

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE - PHYSIQUE

THEME

OXYDATION DES INTERMETALLIQUES FRITTES

(Ni-X%Al) avec X = 0 - 5 et 10% en masse.

Présenté par : **HALEM Ouardia**

Soutenu publiquement le : **28 / 10 / 2020**, devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>CHAOUCHI Ahcène</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>HALEM Nacer</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>LOUNI Dalila</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

Dédicace

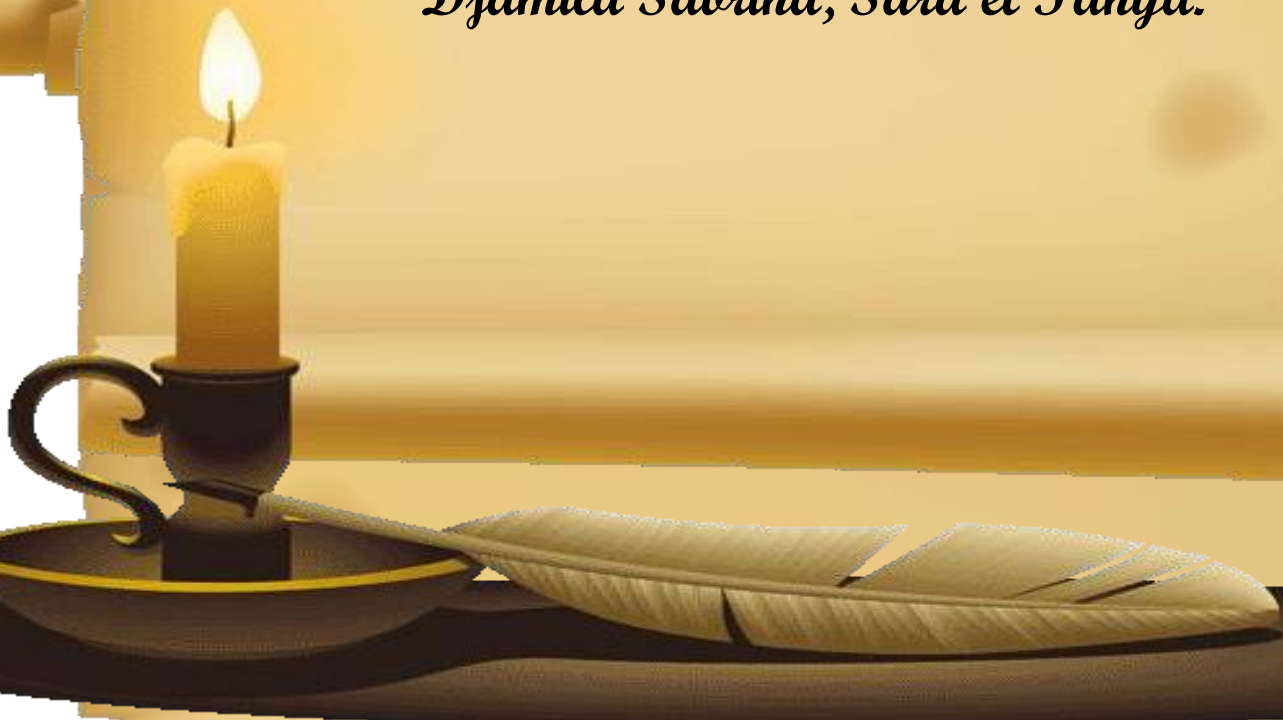
Je dédie ce travail

à mes chers parents,

deux personnes exceptionnelles, qui par leur : amour, dévouement, patience et soutien inconditionnel m'ont permis d'arriver là où je suis. Je ne saurais comment les remercier.

à mes chères sœurs,

Djamila Sabrina, Sara et Tanya.



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Elaboration et Caractérisation des Matériaux et Modélisation (LEC2M) du département de génie mécanique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Je tiens donc à témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur HALEM Nacer, professeur à l'UMMTO, pour l'intérêt qu'il a manifesté et suivi de près ce travail, pour ses conseils avisés et l'aide efficace qu'il a su m'apporter.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à Monsieur le professeur CHAOUCHI AHCÈNE à l'UMMTO, qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Madame LOUNI Dalila Maître Assistante Classe A (MAA) à l'UMMTO, qui s'est intéressée à mon travail et acceptée de le juger.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

INTRODUCTION	1
--------------------	---

CHAPITRE 1

BIBLIOGRAPHIE

I- THERMODYNAMIQUE DE LA CORROSION	3
II- CROISSANCE DE LA COUCHE D'OXYDE	3
III- LOIS CINETIQUES	5
IV- LOI D'ARRHENIUS	6
V- OXYDATION DU NICKEL	6
VI- OXYDATION DES ALLIAGES (Ni-Al)	7
VII- RESUME	7

CHAPITRE 2

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- POUDRES METALLIQUES	9
1- Nickel	9
2- Aluminium	9
II- PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	10
III- TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	10
1- Frittage	10
2- Oxydation	11
3- Remarque	11

CHAPITRE 3

CARACTERISATION DES POUDRES

I- ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE	12
-------------------------------------	----

II- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	13
III- CONCLUSION	13

CHAPITRE 4

OXYDATION DU NICKEL PUR ET DES INTERMETALLIQUES (Ni-X%Al)

I- RESULTATS.....	14
1- Caractérisation des matériaux frittés	14
2- Oxydation	16
2.1- Cinétique d'oxydation	16
2.2- Caractérisation des frittés oxydés	16
II- DISCUSSION	21

CONCLUSION – GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE	23
---------------------------	----

ANNEXES

ANNEXE 1	24
Mesures des densités	24
Diffraction des rayons X	25
Microscopie électronique à balayage	25
Microanalyse	25
Microscopie optique	25
ANNEXE 2	26
Fiche JCPDS (Ni)	26
Fiche JCPDS (Al)	27
Fiche JCPDS (NiO)	28
Fiche JCPDS (Ni ₃ Al)	28
Fiche JCPDS (Al ₂ O ₃)	29

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	30
-----------------------------------	----

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le nickel est présent dans de nombreux alliages, en particulier dans les superalliages utilisés à haute température pour leur résistance à la corrosion. De nombreux auteurs se sont intéressés à l'oxydation de ce métal [1-16], qui est souvent considéré comme un matériau modèle pour les études de corrosion. La réactivité du métal vis à vis de l'oxygène dépend à la fois de la teneur en éléments d'addition et de l'état de surface du métal. Le nickel est un métal très utilisé en métallurgie à cause des caractéristiques mécaniques appréciables qu'il confère aux matériaux élaborés : fluage moindre, bon coefficient d'expansion thermique, bonne dureté, malléabilité et ductilité.

Les matériaux base nickel contenant de l'aluminium sont utilisés dans des environnements agressifs (corrosion, irradiation ...) et ont fait l'objet de nombreux travaux dans le passé, surtout en raison du grand intérêt porté aux composés intermétalliques Ni_3Al et $NiAl$, dont les propriétés mécaniques à chaud et la bonne résistance à la corrosion en font aujourd'hui des candidats potentiels dans le domaine des turbines à gaz aéronautiques [17] et leur résistance à l'oxydation à haute température [18].

Parallèlement, l'un des facteurs pouvant affecter le mécanisme de la réaction et de modifier la cinétique d'oxydation, l'état de surface apparaît comme un paramètre important. Dans le cas des matériaux frittés, l'état de surface sera lié à la porosité du matériau, donc à la densification. L'élaboration de matériaux par la métallurgie classique fait intervenir la fusion et la solidification du métal, suivies parfois de traitements thermiques tels que le recuit, le revenu ou l'usinage pour certaines pièces. En revanche, le frittage permet l'élaboration de matériaux même de formes complexes possédant des propriétés équivalentes à celles que donne le procédé précédent. Le frittage basé sur la consolidation de particules solides ne nécessite pas forcément la fusion du métal, ce qui représente un avantage économique, particulièrement, pour les métaux réfractaires.

Le choix de l'aluminium est motivé par l'introduction d'un élément susceptible de conduire à l'obtention d'un alliage réfractaire. 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 alpha ($\alpha-Al_2O_3$) plus performant que les oxydes NiO et Cr_2O_3 , et de plus il présente une bonne résistance à la corrosion et constitue un bon isolant électrique. La résistance à l'oxydation des alliages (Ni-Al) dépend principalement de leur composition.

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de la teneur croissante en aluminium sur les courbes cinétiques d'oxydation à savoir la croissance et l'adhérence des couches d'oxyde des alliages (Ni-X%Al) avec $X = 0 - 5$ et 10% en masse, à $T = 1100^\circ C$, sur des polycristaux de nickel. Les intermétalliques ont été élaborés dans les mêmes conditions opératoires, ce qui permet de mieux analyser le rôle spécifique de Al sur leur résistance à l'oxydation.

Après l'introduction, ce mémoire comporte quatre chapitres :

- Le premier est consacré à la théorie et à la revue bibliographique sur l'oxydation du nickel pur et des alliages (Ni-Al), de laquelle ressort l'importance de facteurs, tels : la porosité, les microstructures des couches d'oxydes et leurs cinétiques de croissance.
- Le deuxième chapitre définit donc précisément les matières premières et les méthodes expérimentales mises en œuvre pour l'élaboration et l'étude du comportement en oxydation des frittés de nickel pur et des alliages (Ni-X%Al) avec X=0 – 5 et 10% en masse.
- L'élaboration des frittés de nickel pur et des intermétalliques (Ni-X%Al) de teneurs : 0 – 5 et 10%, par dilatométrie à température variable, destinés aux tests d'oxydation, fait l'objet du chapitre trois.
- Alors que le quatrième chapitre qui représente le noyau central de cette étude, concerne l'étude systématique de l'aluminium sur les cinétiques d'oxydation du nickel tout en examinant l'évolution des couches d'oxydes obtenues.
- Enfin, ce mémoire se termine par une conclusion générale.

CHAPITRE. 1

BIBLIOGRAPHIE

OXYDATION

BIBLIOGRAPHIE **OXYDATION**

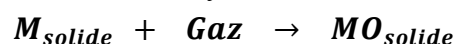
Le nickel fait l'objet de nombreuses applications dans des domaines très variés (industrie aéronautique, industrie automobile, environnement, accumulateurs, etc...). C'est un matériau très sollicité, car il possède des propriétés mécaniques (résistance au fluage, à la fatigue, éventuellement aux chocs thermiques...) très intéressantes qui augmentent avec la température. C'est un superalliage qui présente aussi et surtout une très bonne résistance à la corrosion à haute température.

I- THERMODYNAMIQUE DE LA CORROSION

Justement, dans le cadre de la corrosion à haute température, on cherche à connaître les caractéristiques de l'équilibre mettant en jeu un métal, un corps pur élémentaire gazeux et un solide formé. Cependant, la stabilité thermodynamique des oxydes peut être déterminée à partir de l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation. Cette énergie rend compte de l'affinité chimique du métal considéré avec l'oxygène à température et pression constantes. La variation de cette énergie constitue la force motrice de la réaction. Pour que la réaction d'oxydation se produise, il faut une diminution de l'enthalpie libre (ΔG). Dans les conditions standard et presque pour tous les métaux cette variation d'enthalpie libre (ΔG^0) est donc négative. Quant à l'enthalpie de formation de l'oxyde (ΔH^0), étant très proche de l'énergie libre de la réaction, elle est conventionnellement utilisée pour caractériser l'affinité des métaux avec l'oxygène. Cette affinité est d'autant plus importante que (ΔH^0) est plus négative ($A_{Ni} = - 479,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A_{Al} = - 1080 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

II- CROISSANCE DE LA COUCHE D'OXYDE

En cinétique hétérogène, l'oxydation à haute température désigne la réaction d'un métal avec l'oxygène. Il se forme alors un oxyde suivant la réaction ci-dessous :



La croissance du produit de réaction (l'oxyde) va généralement séparer les deux réactifs qui sont le métal et le gaz. L'un, au moins, des deux réactifs doit donc être transporté à travers la couche d'oxyde pour que la réaction se poursuive. Les mécanismes de transport de ces réactifs (la croissance de la couche d'oxyde) vont dépendre :

- des phénomènes de diffusion
- la nature des défauts majoritaire de l'oxyde
- et des réactions aux interfaces.

L'oxydation d'un métal est produite par une réaction chimique d'interface pouvant se dérouler à l'interface externe ou interne. Cette réaction chimique nécessite l'apport de réactifs par transport de matière à travers la couche formée. L'ensemble des phénomènes d'oxydation est décrit selon les modes suivants [19-20] :

- *apport de l'oxygène à la surface du métal*
- *adsorption de l'oxygène et formation des îlots d'oxydes*
- *croissance latérale des îlots d'oxyde* : les atomes d'oxygènes adsorbés possèdent une grande affinité pour les électrons de valence du métal et forment des liaisons partiellement ioniques avec celui-ci. Ils acquièrent ainsi une charge négative et se repoussent mutuellement. Ce phénomène conduit à la formation d'un germe d'oxyde épais d'une seule couche moléculaire. La croissance latérale des germes, puis leur coalescence, aboutit à la formation d'une couche d'oxyde (recouvrement complet de la surface du métal par un film d'oxyde)
- *croissance du film d'oxyde en épaisseur* : lorsque la couche est adhérente et compacte, l'oxyde isole maintenant le métal de l'atmosphère. Les atomes d'oxygène s'adsorbent donc sur l'oxyde, on peut envisager deux mécanismes de croissance :
 - a)- l'oxygène adsorbé sur l'oxyde se dissocie, passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface métal/oxyde, et se combine à cette interface avec les atomes de métal. La création d'oxyde se fait donc à l'interface métal/oxyde, on parle de «croissance vers l'intérieur» ou croissance anionique
 - b)- le métal à l'interface métal/oxyde passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface oxyde/gaz, et se combine à cette interface avec l'oxygène adsorbé. La création d'oxyde se fait donc à l'interface oxyde/gaz, on parle de «croissance vers l'extérieur» ou croissance cationique
 - c)- on peut aussi avoir une combinaison des deux, avec l'oxyde qui se forme au milieu de la couche d'oxyde.

Le transport de matière entre l'interface oxyde/gaz (interface externe) ou se réduit l'oxygène et l'interface métal/oxyde (interface interne ou se produit l'oxydation de métal) nécessite alors le mouvement coopératif de défauts ponctuels (lacune ou interstitiels et les défauts électroniques (électron et trous). Les réactions d'interfaces constituent les étapes élémentaires de la création et de consommation de ces défauts (*figure 1*).

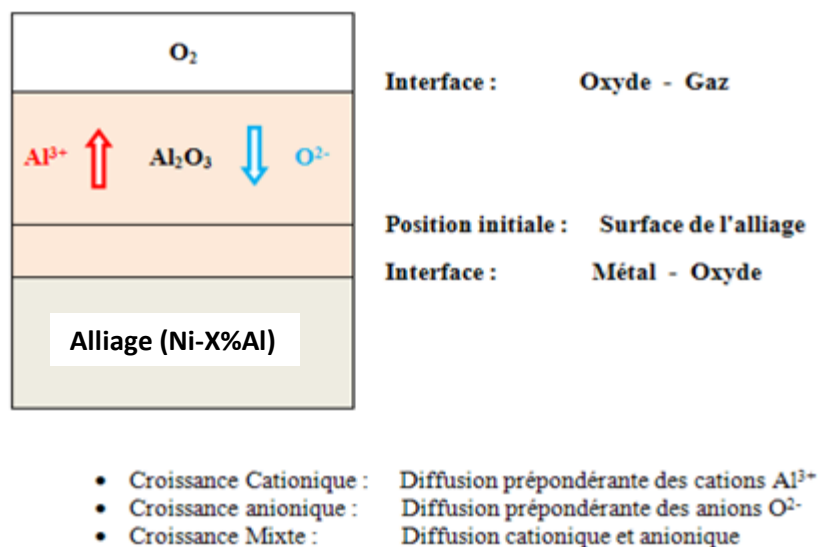


Figure 1. Mécanisme de croissance de la couche d'oxyde.

III LOIS CINÉTIQUES

Quelle que soit la réaction gaz-solide étudiée, elle commence toujours par une phase dite de germination (ou nucléation) ou apparaissent, en des points particuliers de la surface (germe ponctuel ou nucleus), les produits de la réaction. Par la suite les germes grossissent et se rejoignent constituant ainsi une couche continue plus ou moins poreuse à la surface du substrat.

La détermination de la cinétique d'oxydation d'un matériau revient à définir la loi régissant sa variation de masse ou bien l'épaisseur d'oxyde formée lors de l'oxydation et donc la croissance de la couche d'oxyde formée à sa surface réactive. La connaissance de cette loi permet de visualiser l'avancement dans le temps de la corrosion et de quantifier cette évolution. La cinétique de l'oxydation est régie par une loi générale de la forme [19 et 21-22]:

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right) = f(t) \quad \text{ou} \quad Y = f(t)$$

Avec : $\left(\frac{\Delta m}{s}\right)$ = masse de l'oxyde formé par unité de surface en un temps (t)

Ou : Y = représente l'épaisseur de la couche d'oxyde formée

Ces diverses lois sont les suivantes :

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

- loi linéaire : $Y = K \cdot t$
- loi parabolique : $Y^2 = K \cdot t$

Elles correspondent en gros aux cas où la couche de corrosion est poreuse ou compacte.

b)- Couche mince : on retrouve dans ce cas les régimes linéaires et paraboliques, mais il apparaît aussi des d'autres régimes :

- régime cubique : $Y^3 = KT$ (rare)
- régime logarithmique : $Y = a \cdot \ln(Kt + 1)$ (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 2.

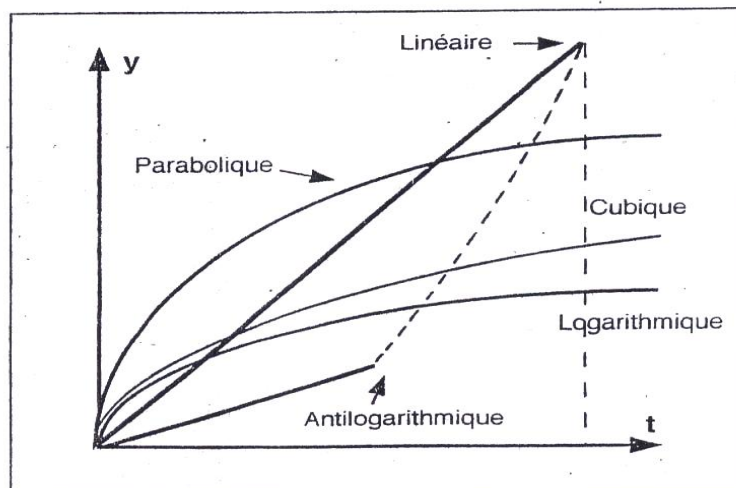


Figure 2. Lois cinétiques d'oxydation.

Cependant la couche d'oxyde formée au cours de l'oxydation peut être compacte ou poreuse. Pilling et Bedworth [23] ont proposé de classer les revêtements d'oxydes en deux catégories suivant les valeurs d'expansion ou de recouvrement (Δ).

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

- Si : $\Delta \geq 1 \Rightarrow$ la couche formée est recouvrante et compacte.
C'est le cas des métaux appartenant à la triade VIII (Fe – Co – Ni ...)
- Si : $\Delta < 1 \Rightarrow$ la couche est poreuse.
C'est le cas des métaux alcalino-terreux.

Les valeurs des coefficients d'expansion volumique des oxydes NiO et Al₂O₃ sont respectivement 1,65 et 1,28. Ce qui implique, que ceux sont des couches recouvrantes et compactes.

Remarque :

Des modifications de la cinétique sont possibles en présence :

- Impuretés
- Contraintes de compression
- Contraire de traction

IV-LOI D'ARRHENIUS

La cinétique dépend de la température. Alors dans l'hypothèse où la réaction est activée thermiquement, la constante des vitesses (k) varie avec la vitesse selon la loi d'Arrhénius :

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R.T}}$$

k_0 = constante

E = énergie d'activation

R = constante des gaz parfaits = 8,32 J.K⁻¹.mol⁻¹

T = température (K)

V- OXYDATION DU NICKEL

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

- La porosité dans le métal ou la couche d'oxyde
- Des contraintes dans l'oxyde ce qui engendre la fissuration ou le décollement de cet oxyde
- L'état de surface peut modifier la réactivité comme l'ont montré certains auteurs [24–25]. Mitra [26] a montré que le processus d'oxydation du nickel est sensible à l'état de surface ainsi qu'à la pureté du métal et à l'état de contraintes [27].

L'oxydation du nickel a fait l'objet de nombreuse recherche [20, 28-29]. Elle donne un seul type d'oxyde NiO, appelé protoxyde de nickel de structure type NaCl. Les caractéristiques morphologiques de l'oxyde (NiO) dépendent d'une façon critique des paramètres suivants : pureté du métal – procédé de chauffage – pression – pureté du gaz

oxydant et de la température. Concernant le gaz oxydant, Raspopov et ses collaborateurs [30], ont trouvé que la constante de vitesse parabolique dans l'oxygène atomique est plus grande que celle obtenue dans l'oxygène moléculaire. Les premiers travaux réalisés par Wagner et Grünwald [31] sur l'oxydation du nickel, ont montré que la vitesse d'oxydation est basée sur la diffusion des ions de nickel par lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde NiO formée. Il est maintenant admis que les oxydes de : Ni – Fe – Co – Cu – Mn – Cr et d'autres métaux sont des composés à diffusion cationique [27].

Certains auteurs [32-35] ont souligné que la couche d'oxyde formée sur le nickel contient une seule phase NiO constituée de deux couches. 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.

D'autres méthodes ont été utilisées pour étudier les cinétiques d'oxydation du nickel, comme l'injection de lacunes [34, 36-37], des études électriques [38-40], la diffusion du nickel radioactif [41-42].

VI- 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 qui repose sur la formation d'une couche protectrice jouant 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 d'alumine-alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) que l'on appelle aussi le *corindon* 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. Il s'avère que [25, 27 et 43] :

- Aux teneurs inférieures à 5% : il n'y a pas formation d'une couche continue de Al_2O_3 .
- Aux teneurs comprises entre (5 et 10%) : il y a croissance de NiO, avec formation d'îlots de Al_2O_3 et ou de spinelle NiAl_2O_4 .
- Au-delà de 13% : une couche continue d' Al_2O_3 se développe.

La cinétique est parabolique et se trouve contrôlée par la diffusion.

D'autres travaux ont été faits sur la tenue à l'oxydation de l'intermétallique Ni_3Al et l'influence de Chrome [44], de (Hafnium et Zircone) [45-47], de Bore [48-49], de l'Yttrium [50] et par métallisation sous vide du nickel dopé au calcium et au cérium [51-52], pour améliorer les propriétés mécaniques et la tenue à l'oxydation du nickel.

VII- RESUME

Nous venons de voir que, non seulement peu d'études sur l'oxydation des frittés métalliques avaient été réalisées, mais aussi que le frittage du nickel pur et du nickel associé à l'aluminium avait été assez peu abordé surtout en ce qui concerne les teneurs allant jusqu'à 10%.

Aussi apparait-il intéressant d'étudier l'influence de la microstructure et de l'addition de l'aluminium sur l'oxydation isotherme du nickel fritté à $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Selon le diagramme binaire Ni-Al (figure 3) [53], jusqu'à la teneur de 10% en masse d'aluminium, on demeure dans la solution solide de substitution de l'aluminium dans le réseau de nickel.

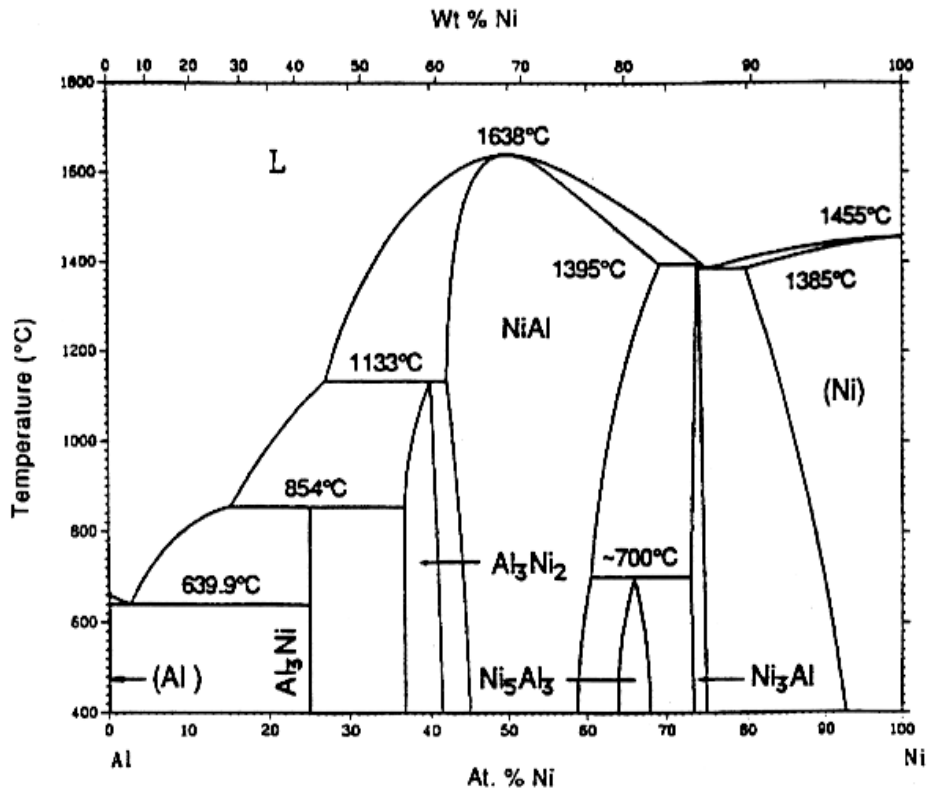


Figure 3. Diagramme des phases du binaire (Ni-Al) [53].

CHAPITRE. 2

MATIERES PREMIERES
ET
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

MATIÈRES PREMIÈRES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I- POUDRES METALLIQUES

Les poudres métalliques utilisées au cours de notre travail sont le nickel (Ni) et l'aluminium (Al).

Leurs principales propriétés physico-chimiques [54] sont rassemblées dans le tableau 1 suivant :

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 de Ni et Al [54].

1- Le nickel

Le nickel est un élément appartenant à la triade du groupe VIII des éléments de transition du tableau périodique. C'est un matériau légèrement magnétique qui possède de bonnes propriétés thermiques.

La poudre de nickel est commercialisée par la société Cerac. Ses caractéristiques sont données dans le tableau 2 suivant :

Pureté (%)	99,90
Impuretés (%)	Sn = 0,03 Zn = 0,01
Diamètre de Fisher (µm)	2,32

Tableau 2. Caractéristiques du nickel fourni par Cerac.

2- L'aluminium

L'aluminium appartient au groupe IIIA. Il est faiblement paramagnétique mais très avide vis-à-vis de l'oxygène.

La poudre d'aluminium est également commercialisée par la société Cerac. L'analyse type donnée par le fournisseur est présentée dans le tableau 3 suivant :

Pureté (%)	99,50	
Impuretés (%)	Ca < 0,01	Mn=0,01
	Cr < 0,01	Ni=0,01
	Cu=0,01	Si=0,1
	Fe=0,01	Ti=0,05
	Ga=0,01	V=0,02
	Mg < 0,01	Zn=0,02
Diamètre de Fisher (µm)	15,60	

Tableau 3. Caractéristiques de l'aluminium fourni par Cerac.

II- PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les différents mélanges de poudres ont été réalisés pendant 2 heures à l'aide d'un mélangeur Turbula. Des comprimés ont été préparés par compression uniaxiale sous 200MPa pendant 2 minutes. Pour le nickel pur, la densité à vert est d'environ 50%. Pour les différents alliages (Ni-X%Al) avec X=5 et 10% en masse, la densité augmente avec la teneur en aluminium, plus malléable, pour atteindre 70% dans le cas des comprimés à 10% en masse d'aluminium (*tableau 4*). Les pastilles obtenues (\varnothing 13mm et hauteur 6mm) sont destinées aux différents traitements thermiques et aux mesures de caractérisation.

(Ni-X%Al) en masse	Densité relative en cru (%)
0	50 ± 1
5	60 ± 1
10	65 ± 1

Tableau 4. Densités relatives en cru en fonction des teneurs en aluminium.

III- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1- Frittage

Le frittage des pastilles a été suivi sous argon U dynamique à raison de 3,5l/h à température isotherme (T=1100°C) pendant 1 heure, avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de 20°C/min.

Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four horizontal fonctionnant 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 programmateur-régulateur *Eurotherme* assure le contrôle de la température par l'intermédiaire de thermocouples Pt/Pt-Rh10%.

Les frittés obtenus ont été caractérisés par, diffraction des rayons X, de mesures de densité par la méthode géométrique et d'observations en microscopie électronique à balayage

(MEB) sur un appareil de type JEOL85 et en microscopie optique sur un appareil de type Olympus PMG3.

Les observations microstructurales ont été effectuées sur des échantillons polis (papier abrasif SiC et finis à la pâte diamantée jusqu'au grade de $1\mu\text{m}$) et attaqués par une solution acide de composition volumique (50% HNO_3 + 50% CH_3COOH).

2- Oxydation

L'oxydation a été effectuée sur des pastilles ($13\text{mm } \varnothing$) en régime isotherme à $T=1100^\circ\text{C}$, sous flux d'oxygène pendant 24 heures, après polissage à la pâte diamant jusqu'au grade de $1\mu\text{m}$. L'évolution de la masse systématique a été suivie à l'aide d'une balance électronique de type *sartorius* de précision 0,1 milligrammes (10^{-4} grammes).

Initialement le four 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. Lorsque la température de consigne est atteinte ($T=1100^\circ\text{C}$), 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 chaque 3 heures et cela pour une durée totale de 24 heures d'oxydation Le matériau oxydé est sorti rapidement de la zone isotherme pour provoquer le phénomène de trempe, puis pesé.

Les échantillons ont été caractérisés après oxydation par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse (EDAX).

3- Remarque

Le détail des diverses techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos frittés et les produits d'oxydation est décrit en annexe 1 :

- Diffraction des rayons X (DRX)
- Mesure des densités apparentes (ρ_a)
- Microscopie électronique à balayage (MEB)
- Microscopie optique (MO)

CHAPITRE. 3

CARACTERISATION DES POUDRES

CARACTÉRISATION DES POUDRES

Avant d'aborder notre partie expérimentale, nous avons jugé utile tout d'abord de caractériser nos poudres de départ qui sont le nickel (Ni) et l'aluminium (Al), par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

I- ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE

L'identification des phases par DRX a été effectuée sur quelques milligrammes de poudres de Ni et d'Al, qui sont représentées respectivement sur les figures 4 et 5.

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

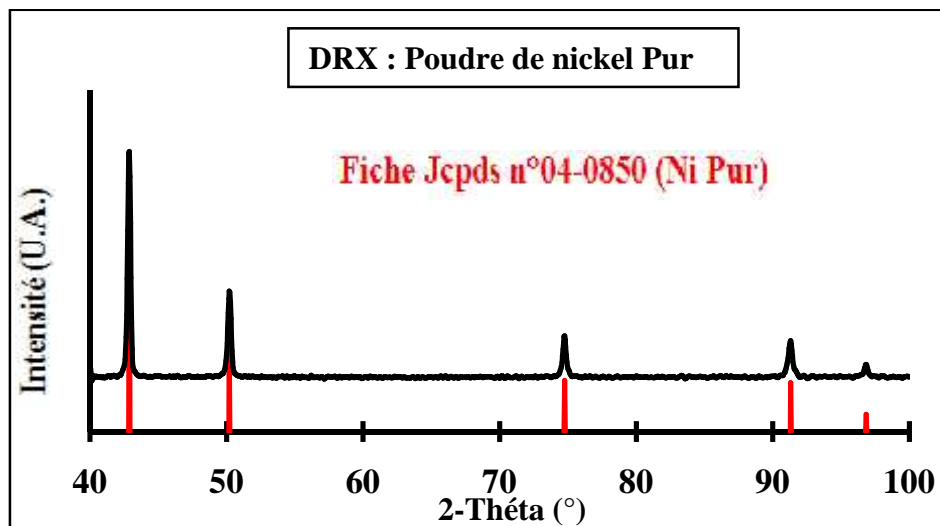


Figure 4: Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de nickel pur.

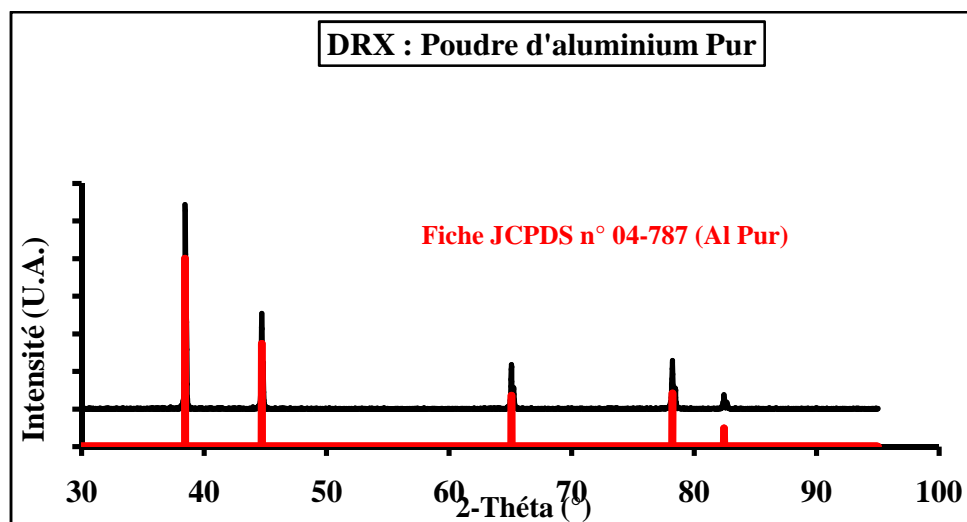


Figure 5 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de l'aluminium pur.

II- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les micrographies obtenues par microscope électronique à balayage sur les différentes poudres, sont illustrées sur les figures 6 et 7.

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.

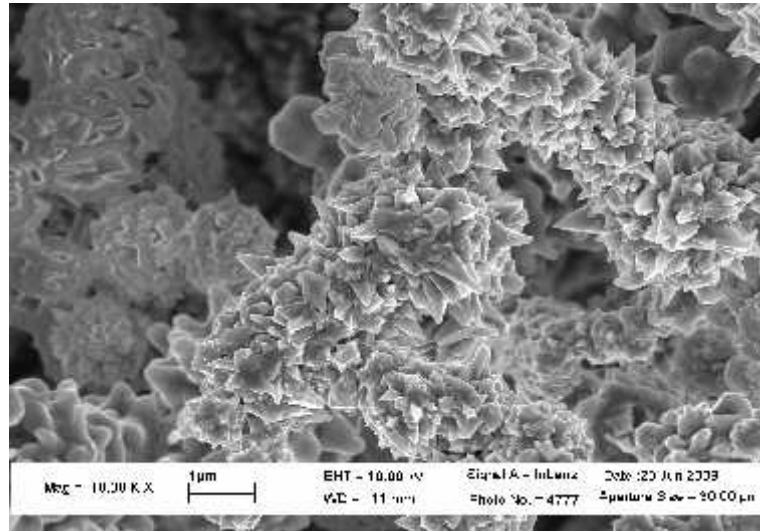


Figure 6 : Aspect de la poudre de nickel pur (MEB).

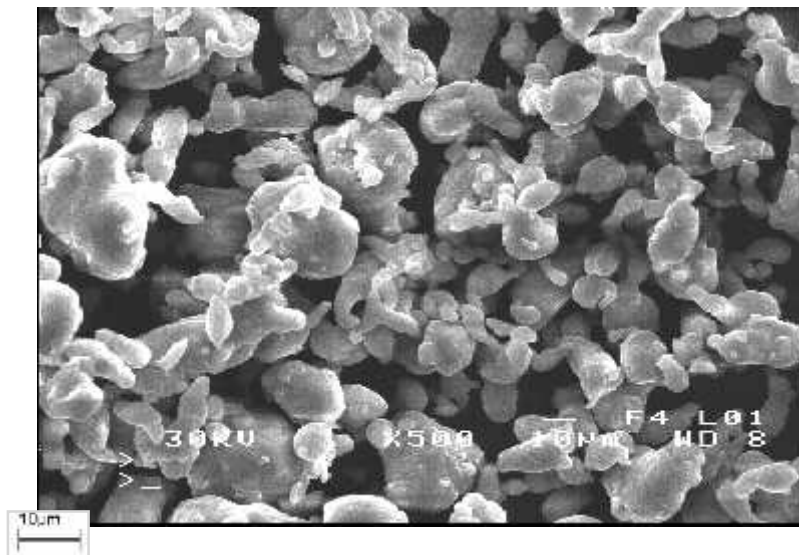


Figure 7 : Aspect de la poudre de l'aluminium pur (MEB).

III- 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%.

CHAPITRE. 4

OXYDATION
DU
NICKEL PUR
ET DES
INTERMETALLIQUES (Ni-X%Al)

**OXYDATION
DU
NICKEL PUR
ET DES
INTERMETALLIQUES (Ni-X%AL)**

Le but de ce chapitre 4 est d'étudier l'influence de la teneur croissante en aluminium sur les courbes cinétiques d'oxydation des alliages (Ni-X%Al) avec X = 0 - 5 et 10% en masse, en régime isotherme à T = 1100°C, sous flux dynamique d'oxygène à raison de 3,5 litres par heure, pendant 24 heures.

I- RESULTATS

1- Caractérisation des matériaux frittés

Les frittés obtenus de nickel pur et des alliages (Ni-X%Al) avec X=5 et 10% en masse, ont été caractérisés à partir de mesure de densité relative (*annexe 1*). Les résultats correspondants sont donnés dans le tableau 5 où figurent aussi les valeurs du taux de densification associé au frittage.

Frittés Ni-X%Al	Densité relative fritté D_f (%)	Densification D_{cru} (%)	Densification $D_{fritté} - D_{cru}$ (%)	Taux de densification
0	96 ± 1	50 ± 1	46	0,92
5	89 ± 1	60 ± 1	29	0,49
10	70 ± 1	65 ± 1	5	0,10

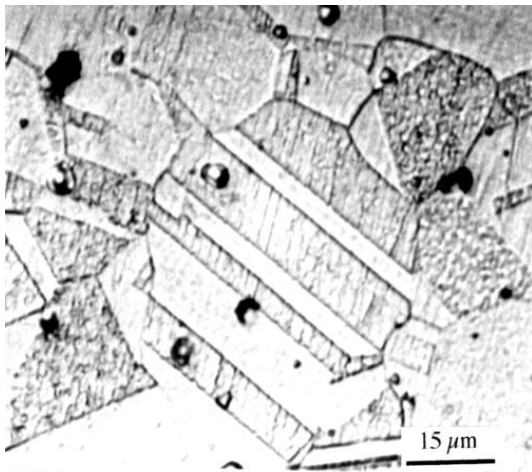
Tableau 5. Densité des frittés de nickel pur et des alliages de teneur 5 et 10% en Al.

D'après les valeurs de densité mesurées, on note que la densité finale des frittés décroît lorsque la teneur en aluminium augmente, elle passe en effet de 96% pour le Ni pur à seulement 70% pour l'alliage à 10% en masse d'aluminium.

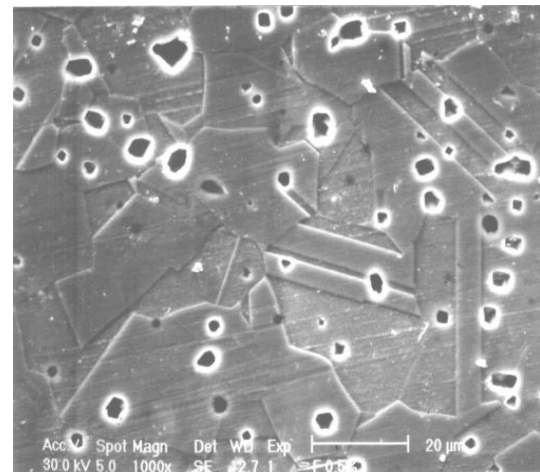
- où D_f représente la densité relative du fritté et D_c celle du comprimé cru (*tableau 5*).

On voit que le taux de densification décroît de 0,92 pour le nickel pur à 0,10 pour l'alliage à 10%. Bien que le taux de densification dépende de la densité à cru, qui elle-même varie avec la teneur en Al. L'évolution observée est cohérente avec un scénario comportant une étape de gonflement avec formation de pores avec pour conséquence une diminution du retrait global net. Ce qui est en accord également avec l'idée qu'une densité en cru élevée favoriserait le gonflement. Le taux de densification constaté serait donc cohérent avec le mécanisme du frittage réactif décrit par German [55].

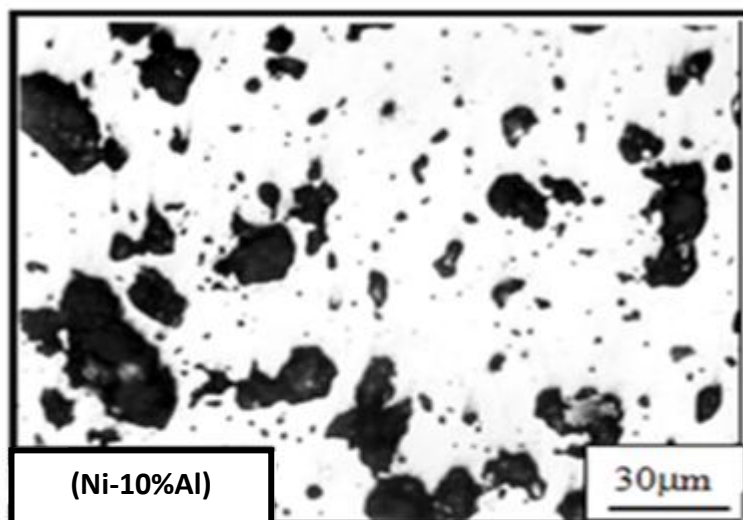
Les observations microstructurales au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB) des frittés respectivement de nickel pur et des différents intermétalliques après polissage et attaque chimique (*figure 8*) permettent de mettre en évidence la porosité résiduelle dont l'évolution avec la teneur en aluminium semble, au moins qualitativement, cohérente avec les valeurs des densités relatives mesurées (*tableau 5*). Par ailleurs, jusqu'à 5% en aluminium, la morphologie des grains se caractérise par des contours facettés. En ce qui concerne l'échantillon (Ni-10%Al), la présence de la forte porosité d'origine Kirkendall [56] dû à la diffusion rapide de l'aluminium dans le nickel provoque des difficultés d'attaque chimique. Ce phénomène parasite (Kirkendall [56]) engendre un gonflement des particules de nickel d'une part, et d'autre part, donne la formation d'une porosité secondaire qui s'ajoute à la porosité résiduelle propre du comprimé de départ.



Nickel pur fritté (0% Al) (MO).



Alliage (Ni-5% Al) fritté (MEB).



Alliage (Ni-10% Al) fritté (MEB).

Figure 8. Microstructure des frittés de teneurs : 0 - 5 et 10% en Al.

2- Oxydation

2.1- Cinétique d'oxydation

L'évolution des cinétiques d'oxydation isotherme à 1100°C en fonction du pourcentage d'aluminium est donnée sur la figure 9. On remarque que le gain de masse varie pratiquement selon que l'on considère le nickel pur (0% d'Al) ou l'alliage à 5% d'aluminium. Au delà de 5% une importante diminution de la vitesse de réaction est observée. Elle conduit à une prise de masse très faible pour 10%.

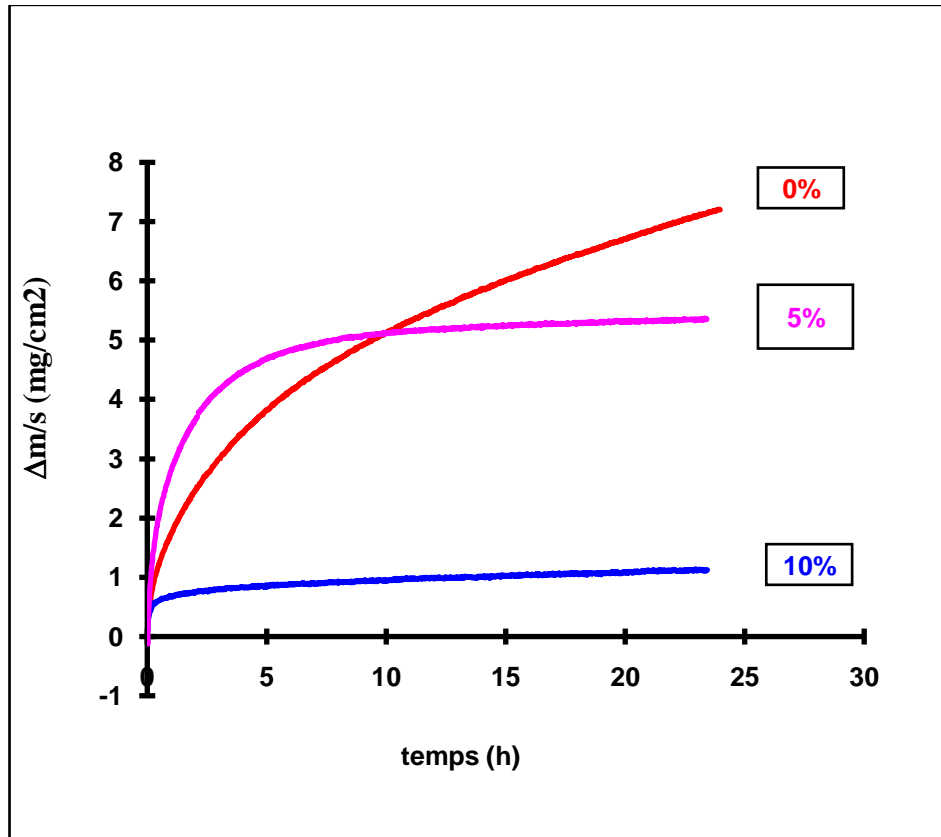


Figure 9. Courbes d'oxydation isotherme à 1100°C, en fonction du %d'Al.

2.2- Caractérisation des frittés oxydés

Diffraction des rayons X : Les diffractogrammes des frittés oxydés pendant 24 heures à 1100°C ont été rassemblés sur les figures 10, 11 et 12. Il apparaît que :

- de 0 à 5% d'aluminium, la couche d'oxyde est constituée par NiO (fiche JCPDS n°04-835), donnée en annexe 2. Son épaisseur est réduite pour 5% d'aluminium puisque le métal est alors détecté.
- à 10% d'aluminium, la quantité de NiO est très faible et l'épaisseur d'oxyde très mince puisque l'on détecte également les deux phases Ni (fiche JCPDS n°04-850) et Ni₃Al (fiche JCPDS n°09-97) du substrat, données en annexe 2. Rappelons que la prise de masse de ce fritté est très faible.

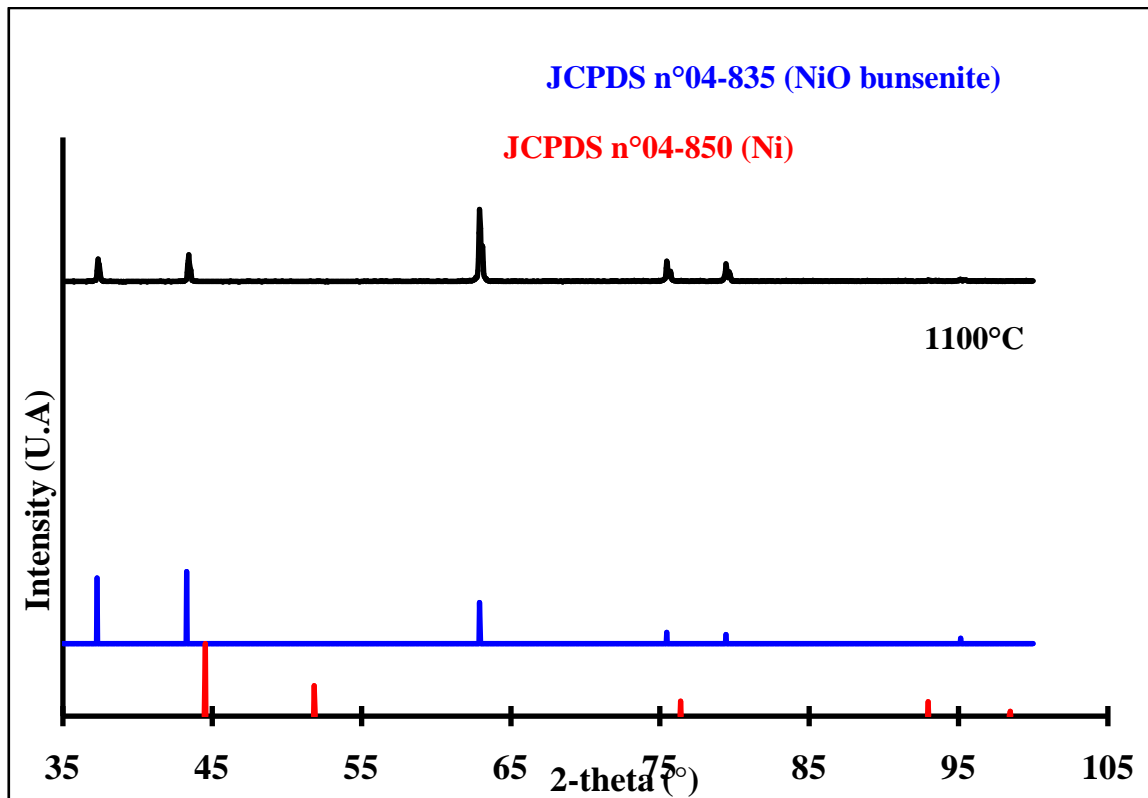


Figure 10. Diffractogramme du nickel pur oxydé à T = 1100°C.

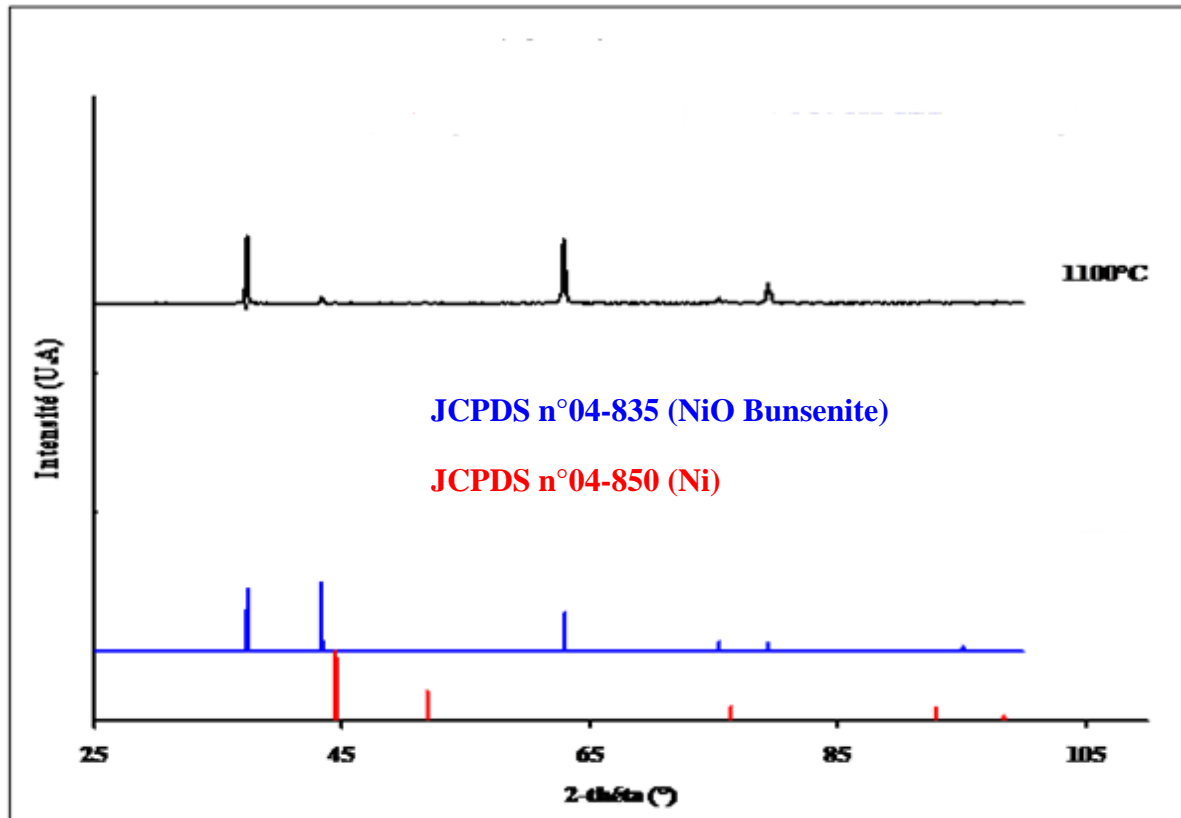


Figure 11. Diffractogramme de l'intermétallique (Ni-5%Al) oxydé à T = 1100°C.

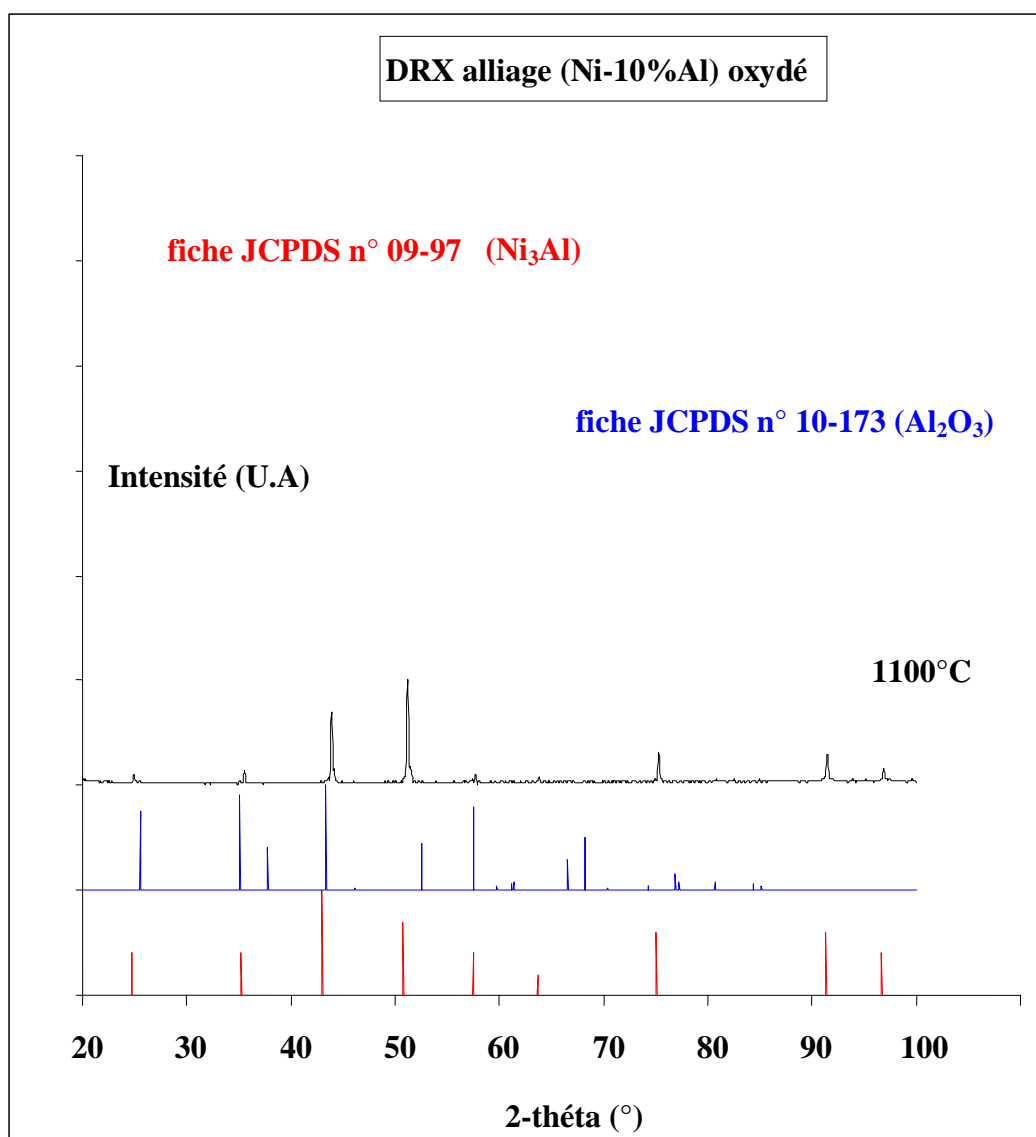


Figure 12. Diffractogramme de l'alliage (Ni-10%Al) oxydé à T = 1100°C.

Il semble que l'accroissement du pourcentage d'aluminium se traduise globalement par une meilleure résistance à l'oxydation, due probablement à la formation soit de l'alumine (α -Al₂O₃) ou de la spinelle (NiAl₂O₄), qui n'ont pas été détectés par D.R.X après oxydation à T=1100°C. Seul NiO a été détecté pour les faibles pourcentages. Pour mieux exploiter ces résultats il est nécessaire de connaître les produits formés par une étude morphologique en surface et en coupe transversale ainsi que par microanalyse.

Observations microscopiques et microanalyse

- Les figures (13 et 14) présentent des vues semblables des couches d'oxyde formées respectivement sur le nickel pur et l'alliage à 5% d'aluminium. L'oxyde NiO est formé de gros cristaux qui croissent verticalement et horizontalement pour donner une couche bien compacte. Ce grossissement fort important des cristallites de NiO a tendance à diminuer pour l'alliage de teneur 5% en aluminium.
- La micrographie (figure 15) de l'alliage à 10% en masse d'aluminium, montre la

formation de deux couches d'oxyde, l'une en surface sous forme d'écaillés et l'autre sous-jacente. Elles pourraient être constituées de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou de spinelle NiAl_2O_4 .

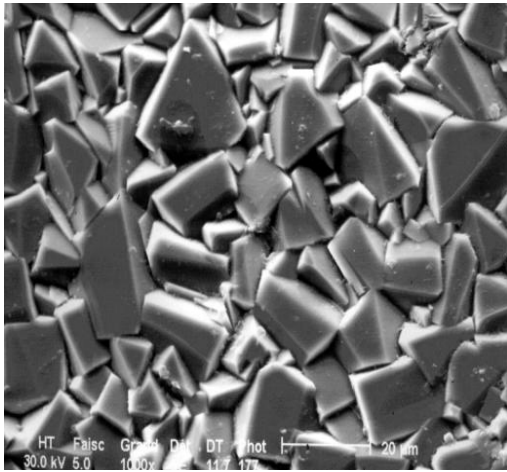


Figure 13. Ni pur oxydé à 1100°C.
(MEB).

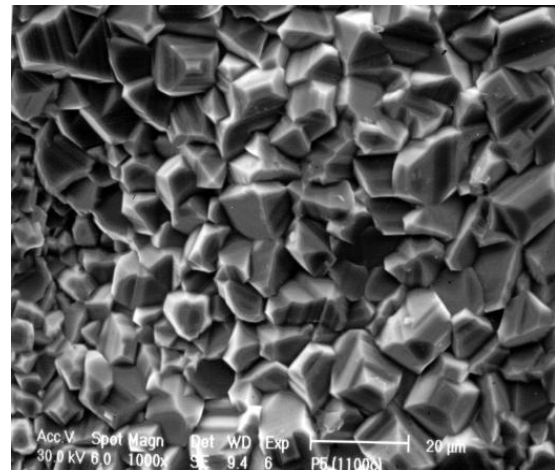


Figure 14. (Ni-5%Al) oxydé à 1100°C
(MEB)

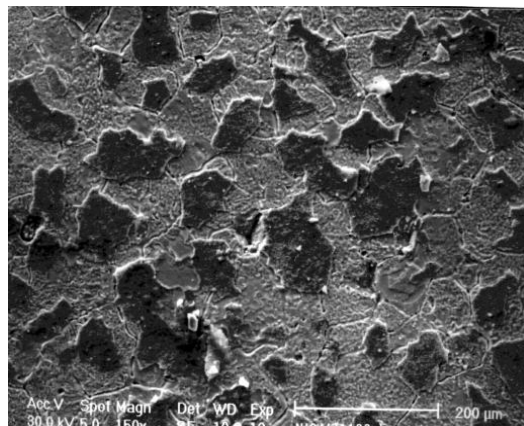


Figure 15. (Ni-10%Al) oxydé à 1100°C (MEB).

Les différences de morphologie de la couche d'oxyde sont confirmées par les coupes métallographiques des échantillons oxydés.

- La section transversale du nickel pur oxydé met en évidence des indentations de l'oxyde NiO dans le métal qui sont le signe d'une bonne adhérence (*figure 16*).
- L'observation de l'alliage à 5% d'aluminium (*figure 17*), montre que l'épaisseur de la couche d'oxyde est irrégulière et de plus toujours constituée de deux couches distinctes:
 - * une couche externe compacte et très épaisse composée de l'oxyde NiO.
 - * une fine couche grise très dense de l'ordre de 3µm au contact du substrat.

La microanalyse couplée avec la microscopie électronique à balayage (*figure 18*) révèle que cette dernière est formée d'aluminium. Il s'agit certainement d'une couche de corindon Al_2O_3 ou de la spinelle NiAl_2O_4 , qui, vu sa localisation en profondeur échapperait à l'identification

par D.R.X. Signalons qu'à certains endroits, pour l'alliage à 5% d'aluminium, on observe un bon ancrage de l'oxyde dans le substrat.

- Dans le cas de l'intermétallique (Ni-10%Al), la couche d'oxyde est très mince et non décelable par D.R.X, d'où la difficulté de la mettre en évidence sur la section transversale. Par contre, la microanalyse en surface (*figure 19*), révèle la présence de l'aluminium dans l'oxyde, probablement du fait de la formation d' Al_2O_3 . Or ce composé n'a pas été identifié par D.R.X. Il est possible que ce composé soit en trop faible quantité ou se trouve à l'état amorphe à $1100^\circ C$, et ne se cristallise qu'à partir de $1200^\circ C$ [57-58].

Les analyses morphologiques réalisées sur les couches d'oxyde, confirment bien que l'accroissement du pourcentage en masse d'ajout de l'aluminium, va dans le sens d'une augmentation de la résistance à l'oxydation du matériau. Globalement la couche d'oxyde s'épaissit avec le pourcentage d'aluminium, conformément au gain de masse mesuré sur la thermobalance.

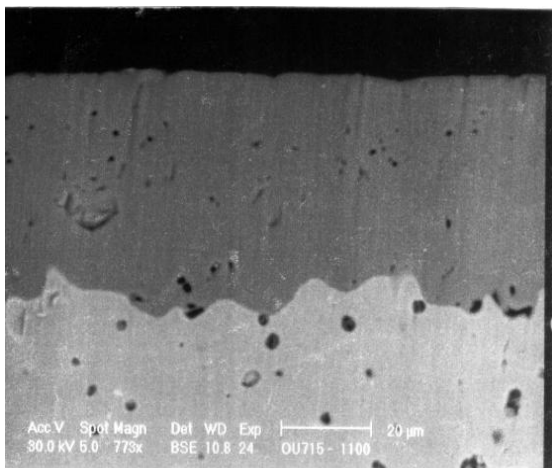


Figure 16. Coupe Ni pur (MEB).

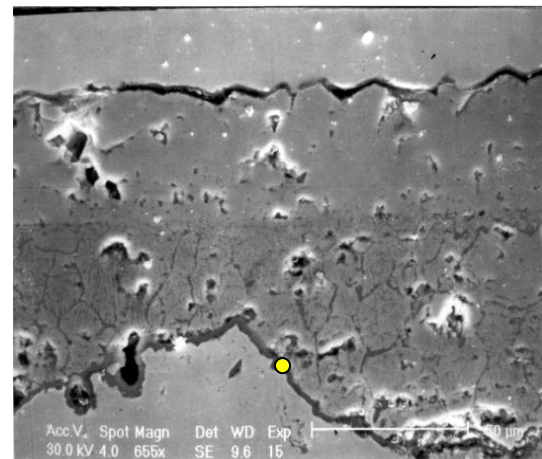


Figure 17. Coupe (Ni-5%Al) (MEB).

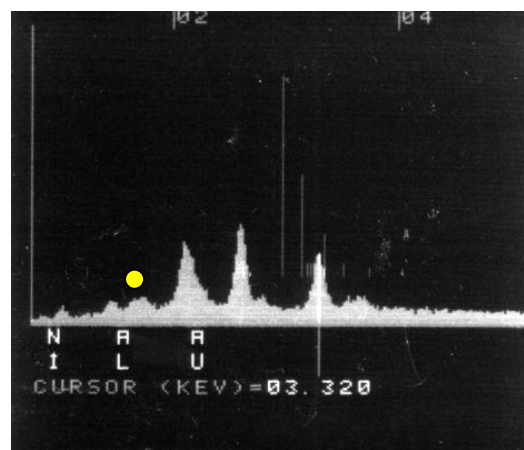


Figure 18. EDAX de l'alliage (Ni-5%Al).

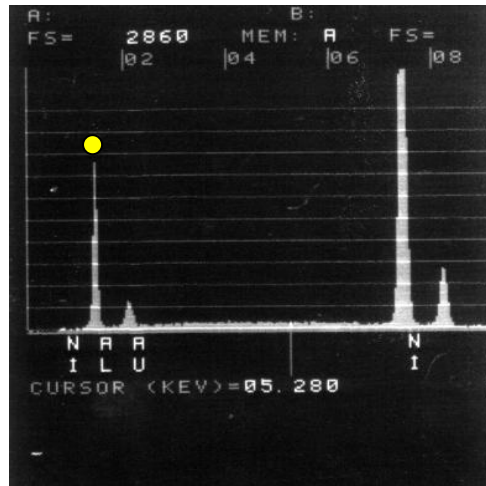


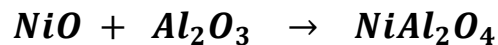
Figure 19. EDAX de l'alliage (Ni-10% Al).

II- DISCUSSION

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

* Pour les alliages pauvres en aluminium ($\leq 5\%$ en masse d'aluminium) :

L'oxydation interne crée des particules de Al_2O_3 dans l'alliage (Ni-Al) appauvri en aluminium. Cet appauvrissement en aluminium permet l'oxydation du nickel, de telle sorte que les particules de Al_2O_3 se retrouvent entourées de NiO. Les deux oxydes réagissent ensemble produisant des particules de spinelle $NiAl_2O_4$ dans une matrice de NiO selon la réaction suivante :



Dans cette gamme de compositions, la vitesse d'oxydation est déterminée surtout par la croissance de l'oxyde NiO, et cette croissance est accélérée par la présence des cations (Al^{3+}) en solution. La cinétique d'oxydation est probablement régie par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche externe, celle-ci contrôle ainsi le régime d'oxydation de type parabolique.

* Pour des teneurs élevées comprises entre 5 et 10% d'aluminium :

La quantité croissante des particules de Al_2O_3 ou de spinelle $NiAl_2O_4$, qui freinent la diffusion, devient l'effet dominant et la vitesse d'oxydation commence à diminuer. D'ailleurs, dans notre étude il apparaît que la constante de vitesse augmente jusqu'à un maximum situé vers 5% d'ajout d'aluminium. Ce qui est probablement lié à une augmentation de la concentration en lacunes cationiques. Mais au delà de cette teneur la vitesse d'oxydation diminue.

*** Pour les alliages binaires (Ni-Al), ayant une teneur en aluminium supérieure à 10% :**

La quantité d'aluminium est suffisante pour élaborer une couche continue de Al_2O_3 sous la couche NiO et la zone d'oxydation interne disparaît. Il intervient alors une augmentation très sensible de la résistance à l'oxydation. L'appauvrissement en aluminium dans le métal sous-jacent est tel que l'oxydation du nickel n'est pas complètement supprimée, des couches [NiO et $\text{NiO} + \text{spinelle} (\text{NiAl}_2\text{O}_4)$] se forment à l'extérieur de Al_2O_3 . L'importance de ces zones par rapport à la couche Al_2O_3 va en diminuant avec l'augmentation de la teneur en aluminium. D'après Bobeth [59] et col. 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.

Dans notre cas, les analyses de phases des couches d'oxyde obtenues, montrent que dans presque tous les domaines expérimentaux étudiés, les oxydes formés sont soit NiO , soit Al_2O_3 ou bien les deux à la fois. Ces analyses n'excluent pas la présence, probablement de la spinelle NiAl_2O_4 comme phase intermédiaire dans la zone interfaciale et comme peut le laisser supposer la présence d'aluminium mise en évidence par microanalyse. L'évolution de la couche d'oxyde des alliages frittés dépend aussi de la température. Cela traduit le fait qu'à la température de 1100°C, la couche est composée des oxydes NiO , NiAl_2O_4 et Al_2O_3 amorphe, [57-58]. Les mêmes remarques sont faites dans la littérature [60] dans le cas de l'oxydation de NiAl à 1100°C. Au début, le film d'oxyde est constitué de phases métastables d'alumine [61] ou de spinelle [62-63]. Ensuite, les phases formées se transforment en alumine (λ - α) recouvrant tout l'alliage.

Les observations au MEB de la section transversale des échantillons oxydés, montrent que pour les alliages de teneurs en aluminium inférieure à 10%, nous avons dans tous les cas, décollement de la couche externe NiO par rapport au substrat ou à la couche Al_2O_3 , du fait probablement de fortes contraintes, principalement thermiques. Ces contraintes thermiques dépendent des écarts entre les coefficients de dilatation thermique du métal et des oxydes: ($\alpha_{\text{NiO}} = 17,1 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Ni}} = 17,6 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ [64] et $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$) [65] entre 20 et 1000°C). Liu [66] rajoute que les contraintes thermiques dépendent aussi du gradient de température entre le métal et l'oxyde, donc de la différence de conductivité thermique entre le métal. 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 ($\Delta_{\text{NiO}} = 1,65$ et $\Delta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,28$) [67]. Des contraintes d'épitaxie peuvent également intervenir de manière importante à l'interface métal/oxyde.

CONCLUSION - GENERALE

CONCLUSION - GÉNÉRALE

Les résultats présentés ont permis de décrire les effets d'une augmentation de la teneur en aluminium, dans la gamme allant de 0 à 10% massique, sur le processus de frittage du système Ni+Al. L'ensemble des résultats est cohérent avec le scénario de la formation d'une phase liquide transitoire riche en aluminium rapidement soluble dans la phase solide de nickel. Selon le diagramme de phase (*Chapitre 1 - Paragraphe VII – Page 8*), le frittage conduit à la formation d'une solution solide α nickel-aluminium, tant que la teneur massique globale en aluminium reste inférieure à 10%.

On a constaté l'apparition d'une porosité importante au fur et à mesure que la quantité d'aluminium augmente d'une part. Et d'autre part, la microstructure des intermétalliques est en accord avec les densités calculées.

Il apparaît que certains détails du comportement en frittage du système Ni+Al, tels que l'amplitude des gonflements et des retraits, la proportion et la taille des pores résiduels, sont très fortement sensibles aux conditions expérimentales particulières.

La résistance à l'oxydation des alliages (Ni-X%Al) dépend fortement de la teneur en aluminium et de la structure des pellicules d'oxydes. Dans ce cas trois oxydes peuvent se former : NiO, NiAl₂O₄ (spinelle) et Al₂O₃ (corindon).

En corrélant l'allure parabolique des courbes cinétiques aux observations morphologiques de la couche d'oxyde des alliages (Ni-X%Al), il paraît logique d'attribuer la croissance de la couche d'oxyde à un processus diffusionnel cationique des (Ni^{2+}) qui sont mobiles grâce aux lacunes de nickel. La vitesse d'oxydation est minimale pour des teneurs en aluminium supérieure à 5%, teneurs correspondant à la formation des îlots de la couche protectrice d'Al₂O₃, ou de la spinelle (NiAl₂O₄), ce qui induit une très bonne résistance à l'oxydation.

A très forte teneur en aluminium (10%), se développe une couche continue d'Al₂O₃ adhérente et compacte, responsable de la meilleure résistance vis à vis de l'oxydation.

L'observation en coupe transversale de la couche d'oxyde à T=1100°C des intermétalliques (Ni-X%Al) avec x=0 et 5% en masse, met en évidence une croissance interne de l'oxyde, au niveau des joints de grains du métal. Pour ces teneurs ($\leq 5\%$ en masse), on constate des encrages qui sont à l'origine d'une bonne adhérence de la couche de corrosion au métal.

Par contre, pour l'alliage (Ni-10%Al) en masse fritté, la couche d'oxyde est très mince d'où la difficulté de la mettre en évidence sur la section transversale. En outre, elle est non décelable par D.R.X car à cette température d'oxydation (T=1100°C), l'oxyde Al₂O₃ est à l'état amorphe.

Globalement l'épaisseur de la couche d'oxyde varie avec le pourcentage d'aluminium, conformément au gain de masse mesuré.

ANNEXES

ANNEXE I

Techniques Expérimentales

Mesures des Densités

Méthode Géométrique

On prend une quantité de poudres donnée, et sous une pression de 150MPa, on obtient une pastille cylindrique de 13mm de diamètre et d'épaisseur (e). Grâce à une balance analytique on peut déterminer la masse (m) de notre échantillon et son épaisseur à l'aide d'un micromètre électronique.

La masse volumique apparente (ρ_a) est donnée par la relation suivante :

$$\rho_a = \frac{m_s}{\frac{\pi \cdot d^2 \cdot e}{4}}$$

d : diamètre de la pastille =13 mm.

et grâce à cette masse volumique théorique (ρ_{th}), on peut avoir le taux de densification par la relation :

$$d(\%) = \frac{\rho_a}{\rho_{th}} \cdot 100$$

2- DENSITE THEORIQUE D'UN MELANGE

Notre mélange formé de deux constituants le nickel et l'aluminium, avec des compositions massique : X% et Y%.

La densité théorique du mélange est donnée par :

$$\rho_{th}(\text{mélange}) = \frac{100}{\frac{X}{d_{th}(A)} + \frac{Y}{d_{th}(B)}}$$

$d_{th}(A)$ et $d_{th}(B)$: densités théoriques respectives du nickel et l'aluminium.

Diffraction des rayons X

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.

Microscopie Electronique à Balayage

L'appareil utilisé est de type *JOEL JSM35*. 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 la microstructure des échantillons frittés.

Microanalyse

Un microanalyseur à la dispersion d'énergie de type *EDAX 9100/60*, couplé au MEB *JEOL JSM35*, permet d'effectuer une analyse qualitative des éléments présents de masse atomique supérieure à 14, ainsi que des mesures semi-quantitatives des proportions des différentes phases après correction ZAF*.

Les échantillons sont métallisés avec un film de carbone.

Microscopie Optique

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.

ANNEXE 2

Fiches JCPDS

Journal of Compounds Powders Data Standard

Nickel Pur

JCPDS n°04-0850

04-0850 Wavelength= 1.54056

Ni	2 θ	Int	h	k	l
Nickel	44.507	100	1	1	1
	51.846	42	2	0	0
	76.370	21	2	2	0
Nickel, syn	92.944	20	3	1	1
	98.446	7	2	2	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:	121.930	4	4	0	0
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:	144.669	14	3	3	1
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 13 (1953)	155.653	15	4	2	0

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)
a: 3.5238 b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: 4 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 8.911 Dm: SS/FOM: F_g = 87 (.0115, 8)

Color: White
Pattern taken at 26 C. Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-02-0. Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 58.70. Volume[CD]: 43.76.



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

Aluminium Pur

(JCPDS n°04-0787)

Pattern : 00-004-0787		Radiation λ 1.540560				Quality : High																																																		
<p>Al</p> <p>Aluminum</p> <p>Aluminum, syn</p>		<table style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="border-bottom: 1px solid black;">2θ</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">I</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">h</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">k</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>38.472</td><td>100</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>44.738</td><td>47</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>65.133</td><td>22</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>78.227</td><td>24</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>82.435</td><td>7</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>99.078</td><td>2</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>112.041</td><td>8</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>116.589</td><td>8</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>137.455</td><td>8</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td></tr> </tbody> </table>	2 θ	I	h	k	l	38.472	100	1	1	1	44.738	47	2	0	0	65.133	22	2	2	0	78.227	24	3	1	1	82.435	7	2	2	2	99.078	2	4	0	0	112.041	8	3	3	1	116.589	8	4	2	0	137.455	8	4	2	2				
2 θ	I	h	k	l																																																				
38.472	100	1	1	1																																																				
44.738	47	2	0	0																																																				
65.133	22	2	2	0																																																				
78.227	24	3	1	1																																																				
82.435	7	2	2	2																																																				
99.078	2	4	0	0																																																				
112.041	8	3	3	1																																																				
116.589	8	4	2	0																																																				
137.455	8	4	2	2																																																				
<p>Lattice : Face-centered cubic</p> <p>S.G. : Fm3m (225)</p> <p>a = 4.04940</p>		<p>Mol. weight = 26.98</p> <p>Volume [CD] = 66.40</p> <p>Dx = 2.699</p>																																																						
<p style="text-align: center;">Z = 4</p>		<p>V/Cor = 3.62</p>																																																						
<p>Color: Light gray metallic</p> <p>Sample preparation: The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA.</p> <p>Analysis: The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference).</p> <p>Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.</p> <p>General comments: Mineral species of doubtful validity, <i>Am. Mineral.</i>, 65 205 (1980).</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>																																																								
<p>Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 11 (1953)</p> <p>CAS Number: 7429-90-5</p>																																																								
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54056</p> <p>SS/FOM : F9= 93(0.0108,9)</p>		<p>Filter : Beta</p> <p>d-sp : Not given</p>																																																						

NiO : (JCPDS n°04-0835)

Ni₃Al : (JCPDS n°09-097)

4- 835 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1993 PDF-2 Sets 1-43 database Quality: f

		d Å	Int.	h k l
NiO				
		2.41	91	1 1 1
Nickel Oxide		2.088	100	2 0 0
Bunsenite, sym		1.476	57	2 2 0
		1.259	16	3 1 1
		1.206	13	2 2 2
Rad: CuKα1	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:	
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/ICor: 3.30		
Ref: Swanson, Tatpe, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 47 (1953)				
		1.0441	8	4 0 0
		0.9582	7	3 3 1
		0.9338	21	4 2 0
		0.8527	17	4 2 2
		0.8040	7	5 1 1
Sys: Cubic	S.G.: Fm3m (225)			
a: 4.1769	b:	c:	A:	C:
A:	B:	C:	Z: 4	mp:
Ref: Ibid.				
Dx: 6.81	Dz: 6.90	SS/FOM: F10-37(.027,10)		
ea:	rwB: 2.73	ey:	Sign:	ZV:
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 500				
Color: Green				
Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. Spectroscopic analysis shows faint traces of Mg, Si and Ca. Known to be distorted to a rhombohedral cell. Clna type. Halite group, periclase subgroup. PSC: cF8. To replace 1-1239, 2-1216 and 3-1287. Wt: 74.70. Volume[CD]: 72.87.				

Strong lines: 2.09/X 2.41/9 1.48/6 0.93/2 0.85/2 1.26/2 1.21/1 1.04/1

97 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1993 PDF-2 Sets 1-43 database Quality:

		d Å	Int.	h k l
AlNi				
		3.6	40	1 0 0
Aluminum Nickel		2.547	40	1 1 0
		2.074	100	1 1 1
		1.799	70	2 0 0
		1.603	40	2 1 0
Rad: CuKα	Lambda: 1.5418	Filter: Ni	d-sp:	
Cutoff:	Int: Visual	I/ICor:		
Ref: Wilde, Grant, J. Met., 9 865 (1957)				
		1.461	20	2 1 1
		1.265	60	2 2 0
		1.078	60	3 1 1
		1.032	40	2 2 2
		0.893	20	4 0 0
Sys: Cubic	S.G.: Pm3m (221)			
a: 3.572	b:	c:	A:	C:
A:	B:	C:	Z: 1	mp:
Ref: Ibid.				
Dx: 7.399	Dz:	SS/FOM: F12-3(.204,18)		
ea:	rwB:	ey:	Sign:	ZV:
Ref:				
AuCu ₃ type. PSC: cF4. Wt: 203.08. Volume[CD]: 45.58.				

Strong lines: 2.07/X 1.80/7 1.27/6 0.82/7 0.80/7 1.08/6 3.60/4 2.55/4

Al_2O_3
(JCPDS n°10-0173)

10-173 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 PDF-2 Sets 1-45 database Quality: 1

Al ₂ O ₃		d Å	Int.	h k l
Aluminum Oxide		3.479	75	0 1 2
Corundum, syn		2.552	90	1 0 4
		2.379	40	1 1 0
		2.165	<1	0 0 4
		2.085	100	1 1 3
Rad: CuKα1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp: Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor: 1.00 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9 3 (1960)				
		1.944	2	2 0 2
		1.740	45	0 2 4
		1.601	80	1 1 4
		1.546	4	2 1 1
		1.524	4	1 2 2
Sys: Rhombohedral (Hex) S.G.: R-3c (167) a: 4.758 b: c: 12.991 A: C: 2.7303 A: B: C: Z: 4 wp: 2050 deg.				
		1.510	4	0 1 8
		1.494	30	2 1 4
		1.374	50	3 0 0
		1.337	2	1 2 5
		1.276	4	2 0 8
Dx: 3.99 Dv: 4.05 SS/POW: F30=50(.019,32) ω: 1.7404 mvθ: 1.7486 ωp: Sign: - 2V: Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 520				
		1.239	16	1 0 10
		1.2343	8	1 1 9
		1.1898	8	2 2 0
		1.1600	<1	3 0 4
		1.1470	4	2 2 3
Color: Blue, colorless, yellow purple to violet, green, pink to deep pigeon-blood red Pattern made at 24 C. Sample annealed at 1400 C for four hours in an Al2O3 crucible. Spectroscopic analysis showed <0.1% K, Na, Si; <0.01% Ca, Cu, Fe, Mg, Pb; <0.001% B, Cr, Li, Mn, Ni. Also called: ruby. Also called: sapphire. Al2O3 type: Corundum group, corundum subgroup. Also called: alumina. Also called: aluminum. Also called: diamanite. PSC: hR10. Wt: 101.96. Volume [CM]: 254.70.				
		1.1382	2	1 3 1
		1.1255	6	3 1 2
		1.1246	4	1 2 8
		1.0988	8	0 3 10
		1.0821	4	0 0 12

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.0781	8	1 3 4	0.9076	14	3 2 4	0.8137	4	1 5 15
1.0424	14	2 2 6	0.9052	4	0 1 14	0.8072	11	4 0 10
1.0175	2	0 4 2	0.8991	8	4 1 0	0.7988	7	0 5 4
0.9974	12	2 1 10	0.8884	<1	2 3 5	0.7970	14	1 0 16
0.9857	<1	1 1 12	0.8804	4	4 1 3	0.7931	13	3 3 0
0.9819	4	4 0 4	0.8698	2	0 4 8			
0.9431	<1	3 2 1	0.8580	12	1 3 10			
0.9413	<1	1 2 11	0.8502	4	3 0 12			
0.9345	4	3 1 8	0.8460	4	2 0 14			
0.9178	4	2 2 9	0.8303	22	1 4 4			

Strong lines: 2.09/2 2.55/9 1.60/8 3.48/8 1.37/5 1.74/5 2.38/4 1.40/3

REFERENCES - BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES - BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- P. Kofstad, K.P. Lillerud, *Oxid of Metals*, 17, 177, (1995), page 127.
- [2]- F.H. Stott, G.C. Wood, D.P. Whittle, B.D. Bastow, Y. Shida, A. Martinez, The transport of oxygen to the advancing internal front during internal oxidation of nickel-base alloys, *Solid State Ionics*, 12, (1984), pp. 365-374.
- [3]- F.H. Stott, H. Punni, G.C. Wood, G. Dearnaley, Transport in nonstoichiometric compounds, (edited by G.Simkowitz, Y.Stubican), Plenum Press, New York , C117, (1985).
- [4]- G. Moulin, Mécanismes de croissance d'oxydes sur des alliages à base de nickel, *Thèse de doctorat*, Université Paris XI (1981).
- [5]- G. Ben Abderrazik, Mécanismes de croissance d'oxydes sur les alliages Fe-Cr-Al et Ni-Cr, *Thèse de doctorat*, Université Paris XI (1986).
- [6]- K. Fueki, J.B. Wagner, Studies of the oxidation of nickel in the temperature range 900°C to 1400°C, *J. Electrochemical Society*, 4, (1965), pp. 384-388.
- [7]- A. Atkinson, Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature, *Review of modern physics*, 57, 2, (1985), pp. 437-470.
- [8]- A. Atkinson, D.W. Sman, Transport of nickel and oxygen during the oxidation of nickel and dilute nickel/chromium alloys, *rapport Harwell AERE H 12762*, (1987).
- [9]- A. Atkinson, J. Corrish, Corrosion, Mass Transport in Solids, *Plenum Press*, Chapitre 4, (1983), pp. 477-504.
- [10]- A. Atkinson, R.I. Taylor, P.D. Goode, Transport processes in the oxidation of Ni studied using tracers in growing NiO scales, *Oxidation of Metal*, 13, 6, 477- 504 (1979), pp. 477-504.
- [11]- P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary oxides, *Wiley-interscience*, (1972).
- [12]- S. Mrowec, *Corrosion Science* 7, (1967), page 563.
- [13]- P. Kofstad, *Oxidation of Metals*, 24, (1985), page 265.
- [14]- M. Martin, H. Schmalzried, Cobaltous oxide in an oxygen potential gradient, *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, 89, (1985), page 124.
- [15]- R.J. Hussey, M.J. Graham, *Corros.Science*, 21, (1981) 255.
- [16] M.J. Graham, D.A Downham, R.J. Hussey, D.F. Mitchell, G.I. Sproule, Chemical microanalysis of oxide scales, Corrosion-Erosion-wear of materials at elevated temperature, *Edit.Alan V. Levy, Lawrence Berkeley laboratory*, 4, (1990), pp. 1-21.
- [17]- 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, (1992), p. 180.
- [18]- R.A. Rapp, "The high temperature oxidation of metals forming cation-diffusion scales", *Metall. Trans. A*, vol. 15A, (1984), p. 765.
- [19]- J. Benard, J. Badrolle, F. Bouillon, M. Cagnet, J. Morceau et G. Valensi, L'Oxydation des Métaux T1 : Processus Fondamentaux, *Ed. Gautier- Villars Paris*, 1962.
- [20]- Kofstad, High temperature corrosion, *Ed. Elsevier Paris*, 1988.

- [21]- G. Béranger, J.C. Colson et F. Dabosi, , Corrosion des métaux à haute température, *Ed. de physique*, Paris 1987.
- [22]- J.P. Bailon, J.M. Dorlot, Matériaux, 3^{ème} Edition Presses Internationales Polytechnique, Montréal, 2000.
- [23]- N. Pilling, R. Bedworth, *J. Inst. Metals*, 29, 169 et 529, 1923.
- [24]- M.J. Graham, G.I. Sproule, D. Caplan and M. Cohen, The effect of surface preparation on the oxidation of nickel, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, n°7, pp. 883-887, 1972.
- [25]- N. Halem, Oxydation du nickel fritté. Influence de la microstructure et des ajouts d'aluminium, *Thèse de doctorat en chimie-physique*, Université Limoges France, Octobre 1996.
- [26]- S. Mitra, Investigation of diffusion mechanisms during nickel oxide film growth by an isotope separation technique, *Materials Science and Engineering*, A174, pp. 103-110, 1994.
- [27]- R.A. Rapp, The high temperature oxidation of metals forming cation-diffusion scales, *Metall. Trans. A*, vol 15A, pp. 765-782, 1984.
- [28]- R. Haugstrup, On the high-temperature oxidation of nickel, *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 221.235, 2003.
- [29]- R. Peraldi, D. Monceau and B. Pieraggi, Correlations between Growth Kinetics and Microstructure for Scales Formed by High-Temperature Oxidation of Pur Nickel, II. Growth Kinetics, *Oxidation of metals*, vol. 58, Nos. ¾, pp. 275-295, October 2002.
- [30]- S.A. Raspopov, A.G. Gusakov, A.G. Voropayev, A.A. Vecher, V.K. Grishir, Enhanced oxidation of nickel in atomic oxygen, *Journal of alloys and compounds*, 227, pp. 5-9, 1995.
- [31]- C. Wagner and K. Grûnwald, Measurement of diffusion rate in the process of dissolving gases in solid phases, *Z. Phys. Chem.*, vol. B24, pp. 53-58, 1934.
- [32]- J. Benard, Oxydation des métaux , *Tome II, 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, The influence of metal lattice vacancies on the oxidation of high-temperature materials, *Corrosion Science*, vol. 17, pp. 487-507, 1977.
- [35]- A. Preece et G. Lucas, High-temperature oxidation of some cobalt-base and nickel-base alloys, *J. Inst. Metals*, 81, pp. 219-227, (1952-1953).
- [36]- R. Hales and CA.C. Hill, The role of metal lattice vacancies in the high-temperature oxidation of nickel, *Corrosion Science*, vol. 12, pp. 843-853, 1972.
- [37]- R.H. Bricknell and D.A. Woodford, The mechanism of cavity formation during high-temperature oxidation of nickel, *Acta Metallurgica*, vol. 30, pp. 257-264, 1982.
- [38]- H.H.V. Baumbach and C. Wagner, Electric conductivity of nickel oxide, *Z. Phys. Chem.*, vol. B24, 59-67, 1934.
- [39]- C.A. Hogarth, Conduction properties of the oxides of cadmium and nickel, *Proc. Phys. Soc.*, vol. B64, pp. 691-700, 1951.
- [40]- F.I. Morin, Electrical properties of nickel (II) oxide, *Phys. Rev.*, 93, pp. 1199-1204, 1954.
- [41]- M.T. Shim and W.I. Moore, Diffusion of nickel in nickel oxide, *J. Chem. Phys.*, 26, pp. 802-804, 1957.

- [42]- R. Lindner and A. Akerström, Diffusion of nickel-63 in nickel oxide, *Discussions Faraday Soc.*, 23, pp. 133-136, 1957.
- [43]- 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.
- [44]- Y.C. Pan, T.H. Chuang, Y.D. Yao, Long-term oxidation behaviour of Ni₃Al alloys with and without chromium additions, *Journal of Materials Science*, 26, pp. 6097-6103, 1991.
- [45]- C.T Liu and CL White, Design of ductile polycrystalline nickel-aluminium (Ni₃Al) alloys, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 39, pp. 365-380, 1985.
- [46]- S.E. Hsu, N.N. Hsu, C.H. Tong, P.H. Hu and J.Y. Ma, Recrystallization and grain growth kinetics of nickel-aluminum (Ni₃Al), *Proceeding of the annual conference of the Chinese society of materials science*, page 423, 1986.
- [47]- S. Taniguchi and D.L. Douglas, *Oxid. Metals*, 8, page 139, 1974.
- [48]- 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. of Metals*, 26, page 1, 1986.
- [49]- Z. Yuan, S. Song, T. Ki, X. Zhang, Z. Yu, Joint influence of cerium and boron on the oxidation behavior of Ni₃Al alloy, *Journal of materials science letters*, vol. 15, n°17, pp. 1505-1506, 1996.
- [50]- H.G. Jung, K.Y. Kim, Effect of yttrium on the oxidation behavior of Ni₃Al, *Oxidation of metals*, vol. 46, n° 1-2, pp. 147-167, 1996.
- [51]- H. Aïdrous, L. Cieniek, N. Halem, J. Kusinski, C.Peto, G. Petot-Ervas, Thermodynamic and transport properties of Ca-doped nickel oxide and relevance to the oxidation of CaO-coated-nickel, *Solid State Ionics* 261, pp. 117-124, 2014.
- [52]- N. Mahiouz, Z. Halem, N. Halem, G. Petot-Ervas, Transport properties of Ce-doped nickel oxide and relevance on the thermal growth of oxide scales on the CeO₂-coated-nickel, *Solid State Ionics* 339, 114943, 2019.
- [53]- P. Nash, M. F. Singleton and J. L. Murry, Phase Diagrams of Binary Nickel alloys, *Edited by P. Nash, ASM International*, Metals Park, Ohio, vol. 1, 1991.
- [54]- L. Quevron et L. Oudine, Cours de métallurgie, *Editions Eyrols*, p. 203, 1972.
- [55]- R.M. German, Sintering theory and practice, *Edition John Wiley & Sons*, 405, 1996.
- [56]- E.O. Kirkendall and A.D. Smigelskas, *Trans AIME*, pp. 130-171, 1947.
- [57]- D. Tetard et M. Billy, Comportement du nitrure d'aluminium pulvérulent dans l'oxygène entre 900 et 1300°C, *Société de chimie physique*, 25^{ème} réunion internationale Dijon 8-12 Juillet 1974.
- [58]- B. Castel, Les alumines et leurs applications, *Edition Naathan*, page 54, 1990.
- [59]- M. Bobeth, W. Pompe, E. Schumann and M. Rühle, Out-diffusion of the noble component during the initial stage of the oxidation of γ' -Ni₃Al", *Acta Metall. Mater.*, vol. 40, No. 10, pp. 2669-2676, 1992.
- [60]- D. Nicolas, Etude des propriétés de transport de couches d'alumine développées par oxydation à 1100 °C d'un alliage NiAl- β , *Metaux Corrosion Industriel*, n° 763 Mars, pp. 122-138, 1989.
- [61]- H.M. Hindam, W.W. Smeltzer, Growth and microstructure of α -alumina on β -nickel-aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (7), pp. 1630-5, 1980.

- [62]- J.K. Doychak, T.E. Mitchell, J.L. Smialek, High temperature oxidation of β -nickel-aluminum, *Mat. Res. Sym. Proc.*, 39, pp.475-84, 1985.
- [63]- E.W.A. Yong, J.C. Riviere, L.S. Welch, The influence of the heating procedure on the oxidation behavior of nickel-aluminum studied by XPS, *Appl. Surf. Sci.*, 31 (3), pp. 370-4, 1988.
- [64]- C. Liu, J.L. Lebrun, A.M. Huntz, N. Gérard, Mise au point des moyens expérimentaux de détermination par diffraction des rayons X des contraintes au cours de l'oxydation des alliages métalliques à haute température, *Materiaux et Techniques*, Juillet - Aout 1990.
- [65]- Kohraush, *Praktische Physik 3*, Teubner Stuttgart 1968.
- [66]- C. Liu, A.M. Huntz, E. Jollès, J.L. Lebrun, The influence of cooling rate on the residual stresses in the Ni-NiO system, *Journal of Materials Science Letters*, 11, pp. 1667-1670, 1992.
- [67]- F. Armanet, A.M. Huntz et G. Moulin, Corrosion des alliages réfractaires, *Corrosion des Matériaux à Haute Température*, Ecole d'hiver du C.N.R.S, 25 Janvier - 1^{er} Fevrier 1985.