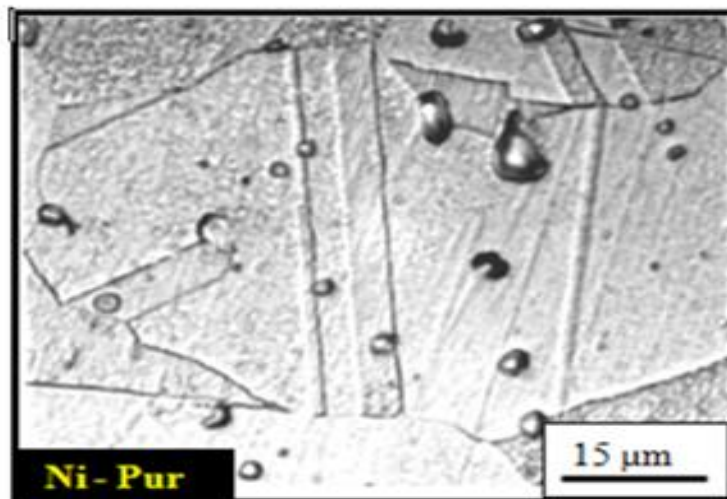


Figure 23. Microstructure du nickel pur fritté (M.O).

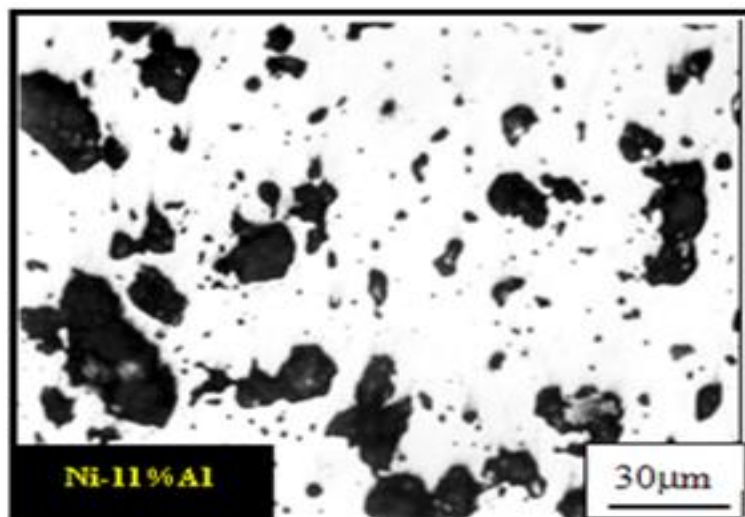


Figure 24. Microstructure de l'alliage (Ni-11%Al) en masse fritté (M.O).

IV- DISCUSSION – CONCLUSION

- **Nickel Pur**

La courbe de retrait à température variable du nickel pur est caractéristique d'un frittage en phase solide. Elle présente la même allure générale que celle des métaux purs tel que décrits dans la littérature [5 - 40]. La courbe de forme hyperbolique présente un point d'inflexion aux alentours de $T = 800^{\circ}\text{C}$, correspondant à la vitesse maximale de densification. A cette température l'élimination de la porosité ouverte est très importante et se fait au fur et à mesure que la dimension des ponts entre les grains augmente. Cette vitesse élevée est due à l'élimination rapide des lacunes par diffusion en volume et aux joints de grains.

D'après Levy [43], dans le cas du frittage des particules de même nature, le mécanisme de densification le plus probable est l'émission de lacunes au voisinage des pores et leur élimination rapide vers des puits fixes par diffusion en volume. Ceci est corroboré par Schatt [16] qui attribue le frittage du nickel à la présence d'une densité élevée de défauts ponctuels au voisinage des ponts, ce qui favorise les processus de diffusion.

A partir de 1000°C , la vitesse de retrait a tendance à diminuer (changement de pente de la courbe). Cette étape, correspondant à l'élimination de la porosité fermée est plus lente car la porosité résiduelle est beaucoup plus difficile à éliminer. La valeur du coefficient de dilatation thermique (α) déterminée entre l'ambiante et 1200°C est de l'ordre de $15,50.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$, semble en accord avec les données de la littérature ($13,40.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ [44] et $13,20.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ [45]). Le taux de densification du fritté est aussi en corrélation avec la microstructure.

- **Alliage (Ni-11% Al)**

L'étude dilatométrique anisotnerme complétée par l'analyse thermique différentielle de l'alliage (Ni-11%Al) en masse, mettent en jeu un frittage de type réactif en phase solide en présence d'une phase liquide transitoire. Cette dernière, a été confirmée par l'analyse thermique différentielle à $T = 640^{\circ}\text{C}$, premier pic endothermique attribué qu'à l'eutectique ($T = 640^{\circ}\text{C}$) du diagramme de phases du

binaire Ni-Al (Figure10, page19). A cette même température ($T = 640^{\circ}\text{C}$) se manifeste par un décollement une nouvelle petite expansion de l'ordre de 0,50% sur la courbe dilatométrique.

De l'ambiante à la température de 200°C , l'alliage de teneur 11% d'aluminium se comporte d'une manière identique au nickel pur. Ensuite, la première expansion qui débute vers 200°C , est due probablement à la dilatation parallèle des grains de nickel, mais surtout celle de l'aluminium vu les coefficients de dilatation thermiques de chaque espèce ($\alpha_{\text{Ni}}=13,30.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ et $\alpha_{\text{Al}}=23,80.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$) [39]. Celui de l'aluminium est pratiquement le double du nickel.

La deuxième et importante expansion observée à partir de 500°C et qui persiste jusqu'à la température de 640°C , semble provenir de la combinaison de plusieurs phénomènes qui peuvent se dérouler en parallèle. Dans le système Ni-Al les coefficients de diffusion sont très différents ($D_{\text{Al}} \ll D_{\text{Ni}}$) [46-47] impliquent une diffusion très rapide de l'aluminium dans le réseau du nickel. D'une part, ceci entraîne la formation de la phase Ni_3Al avec un paramètre de maille $a = 3,5640 \pm 0,0015\text{\AA}$ légèrement plus petit que celui de la phase Ni_3Al ($a = 3,5720\text{\AA}$ donné par la fiche JCPDS n°09-097 donnée en annexe 2). Cette petite différence peut être expliquée par un manque d'homogénéité, résultant probablement de la présence de microdomaines d'une solution solide alpha monophasée comme le montre l'évolution du paramètre de maille des différents frittés (Tableau 4), et d'autre part, elle induit un effet Kirkendall qui peut être à l'origine du gonflement des grains de nickel et de lacunes qui coalescent pour former des porosités dans le nickel de plus en plus nombreuses et visibles dans les alliages (Ni-11%Al) en masse frittés. Une preuve peut être donnée à l'appui de cette hypothèse l'examen microstructural des frittés (Figure 24). Ce phénomène est constaté aussi, quand les températures de fusion des deux éléments sont très éloignées ($T_{\text{Al}} = 660^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{Ni}} = 1053^{\circ}\text{C}$) [8]. De plus, ce gonflement peut provenir du fait que le rayon atomique de l'aluminium est relativement plus grand que celui du nickel ($R_{\text{Al}} = 1,43\text{\AA}$ et $R_{\text{Ni}} = 1,24\text{\AA}$) [8]. Par ailleurs, le diagramme de phase du binaire Ni-Al (Figure10, page19) prévoit une grande solubilité de l'aluminium dans le nickel alors que l'inverse est quasi nulle. Et par la suite, l'épaule observée à $T = 640^{\circ}\text{C}$ pourrait correspondre à la formation d'une phase résiduelle d'aluminium

fondue mais plus probablement à celle du liquide eutectique ($T = 640^{\circ}\text{C}$) qui diffuse dans la phase Ni_3Al et ou la solution solide à base nickel et se traduit encore une fois par une augmentation du gonflement (deuxième expansion à $T = 640^{\circ}\text{C}$).

Ensuite, on constate un changement de pente de la courbe de retrait que l'on peut attribuer au début du retrait soit de la phase Ni_3Al et ou de la solution solide, après que l'aluminium a complètement diffusé dans le nickel. Il s'avère que d'après la courbe de retrait de l'alliage de teneur 11% en aluminium, le gonflement est prédominant dans l'intervalle de température ($500 - 660^{\circ}\text{C}$). Il semblerait que nous sommes en présence de deux phénomènes antagonistes à savoir le gonflement et le retrait. Ce dernier ne s'installe, quand la concentration en aluminium tend vers zéro.

Concernant les caractéristiques thermiques, le mélange de teneur 11% en aluminium, se manifeste par un seul pic exothermique à $T = 640^{\circ}\text{C}$, attribué à la réaction en phase solide lors de la diffusion de l'aluminium dans le nickel. Ce pic très énergétique semble masquer le pic endothermique correspondant à la fusion de l'aluminium ($T = 640^{\circ}\text{C}$).

Le diagramme de diffraction des rayons X révèle la présence d'une nouvelle phase Ni_3Al , toutefois avec un léger décalage des raies vers la droite comme le montre la figure 25 et qui peut être expliqué par la présence en parallèle de microdomaines de la solution solide de substitution de l'aluminium dans le nickel. Ceci est cohérent avec les valeurs des paramètres de maille données dans le tableau 4.

En ce qui concerne la microdureté Vickers ($H_{V0,3}$) des frittés, elle passe pratiquement du simple au double quand on ajoute 11% en masse d'aluminium, pour former des phases (Ni_3Al et solution solide) beaucoup plus dures que le nickel pur.

Quant à la densité relative, les valeurs sont en corrélations avec les microstructures des frittés, qui révèlent la présence de nombreux pores d'origine Kirkendall. On retrouve pratiquement les mêmes types de microstructures données par la littérature [48]. Ces observations sont apparemment en bon accord avec les valeurs des densités relatives précédentes de chaque fritté (Tableau 4). Ce même phénomène a été observé lors du frittage des binaires Cu-Al [48] et Ni-Cu [49].

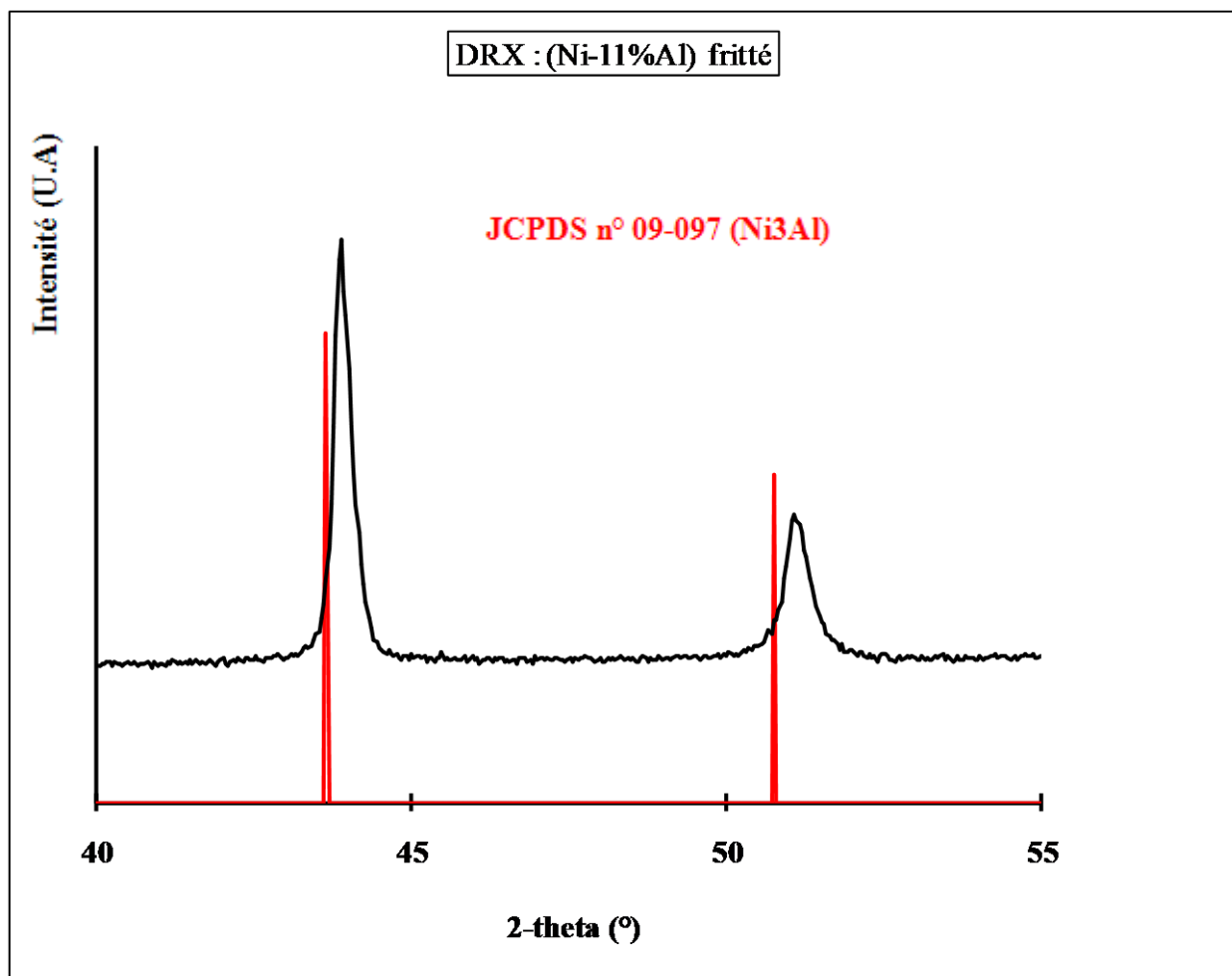


Figure 25. Diffractogramme de l'alliage (Ni-11%Al) fritté (**ZOOMER**).

CHAPITRE V

OXYDATION DE L'ALLIAGE (Ni-11%Al)

Les matériaux base nickel contenant de l'aluminium sont utilisés à haute température dans des environnements agressifs (corrosion, irradiation ...). Le choix de l'aluminium est motivé par l'introduction d'un élément susceptible de conduire à l'obtention d'un alliage réfractaire Ni_3Al . Ce dernier, est d'un grand intérêt technologique en raison de ses remarquables propriétés mécaniques et thermiques, à savoir une grande résistance et un haut point de fusion. Il est également résistant à la corrosion à haute température, cette propriété étant due à la formation à sa surface d'une couche protectrice de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), qui agit comme une barrière de diffusion. Pour toutes ces raisons, l'utilisation de cet alliage est très développée dans les domaines de l'aéronautique (turbo-réacteurs), du stockage d'énergie. Enfin, Ni_3Al peut éventuellement être utilisé dans le domaine du magnétisme des couches minces car il est ferromagnétique (tout comme Ni). Mais notre intérêt principal pour cet alliage Ni_3Al vient de son oxydation qui nous permet d'obtenir une couche mince d'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) stable, cristalline et épitaxiée [50-51].

L'aluminium est caractérisé par une grande affinité vis-à-vis de l'oxygène. Cependant, il est pratiquement inaltérable à l'air. Ceci tient à la formation d'une couche protectrice d'alumine (Al_2O_3) qui présente une bonne résistance à la corrosion plus performante que NiO et Cr_2O_3 et constitue un bon isolant électrique. La résistance à

l'oxydation des alliages (Ni-Al) dépend principalement de leur composition, donc de la teneur en aluminium pour former la couche d'alumine.

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de la teneur de 11% en aluminium sur les courbes cinétiques d'oxydation des alliages (Ni-11%Al) pendant 24 heures à $T = 1200 - 1250 - 1300 - 1350$ et 1400°C , dans une atmosphère dynamique d'air. En parallèle, nous examinerons l'influence de la porosité sur les cinétiques de croissance de la couche d'oxyde.

I- CINETIQUE D'OXYDATION

L'oxydation des pastilles de l'alliage (Ni-11%Al) fritté polies jusqu'à $1\mu\text{m}$ de 13mm de diamètre et d'environ 2mm d'épaisseur dans l'air dynamique, sous la pression atmosphérique ($P=1\text{atm}$), a été suivie par analyse thermogravimétrie pendant 24 heures en régime isotherme à $T = 1200 - 1250 - 1300 - 1350$ et 1400°C . Les produits d'oxydation ont été étudiés par diffractométrie des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) et en fin par microanalyse.

L'évolution chronométrique de la réaction est traduite en rapportant le gain de masse par unité de surface en fonction du temps (t) : $(\Delta m/s) = f(\text{temps})$.

Le réseau de courbes isothermes est représenté sur la figure 26.

Dans le domaine de température exploré ($1200^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1400^{\circ}\text{C}$), l'oxydation de tous les échantillons de (Ni-11%Al) en masse frittés s'effectue suivant une loi des vitesses parabolique que l'on peut exprimer de la façon suivante :

$$\left(\frac{\Delta m}{s} \right)^2 = f(t)$$

avec : $\frac{\Delta m}{s}$ = gain de masse par unité de surface (mg/cm^2)

t = temps (heure)

Les courbes isothermes sont d'allure parabolique quelles que soient les températures d'oxydation entre 1200 et 1400°C dans le domaine de température étudié. Mais on constate une accélération de la vitesse d'oxydation au-delà de la température $T > 1300^{\circ}\text{C}$.

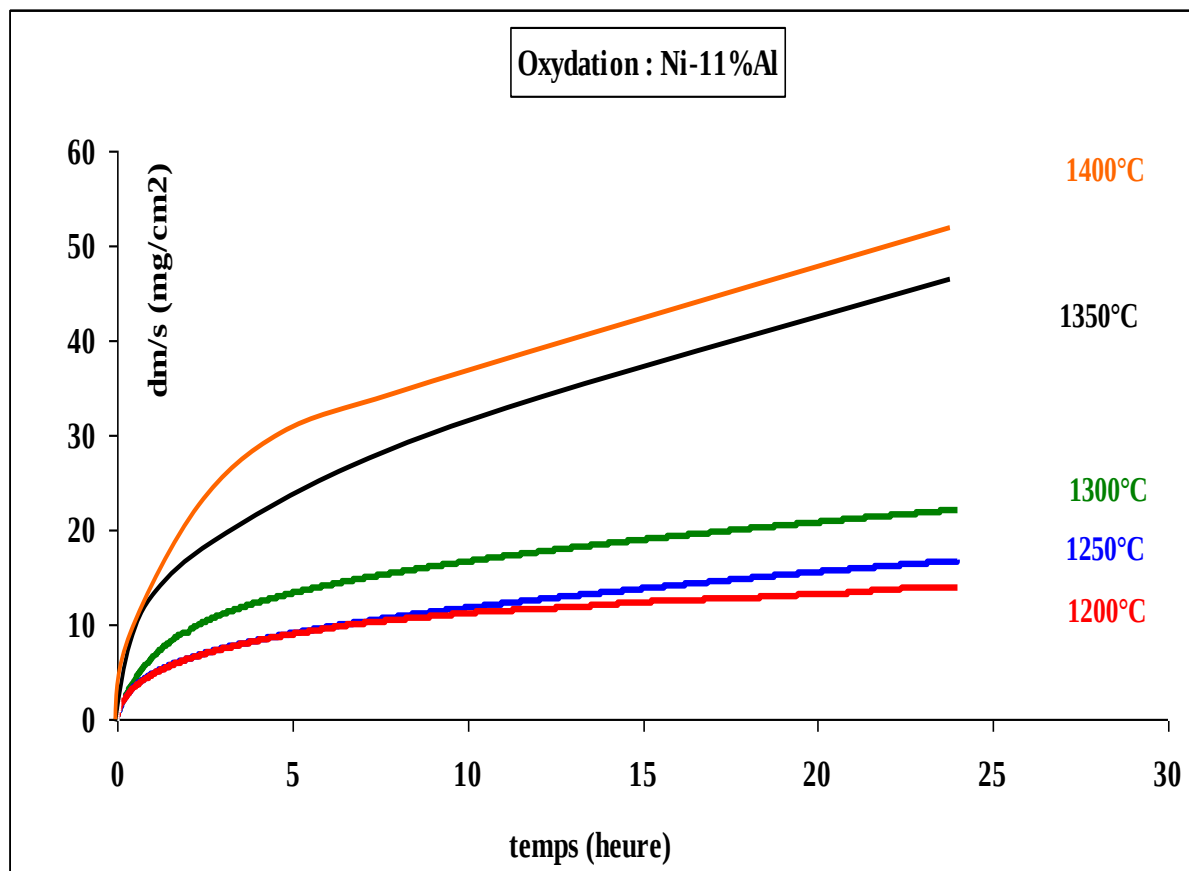


Figure 26. Courbes d'oxydation isotherme de l'alliage (Ni-11%Al)

(T= 1200 – 1250 – 1300 – 1350 - 1400°C).

II- CARACTERISATION DES PRODUITS D'OXYDATION

1- Diffraction des rayons X

Les diagrammes de D.R.X de l'alliage fritté oxydé à différentes températures (T = 1200 – 1250 – 1300 – 1350 et 1400°C) pendant 24 heures sont représentées sur la figure 27.

Il apparaît que, quelle que soit l'épaisseur de la couche d'oxyde formée, l'examen des surfaces aux rayons X a permis d'identifier seulement une phase qui est l'alumine alpha (α -Al₂O₃).

Il semble que l'ajout d'aluminium se traduise globalement par une meilleure résistance à l'oxydation, due à la formation de l'alumine alpha (α -Al₂O₃) phase stable.

Pour mieux exploiter ces résultats il est nécessaire de connaître les produits formés par une étude morphologique en surface et en coupes transversales ainsi que par microanalyse.

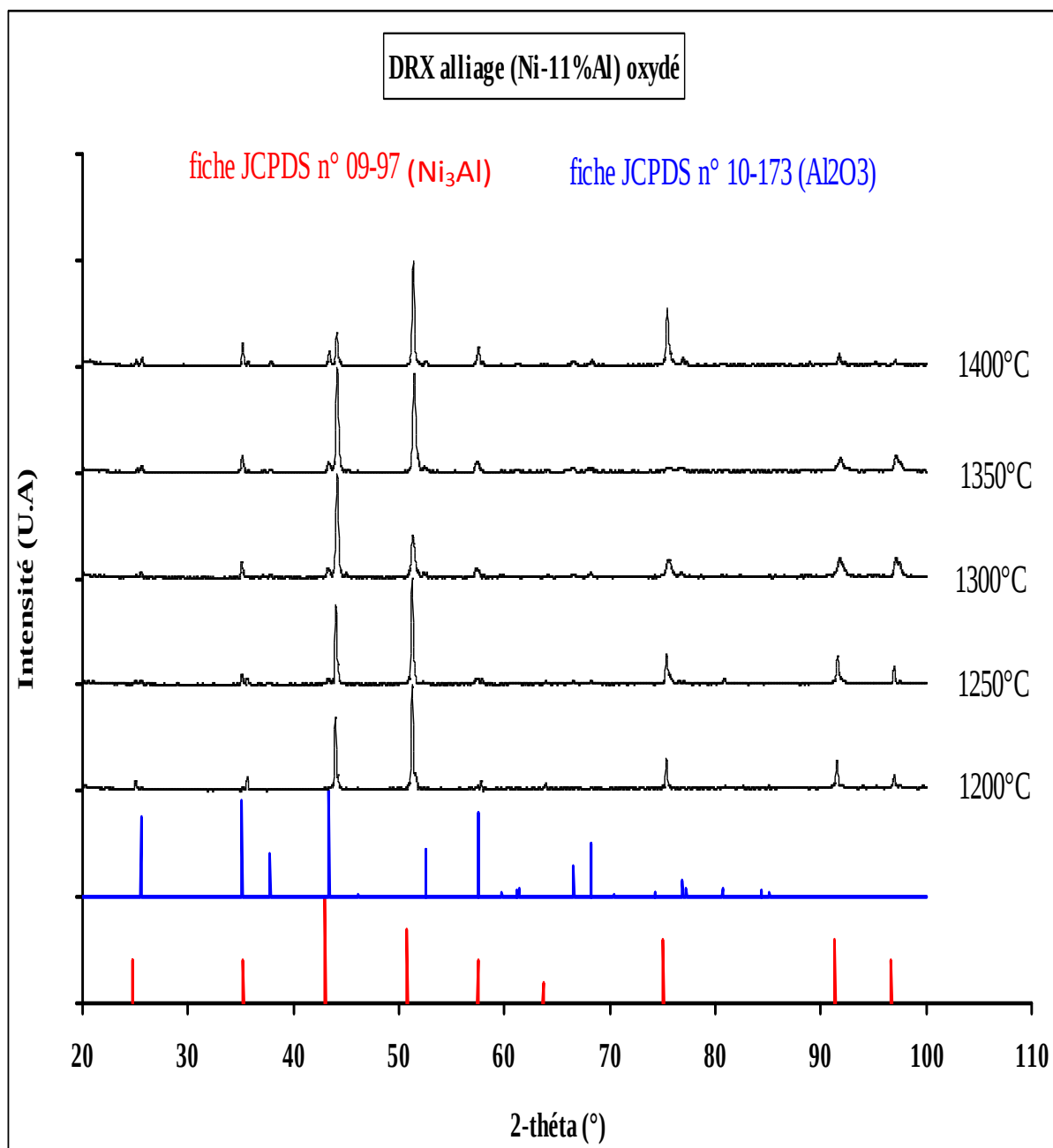


Figure 27. Diffractogramme de l'alliage (Ni-11%Al) après 24 heures d'oxydation isotherme.

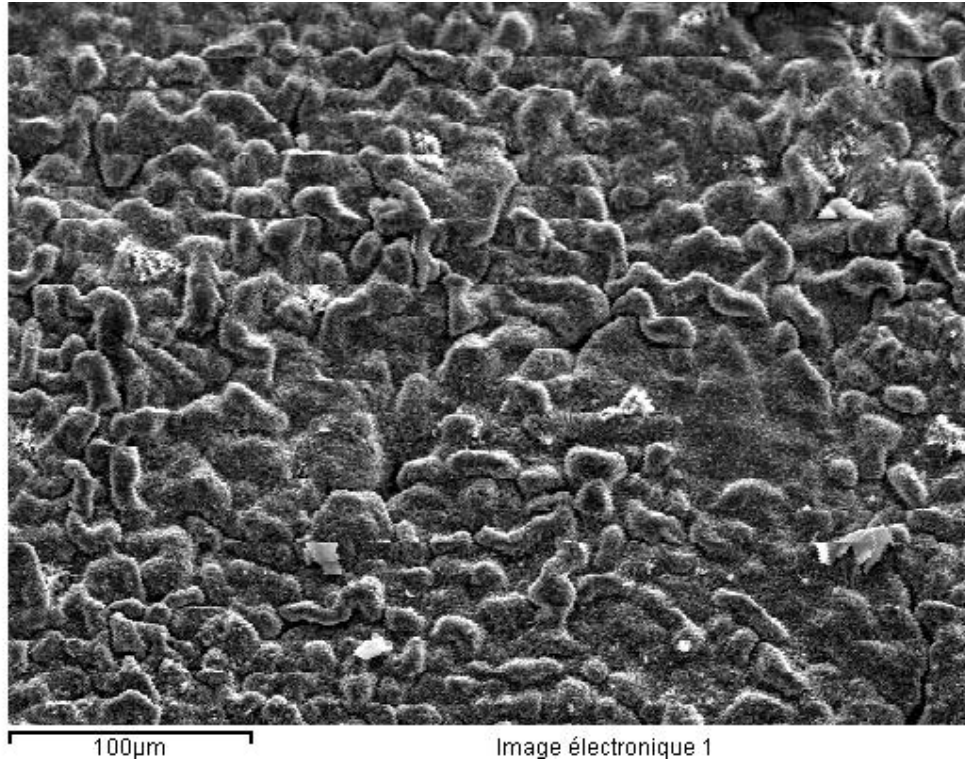
2- Observations microscopiques et microanalyse

a- Observations en surface :

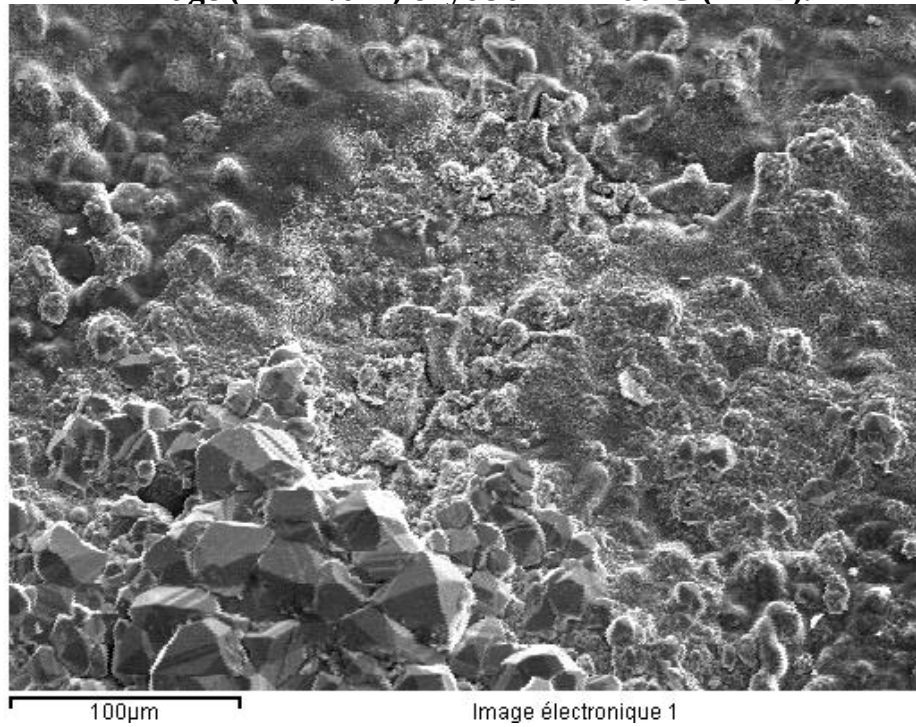
La figure 28 présente l'évolution de la morphologie de la couche d'oxyde formée de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) détectée par microscopie électronique à balayage (MEB) en fonction de la température d'oxydation. Il semble que dans le domaine de températures d'oxydation ($1200^\circ\text{C} \leq T \leq 1400^\circ\text{C}$) la morphologie de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) évolue sensiblement avec les températures de traitement.

La couche d'oxyde évolue d'une forme irrégulière et tourmentée ($T = 1200$ et 1250°C) vers un aspect facetté, compact et massif, constituée de gros cristaux striés biens agencés, de formes géométriques très diverses ($T \geq 1300^\circ\text{C}$).

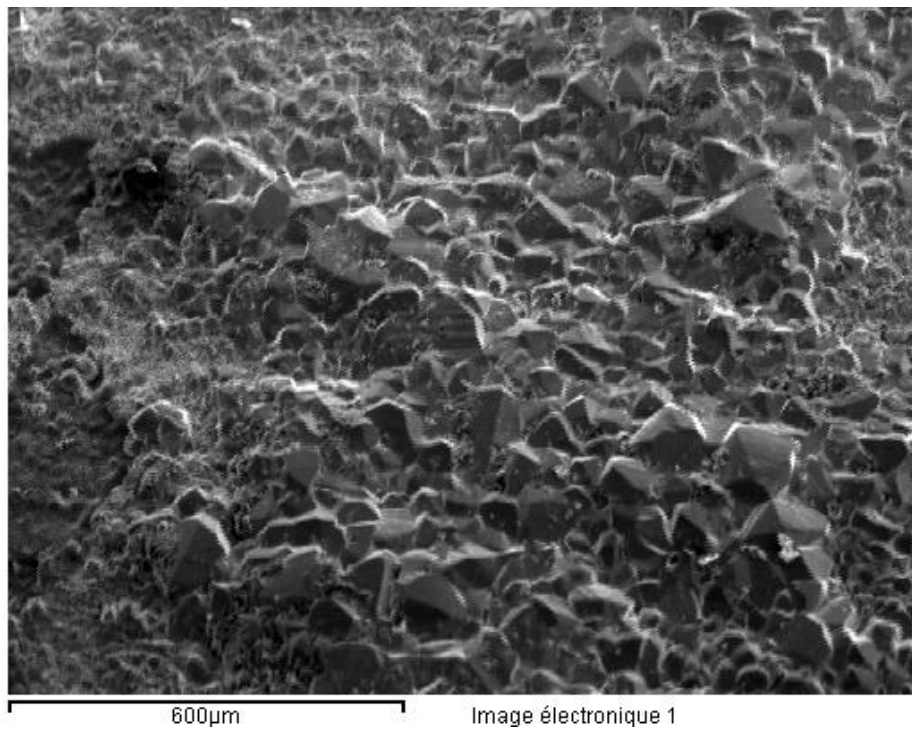
Cependant, on remarque, de plus, la présence de fissures importantes et irrégulières réparties sur la surface externe de la couche d'oxyde visiblement apparentes sur les échantillons oxydés à $T = 1350$ et 1400°C .

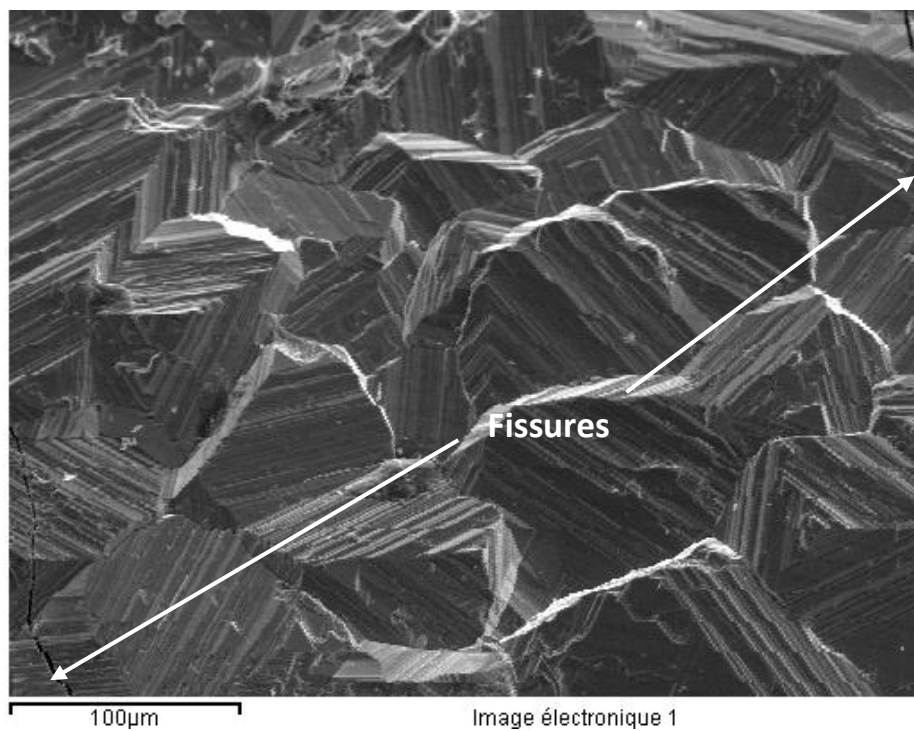
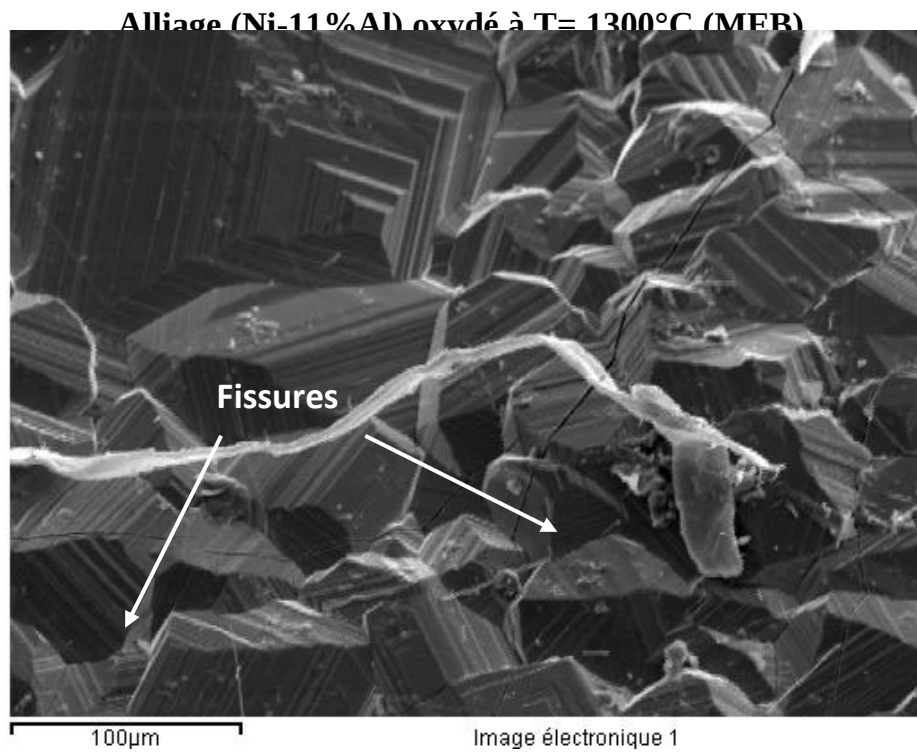


Alliage (Ni-11%Al) oxydé à T= 1200°C (MEB).



Alliage (Ni-11%Al) oxydé à T= 1250°C (MEB).





Alliage (Ni-11%Al) oxydé à $T = 1400^{\circ}\text{C}$ (MEB).

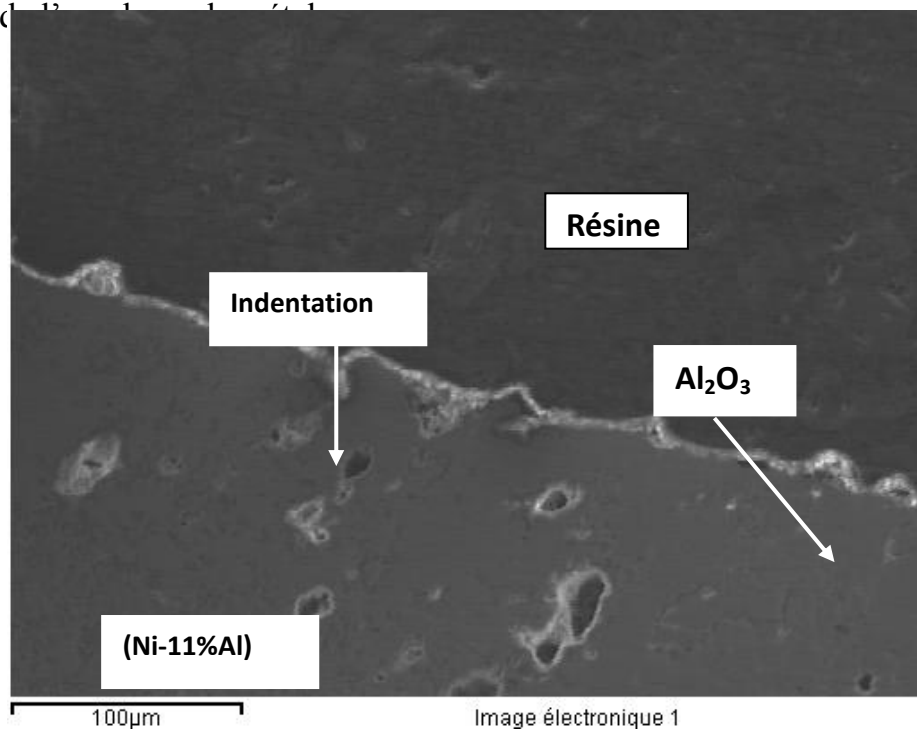
Figure 28. Evolution de la couche d'oxyde Al_2O_3 en fonction de la température d'oxydation de l'alliage (Ni-11%Al) (MEB).

b- Observations en section transversales :

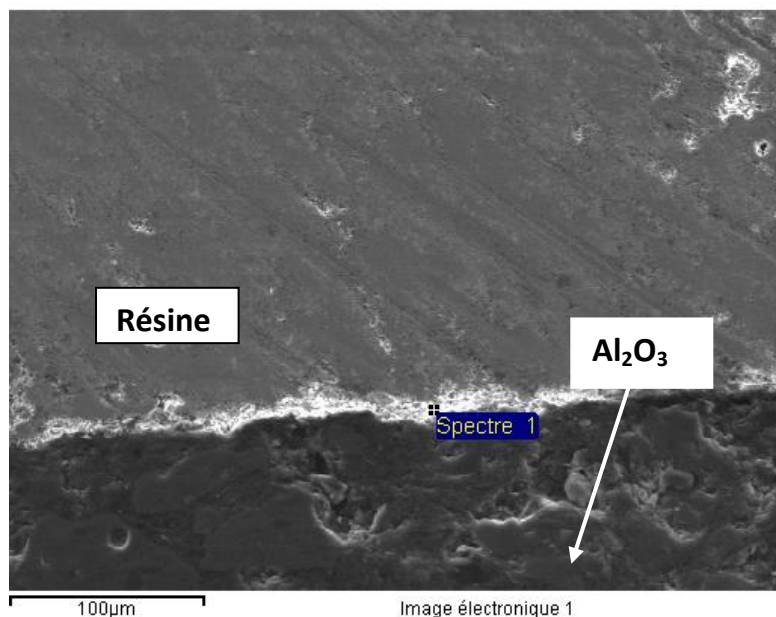
Il nous a paru intéressant d'examiner les sections transversales des alliages (Ni-11%Al) oxydés pour voir s'il y a en parallèle de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) la présence de la spinelle NiAl_2O_4 au sein de la couche d'oxyde en recherchant par microanalyse la présence éventuelle de l'aluminium et de nickel.

Les observations au microscope électronique à balayage des sections transversales des alliages (Ni-11%Al) oxydés (polis jusqu'à $1\mu\text{m}$) montrent que l'épaisseur de la couche d'oxyde de Al_2O_3 croît régulièrement avec la température d'oxydation (Figure 29).

Les sections transversales mettent en évidence des indentations de l'oxyde dans l'alliage (Ni-11%Al). Ces indentations sont généralement le signe d'une bonne adhérence d'oxyde.



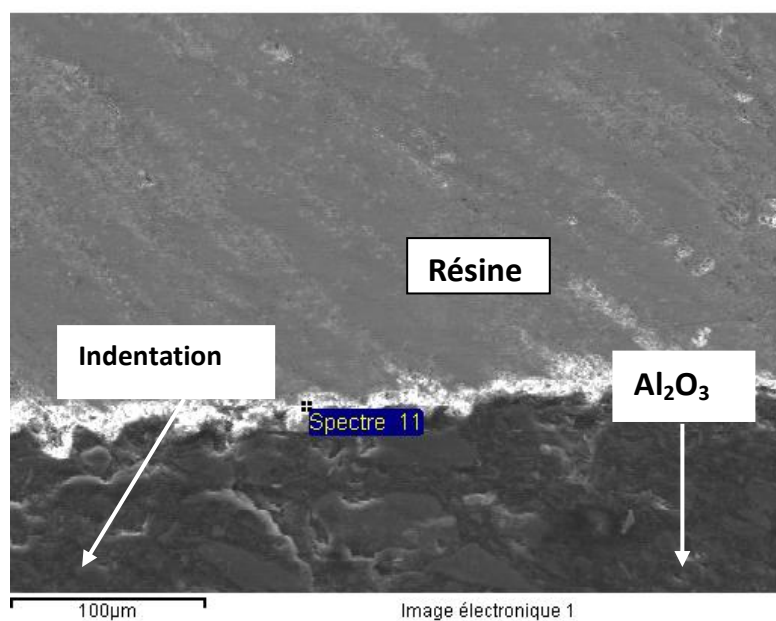
Spectre	O	Al	Ni	Total
Spectre somme	37.50	25.50	37.00	100.00
Moyenne	37.50	25.50	37.00	100.00



1300°C (MEB).

(Ni-11%Al)

Elément	%Masse
O K	40.63
Al K	37.82
Ni K	21,55
Totaux	100.00



1300°C (MEB).

(Ni-11%Al)

Elément	%Masse
O K	50.24
Al K	40.50
Ni K	09,26
Totaux	100.00

Alliage (Ni-11%Al) oxydé à T = 1300°C (MEB).

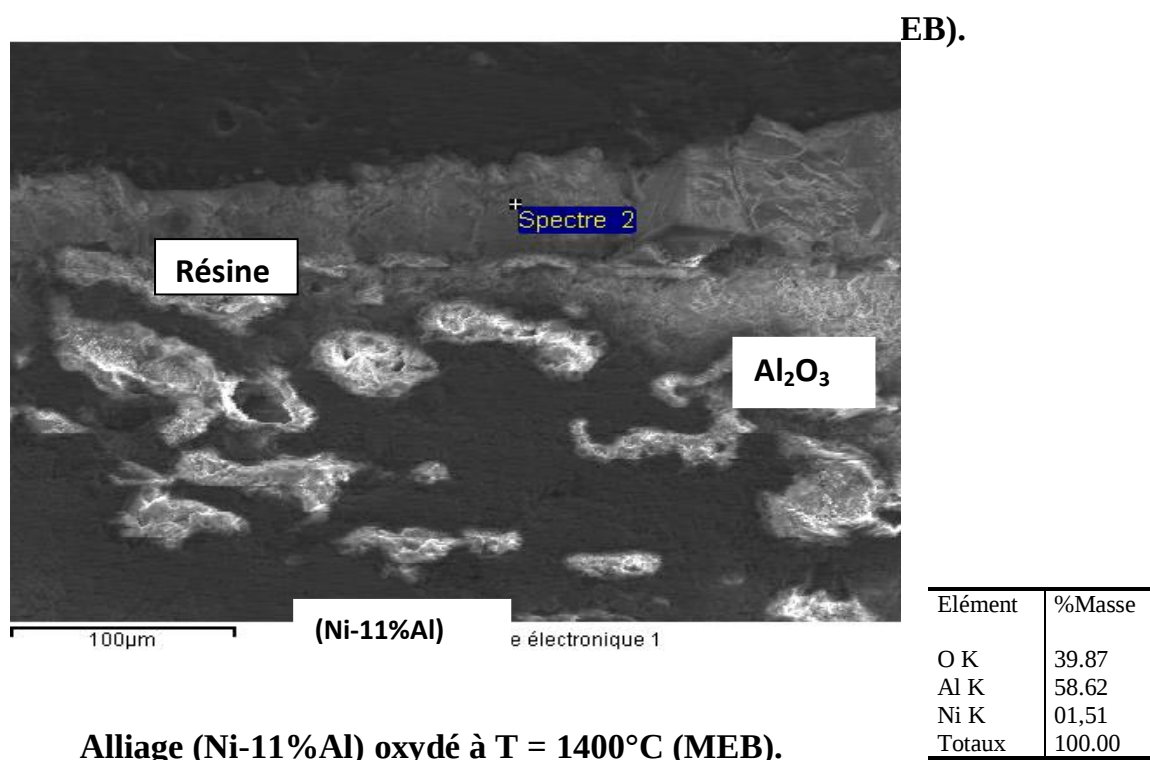
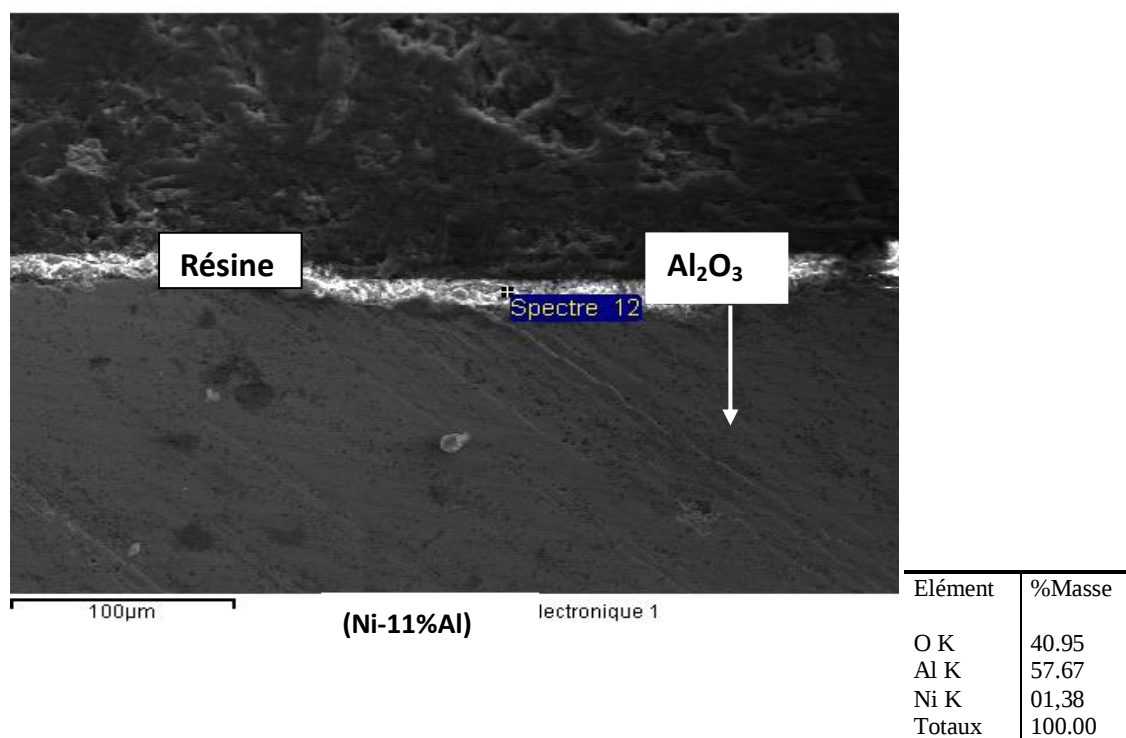


Figure 29. Sections transversales de la couche d'oxyde de l'alliage (Ni-11%Al) après 24 heures d'oxydation (MEB).

La microanalyse X (Ni-O-Al) couplée avec la microscopie électronique à balayage souligne la présence de concentrations de l'aluminium, de nickel et de l'oxygène, que l'on peut attribuer à la formation de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de la spinelle NiAl_2O_4 . On remarque que sur l'alliage (Ni-11%Al) oxydé à $T = 1400^\circ\text{C}$, la présence des îlots d'oxyde dans le substrat dus à la diffusion centripète de l'oxygène à travers les pores pour former là aussi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou la spinelle NiAl_2O_4 .

III- EXPLOITATION CINETIQUE

Compte tenu des produits de la réaction d'oxydation de notre étude, nous allons considérer un seul type de réaction entre l'alliage (Ni-11%Al) qui est le composé bien défini Ni_3Al et l'oxygène (O_2).

Cependant, en corrélant l'allure parabolique des courbes cinétiques de la figure 26 qui montrent que l'oxydation est toujours limitée aux observations microscopiques qui suggèrent la formation d'une pellicule protectrice qui est l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), il paraît logique d'attribuer la croissance de la couche d'oxyde à un processus diffusionnel limitant dont rend compte l'équation :

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = f(t)$$

Du point de vue cinétique, on vérifie effectivement sur la figure 30, que les transformées : $\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = f(t)$ conduisent aux représentations linéaires de la figure 26.

Les pentes des droites ainsi obtenues à différentes températures ($1200^\circ\text{C} \leq T \leq 1400^\circ\text{C}$) permettent le calcul des constantes de vitesse (k_i).

Compte tenu de la loi des vitesses suivie dans tout le domaine de température exploré, il a été possible de déterminer l'énergie d'activation en se basant sur la loi d'Arrhénius en portant : $\ln K_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ qui est de l'ordre 60 ± 3 kcal/mol (Figure 31). On a donc affaire à un processus diffusionnel.

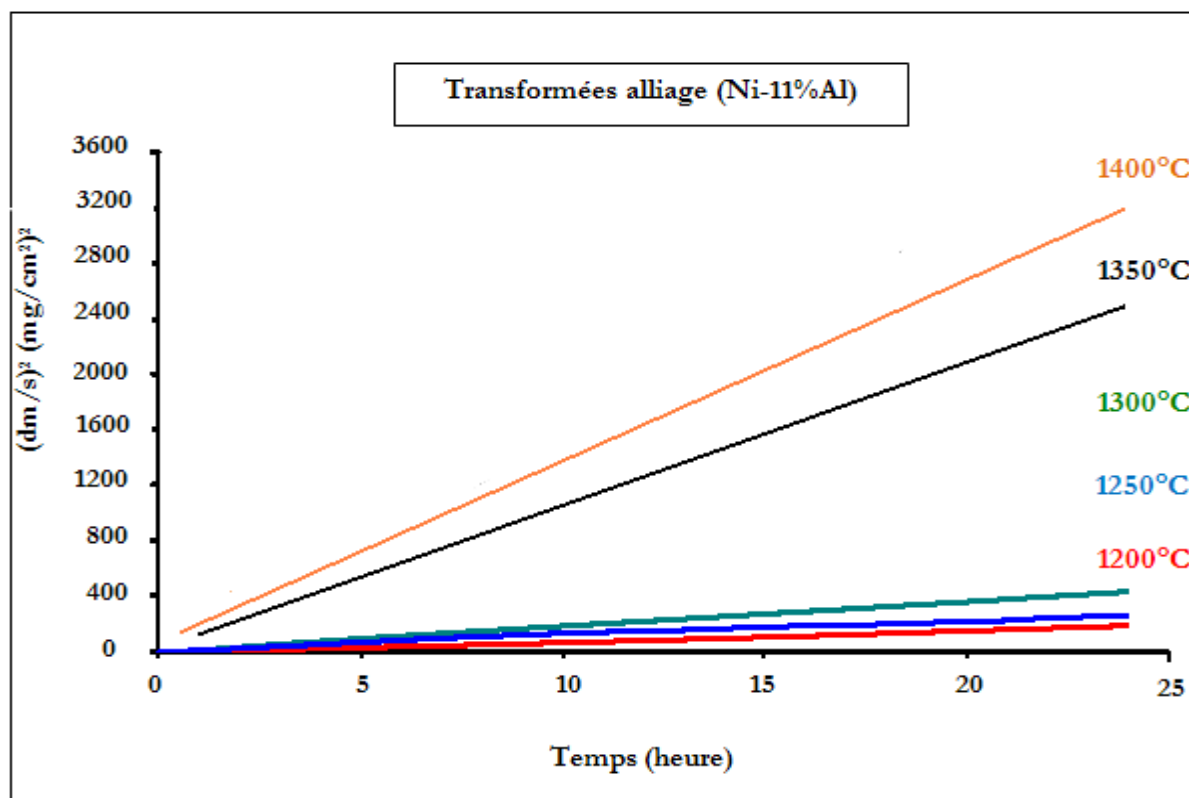


Figure 30. Transformées relatives au processus diffusionnel de l'alliage (Ni-11%Al).

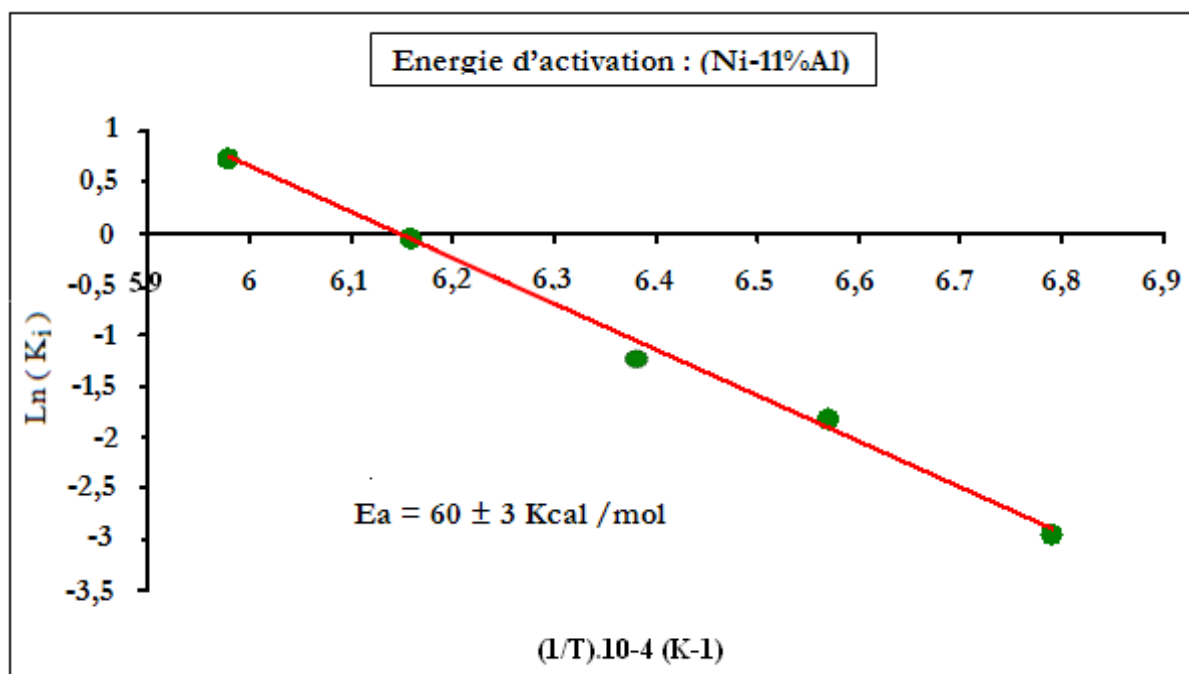


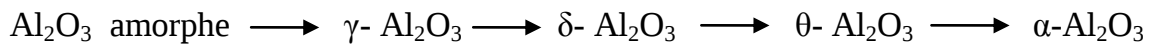
Figure 31. Représentation d'Arrhénius relative au régime diffusionnel au cours de l'oxydation de l'alliage (Ni-11%Al).

IV- DISCUSSION

La résistance à l'oxydation des alliages binaire (Ni-Al) dépend principalement de leur composition mais aussi de la structure des couches d'oxydes.

Pour les alliages binaire (Ni-11%Al), la quantité d'aluminium de 11% en masse est suffisante pour élaborer une couche continue d' Al_2O_3 à l'interface métal/oxyde qui stoppe la croissance des aluminés métastables.

D'un point de vue thermodynamique, l'état le plus stable de l'alumine correspond à sa phase alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) mais l'alumine se forme généralement d'abord dans sa phase γ ou θ pour ensuite, par transition successives, se transformer en phase stable alpha. La séquence de succession est la suivante :



Ces phases métastables se forment généralement au cours des premiers stades de l'oxydation lors de la montée en température. Ceci se traduit par une vitesse de croissance plus rapide du gain de masse en fonction du temps que celle de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) phase plus stable. En prolongeant l'oxydation, ces aluminés de transition se transforment, de façon irréversible en alumine alpha qui se manifeste par une vitesse lente (figure 26).

Selon Monceau [52], la vitesse de transformation des phases métastables dépend de plusieurs paramètres tels que la préparation de surface ou de la pression d'oxygène (O^{2-}). La phase transitoire $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se forme selon un mécanisme diffusionnel cationique (Al^{3+}), alors que l'oxyde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ croît selon un mécanisme mixte anionique/cationique [53] mais majoritairement anionique [54-55].

Les mécanismes d'oxydation diffusionnels de l'alliage (Ni-11%Al) en masse sont schématisés sur la figure 32.

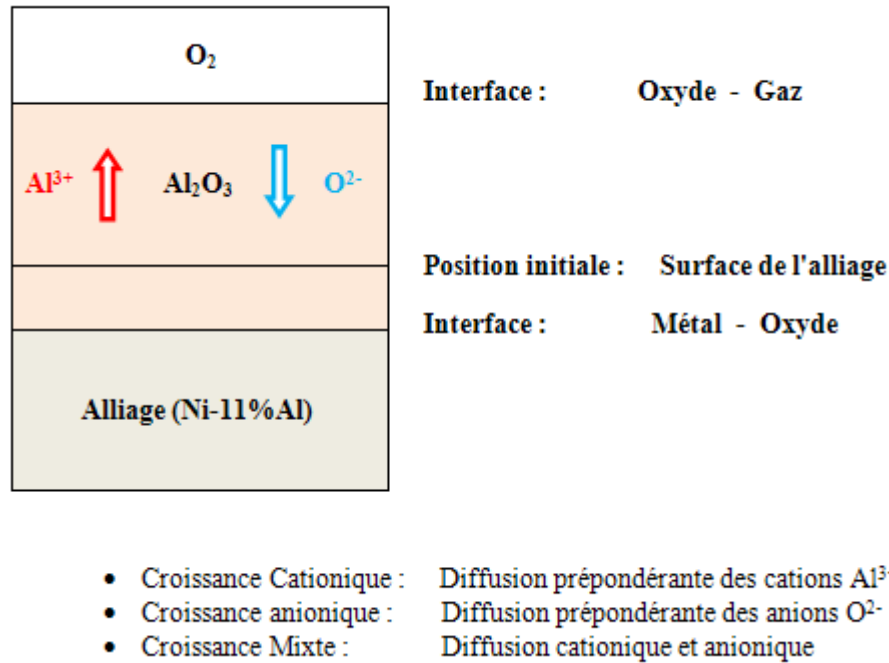


Figure 32. Mécanismes d'oxydation diffusionnels de l'alliage (Ni-11%Al) en masse.

D'après Bobeth et col [56] les constantes de diffusion de l'aluminium et de l'oxygène à l'interface métal-oxyde sont très petites devant celle du nickel. Cette constatation est supportée par le fait que la constante de diffusion à l'interface de Al_2O_3 ($D_s=2,1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$) est très faible par rapport à celle de Ni ($D_{\text{ni}}=2,6 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$) à 1223K.

L'exploitation cinétique des courbes d'avancement de la réaction met en évidence un régime de type diffusionnel. La valeur de l'énergie d'activation de $60 \pm 3 \text{ kcal/mol}$ est cohérente avec un contrôle de la cinétique par la formation de l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) stable.

Dans notre cas, les analyses de phases des couches d'oxyde obtenues montrent que dans presque tous les domaines expérimentaux étudiés, l'oxyde formé est l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ces analyses n'excluent pas la présence probable de la spinelle NiAl_2O_4 comme phase intermédiaire dans la zone interfaciale en accord avec le schéma de la figure 28 et comme peut le laisser supposer la présence d'aluminium mise en évidence par microanalyse.

La morphologie de l'oxyde est typique de la croissance de l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dont la présence a été mise en évidence à l'aide de la diffraction de rayons X. La microstructure de la couche composée de gros grains évolue avec la température d'oxydation. Apparemment, on retrouve la même structure de la couche d'oxyde que Kuenzly [57].

On a constaté, que les coupes transversales mettent en évidence une très forte adhérence de l'oxyde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur l'alliage (Ni-11%Al). Cette adhérence paraissant provoquée par la présence des indentations de l'oxyde dans l'alliage (Ni-11%Al) à l'interface Oxyde/Alliage.

Les fissures observées sur les surfaces des échantillons oxydés à $T = 1350$ et 1400°C sont dues aux contraintes thermiques se produisant lors du refroidissement et qui dépendent des écarts entre les coefficients de dilatation thermique du métal et des oxydes : ($\alpha_{\text{Ni}} = 17,6 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ et $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ entre 20°C et 1000°C). Les contraintes thermiques dépendent aussi du gradient de température entre le métal et l'oxyde, donc la différence de conductivité thermique entre le métal : ($\lambda_{\text{Ni}} = 60 \text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) et l'oxyde ($\lambda_{\text{NiO}} = 20 \text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ valeur arbitraire choisie et égale à $\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) [58].

Il est donc probable que ces fissures sont à l'origine de l'augmentation soudaine de la cinétique d'oxydation à $T = 1350$ et 1400°C par la formation des alumines de transition après remise à nu de la surface de l'alliage (Ni-11%Al).

D'autres contraintes de compression peuvent se rajouter pour expliquer la décohésion ou la perte d'adhérence. En effet, le rapport de Pilling et Bedworth, supérieur à 1, traduit le fait que le volume de l'oxyde est plus grand que celui de l'alliage ($\Delta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,28$) [59]. Des contraintes d'épitaxie peuvent également intervenir de manière importante à l'interface métal-oxyde.

CONCLUSION

L'objectif de notre travail est d'étudier l'influence de l'addition d'aluminium (11% en masse), sur la réactivité de surface d'un fritté de nickel à $T = 1200 - 1250 - 1300 - 1350$ et 1400°C pendant 24 heures dans une atmosphère oxydante dynamique d'air.

Les frittés de nickel pur et de l'alliage (Ni-11%Al) ont des densités relatives respectives de 96% et 80% après frittage. Leurs structures et microstructure sont alors différentes, ce qui permet d'examiner entre autre le rôle joué par la porosité sur leur résistance à l'oxydation.

Cependant, ce travail comporte deux grandes parties :

- la première partie : consiste à élaborer les frittés de l'alliage (Ni-11%Al) qui sont destinés aux tests d'oxydation en nous appuyant sur la dilatométrie à température variable. Afin de mieux comprendre l'influence de l'ajout d'aluminium, il nous a paru intéressant d'étudier en parallèle le nickel pur. Il s'avère que dans le cas du nickel pur c'est un frittage en phase solide. L'étude dilatométrique complétée par l'analyse thermique différentielle, pour la teneur de 11% en aluminium a montré qu'il s'agit d'un frittage réaction qui accompagne le frittage en phase solide probablement en présence d'une phase liquide transitoire qui donne naissance à la formation de la phase Ni_3Al . La diffusion de l'aluminium dans le nickel induit un effet Kirkendall qui, au cours du frittage, se manifeste par une forte porosité. Toutefois, l'ajout d'aluminium améliore la microdureté du matériau attribuée à la formation d'une nouvelle phase Ni_3Al , phase beaucoup plus dure que le nickel pur.

On peut dire que le processus de frittage dans le cas de l'alliage (Ni-11%Al), s'apparente apparemment à celui d'un frittage extrêmement rapide de type SHS (Self Heat-propagating Sintering).

Signalons, toutefois que l'ajout d'aluminium conduit à une dédensification de l'alliage, mais améliore sa microdureté par rapport au nickel pur avec une meilleure résistance à l'oxydation.

- La deuxième partie : concerne l'influence de l'ajout d'aluminium au nickel, qui se traduit par une meilleure résistance à l'oxydation vis-à-vis de l'air due à l'encrage mécanique des couches d'oxydes par les irrégularités de l'interface induite par oxydation interne de l'élément actif qui est l'aluminium.

L'allure des courbes paraboliques est corrélée aux observations morphologiques et microstructurales pour en déduire le régime cinétique diffusionnel en volume qui contrôle la vitesse de la réaction. Cette dernière est accélérée par la présence de cations Al^{3+} qui ont probablement un effet actif sur la concentration en lacunes cationiques responsables de l'augmentation de la vitesse d'oxydation à partir de 1350°C.

Une analyse radiocristallographique a montré qu'il ne se forme au cours de l'oxydation de l'alliage (Ni-11%Al) fritté à différentes températures de traitement que de l'oxyde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ces observations en surface ont montré une évolution des grains de l'oxyde en fonction de la température croissante d'oxydation.

Par contre les analyses des couches d'oxydes obtenues, ont montrées que l'oxyde formé est exclusivement de l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) couche protectrice compacte, bien adhérente, et responsable de la meilleure résistance vis à vis de l'oxydation.

Ces analyses n'excluent pas la présence, probablement de la spinelle NiAl_2O_4 comme phase intermédiaire dans la zone interfaciale.

L'originalité de ce travail, concerne par conséquent non seulement le comportement à l'oxydation de l'alliage (Ni-11%Al) en masse mais également sur l'élaboration par frittage naturel tout en étudiant en parallèle les propriétés physico-chimiques.

Références Bibliographiques

- [1]- D. Bernache-Assolant et Jean-Pierre Bonnet, Frittage : aspects physico-chimiques. Partie 1 : frittage en phase solide. Technique de l'ingénieur. AF 6 621 .
- [2]- G. Cizeron, le frittage sous son aspect physico chimique, l'industrie céramique, n° 611, 1968.
- [3]- G. C. Kuczynski, Mechanism of densification during sintering of metallic particles, Trans. AIME, pages, 1949.
- [4]- W.D. Kingery, Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Théory. II. Experimental , J. Appl, Phys., 30 (3), 1959.
- [5]- D. Bernache-Assolant, Chimie-physique du frittage, Edition Hermès Paris, Pages 178, 179, 194, 195, 214, 216, 288 et 306, (1993).
- [6]- F. Aldinger, Controlled porosity by an extreme Kirkendall effect, Acta. Metallica, vol. 22, pp. 92-96, 1974.
- [7]- R. Raj, R.K. Brodia, Sintering behavior of bi-modal powder compacts, Acta Metallica, vol. 32, pp. 1003-1019, 1984.
- [8]- R.M. German, Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons Inc., N.Y 1996.
- [9]- E. H. Rabin, A Bose and R. M. German, Reactive Sintering Nickel- Aluminide to Near Full Density, Powder metallurgy international, vol. 20, n° 3, 1988.
- [10]- C. Lea , B.C. Muddle, D.V. Edmonds, Segregation to interface boundaries in liquid phase sintering tungsten alloys, Metallurgical transactions A, vol. 14A, pp. 667-677, 1983.
- [11]- J. Peyssou, Le frittage, Ind. Céram, n° 611, pp. 255-261, 1973.
- [12]- E.H. Rabin, A. Bose and R.M. German, Reactive Sintering Nickel–Aluminide to Near Full Density, Powder Metallurgy International, vol. 20, n° 3, 1988.
- [13]- K.S. Hwang, Y.C Lu, Reaction sintering of 0,1% B doped Ni₃Al, Powder Metallurgy International, vol. 24, n° 5, 1992.

- [14]- M.F. Singleton, J.L. Murray and P. Nash , Binary alloy phase diagrams, vol. 1, edited by T.H. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker, page 140, (ASM, Metals Park, OH, 1986).
- [15]- V.A. Tracey, Usage, manufacture and properties of porous sintered nickel, Powder Metallurgy International, vol. 16, n° 4, 1984.
- [16]- W. Schatt and M. Hinz, On the generalizability of defect-actived Sintering, Powder Metallurgy International, vol. 20, n° 6, 1988.
- [17]- N. Halem, Oxydation du nickel fritté, influence de la microstructure et des ajouts d' aluminium, thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 1996.
- [18]- K.M. Chang, A.J. Taub and S.C. Huang. High-temperature ordered intermetallic alloys. éd. C. C. Koch et al., vol. 39, page 335, MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, 1985.
- [19]- J.S.C. Jang, C.C. Koch, Amorphization and disordering of the Ni₃Al ordered intermetallic by mechanical millig, J. Mater. Res. vol. 5, n° 3, Mar 1990.
- [20]- F. Cardellini, G. Mazzone, A. Monotone and M. Vittori Antisari : Solid state reactions between Ni and Al powders induced by plastic deformation, Acta Metall. Mater., vol. 42, n° 7, pp. 2445-2451, 1994 .
- [21]- D.C. Dunand, NiAl formation by annealing of infiltrated aluminium-nickel Precursors, journal of materials science, 29, pp. 4056-4060, 1994.
- [22]- N. Pilling, R. Bedworth, Oxidation of metals at high temperatures, J. Inst. Metals, pages 29, 196 et 529, 1923.
- [23]- J. Besson, M. Azzopardi, M. Caillet, P. Sarrazin, M. Soustelle, Les mécanismes élémentaires de cinétique hétérogène gaz-solide-influence de la pression gazeuse sur cette cinétique , J. Chimie Phys., 61, pp. 10-18, 1964.
- [24]- P. Barret, J. Chim. phys., n° 6, pp. 913-924, 1972.
- [25]- P. Barret, Cinétique hétérogène, Gauthiers Villars, Paris, 1973.
- [26]- M. Soustelle, J. Chim. Phys. 66, 67, pp. 1773-1778, 1970.
- [27]- J. Besson, Reactivity of solids, pp. 463-489, 1974.
- [28]- Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quere , Eléments de métallurgie physique, Tome VI : corrosion – oxydation, pages 1772 et 1810, 1982.

- [29]- Teodor Werber, Joining of nickel powder grains by thermal oxidation, Solid State Ionics , pp. 205-211, North-Holland, 1990.
- [30] – E.B. Evans, C.A. Phalnikar, W.M. Baldwin Jr. J. electrochem. Soc, pages. 103, 367, 1956 .
- [31]- P. Pascal , Nouveau traité de chimie minérale , Tome XVII, ed. Masson, page 647, 1963.
- [32]- J. Benard, Oxydation des métaux , Tome h, Gauthier Villars, pp. 117-120, 1964.
- [33]- J.A. Sartell, C. H. Li, The mechanism of oxidation of high purity nickel in the rang 950-1200°C, J. Inst. Metals, 90, pp. 92-96, 1961.
- [34]- G.B. Gibbs, R. Hales, Poc. of the Met. Soc. Bristol Univ., pp. 201-07, Sept. 1976.
- [35]- A. Preece et G. Lucas. J. Inst. Metals, pages 31, 219, (1952-1953).
- [36]- P. Lacombe et F. Dabosi , Corrosion des matériaux à hautes températures, Ecole d'hiver du C.N.R.S, Tome 1 . Pages II33 - 34, Janvier - Février 1985.
- [37]- Y.C. Pan, T.H. Chuang, Y.D. Yao, Long-term oxidation behaviour of Ni₃Al alloys with and without chromonium additions, Journal of Materials Science, 26, pp. 6097-6103, 1991.
- [38]- S. Taniguchi, T. Shibata and H. Tsuruoka, Isothermal oxidation behaviour of nickel aluminide-boron (Ni₃Al-0,1B) base alloys containing titanium,zirconium or hafnium additions, Oxid. Metals, 26, page 1, 1986.
- [39]- J. Barralis, Métallurgie : élaboration, structures, propriétés, 6^{ème} ed, Afnor, 1996.
- [40]- Christine Genuist : Frittage et maîtrise de la microstructure . Thèse de doctorat, université de Rennes I, page 10, juin 1987.
- [41]- A. Bose, B. Moore, R.M. German and N.S. Stoloff, Elemental powder approaches to Ni₃Al matrix composite, Journal of Metals, pp. 14-17, 1988.
- [42]- R.F. Wilde and N.J. Grant, J. Metals 9, AIME Trans, 209, pp. 865-872, 1957.
- [43]- V. Lévy, L'industrie céramique, n°648, pp. 143-147, Février 1972 .
- [44]- David R. Lide , Handbook of chemistry and physics, pp. 12-120, CRC Press, INC, 72nd edition 1991-1992.
- [45]- J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale 2^{ème} édition, Masson, page 612, Paris, 1984.
- [46]- M.Watanabe, Z. Horita, David J. Smith, M.R. McCartney, T. Sano and M. Nemoto, Electron microscopy study of Ni/Ni₃Al diffusion-couple interface.I.

- Microstructural observation and microchemical analysis, *Acta Metall. Mater.* vol. 42, n° 10, pp. 3381-3387, 1994.
- [47]- M.Watanabe, Z. Horita, T. Sano and M. Nemoto, Electron microscopy study of Ni/Ni₃Al diffusion-couple interface.II. Diffusivity measurement, *Acta Metall. Mater.* vol. 42, n° 10, pp. 3389-3396, 1994.
- [48]- X.K. Peng, R. Wuhler, G. Heness and W.Y. Yeng, *J. Mater. Sci.*, 34, pp. 2029-2038, 1999.
- [49]- A.M. Huntz, G. Cizeron and P. Lacombe, *Intern. Symp. Powder Met*, Paris, 14 pp. 248-342, 1964.
- [50]- H. Cheen, M. Kaya and R.W. Smith, Near net-shape long fibre reinforced intermetallic matrix composites, produced by reactive infiltration process, *material letters*, 13, North-Holland, page. 180, 1992.
- [51]- R.A. Rapp, The high temperature oxidation of metals forming cation-diffusion scales, *Metall. Trans. A*, vol. 15A, page 765, 1984.
- [52]- D. Monceau, A. Boudot-Miquet, K. Bouhanek, R. Peraldi, A. Malie, F. Crabos, B. Pieraggi, Oxydation et protection des matériaux pour sous-couches (NiAlPd, NiAlPt, NiCoCrAlYTa, CoNiCrAlY) de barrières thermiques, *Journal de Physique IV*, pp. 10-167, 2000.
- [53]- V.K. Tolpygo, D. R. Clarke, Microstructural evidence for counter-diffusion of aluminum and oxygen during the growth of alumina scales, *Materials at High Temperatures*, pp. 20 -261, 2003.
- [54]- H.M. Hindam, W.W. Smeltzer, Growth and microstructure of α -Al₂O₃ on β -NiAl, *Journal of Electrochemical Society*, pp.127-1630, 1980.
- [55]- J. L. Smialek, Oxide morphology and spalling model for NiAl, *Metallurgical Transactions A*, pp. 9-309, 1978.
- [56]- M. Bobeth, W. Pompe, E. Schumann and M. Ruhle, out-diffusion of the noble component during the initial stage of the oxidation of γ' -Ni₃Al, *acta Metall. Mater*, vol. 40, n°10, pp. 2669-2676, 1992.
- [57]- J.D. Kuenzly and D.L. Douglass, Oxidation mechanism of nickel- aluminium (Ni₃Al) countaining yttrium, *Oxid. Metal* 8 (3), pp. 139-78, 1994.

Références Bibliographiques

- [58]- J. Besson, Nouveau traité de chimie minérale de P. Pascal. vol 17. Pt 2. page 590, Masson, Paris, 1963.
- [59]- F. Armanet, A.M. Huntz et G. Moulin, Corrosion des alliages réfractaires, corrosion des métaux à haute température, Ecole d'hiver du C.N.R.S, 25 Janvier-1^{er} Février 1985.