



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique
Université « Abbas Laghrour » Khenchela
Faculté des Sciences et Technologies
Département des Sciences de la Matière



N° de série :

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)

Filière: *sciences de la matière*

Spécialité: *Chimie Analytique*

Intitulé

Oxydation des alliages alumino-formeurs

Réalisé par :

 GOUDJIL Messauda

 HAFSAOUI Hadjar

Sous la direction du :

 Dr. DJEBAILI Kenza

Soutenu publiquement le 27 / 08 /2020 devant le jury composé de :

 Dr. TAKOUACHET Radouan

 Dr. BOUGHOUGAL Amina

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Interatomiques (LASPI2A) de la Faculté des Sciences et Technologie de l'Université Abbès Laghrour, Khenchela.

Tout d'abord nous tenons à remercier « DIEU » le tout puissant, de nous avoir permis d'arriver à ce niveau d'études, et aussi pour nous avoir donné beaucoup de patience et de courage.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à notre directrice de mémoire, Dr. DJEBAILI kenza, nous la remercions pour nous avoir encadrées, orientées, aidées et conseillées.

Nous tenons à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail.

Nous remercions sincèrement tous les enseignants, et tous ceux qui avec leurs paroles, écrits, conseils et critiques, ont dirigé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et de répondre à nos questions lors de nos recherches.

À tous ces participants, nous offrons nos remerciements, notre respect et notre gratitude

Dédicace

Au terme de ce mémoire, je tiens à exprimer mes remerciements et ma gratitude avant tout : Au mon Dieu

A très chères au monde : mes parents, la bougie qui allume mon chemin : ma très très très chère mère qui est la source de ma réussite et qui est ma toujours fait preuve de sacrifices.

Mon cher père, qui j'ai puisé la source nécessaire pour terminer mes études.

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A toute ma famille de près ou de loin.

A tous mes chers amis

A tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mes études.

Hadjar

Dédicace



J'offre ce modeste travail :

A ceux qui m'ont mis au monde, que je respect et qui m'honorent, ma mère

et mon père

A mes chers frères et sœurs,

A tous mes amis, ils sont nombreux ils se reconnaîtront sûrement

A tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mes études.

Messauda

Table des matières

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	2

CHAPITRE I : Revue Bibliographique

I.1. Introduction	4
I.2. Corrosion à haute température	5
I.2.1. La corrosion sèche (oxydation à haute température)	6
I.2.1.1. Mécanisme de la dégradation	6
I.2.1.2. Équilibre thermodynamique : l'oxyde, la forme stable du métal	8
I.2.1.3. Adsorption du dioxygène et formation des îlots d'oxyde	9
I.2.1.4. Croissance latérale des îlots d'oxyde	11
I.2.1.5. Croissance du film d'oxyde en épaisseur	11
I.2.1.5.1. Croissance vers l'extérieur	11
I.2.1.5.2. Croissance vers l'intérieur	12
I.2.1.6. Cinétique d'oxydation	13
I.2.1.6.1. Cinétique d'adsorption	13
I.2.1.6.2. Couche adhérente et compacte	14
I.2.1.6.3. Rupture de la couche ou couche poreuse	15
I.3. La corrosion chaude (fluxage)	15
I.4. La corrosion par métaux fondus	16

I.5. Les alliages FeCrAl (ODS strengthe	
dispersion oxides - renforcés par dispersion d'oxydes) :	16
I.6. Oxydation des alliages	17
I.6.1. Alliages binaires	17
I.6.1.1. Oxydation sélective	17
I.6.1.2. Schéma récapitulatif	18
I.6.1.3. Oxydes protecteurs	18
I.6.2. Alliages ternaires	20
I.6.2.1. Ajout d'éléments réactifs	20
I.7. L'alumine (Al₂O₃)	21
I.7.1. Alumine Alpha (corindon)	24
I.7.2. Propriétés de l'alumine	26

CHAPITRE II : Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

II.1. Introduction	29
II.2. Principe de l'absorption dans le moyen infrarouge	30
II.2.1. Modèle de l'oscillateur harmonique	30
II.2.2. Compose réels	32
II.2.3. Modes de vibrations	32
II.3. Instrumentation	34
II.3.1. Spectromètres a transformée de Fourier (FTIR)	34
II.3.2. La transmission	37
II.4. Groupes fonctionnels dans le moyen infrarouge	38
II.4.1. Fréquences des groupements fonctionnels :	38
II.5. Interprétation du spectre	39
II.6. Les avantages de la spectroscopie IR	40

CHAPITRE III : Matériaux et Techniques Expérimentales

III.1. Matériau étudié -----	42
III.1.1. Métallurgie de l'alliage utilisé-----	42
III.1.2. Caractéristiques du PM2000 -----	44
III.1.3. Avantages du PM2000-----	44
III.1.4. Domaines d'application typiques pour les PM2000 -----	45
III.2. Echantillons et traitements-----	45
III.2.1. Préparation des échantillons -----	45
III.3. Techniques expérimentales -----	46
III.3.1. Caractérisation des échantillons -----	46
III.3.2. Spectroscopie Infrarouge de Transformation de Fourier (FTIR) -----	46
III.3.2.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse FTIR-----	47
III.3.3. Microscopie Electronique à Balayage(MEB) -----	52
III.3.3.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse MEB -----	52

CHAPITRE IV : Résultats Expérimentaux

IV.1. Etude expérimentale -----	55
IV.2. MEB et analyse EDX-----	55
IV.3. Spectroscopie Infrarouge de Transformation de Fourier (FTIR)-----	58
IV.4. Tableau récapitulatif et assignement des pics -----	62
Conclusion générale -----	69

Annexes

Références bibliographiques

Liste des abréviations

α-Al₂O₃	L'alumine alpha
AISI 316L	Les aciers austénitiques formeurs de chromine
BET	Brunauer, Emmet et Teller
ODS	Oxides Dispersion Strengthened
REE	Reactive Element Effect
FGM	Matériaux à Gradé fonctionnel
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
MISFET	Metal-Insulator Semi conductor Field-Effect Transistor
SOI	Silicon On Insulator
IR	Infrarouge
UV	Ultraviolet Visible
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
EDX	Dispersives d'Energie de rayons X
FTIR	Spectroscopie Infrarouge de Transformation de Fourier
PM2000	Alliage PM2000 (PLANSEE), matériau dont la composition chimique est donnée en tableau III-1 (CHAPITRE III) .

Liste des figures

<u>CHAPITRE I : Revue Bibliographique</u>		
Figures	Titre	Page
Figure I-1	Corrosion sulfurée à haute température.	5
Figure I-2	Oxydation à haute température : mécanisme de dégradation d'une couche d'oxyde adhérente et compacte.	7
Figure I-3	Micrographie électronique montrant la rupture d'une couche d'oxyde.	8
Figure I-4	Diagramme d'Ellingham –Richardson.	8
Figure I-5	Densité de surface d'atomes du cristal en fonction de l'orientation de la facette.	10
Figure I-6	Comparaison des capacités de fluage-rupture des grandes catégories d'alliages à haute résistance.	16
Figure I-7	Diagramme pression-température de stabilité des différents systèmes métal-oxyde jouant un rôle en corrosion à haute température.	17
Figure I-8	: Représentation des différentes compositions et morphologies possibles de la couche de corrosion formée par oxydation thermique d'un alliage AB par l'oxygène.	18
Figure I-9	Coefficient d'autodiffusion de l'espèce la plus mobile (oxygène ou élément métallique) dans quelques oxydes.	19
Figure I-10	Aspect général (macroscopique) de la couche d'oxyde (présentant des fissurations).	21
Figure I-11	Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur un alliage NiCrAlY.	22
Figure I-12	Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur un alliage NiCoCrAl après 100 h d'oxydation à 1100°C.	23

Figure I-13	Alumine formée sur l'alliage FeCrAl après oxydation.	23
Figure I-14	Structure cristalline du corindon.	24
Figure I-15	Structure cristalline de l'Al ₂ O ₃ - α et unités AlO ₆ du Corindon R-3c (167) [hR10] a=4.758, b= 4.758, c= 12.991, alpha= 90°, beta= 90° et gamma=120° AL at (0,0,0.355) O at (0.303,0,1/4).	25

CHAPITRE II : Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Figures	Titre	Page
Figure II-1	Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.	29
Figure II-2	Représentation schématique d'une molécule diatomique.	31
Figure II-3	Les vibrations d'élongation.	33
Figure II-4	Différents types de vibration.	34
Figure II-5	Spectromètre FTIR utilisé dans cette étude.	36
Figure II-6	Interféromètre de Michelson.	36
Figure II-7	Principe de la transmission (S = source, D = détecteur).	37

CHAPITRE III : Matériaux et Techniques Expérimentales

Figures	Titre	Page
Figure III-1	Gamme de fabrication du PM2000.	43
Figure III-2	Microstructure obtenue par microscopie électronique à balayage de superalliages ;(a) Cas du PM2000, (b) Cas des alliages CMSX4.	43
Figure III-3	Echantillons découpés aux dimensions de 1x1cm ² et 1x2cm ² .	45
Figure III-4	Four à moufle prothèrm.	46
Figure III-5	Spectromètre Perkin-Elmer.	47

Figure III-6	Echantillons oxydées 7 heures à 700°C (973 K).	47
Figure III-7	Couche d'oxyde grattée.	48
Figure III-8	Mélange de l'oxyde gratté avec du KBr.	48
Figure III-9	Presse.	49
Figure III-10	Accessoires de pastillage (a), et pastille sur l'accessoire (b).	50
Figure III-11	Diverses pastilles et pastille placée sur un porte échantillon.	51
Figure III-12	Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500.	52
Figure III-13	Porte échantillon pour l'analyse MEB.	53
<u>CHAPITRE IV : Résultats Expérimentaux</u>		
Figures	Titre	Page
Figure IV-1	Images MEB (a), et analyses EDX du PM2000 brut de réception (b).	56
Figure IV-2	Morphologie typique des échelles de surface de PM2000 après 7 h d'exposition à 1473K.	57
Figure IV-3	Analyse EDX de PM2000 oxydé à 873K (a), 1073K (b), 1173K (c) et 1473K(d).	58
Figure VI-4	Spectre FTIR de l'oxyde d'alumine- α , formé sur l'alliage PM2000 après 7h d'oxydation sous air à 1473K.	59
Figure VI-5	Comparaison entre le spectre FTIR du PM2000 oxydé (7h à 1473K) et une poudre d'oxyde de l'alumine alpha (pure).	59
Figure VI-6	Zone de la signature de l'oxyde (200-1000 cm^{-1}).	60
Figure VI-7	Comparaison entre les spectres du PM2000 oxydé (7h à 1473K) et le spectre de KNO_3 .	61
Figure VI-8	Comparaison entre le spectre du PM2000 oxydé et le spectre de la gibbsite.	62

Liste des tableaux

<u>CHAPITRE I : Revue Bibliographique</u>		
Tableau	Titre	Page
Tableau I-1	Paramètres du réseau cristallin du corindon, calculés et expérimentales (comparaisons de divers oxydes iso structuraux.	23
Tableau I-2	Propriétés de l'alumine.	26-27
<u>CHAPITRE II : Spectroscopie Infrarouge (FTIR)</u>		
Tableau	Titre	Page
Tableau II-1	Fréquences des principaux groupements organiques.	39
<u>CHAPITRE III : Matériaux et Techniques Expérimentales</u>		
Tableau	Titre	Page
Tableau III-1	Composition massique du PM2000.	42
Tableau III-2	Caractéristiques du PM2000.	44
<u>CHAPITRE IV : Résultats Expérimentaux</u>		
Tableau	Titre	Page
Tableau IV-1	Composition et stœchiométrie des films minces obtenus par l'analyse statistique des spectres EDX.	57
Tableau IV-2	Les affectations des modes de vibrations.	61
Tableau IV-3	Tableau récapitulatif et assignement des pics.	62

Introduction Générale

Introduction générale

Les matériaux en général et les métaux en particulier constituent un rôle important pour tout développement industriel ou progrès technologique. Une grande partie de l'activité économique des pays industrialisés est rattachée aux matériaux. Vu les exigences de l'industrie moderne, de nombreux programmes de recherche sont en route pour le développement d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que les composites, les céramiques, les polymères etc...., mais les alliages métalliques occupent toujours une place importante, car les caractéristiques de ces derniers s'améliorent de jour en jour grâce aux recherches. [1]

Les alliages de type MCrAlX, ou M désigne les éléments Fe et /ou Ni et /ou Cr, sont des alliages pouvant résister à l'oxydation cyclique à haute température (jusqu'à environ 1300°C).

C'est la formation, par interaction avec une atmosphère oxydante, d'une couche d'alumine protectrice qui confère à ces alliages leur très bonne résistance à l'oxydation. En effet, cette couche d'alumine formée est stable, compacte, à croissance lente et particulièrement adhérente en condition de cyclage thermique.

L'objectif principal du présent travail est centré sur l'étude par microscopie électronique à balayage, et tout particulièrement par spectroscopie infrarouge.

Cette dernière technique s'est avérée très intéressante car elle permet de caractériser le type d'oxyde formé, de plus, nous pouvons avoir grâce à cette technique ; l'essentiel des composés qui accompagnent cet alumine.

Cette caractérisation est très importante surtout lorsqu'on sait que suivant la qualité de l'oxyde formé et des éléments qui lui sont associés, la durée de vie en dépend.

Ce travail débute par une synthèse bibliographique sur les travaux effectués par différents auteurs sur des matériaux proche des nôtres. Le chapitre II rassemble les informations concernant la technique expérimentale utilisée. Le chapitre III donne une description du matériau étudié ainsi que les traitements des échantillons. Le chapitre VI rassemble l'essentiel des résultats obtenus ainsi qu'une analyse approfondie de ces résultats. Enfin une conclusion et un rappel clôturent notre travail.

CHAPITRE I

Revue Bibliographique

I.1. Introduction

Le besoin industriel d'alliage travaillant à haute température et dans des conditions agressives est de plus en plus important et a orienté les métallurgistes vers le développement d'alliages nouveaux résistant à l'oxydation, en d'autres termes, des alliages susceptibles de développer une couche protectrice.

Plusieurs travaux ont montré que les couches d'oxyde comme SiO_2 , Cr_2O_3 et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ assurent un rôle protecteur satisfaisant. La protection basée sur la formation d'une couche d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est en principe la plus performante.

Par ailleurs, certains aciers inoxydables sont aussi utilisés ou pressentis pour des utilisations dans le corps humain. Les matériaux pour applications biomédicales, ou biomatériaux, doivent à la fois posséder des propriétés mécaniques, tribologiques et de résistance à la corrosion. Les broches, prothèses osseuses et instruments chirurgicaux doivent montrer une durée de vie aussi longue que possible dans le milieu corrosif qu'est le plasma sanguin.

Une des solutions qui permet de protéger l'acier contre la corrosion saline est de générer à sa surface une couche de pré-oxydation à plus ou moins haute température. Les travaux déjà publiés concernent un domaine de température généralement situé en dessous de 700°C pour les aciers austénitiques formeurs de chromine de type AISI 316L. Un certain nombre d'études sur les aciers ferritiques (FeCrAl) a été réalisé dans une gamme de température plus élevée ($900\text{-}1400^\circ\text{C}$).

Le critère de choix des conditions de pré-oxydation porte essentiellement sur les propriétés d'adhérence et de barrière de diffusion des couches d'oxyde. Il faut alors trouver les conditions thermodynamiques, les compositions d'alliages et les traitements de surface qui assurent une bonne protection contre la corrosion aqueuse. En effet, dans ce type de milieu, le danger vient de la possibilité de corrosion par piqûres. La couche protectrice ne doit donc alors présenter ni décollement, ni fissure.

Pour améliorer les qualités protectrices des couches d'alumine développées sur des alliages FeCrAl plusieurs études se sont intéressées à leur cinétique d'oxydation et à comprendre leur mécanisme de croissance ; surtout au problème majeur, leur faible adhérence au substrat. En effet, dans des conditions cycliques et quand la vitesse de refroidissement est relativement brutale la couche d'alumine présente des fissures et un écaillage important limitant son rôle protecteur.

En ce qui concerne l'adhérence des couches d'alumine, celle-ci est faible car la couche en cours de croissance est soumise à des contraintes de croissance généralement faibles au cours de l'oxydation en conditions isothermes. A l'occasion de cycles thermiques, et en raison de la grande différence des coefficients de dilatation de l'oxyde et de l'alliage, des contraintes thermiques sont créées ce qui entraîne des fissures et l'écaillage de l'oxyde. Ceci provoque évidemment la mise à nu de l'alliage et par suite sa détérioration. [2]

I.2. Corrosion à haute température

La corrosion à haute température est la dégradation des métaux par l'environnement à haute températures (supérieure à 500 °C) ; c'est un phénomène complexe qui a lieu dans les moteurs, chaudières et réacteurs. Les gaz de combustion ont en effet une composition complexe du fait de la composition du combustible et de l'air : N₂, O₂, CO₂ et H₂O bien sûr, mais bien souvent également S₂, SO₂, Cl₂, NaCl, et divers oxydes (V₂O₅...). [3]



Figure I-1 : Corrosion sulfurée à haute température. [4]

On distingue alors deux types de dégradations :

- ❖ La corrosion dite « sèche », qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O₂, S₂, SO₂, H₂O) ; on parle aussi d'**oxydation à haute température**,

- ❖ et la corrosion dite « chaude », ou « fluxage », qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par des sels fondus (Na_2SO_4) et oxydes qui se déposent (il peut aussi y avoir une fusion eutectique, mécanisme similaire au sel sur la glace).

Dans certaines situations, on a cohabitation de métaux solides et de métaux fondus (la température est donc nécessairement élevée). C'est par exemple le cas de la fonderie ; mais les métaux fondus sont parfois utilisés comme fluides, comme le sodium dans la centrale nucléaire Superphénix. Ces situations entraînent des phénomènes de corrosion particuliers.

I.2.1. La corrosion sèche (oxydation à haute température)

Lorsque l'on met un métal en présence de dioxygène, celui-ci s'adsorbe (c'est-à-dire se fixe) sur la surface et réagit pour former une couche d'oxyde. À température ambiante, la diffusion dans le solide est négligeable ; soit la couche d'oxyde est compacte et protectrice (alumine sur l'aluminium ou chromine sur les aciers inoxydables) et le métal ne bouge pas, soit elle est poreuse ou non adhérente (rouille), et le métal se dégrade par une croissance de la couche d'oxyde au détriment du métal. Les mécanismes qui entrent en jeu sont la migration dans le milieu extérieur (diffusion, convection, champ électrique) et les réactions de surface.

Au-delà de 400 °C, la diffusion en phase solide, qui est activée thermiquement, entre en jeu, et même une couche compacte va pouvoir se dégrader (l'oxyde forme une croûte qui se craquèle). Pour simplifier, l'étude suivante porte sur l'action du di-oxygène seul.

I.2.1.1. Mécanisme de la dégradation

Dans certains cas, l'oxyde est volatil (cas par exemple du PtO_2), ou bien est fragile, poreux, n'adhère pas au substrat. Dans ce cas, le mécanisme de dégradation est évident, le dioxygène réagit avec le métal pour former de l'oxyde et cet oxyde s'évapore ou s'écaille.

Un des paramètres important est le rapport de volume entre l'oxyde et le métal, ou rapport de Pilling et Bedworth [5] : En effet, comme l'oxyde « remplace » le métal, le rapport de volume va déterminer si la couche d'oxyde est en traction ou en compression, et si les contraintes sont importantes ou faibles.

Dans le cas d'un oxyde adhérent et compact, le mécanisme de la dégradation a été décrit par J. Bénard [6, 7].

La dégradation se fait en cinq étapes :

1. Adsorption et dissociation du dioxygène sur la surface du métal,
2. Réaction entre les atomes d'oxygène adsorbés et le métal pour former des germes d'oxyde,
3. Croissance latérale des germes jusqu'à la jonction, formation d'un film continu,
4. Croissance du film d'oxyde en épaisseur par diffusion dans le film,
5. Rupture du film d'oxyde par les contraintes induites par sa croissance et les défauts.

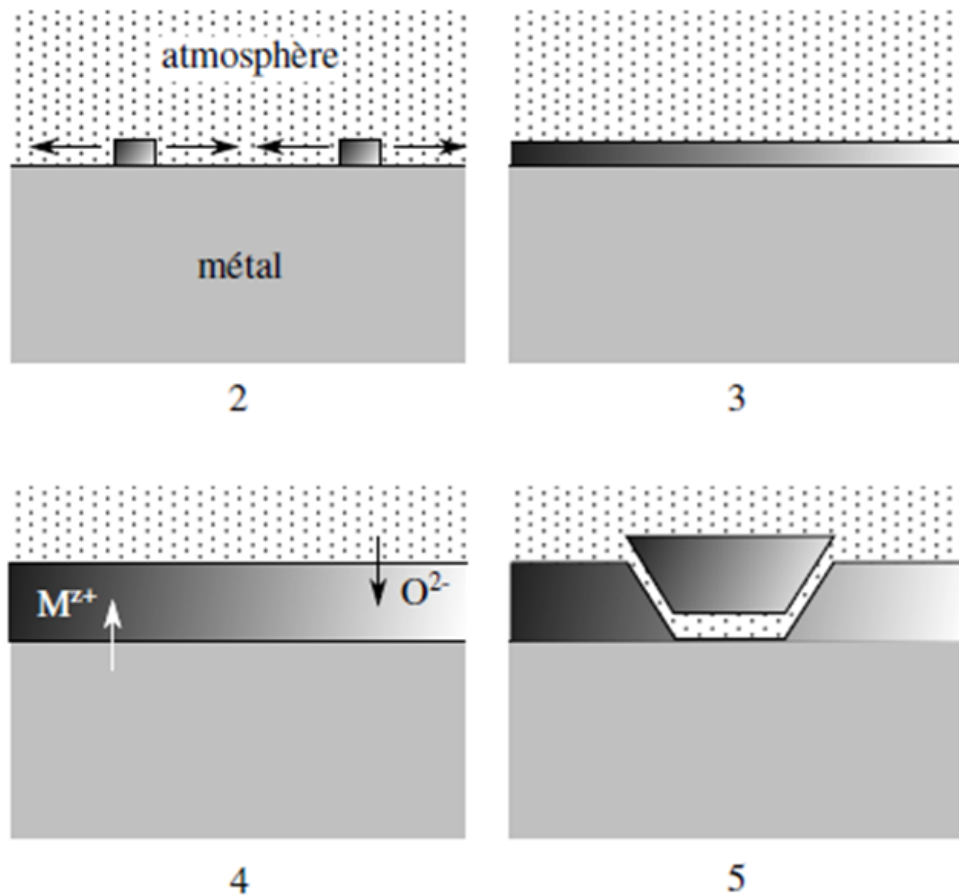


Figure I-2 : Oxydation à haute température : mécanisme de dégradation d'une couche d'oxyde adhérente et compacte. [8]

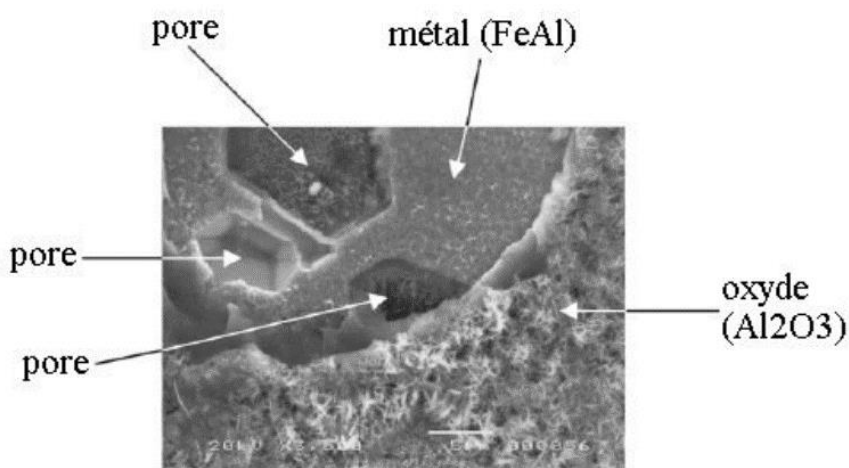


Figure I-3 : Micrographie électronique montrant la rupture d'une couche d'oxyde. [9]

I.2.1.2. Équilibre thermodynamique : l'oxyde, la forme stable du métal

Notons M l'atome de métal, quelle que soit sa nature (Fe, Ni, Al, Cr, Zr...), et notons MnO_2 l'oxyde correspondant ; les coefficients ont été choisis pour Simplifier l'écriture en considérant la réaction avec une molécule de dioxygène entière, cela peut être Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 ($n = 4/3$), Fe_3O_4 ($n = 3/2$), FeO , NiO ($n = 2$), ZrO_2 ($n = 1$)... L'enthalpie molaire partielle (l'énergie libre de Gibbs) $\Delta GMnO_2$ de la réaction d'oxydation



S'écrit:

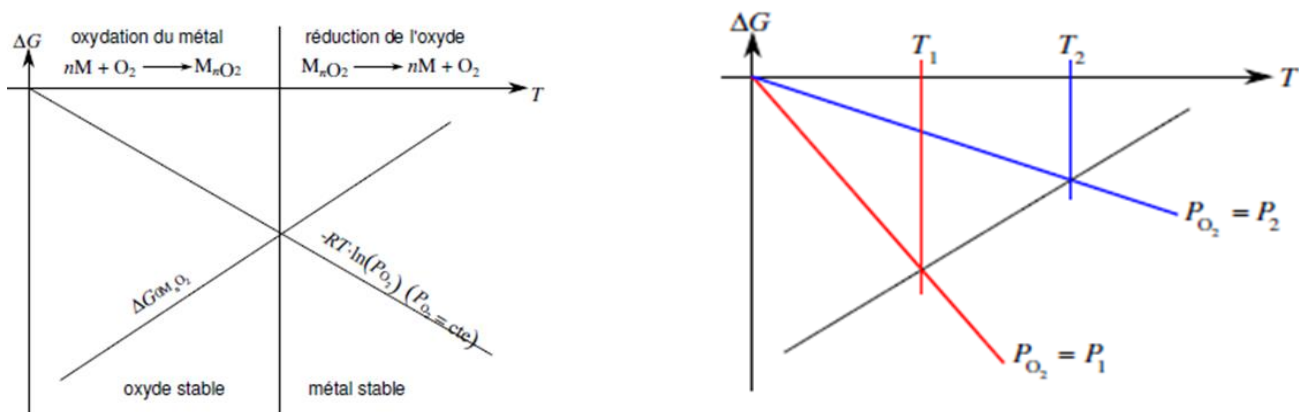


Figure I-4 : Diagramme d'Ellingham -Richardson. [10]

$$\Delta GMnO_2 = \Delta G^0 MnO_2 + RT \cdot \ln PO_2 \quad \text{Equation I-2}$$

Où PO_2 est la pression partielle de dioxygène exprimée en atmosphères, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue exprimée en kelvin (K). L'enthalpie est représentée dans le diagramme d'Ellingham-Richardson, où l'on trace $\Delta G^\circ(T)$ [11, 12, 13].

Le diagramme est bâti en supposant l'équilibre thermodynamique, des phases solides pures (activités égales à un), la fugacité du dioxygène égale à sa pression partielle, et que ΔG° dépend linéairement de la température ; les ΔG se réfèrent à la réaction pour une mole de O_2 . L'oxydation ne peut avoir lieu que si

$$\Delta GMnO_2 < 0 \quad \text{Equation I-3}$$

Soit

$$\Delta G^0 MnO_2 < -RT \ln PO_2 \quad \text{Equation I-4}$$

Si l'on définit l'enthalpie libre du dioxygène

$$\Delta GO_2 = RT \ln PO_2 \quad \text{Equation I-5}$$

et que l'on trace $-\Delta GO_2 (T)$ dans ce diagramme, on obtient une droite passant par 0, l'intersection de cette droite et de la droite représentant $\Delta GMnO_2$ définit la zone de températures où l'oxyde est thermodynamiquement stable pour la pression partielle de dioxygène donnée. Pour les Conditions habituelles, la forme stable des métaux est la forme oxydée.

Note : en toute rigueur, il faudrait noter « $-RT \cdot \ln (PO_2/P_0)$ » où P_0 est la pression servant à définir ΔG° (ou « pression normale »), en l'occurrence 1 atm.

I.2.1.3. Adsorption du dioxygène et formation des îlots d'oxyde

La molécule de dioxygène O_2 se lie au métal puis se dissocie en deux atomes d'oxygène séparés. Les atomes d'oxygène occupent des sites d'adsorption préférentiels, en général les sites ayant le plus grand nombre d'atomes de métal voisins. La répartition de ces sites dépend de la structure cristallographique de la surface, donc notamment de l'orientation de la cristallite (ou grain) [14, 15].

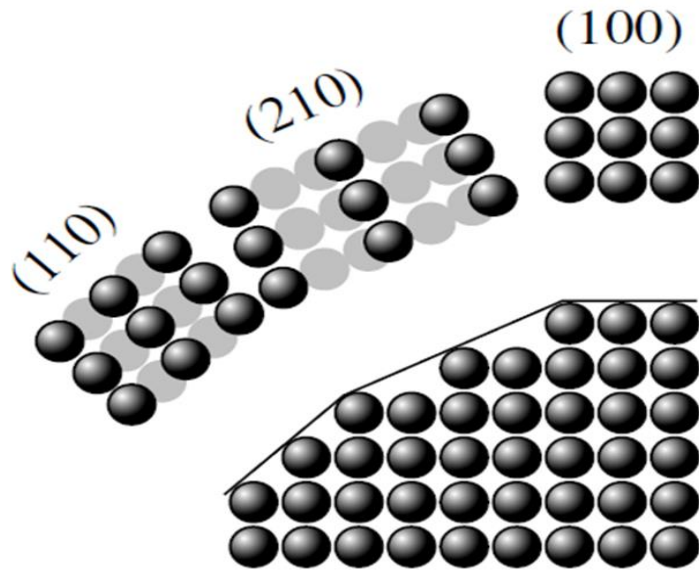


Figure I-5 : Densité de surface d'atomes du cristal en fonction de l'orientation de la facette. [16]

Certains auteurs suggèrent que dans le cas d'alliages, les atomes se placent préférentiellement au voisinage des atomes les moins nobles, par exemple le fer dans le cas d'un alliage FeAl [17]. Ceci a trois conséquences :

- ❖ la structure du germe d'oxyde naissant s'adapte à la structure du substrat, et notamment à l'orientation du cristal métallique (épitaxie),
- ❖ selon leur orientation, certains germes d'oxyde croissent plus vite que d'autres, le film d'oxyde risque donc de présenter une texture (orientation préférentielle des cristallites),
- ❖ il peut y avoir un réarrangement des atomes de métal par diffusion de surface (la cristallite change de forme), pour réduire l'énergie d'interface, ce qui peut conduire à la formation de facettes ou de stries. [18]

Une partie de l'oxygène adsorbé se dissout dans le métal et diffuse (c'est-à-dire que les atomes d'oxygène se glissent entre les atomes du métal et progressent vers l'intérieur de la pièce), ce qui dans certains cas peut conduire à une oxydation interne.

I.2.1.4. Croissance latérale des îlots d'oxyde

Les îlots d'oxyde, très minces, croissent latéralement jusqu'à se joindre. Cette croissance se fait par diffusion de surface [19] ; la vitesse de diffusion dépend donc de la densité atomique de la surface. Ainsi, selon l'orientation cristalline du substrat, certains germes d'oxyde croissent plus vite que d'autres. Le film d'oxyde initial peut donc présenter une texture (orientation cristallographique préférentielle).

I.2.1.5. 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 de dioxygène s'adsorbent donc sur l'oxyde. Lorsque l'oxyde est compact et adhérent, on peut envisager deux mécanismes de croissance :

- ❖ 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 »,
- ❖ 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 ».

On peut aussi avoir une combinaison des deux, avec l'oxyde qui se forme au milieu de la couche d'oxyde.

On considère couramment que l'oxyde MnO_2 est un composé ionique O^{2-}/M^{m+} , m respectant la neutralité des charges ($m \times n = 4$) ; la liaison oxyde est en fait plus complexe, mais cette approximation simplifie les calculs de diffusion. La diffusion des espèces se fait donc également sous forme ionique, essentiellement sous forme interstitielle ou lacunaire ; la présence de défauts d'antisites $OM^{m+n'}$ et OM^{m+n*} dans l'oxyde n'est pas envisagé du fait de l'énergie qu'il faudrait pour les créer (on utilise le fait de l'énergie qu'il faudrait pour les créer (on utilise la notation de Kröger et Vink, recommandée par l'Iupac).

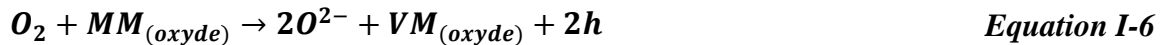
I.2.1.5.1. Croissance vers l'extérieur

Dans le cas d'une diffusion vers l'extérieur, les ions métalliques partant laissent derrière eux des lacunes. On a donc une contraction de la couche superficielle du métal qui crée des

contraintes. Lorsque la concentration en lacune est suffisante, elles se condensent pour former des pores (principe similaire à la précipitation). On constate donc fréquemment des pores à l'interface métal/oxyde. Cette formation de pores provoque une relaxation des contraintes, mais donne lieu à des concentrations de contraintes.

La croissance vers l'extérieur peut se faire de deux manières :

- ❖ le gaz réagit avec l'oxyde (le dioxygène est réduit), il capte des atomes métalliques de l'oxyde, laissant des lacunes ainsi que des trous d'électron,



Les lacunes et les trous d'électron diffusent vers l'intérieur, et à l'interface métal/oxyde, des atomes du métal s'oxydent (captent les trous d'électron) pour devenir un ion M^{m+} et passe dans l'oxyde, laissant une lacune



En quelque sorte, la réduction du dioxygène crée un déficit d'ion métallique dans la couche, qui « aspire » les atomes du métal,

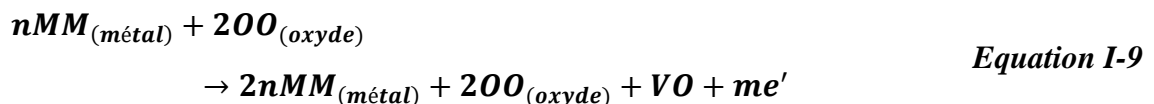
- ❖ un atome du métal passe en insertion dans la couche d'oxyde, diffuse vers l'extérieur et réagit avec le dioxygène surface de l'oxyde.

I.2.1.5.2. Croissance vers l'intérieur

Dans le cas d'une diffusion vers l'intérieur, les ions d'oxygène s'« incrustent » dans le métal et créent donc une dilatation, qui génère des contraintes.

La croissance vers l'extérieur peut se fait de la manière suivante :

- ❖ à l'interface métal/oxyde, les atomes du métal réagissent avec les ions O^{2-} de l'oxyde (le métal s'oxyde), laissant des lacunes ainsi que des électrons libres,



En quelque sorte, les ions oxygène de l'oxyde OO jouent le rôle de catalyseur,

- ❖ les lacunes et les électrons diffusent vers l'extérieur, et à l'interface oxyde/gaz, des molécules du gaz se réduisent (captent les électrons) pour devenir des ions O^{2-} et passent dans l'oxyde.

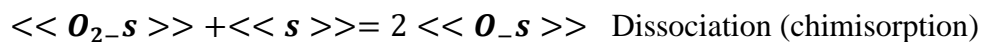
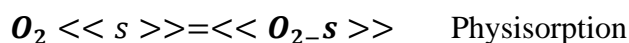


En quelque sorte, l'oxydation du métal crée un déficit d'ion oxyde dans la couche, qui « aspire » les atomes du gaz. L'autre situation (diffusion d'un atome ou d'un ion d'oxygène en interstitiel) est peu probable, l'oxygène étant un « gros » atome.

I.2.1.6. Cinétique d'oxydation

I.2.1.6.1. Cinétique d'adsorption

L'adsorption du dioxygène peut se décrire par deux phénomènes : d'abord une physisorption : la molécule O_2 se lie au métal par une force de van der Waals, de manière réversible, puis une chimisorption, réaction thermiquement activée.



« s » désigne un site d'adsorption, et les doubles crochets $\ll \dots \gg$ indiquent que l'espèce est à l'interface métal/gaz.

Plusieurs modèles décrivent la cinétique d'adsorption isotherme :

- ❖ Adsorption monocouche: Hill, Hill et Everett, Langmuir,
- ❖ Adsorption multicouche : BET (Brunauer, Emmet et Teller), théorie de la lame (Frenkel, Hanley et Hill), Potentiel Polyani.

Mais ils sont rarement utilisés dans ce cadre. En effet, dans notre cas, nous pouvons retenir les hypothèses suivantes :

- ❖ la diffusion dans le gaz est rapide et n'est pas un facteur limitant,
- ❖ on est quasiment instantanément à l'équilibre adsorption \leftrightarrow désorption, les processus de d'adsorption étant thermiquement activés.

Si le facteur limitant du phénomène est une réaction de surface, on a alors une cinétique linéaire : étant à l'équilibre, l'apport en gaz sur la surface et la quantité de matière se désorbant sont constantes, donc les concentrations en réactants sont constantes. Dès lors, la quantité de matière réagissant est déterminée par la quantité de matière arrivant sur la surface et en partant. Ce flux étant constant (équilibre), on en conclut que la réaction suit une cinétique linéaire :

$$m_{ox} = kl.t \quad \text{Equation I-12}$$

Où

- ❖ m_{ox} : la masse d'oxyde,
- ❖ kl : les coefficients linéaire d'oxydation,
- ❖ t : le temps.

La cinétique d'adsorption joue dans les cas où l'on a une couche d'oxyde non protectrice (poreuse ou non adhérente, ou bien oxyde volatil) : si la couche est protectrice, la diffusion dans la couche d'oxyde est beaucoup plus lente que l'adsorption et c'est donc la cinétique de diffusion qui contrôle le phénomène. Cependant, la cinétique d'adsorption contrôle la première minute de l'oxydation, pendant la germination de l'oxyde et la croissance latérale des grains ; certains auteurs ont relevé une cinétique linéaire dans les premières minutes de l'oxydation même dans le cas d'un oxyde compact et adhérent. [20]

I.2.1.6.2. Couche adhérente et compacte

La formation initiale du film d'oxyde ne dépend que de l'alimentation en gaz de la surface, et est donc globalement linéaire. Une fois ce film formé, il constitue une barrière entre le métal et le gaz, à condition que ce film soit adhérent et compact. Il y a donc un ralentissement de la corrosion.

Globalement, la corrosion se fait par diffusion à travers l'oxyde. Plus le film est épais, plus le temps de diffusion est long. Une analyse rapide montre que l'épaisseur e du film d'oxyde, et donc la prise de masse de la pièce, varie comme la racine carrée du temps :

$$e \propto \sqrt{t} \quad \text{Equation I-13}$$

$$m_{ox} \propto \sqrt{t} \quad \text{Equation I-14}$$

Le premier modèle à cinétique parabolique a été proposé par Tamman en 1920.

En 1933, Carl Wagner a fait une analyse plus net et obtient lui aussi une cinétique parabolique. Il pose comme hypothèses que :

- ❖ la migration fait intervenir, outre la diffusion par sauts aléatoires, l'effet du gradient de potentiel chimique ainsi que l'effet du champ électrique local créé par la répartition des charges,
- ❖ l'oxyde à une composition proche de la stœchiométrie,
- ❖ à tout instant, l'oxyde est localement à l'équilibre chimique,
- ❖ le circuit est ouvert, c'est-à-dire que le courant électrique global est nul et donc que les flux d'espèces chargées sont couplés.

La théorie de Wagner présente l'intérêt de relier la constante de vitesse (constante de proportionnalité entre l'épaisseur et la racine carrée du temps) aux paramètres fondamentaux du matériau (comme les coefficients de diffusion). Dans les faits, cela donne d'assez mauvais résultats, les hypothèses de Wagner étant trop éloignées de la réalité (il ignore en particulier le rôle des joints de grain dans la diffusion).

Mais on constate cependant bien expérimentalement une croissance en racine carrée du temps. Article détaillé : Théorie de la cinétique d'oxydation de Wagner.

I.2.1.6.3. Rupture de la couche ou couche poreuse

Lorsque la couche se rompt, en raison des contraintes générées, le gaz accède directement à une surface importante non-oxydée. On constate donc une accélération de la prise de masse, une rupture de la loi quadratique. Lorsque la couche est très fragile et se rompt ou se décolle en permanence, ou bien lorsque l'oxyde est poreux, voir volatil, rien ne s'oppose à l'oxydation, la loi est donc linéaire.

I.3. La corrosion chaude (fluxage)

La corrosion chaude, ou fluxage, est la corrosion par des sels fondus, ou bien sous l'action de certains oxydes comme le pentoxyde de vanadium V_2O_5 .

En effet, dans les brûleurs, l'air est prélevé à l'extérieur et peut contenir du chlorure de sodium (embruns). Par ailleurs, le combustible lui-même peut contenir des sels. Les métaux peuvent se dissoudre dans ces sels (voir par exemple Perle fondue).

I.4. La corrosion par métaux fondus

Certaines industries travaillent avec des métaux fondus : c'est bien évidemment le cas de la métallurgie primaire, de la fonderie. Mais les métaux fondus peuvent aussi être utilisés comme fluides ; par exemple, le sodium fondu qui est utilisé comme liquide caloporteur dans les surgénérateurs. Ces métaux fondus peuvent constituer un environnement corrosif pour les matériaux environnants (canalisations, cuves, lingotières...).

I.5. Les alliages FeCrAl (ODS strength dispersion oxides - renforcés par dispersion d'oxydes)

La comparaison des capacités de fluage-rupture des grandes catégories d'alliages à haute résistance, aciers ferritiques, inconels, alliages austénitiques, superalliages à base de nickel avec les alliages FeCrAl-ODS est donnée en figure I-6 (d'après shingledecker et Wright). Les alliages FeCrAl-ODS renforcés par dispersion d'oxydes (ODS) ont des avantages significatifs par rapport à l'ensemble des autres alliages forgés. Ces alliages sont très résistants à la chaleur. Les alliages ferritiques FeCrAl-ODS possèdent la résistance au fluage à température sensiblement plus élevées qui sont envisageables avec des alliages conventionnels, comme l'illustre la figure I-6. [21]

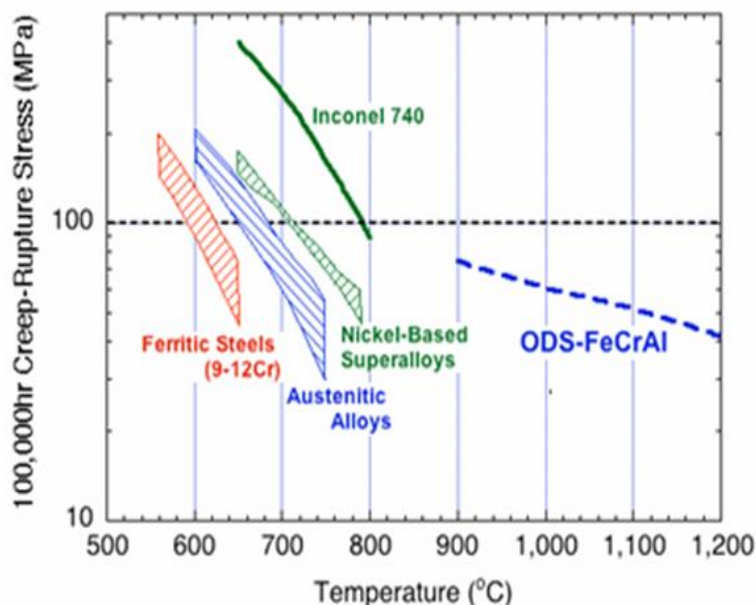


Figure I-6 : Comparaison des capacités de fluage-rupture des grandes catégories d'alliages à haute résistance. [21]

I.6. Oxydation des alliages

I.6.1. Alliages binaires

Les trois caractéristiques qui gouvernent la cinétique d'oxydation d'un alliage binaire AB et donc sa possible utilisation à chaud dans des conditions agressives sont :

- ❖ l'oxydation sélective ou non de l'élément B,
- ❖ la formation d'une couche externe de BO,
- ❖ le caractère protecteur de cette couche d'oxyde.

I.6.1.1. Oxydation sélective

L'oxydation sélective de l'élément d'addition B d'un alliage AB est gouvernée par la stabilité thermodynamique de BO plus grande que celle d'AO. En première approximation, le diagramme de la figure I-7 présenté que les éléments dont la pression d'équilibre oxyde-métal est la plus faible sont susceptibles de s'oxyder sélectivement par rapport à ceux pour lesquels cette pression est supérieure. [22]

Exemple : le chrome s'oxyde sélectivement dans le fer ou le nickel, de même que l'aluminium ou le silicium.

Pour certains alliages, la différence de stabilité des oxydes est faible et l'oxydation sélective de l'élément le plus réducteur est difficile à obtenir, par exemple celle de l'aluminium dans les matériaux de type TiAl

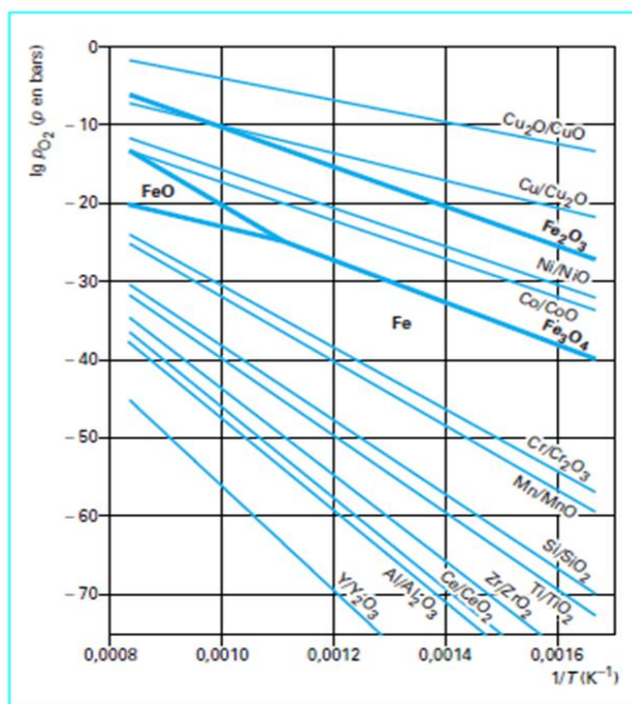


Figure I-7 : Diagramme pression-température de stabilité des différents systèmes métal-oxyde jouant un rôle en corrosion à haute température. [22]

I.6.1.2. Schéma récapitulatif

En fonction des grandeurs thermodynamiques et cinétiques relatives à l'alliage AB, à ses éléments constitutifs et aux oxydes simples AO, BO ou doubles (par exemple ABO_2), la couche de corrosion peut donc être unique ou duplex, contenir l'un ou l'autre ou bien les deux éléments A et B et présenter une éventuelle précipitation d'oxydation interne. Le schéma de la figure I-8 décrit l'ensemble des situations morphologiques possibles et autorise une classification simple.

I.6.1.3. Oxydes protecteurs

Dans les cas d'oxydation sélective et de formation externe d'une couche compacte, la protection contre l'oxydation ultérieure est assurée par les oxydes constituant les meilleures barrières au transport ionique. Ce caractère protecteur est le résultat à la fois d'un écart à la stœchiométrie et d'un coefficient de diffusion du défaut majoritaire les plus faibles possible. Le coefficient d'autodiffusion de l'élément le plus mobile, produit de ces deux grandeurs, est donc une image pertinente de cette protection. On observe figure I-9 que les oxydes les plus protecteurs sont Al_2O_3 , SiO_2 et Cr_2O_3 ; l'aluminium, le silicium et le chrome constitueront donc des éléments d'alliage de choix pour élaborer des aciers inoxydables à chaud ou des alliages réfractaires. La protection par SiO_2 n'étant jamais utilisée seule, les deux grandes familles d'aciers et d'alliages réfractaires sont donc les chromino formeurs et les alumino formeurs.

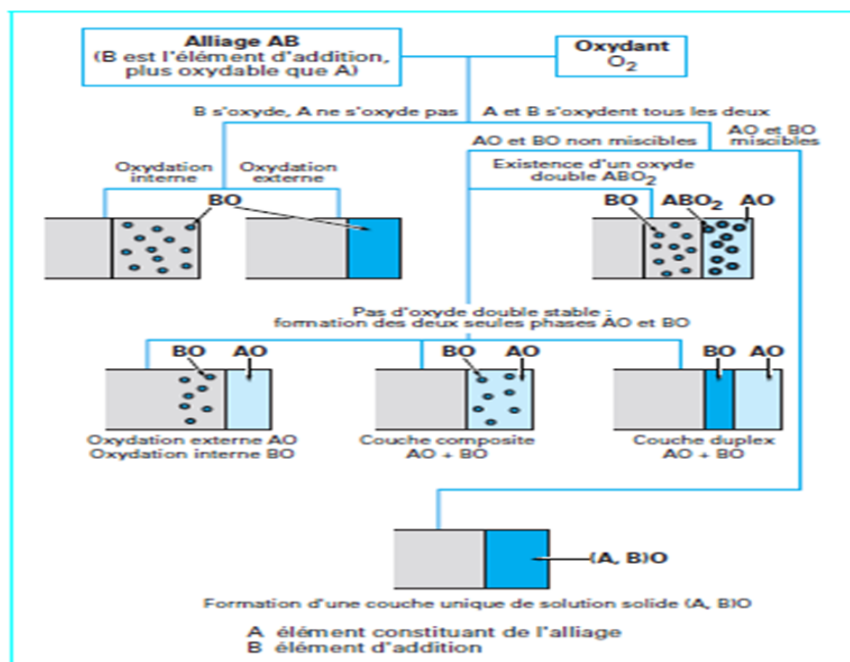


Figure I-8 : Représentation des différentes compositions et morphologies possibles de la couche de corrosion formée par oxydation thermique d'un alliage AB par l'oxygène. [22]

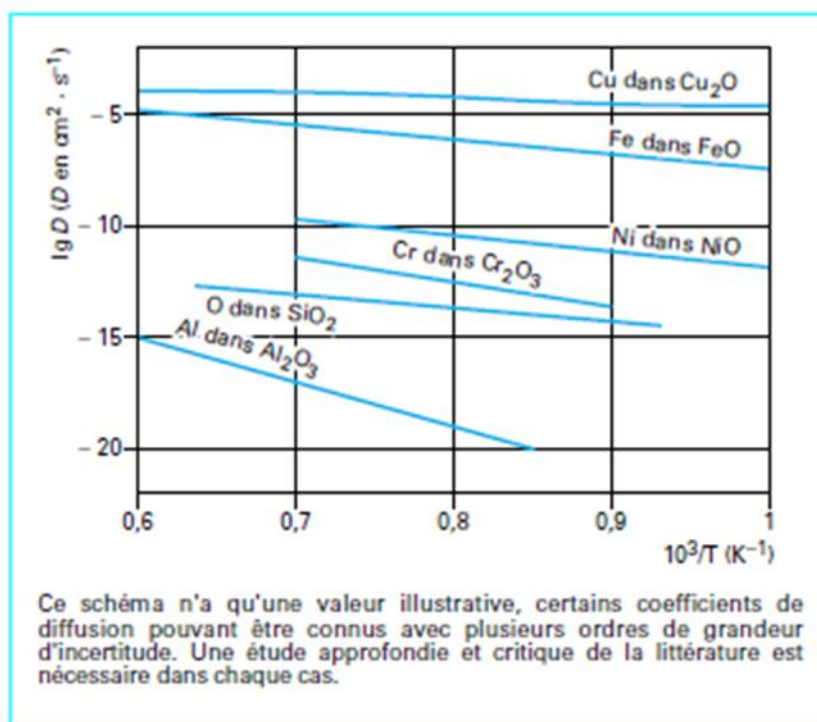


Figure I-9 : Coefficient d'autodiffusion de l'espèce la plus mobile (oxygène ou élément métallique) dans quelques oxydes. [22]

I.6.2. Alliages ternaires

L'utilisation d'alliages ternaires est, le plus souvent, dictée par des impératifs métallurgiques ou mécaniques. Les aciers FeNiCr, qui conservent la structure austénitique à toute température, se traitent, du point de vue de l'oxydation thermique, comme les FeCr, le nickel étant le moins oxydable des trois éléments. Les FeCrSi possèdent la particularité de présenter certaines compositions pour lesquelles l'oxydation est plus lente que celle théoriquement attendue pour une protection par Cr_2O_3 . On y observe en effet la formation, à l'interface alliage Cr_2O_3 , d'une fine couche de silice SiO_2 qui limite fortement la cinétique du transport de chrome vers l'extérieur.

Les alliages FeCrAl, tout comme les alliages NiCrAl ou CoCrAl, se protègent par une couche d'alumine, en accord avec les considérations thermodynamiques ci-dessus. Ils possèdent l'avantage sur les alliages binaires FeAl (ou NiAl, ou CoAl) de générer cette couche d'alumine pour des teneurs en aluminium inférieures, comme le montre tracée pour les NiCrAl. **Cet effet, dit « du troisième élément »**, se manifeste quand ce dernier (Cr) possède une affinité pour l'oxygène intermédiaire entre celle de l'élément de base (Fe, Ni ou Co) et celle de l'élément qui forme la couche d'oxyde (Al). Il est ainsi possible d'élaborer des

alliages ternaires alumino-formeurs, possédant de bonnes propriétés mécaniques et dont le comportement à l'oxydation est excellent, avec 5 % d'aluminium au maximum, alors que les binaires FeAl (ou NiAl ou CoAl) nécessiteraient des teneurs bien supérieures (15 à 25 %) pour être protégés en service par une couche d'alumine. De tels alliages binaires ne sont pas élaborables industriellement du fait de leur fragilité excessive.

I.6.2.1. Ajout d'éléments réactifs

Observée dans les années 1930, mais utilisée industriellement depuis seulement quelques décades, l'amélioration de la tenue à l'oxydation des alliages chromino et alumino-formeurs par ajout de faibles teneurs d'éléments dits « **réactifs** » ou « **actifs** » est spectaculaire.

Cette amélioration se décline en termes de réduction de la vitesse d'oxydation (surtout pour les alliages chromino-formeurs) et de diminution de l'écaillage des couches d'oxydes (pour les deux familles). Pour conférer cette amélioration, de tels éléments doivent posséder un certain nombre de propriétés bien connues : oxydes beaucoup plus stables que la chromine ou l'alumine et insolubles dans ces oxydes, taille du cation élevée. On utilise ainsi industriellement les ajouts d'yttrium, de lanthane, de cérium, de hafnium, mais beaucoup d'autres éléments ont été testés (Nd, Pr, Yb...), la plupart appartenant à la famille des lanthanides. La teneur optimale en élément(s) réactif(s) dépend du système considéré mais est toujours très faible, de 0,01 à 0,1 % en masse. Les mécanismes proposés pour expliquer l'effet des éléments réactifs (REE pour « *Reactive Element Effect*») ont donné lieu à de nombreuses controverses. [22]

Il est clair aujourd'hui que plusieurs mécanismes agissent toujours simultanément. Les plus souvent invoqués sont :

- ❖ l'**ancrage mécanique** de l'oxyde protecteur via la précipitation inter granulaire de l'oxyde de l'élément réactif ou d'un oxyde double (YCrO₃, par exemple),
- ❖ l'**inversion du sens de croissance** de l'oxyde protecteur favorisant la croissance interne par transport d'oxygène. Cette inversion résulterait soit du freinage du transport inter granulaire du cation, soit du blocage de la réaction interfaciale interne (piégeage de dislocations interfaciale),
- ❖ le **piégeage du soufre** par précipitation de sulfures de l'élément réactif autorisant la formation d'une interface alliage-oxyde « propre ».

I.7. L'alumine (Al_2O_3)

L'alumine est l'un des revêtements protecteurs les plus efficaces des alliages utilisés à haute température en atmosphère agressive.

L'alumine est, avec l'oxyde de chrome, l'un des revêtements protecteurs des matériaux utilisés à haute température, en particulier des superalliages (alliages base MCrAl ayant une bonne résistance à la corrosion à haute température et des propriétés mécaniques intéressantes).

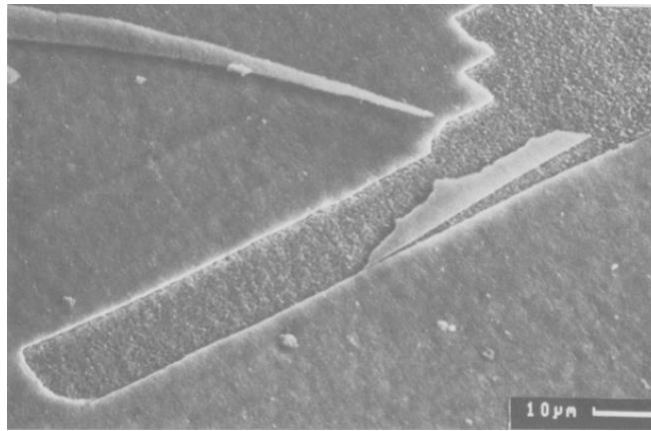


Figure I-10: Aspect général (macroscopique) de la couche d'oxyde (présentant des fissurations). [23]

L'alumine conserve ses propriétés protectrices sur un large domaine de hautes températures alors que l'oxyde de chrome commence à se volatiliser des 1000°C. Elle doit ses qualités protectrices à la faible quantité de défauts qu'elle contient. La faible quantité de défauts qu'elle contient lui permet d'être une barrière efficace pour la diffusion des ions.

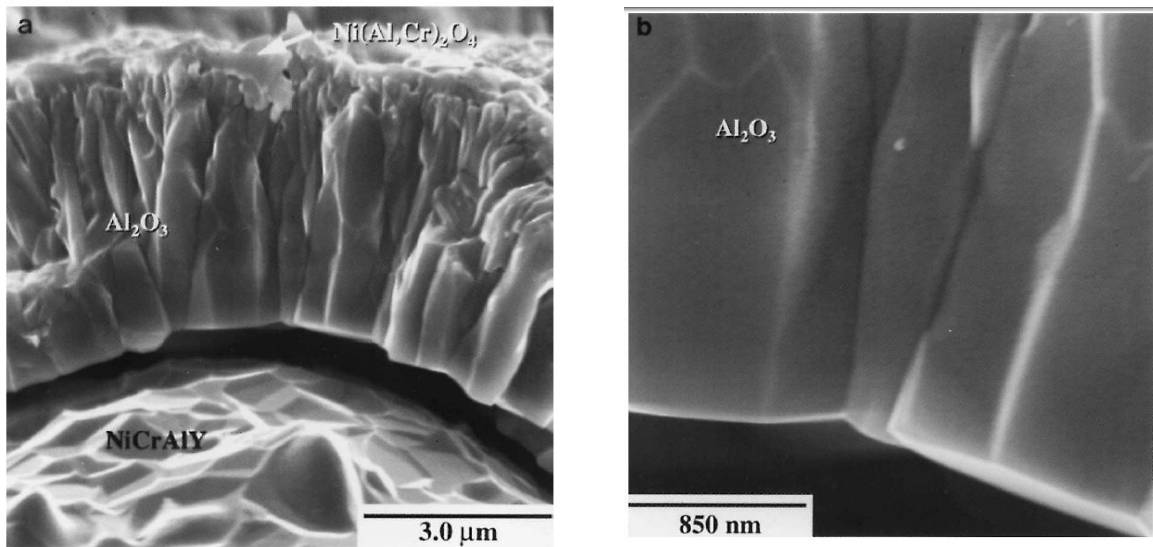


Figure I-11 : Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur un alliage NiCrAlY.

La figure **I-12** représente, schématiquement, la morphologie de la couche d'oxyde formée en 100 h à 1100°C sur un alliage Ni₄₁ Co₂₁ Cr₂₃ Al₁₅, cette couche est formée essentiellement de deux strates :

- ❖ Une strate externe, constituée de grains fins d'alumine α , à la surface de laquelle se rencontrent des trichites d'alumine α et des cristaux de spinelles.

Cette strate est caractérisée par la présence de porosité inter et intra-granulaire dont la distribution évolue en fonction de l'épaisseur. Les pores sont dispersés uniformément dans la partie externe, moins nombreux et pouvant être plus gros dans la partie interne de cette strate.

- ❖ Une strate interne, constituée de grains d'alumine dont la taille croît vers l'interface alliage/oxyde et qui présentent une tendance colonnaire (axe perpendiculaire à l'interface). Cette strate est dense, elle contient très peu de pores. La taille moyenne des grains croît de l'interface gaz/oxyde (0,2 μ m) à l'interface oxyde/alliage (0,95 μ m).

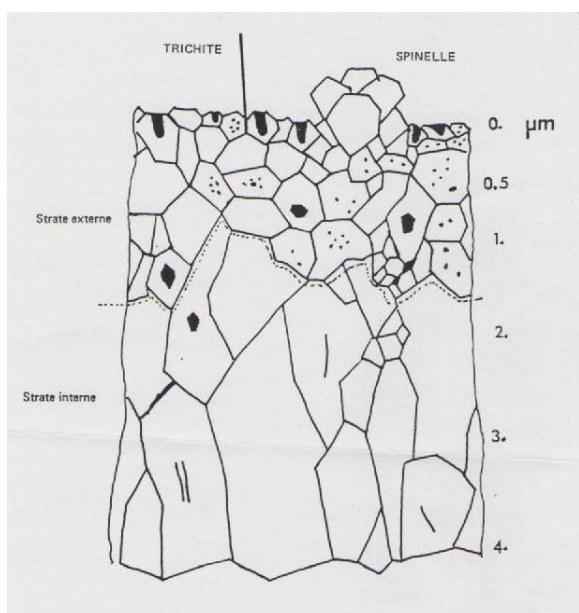


Figure I-12: Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur un alliage NiCoCrAl après 100 h d'oxydation à 1100°C.

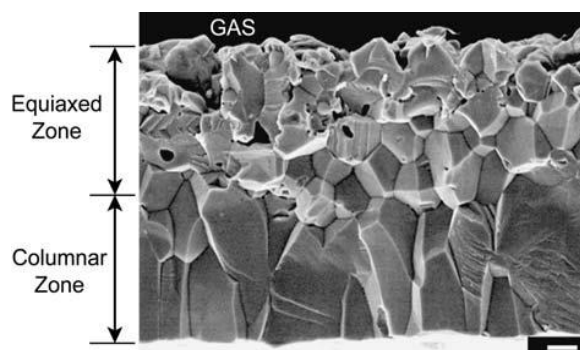


Figure I-13: Alumine formée sur l'alliage FeCrAl après oxydation [24]

I.7.1. Alumine Alpha (corindon)

Le corindon, est la phase la plus stable de l'alumine ; elle possède une structure rhomboédrique dans laquelle les ions oxygène forment un sous- réseau hexagonal compact dans lequel les ions d'aluminium occupent 2/3 des sites octaédriques interstitielles. Les paramètres de maille sont $a = 0,4758$ et $c = 1,2991$ nm. [25-26]

Parameter		Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
a (Å)	expt.	4.76050	4.9570	5.0206
	calc.	4.784	5.038	5.051
c (Å)	expt.	13.003	13.5923	13.7196
	calc.	12.9956	13.328	13.345
Vol. (Å ³)	expt.	255.467	289.242	299.491
	calc.	255.054	292.992	294.921
u		0.352	0.3475	0.355
v		0.306	0.306	0.300

Tableau I-1 : Paramètres du réseau cristallin du corindon, calculés et expérimentales (comparaisons de divers oxydes iso structuraux).

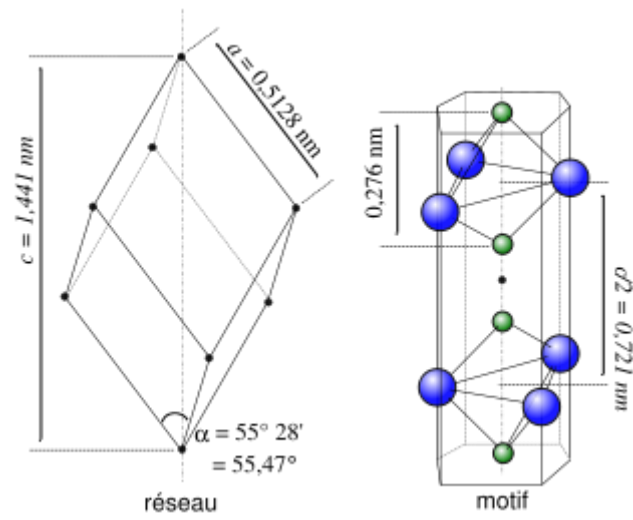
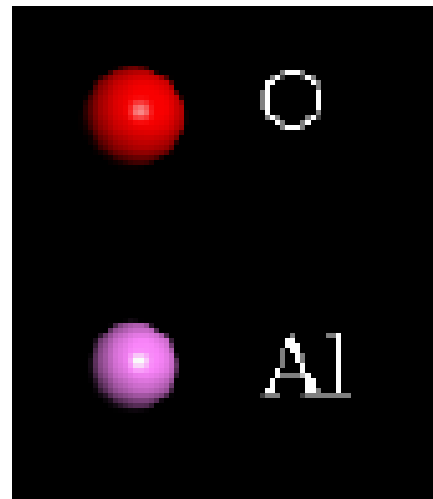
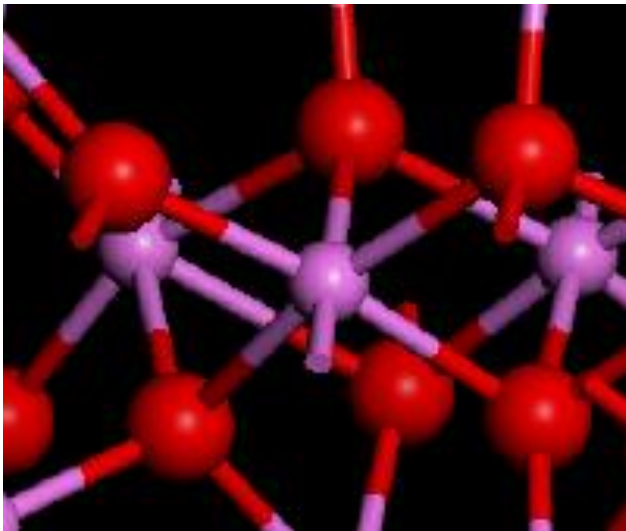


Figure I-14: Structure cristalline du corindon.



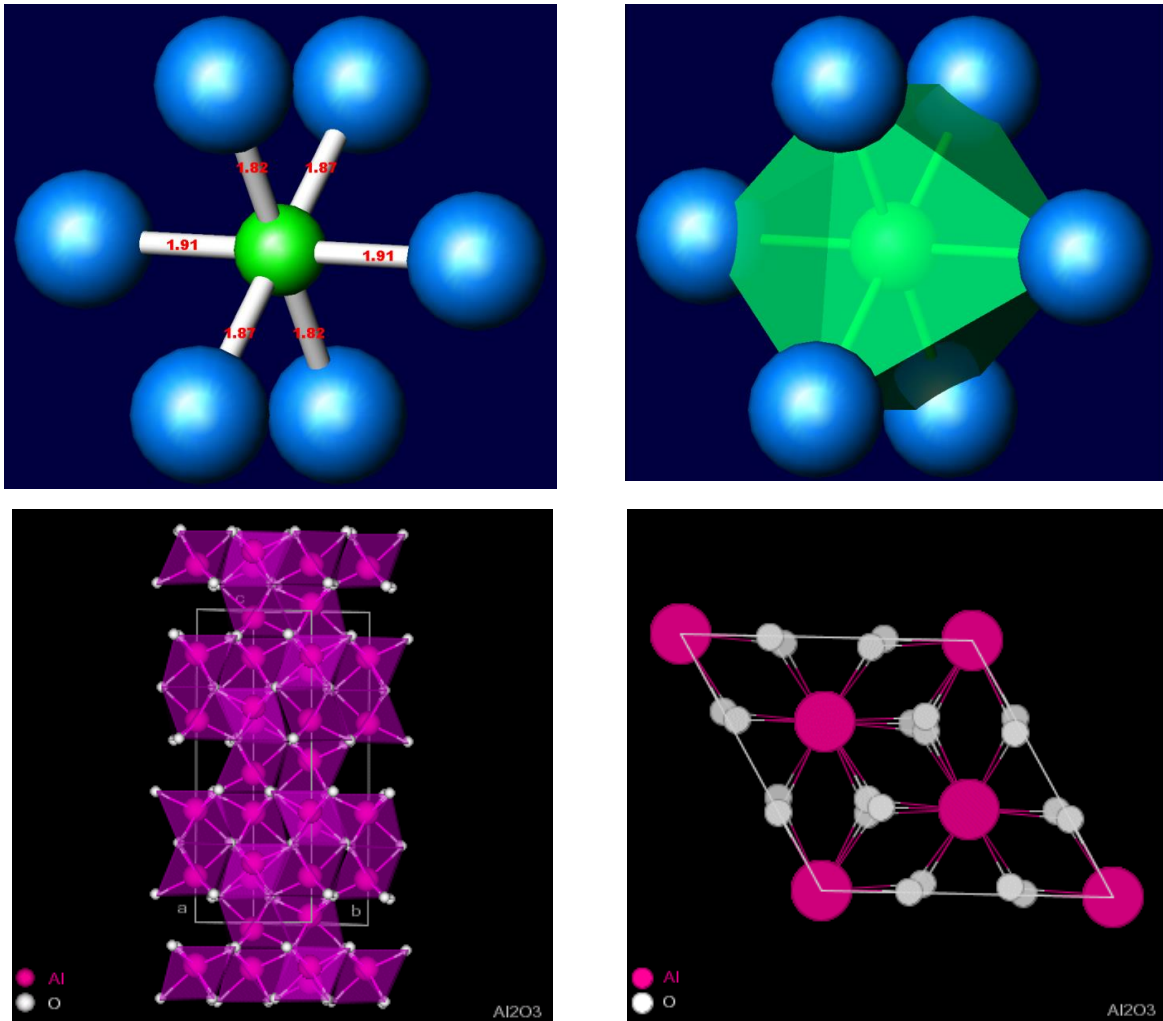


Figure I-15: Structure cristalline de l' $Al_2O_3-\alpha$ et unités AlO_6 du Corindon

$R-3c$ (167) [hR10]

$a=4.758, b= 4.758, c= 12.991, \alpha= 90^\circ, \beta= 90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$

AL at (0,0,0.355) O at (0.303,0,1/4)

I.7.2. Propriétés de l'alumine

Une bonne tenue mécanique aux températures élevées, une grande résistivité électrique, une dureté élevée, une résistance à l'usure et une inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés :

- ❖ Applications mécaniques : elle est utilisée contre l'usure et l'érosion par des particules solides,
- ❖ Application dans les barrières thermiques : elle peut servir de barrière de diffusion entre le matériau céramique et la couche de MCrAlY ou comme couche à gradient de

composition (FGM) permettant une meilleure tenue de la zircone sur la couche de MCrAlY,

- ❖ Protection à haute température : elle permet de protéger l'acier contre la corrosion à haute température ($T < 900$ °C sauf si le dépôt est en phase α),
- ❖ Domaine médical : son caractère biocompatible permet son utilisation pour des applications orthopédiques,
- ❖ Dans le domaine électronique, elle est utilisée dans la conception de microsystème tels que : MEMS (Micro-Electro Mechanical Systems)· MISFET (Metal-Insulator Semiconductor Field-Effect Transistor) et SOI (Silicon-On-Insulator).

Les revêtements d'alumine font l'objet de nombreuses applications industrielles, notamment en tant que : revêtement anti-usure· gaine de protection dans des capteurs de température· couche diélectrique dans les ozoneurs· couche protectrice dans les cellules solaires· membrane dans les détecteurs de gaz.

L'alumine existe sous plusieurs structures cristallines différentes. Sa forme stable est appelée α ou corindon, elle possède aussi de nombreuses formes métastables dont l'aluminye. Les propriétés intrinsèques de l'alumine sont résumées dans le Tableau I-2. [27]

Propriétés physiques	
Masse volumique (g/cm ³) ρ	3,9
Poids moléculaire (g/mole) M	102
Propriétés mécaniques	
Dureté (GPa)	21
Module d'Young (GPa) E	300-400
Coefficient de poisson ν	0,25
Résistance à la flexion (MPa) σ_f	380

Ténacité (MPa.m ^{1/2}) K _{1C}	2-3
Propriétés électriques	
Résistivité électrique à 20 °C (Ohm.m)	> 10 ¹²
Constante électrique ε _r	9-10
Résistance diélectrique (kV/mm)	10-20
Propriétés thermiques	
Chaleur spécifique (J/K.kg) C _p	900
Conductivité thermique (W/m.K) à 20°C / 500°C	26-35 / 10-15
Coefficient de dilatation linéaire (K ⁻¹) de 20 à 1000 °C	8-9 x 10 ⁻⁶
Point de fusion (°C)	2050
Propriétés optiques	
Indice de réfraction	1,76

Tableau I-2 : Propriétés de l'alumine.

CHAPITRE II

Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

II.1. Introduction

Le rayonnement infrarouge (IR) a été découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Son domaine est localisé entre la région du spectre visible, au-delà du rouge, et des ondes hertziennes et s'étend de 12500 à 10 cm^{-1} . Il est arbitrairement divisé en trois catégories (**Figure II-1**) :

- ❖ Le proche infrarouge entre 12500 et 4000 cm^{-1} ,
- ❖ Le moyen infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} ,
- ❖ Le lointain infrarouge entre 400 et 10 cm^{-1} .

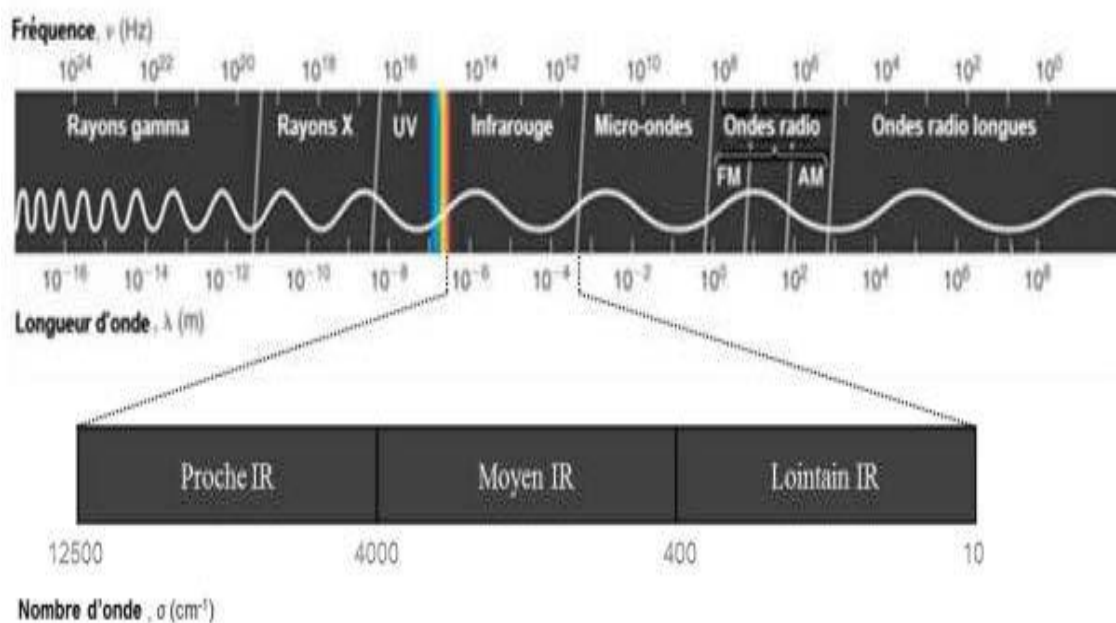


Figure II-1 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

C'est dans le moyen infrarouge que l'on retrouve l'énergie des mouvements internes de la molécule (les vibrations moléculaires) qui est unique pour chacune d'entre elles. Les fréquences de ces vibrations moléculaires dépendent de la masse de l'atome, de la géométrie et de la nature des liaisons chimiques. On obtient ainsi des informations sur la structure moléculaire et l'environnement local des liaisons chimiques. [28, 29, 30, 31]

Au cours de cette partie, nous effectuerons un rappel du principe de l'absorption dans le moyen infrarouge et des différents modes de vibration associés. Nous présenterons le fonctionnement d'un spectromètre infrarouge et des différents accessoires utilisés au cours de cette thèse. Enfin nous aborderons le principe de traitement et de décomposition des spectres infrarouge.

II.2. Principe de l'absorption dans le moyen infrarouge

Les bandes d'absorption du moyen infrarouge sont issues de l'interaction entre la composante électronique du rayonnement électromagnétique et les dipôles électriques oscillants des liaisons non symétriques entre deux atomes distincts. Les fréquences, de l'onde et de vibration de la liaison, doivent être identiques, en résonance, et satisfaire à la relation de Planck-Einstein :

$$\Delta E = h\nu \quad \text{Equation II-1}$$

où

- ❖ ΔE : est la différence d'énergie entre deux états quantiques,
- ❖ h : la constante de Planck,
- ❖ ν : la fréquence de l'onde électromagnétique.

On dit d'une vibration quelle est « active » en IR si le mouvement qui lui est associé entraîne une variation du moment dipolaire $\vec{\mu}$ (C.m). Le moment dipolaire est fonction de la charge q et de la distance d entre les atomes :

$$|\vec{\mu}| = q \cdot d \quad \text{Equation II-2}$$

Ainsi en l'absence de dipôle permanent, il n'y a pas de couplage et donc pas d'absorption d'énergie. C'est le cas des liaisons non polaires, et des molécules diatomiques homonucléaires, qui sont dites « transparentes » ou inactives dans le moyen infrarouge.

II.2.1. Modèle de l'oscillateur harmonique

Le modèle de l'oscillateur harmonique est un modèle simple qui permet de mieux comprendre le principe de la vibration d'une liaison. La figure II-2 présente le schéma d'une molécule diatomique formée par deux masses m_1 et m_2 pouvant glisser sans frottement sur un plan et reliées par un ressort figurant la liaison.

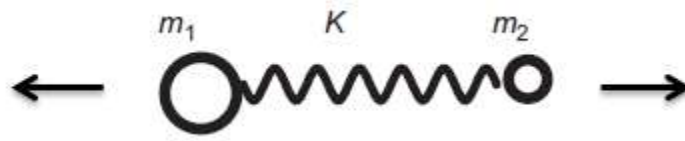


Figure II-2 : Représentation schématique d'une molécule diatomique.

Si les deux masses sont écartées d'une distance x_0 par rapport à la distance d'équilibre puis qu'on les relâche, le système va se mettre à osciller avec une fréquence de vibration dépendant de la constante de raideur du ressort K (N.m^{-1}) et des masses en présence données par la loi de Hooke :

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{Equation II-3}$$

avec μ (kg) correspondant à la masse réduite du système :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{Equation II-4}$$

Dans le domaine du moyen infrarouge, il est d'usage d'exprimer les fréquences v sous forme de nombres d'ondes σ (cm^{-1}), *wavenumber* en anglais, reliés par la formule :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c} \quad \text{Equation II-5}$$

où

- ❖ c : correspond à la vitesse de la lumière,
- ❖ λ : la longueur d'onde.

Ainsi le nombre d'onde pour la vibration d'une liaison d'un système diatomique devient :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Equation II-6}$$

II.2.2. Compose réels

Le modèle de l'oscillateur harmonique ne tient pas compte de la nature réelle des liaisons qui ne sont pas des ressorts parfaits et n'est donc valable que pour de petites déformations. La modélisation permet d'aller plus loin en faisant intervenir plusieurs termes correctifs dus à l'anharmonicité des oscillations.

Par approximation, l'énergie absorbée ou émise par molécule peut être séparée en trois composants : l'énergie électronique (E_{elec}), l'énergie vibrationnelle (E_{vib}), et l'énergie rotationnelle (E_{rot}) :

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \quad \text{Equation II-7}$$

Les valeurs de ces énergies sont très différentes entre elles et peuvent varier indépendamment les unes des autres.

Contrairement au rayonnement UV/Visible ($1 \text{ eV} < E < 6 \text{ eV}$), le rayonnement dans le moyen infrarouge ($0,5 \text{ eV} < E < 0,02 \text{ eV}$) n'est pas assez énergétique pour induire des transitions entre niveaux électroniques. Ainsi, les transitions auront lieu entre niveaux de vibration d'un même niveau électronique accompagnées d'une variation du nombre quantique de rotation. Les spectres infrarouges sont donc un mélange de vibrations-rotations, c'est-à-dire que chaque transition de vibration est accompagnée de plusieurs dizaines de transitions de rotation distinctes. [28]

II.2.3. Modes de vibrations

Dans une molécule, les positions relatives des atomes varient en permanence. Ce phénomène est le résultat du grand nombre de modes de vibration et de rotation autour des liaisons de la molécule. Dans le cas d'une molécule diatomique ou triatomique simple, il est facile de définir le nombre et la nature de ces vibrations.

Quand une lumière IR traverse une molécule certaines liaisons et groupes chimiques de la molécule absorbent de l'énergie et se mettent à vibrer on peut considérer qu'il existe deux types de vibrations fondamentales dans la molécule :

- ❖ Les vibrations de valence ou d'élongation : vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison, on distingue :

1. Elongation symétrique (les deux atomes "extérieurs" s'éloignent et se rapprochent simultanément de l'atome central).
2. Elongation asymétrique (quand l'un des atomes "extérieurs" se rapproche, l'autre s'éloigne de l'atome central).

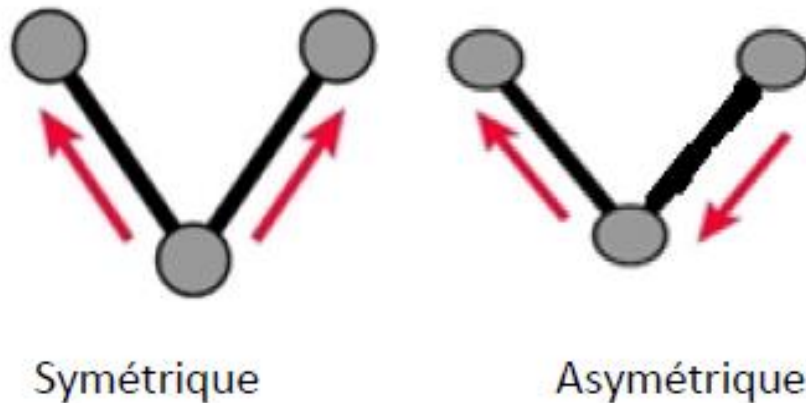


Figure II-3: Les vibrations d'élongation.

- ❖ Les vibrations de déformation angulaire : vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue :
 1. les vibrations de déformation dans le plan (en cisaillement, bascule).
 2. les vibrations de déformation hors du plan (en balancement, torsion). [32]

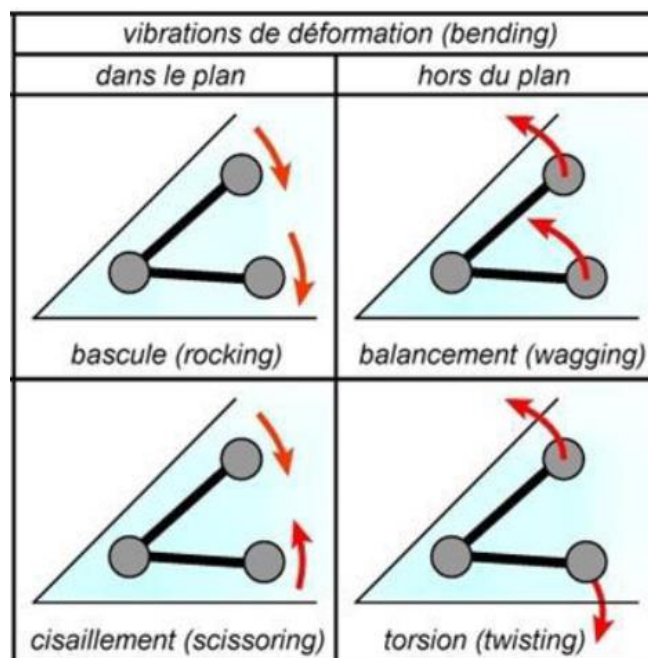


Figure II-4 : Différents types de vibration.

II.3. Instrumentation

Il y a deux catégories d'instruments : les spectromètres de types dispersifs et ceux à transformée de Fourier. La première catégorie mesure chaque fréquence individuellement à l'aide de filtres ou d'un monochromateur selon la plage spectrale étudiée, ce qui prend de 10 à 15 min par échantillon. Pour pallier à cette lenteur d'acquisition, les spectromètres FT-IR ont été développés, dont la pièce essentielle est l'interféromètre « souvent de type Michelson (1891) » qui permet la mesure de toutes les fréquences simultanément.

II.3.1. Spectromètres à transformée de Fourier (FTIR)

Le principe d'un spectromètre FTIR et de l'interféromètre de Michelson sont illustrés Figure II-5 et Figure II-6. Le rayonnement issu de la source infrarouge vient frapper la séparatrice semi-transparente à l'IR (ici la séparatrice est en KBr) qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile qui introduit une différence de trajet variable δ , puis sont recombinaison sur la séparatrice. Lors de la recombinaison des deux faisceaux, la différence de phase créée entraîne une interférence, constructive ou destructive selon la différence des longueurs de trajet. Le faisceau recombinaison traverse ensuite

l'échantillon avant d'aller vers le détecteur qui reçoit l'intensité lumineuse globale. Le signal en sortie du détecteur est traduit sous forme d'un interférogramme :

$$I = F(\delta) \qquad \text{Equation II-8}$$

Cet interférogramme est composé de milliers de points (fonction de la position du miroir mobile) qui possèdent une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source. Ces données sont ensuite traitées mathématiquement par une transformée de Fourier à l'aide d'un ordinateur. On obtient ainsi la représentation classique du spectre :

$$I = F(\sigma) \qquad \text{Equation II-9}$$

Pour obtenir un spectre d'un échantillon, on enregistre deux spectres des intensités transmises : l'un sans échantillon, que l'on appelle *background* (fond d'absorption), qui correspond au « blanc » ou « zéro » du signal, et l'autre avec échantillon. Le spectre de l'échantillon sera obtenu par comparaison des deux spectres précédents en % de T (transmittance) ou en absorbance :

$$A = \log \frac{1}{T} \qquad \text{Equation II-10}$$

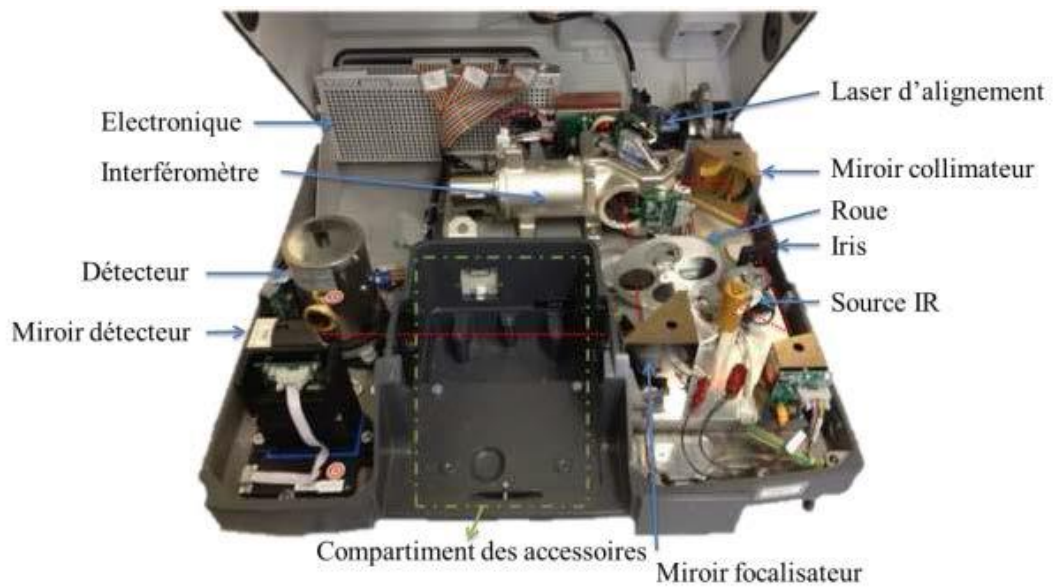


Figure II-5 : Spectromètre FTIR utilisé dans cette étude.

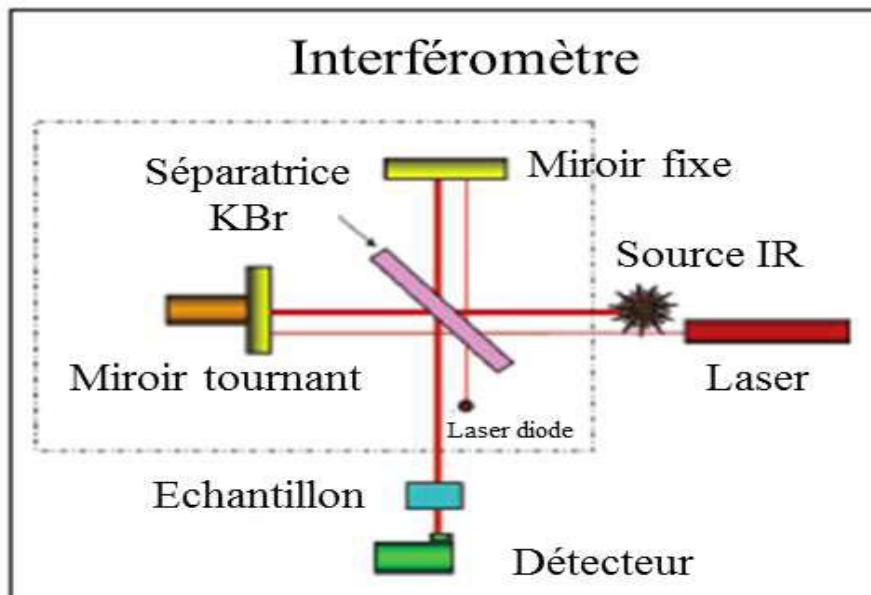


Figure II-6 : Interféromètre de Michelson.

II.3.2. La transmission

Lorsqu'un rayonnement incident d'intensité I_0 pénètre dans un échantillon absorbant dans l'IR son intensité est égale à I de l'autre côté de l'échantillon et suit la loi de Beer-Lambert (**Figure II-7**). On définit alors la transmittance $T = I/I_0$ que l'on exprime en %, l'absorbance est donc définie par :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Equation II-11}$$

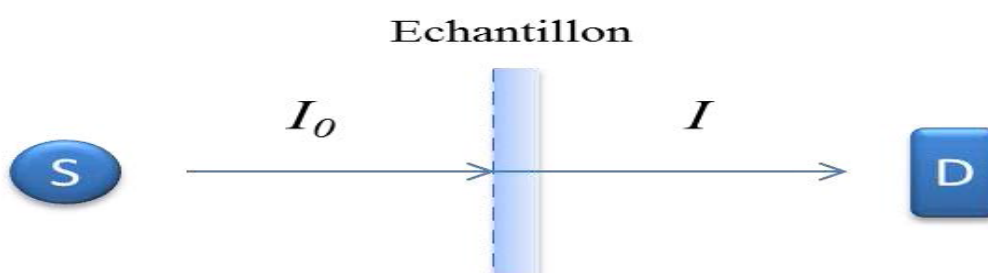


Figure II-7 : Principe de la transmission (S = source, D = détecteur).

Pour ce mode de mesure, il est nécessaire d'utiliser un support transparent en infrarouge tel que le bromure de potassium (KBr), le sélénure de zinc (ZnSe) ou encore le fluorure de calcium (CaF_2), le fluorure de baryum (BaF_2) et le germanium (Ge).

Dans le cas de l'analyse d'un solide, on en disperse quelques milligrammes dans un milieu qui joue le rôle de matrice, comme le Nujol (huile de paraffine), que l'on dépose entre deux fenêtres du support choisit (par exemple de ZnSe). Ou bien directement dans du KBr que l'on broie avec le solide pour ensuite le comprimer sous forme d'une petite pastille à l'aide d'une presse. Cette méthode d'analyse n'est possible que si le solide peut être réduit en poudre fine et n'est pas opaque à l'IR, avec le risque de la création d'interactions parasites avec la matrice.

II.4. Groupes fonctionnels dans le moyen infrarouge

Les groupements d'atomes (appelés aussi groupes fonctionnels) les plus courants et détectables par spectre IR sont :

- ❖ Les alcools,
- ❖ Les acides carboxyliques,
- ❖ Les aldéhydes,
- ❖ Les cétones,
- ❖ Les esters,
- ❖ Les amines,
- ❖ Les amides.

II.4.1. Fréquences des groupements fonctionnels :

La fréquence approximative (ou le nombre d'onde) d'absorption des groupements fonctionnels organiques usuels dans l'infrarouge peut être calculée à partir de la masse des atomes et des constantes de rappel de la liaison à laquelle ils participent. Ces fréquences, appelées fréquences de groupement fonctionnels, sont rarement absolues, car elles dépendent des interactions entre les différents modes de vibration des atomes de la molécule. Ces interactions sont souvent faibles, si bien que l'on peut assigner à chaque groupement fonctionnel un domaine de fréquences dans lequel la probabilité de présence du pic d'absorption correspondant est très élevée. Le tableau (II-1) énumère les fréquences de plusieurs groupements fonctionnels. [33]

Liaison	Type de composé	Domaine de nombre d'onde/cm ⁻¹	Intensité
C—H	Alcanes	2850-2970	Forte
		1340-1470	Forte
C—H	Alcènes $\left(\begin{array}{c} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \end{array} \right)$	3010-3095	Moyenne
		675-995	Forte
C—H	Alcynes (—C≡C—H)	3300	Forte
C—H	Noyaux aromatiques	3010-3100	Moyenne
		690-900	Forte
O—H	Alcools monomères, phénols.	3590-3650	Variable
	Alcools à liaisons d'hydrogène, phénols.	3200-3600	Variable
	Acides carboxyliques monomères.	3500-3650	Moyenne
	Acides carboxyliques à liaisons d'hydrogène	2500-2700	Étendue
N—H	Amines, amides	3300-3500	Moyenne
C=C	Alcènes	1610-1680	Variable
C=C	Noyaux aromatiques	1500-1600	Variable
C≡C	Alcynes	2100-2260	Variable
C—N	Amines, amides	1180-1360	Forte
C≡N	Nitriles	2210-2280	Forte
C—O	Alcools, éthers, acides carboxyliques, esters	1050-1300	Forte
C=O	Aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters	1690-1760	Forte
NO ₂	Composés nitrés	1500-1570	Forte
		1300-1370	Forte

Tableau II-1: Fréquences des principaux groupements organiques.

II.5. Interprétation du spectre

Il n'y a pas de règles strictes pour l'interprétation d'un spectre IR. Cependant, avant toute interprétation, certaines conditions doivent être remplies :

- ❖ Le spectre doit présenter une résolution et une intensité adéquate.
- ❖ Le spectre doit être celui d'un composé raisonnablement pur.
- ❖ Le spectromètre doit être calibré pour que les bandes soient observées à leur propre fréquence ou longueur d'onde.

- ❖ Le conditionnement de l'échantillon doit être spécifié. Si un solvant est employé, il faut préciser le type de solvant, la concentration de l'échantillon et l'épaisseur de la cellule devra être indiqués. [34]

II.6. Les avantages de la spectroscopie IR

- ❖ Rapidité, Reproductibilité et fiabilité,
- ❖ Haute résolution spectrale,
- ❖ Simplicité mécanique: la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile,
- ❖ Calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile,
- ❖ Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs. La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en contrôle qualité. Il est en outre possible d'effectuer des analyses quantitatives de grande précision avec ce type de spectromètre. [35]

CHAPITRE III

Matériaux et Techniques Expérimentales

III.1. Matériau étudié

III.1.1. Métallurgie de l'alliage utilisé

Le matériau utilisé pour cette étude est l'alliage PM2000 fabriqué par Plansee, c'est un alliage durci par dispersion d'oxyde d'yttrium de type ODS (Oxide Dispersion Strengthened) utilisé pour des applications pour lesquelles une bonne résistance au fluage et à l'oxydation est requise (turbines, moteurs à explosion, fours, échangeurs thermiques,...). Cet alliage, dont la composition chimique est donnée dans le tableau **III-1**, développe à haute température une couche d'alumine protectrice. La croissance et l'adhésion de cette couche sont fortement influencées par la présence de particules d'yttrium, de zirconium de chrome, etc.

Elément	Pourcentage en masse (% masse)
Al	5.0%
C	0.02%
Cr	22.0%
Mn	0.2%
Si	0.3%
Y	0.1%
Zr	0.1%
Fe	Balance

Tableau III-1: Composition massique du PM2000.

Le PM2000 est fabriqué par métallurgie des poudres suivant la procédure décrite sur la figure **III-1**. Après obtention des poudres métalliques par atomisation de l'alliage suivant la méthode Osprey, une opération de « pré-mixage » est effectuée, elle consiste à brasser les poudres des différents éléments afin d'obtenir un mélange homogène. C'est pendant cette opération que les particules d'yttrium sont ajoutées, ce qui permet d'obtenir une bonne homogénéisation dans la matrice. L'étape suivante est la mécano-synthèse ou broyage réactif qui est réalisée sous argon et permet d'obtenir des particules d'une granulométrie inférieure à 150µm. L'opération suivante est la compaction isostatique à chaud qui permet d'obtenir un lopin de matière dense en comprimant très fortement la poudre à haute température. Enfin, un

traitement thermo-mécanique (extrusion à chaud) est effectué dans le but de générer la formation d'une microstructure adaptée à l'utilisation à haute température.

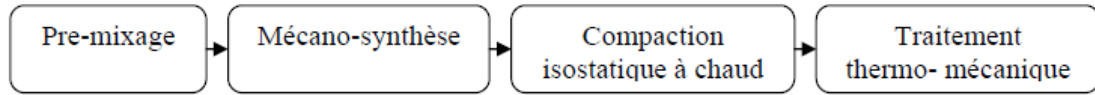


Figure III-1: Gamme de fabrication du PM2000.

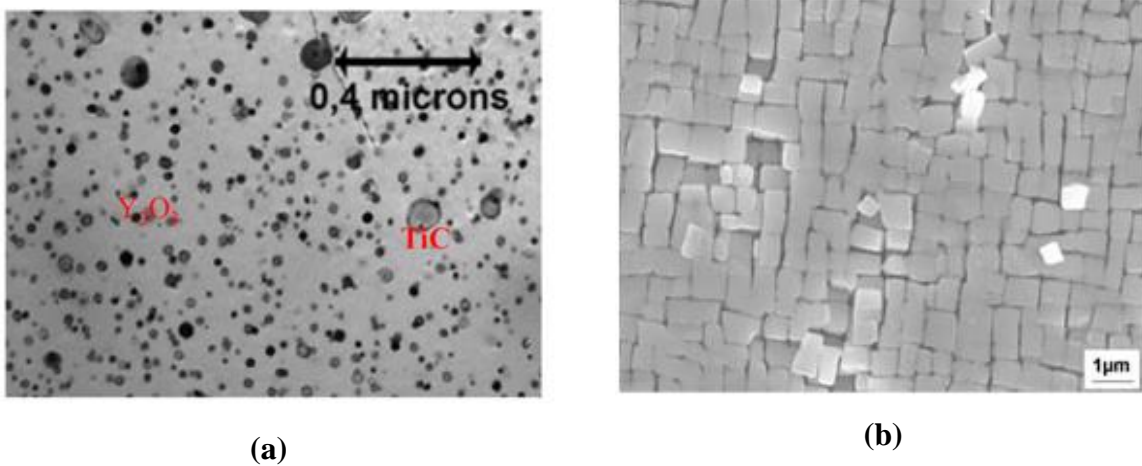


Figure III-2 : Microstructure obtenue par microscopie électronique à balayage de superalliages ;(a) Cas du PM2000 [36], (b) Cas des alliages CMSX4 [37].

Ajoutée à l'action bénéfique de l'yttrium, cette microstructure confère d'excellentes caractéristiques mécaniques jusqu'à des températures proches de la température de fusion.

III.1.2. Caractéristiques du PM2000

Caractéristiques magnétiques	
Température de curie (°C)	600
Caractéristiques mécaniques	
Dureté-Vickers (kgf mm ⁻²)	230
Elongation à la rupture (%)	<25
Résistance à la traction (MPa)	560
Caractéristiques physiques	
Densité (g.cm ⁻³)	7.22
Point de fusion (°C)	1380-1490
Caractéristiques thermiques	
Coefficient d'expansion thermique à 20-100°C (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	11.1
Conductivité thermique à 23°C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	16
Temp. maximale d'utilisation dans l'air (°C)	1100-1300
Caractéristiques électriques	
Résistivité électrique (μOhmcm)	134
Coefficient thermique (k ⁻¹)	0.0001

Tableau III-2: Caractéristiques du PM2000.

III.1.3. Avantages du PM2000

- ❖ Résistance au fluage extraordinaire jusqu'à 1350°C,
- ❖ Haute résistance à chaud jusqu'à 1300°C,
- ❖ Oxydation à chaud et excellente résistance à la corrosion,
- ❖ Très résistant contre la coke et la carburation par rapport aux alliages NiCr,
- ❖ En raison de sa faible densité, des composants fabriqués à partir de PM2000 sont plus légers que ceux fabriqués à partir de matériaux à base de Ni,
- ❖ Une stabilité élevée contre les flux de gaz à haute vitesse à des températures jusqu'à 1300°C,
- ❖ Outillage pour machines à hautes performances mécaniques.

III.1.4. Domaines d'application typiques pour les PM2000

- ❖ Manches thermocouple pour haute températures,
- ❖ Porteurs de charge pour les pièces pour la construction de four à haute température,
- ❖ Pièces en aéronautique,
- ❖ Composant pour l'usine de produits chimiques de construction,
- ❖ Pièces pour moteurs à combustion.

III.2. Echantillons et traitements

III.2.1. Préparation des échantillons

L'alliage PM2000 à base de fer renforcé par dispersion d'oxyde (ODS) reçu par Schwarzkopf Plansee a été utilisé; sa composition chimique en pourcent en poids est la suivante: Fe- 5,0Al- 22,0Cr- 0,2Mn- 0,02C- 0,3Si- 0,1Y- 0.1Zr % poids. Les échantillons destinés aux essais sont de formes rectangulaires, de dimensions 1x1(cm²), 1x2 (cm²) et l'épaisseur ; 1,0 ± 0,1mm (figure III-3). L'oxydation de l'alliage PM2000 comme un matériau résistant à la chaleur pour les applications à haute température a été effectuée sous air aux températures de 873, 973, 1073, 1173, 1273, 1373 et 1473K, dans un four à moufle (figure III-4), le cycle thermique imposé consiste en

- ❖ Un chauffage jusqu'à la température spécifiée à la vitesse de 20K / min,
- ❖ Un maintien de 7h à la température d'oxydation,
- ❖ Un refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante (refroidissement à l'air).

L'incertitude sur la température était $\Delta T = \pm 02 \text{ K}$.

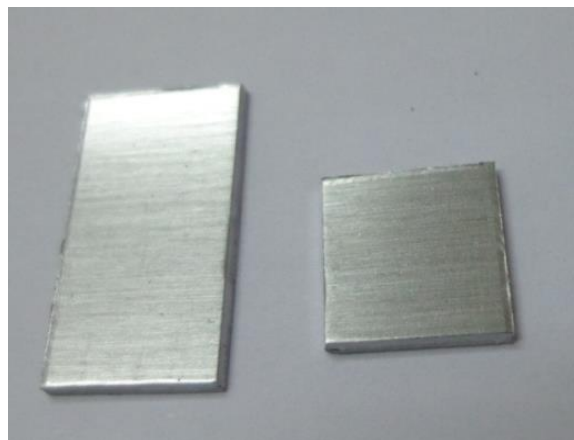


Figure III-3: Echantillons découpés aux dimensions de 1x1cm² et 1x2cm².



Figure III-4 : Four à moufle prothèrm.

III.3. Techniques expérimentales

III.3.1. Caractérisation des échantillons

Les méthodes d'investigations employées dans ce travail sont la spectroscopie FTIR et la microscopie électronique à balayage dotée d'une analyse EDX.

III.3.2. Spectroscopie Infrarouge de Transformation de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, ou de transmission d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions présentes dans le matériau. Les spectres IR ont été obtenus en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer (figure III-5) à une résolution de 8 cm^{-1} . La technique infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**) a été utilisé dans le mode de transmission dans la gamme $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Pour chaque échantillon, 120 scans ont été utilisés.



Figure III-5 : Spectromètre Perkin-Elmer.

III.3.2.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse FTIR

Après l'oxydation des échantillons à différentes températures (figure III-6), 0.02-0.05 mg d'oxydes a été grattée (figure III-7). L'oxyde a été ensuite comprimé avec 0.2 g de KBr (figure III-8) à froid sous presse isostatique (CIP) 150 MPa (figure III-9), afin d'obtenir une pastille d'épaisseur 200-250 μ m (figure III-11). Les spectres de transmission ont été obtenus en divisant le signal transmis à travers la pastille (**I**) par le signal de mesure à travers une ouverture de mêmes dimensions (**I₀**). Tous les spectres infrarouges sont des rapports d'absorbance ($A = -\log(I / I_0)$) en fonction des nombres d'ondes incidentes.



Figure III-6 : Echantillons oxydées 7 heures à 700°C (973 K).

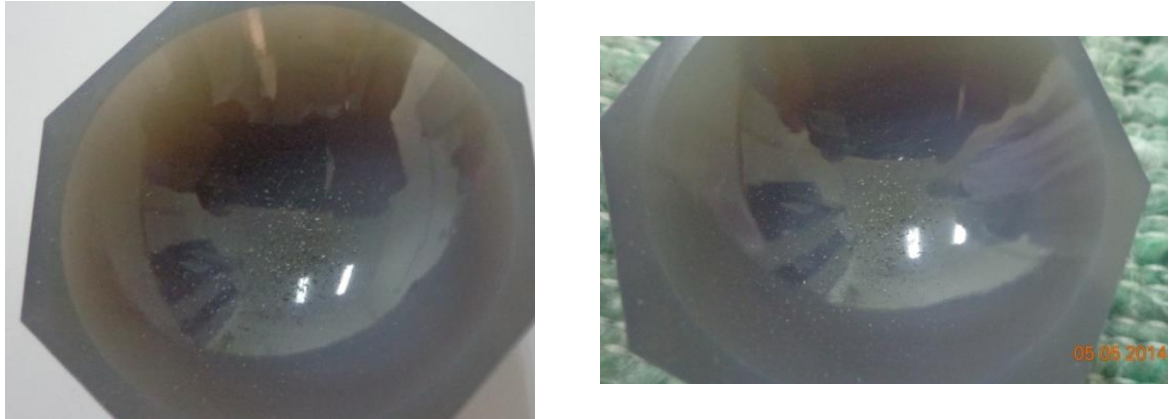


Figure III-7 : Couche d'oxyde grattée.



Figure III-8 : Mélange de l'oxyde gratté avec du KBr.



Figure III-9 : Presse.



(a)



(b)

Figure III-10 : Accessoires de pastillage (a), et pastille sur l'accessoire (b).

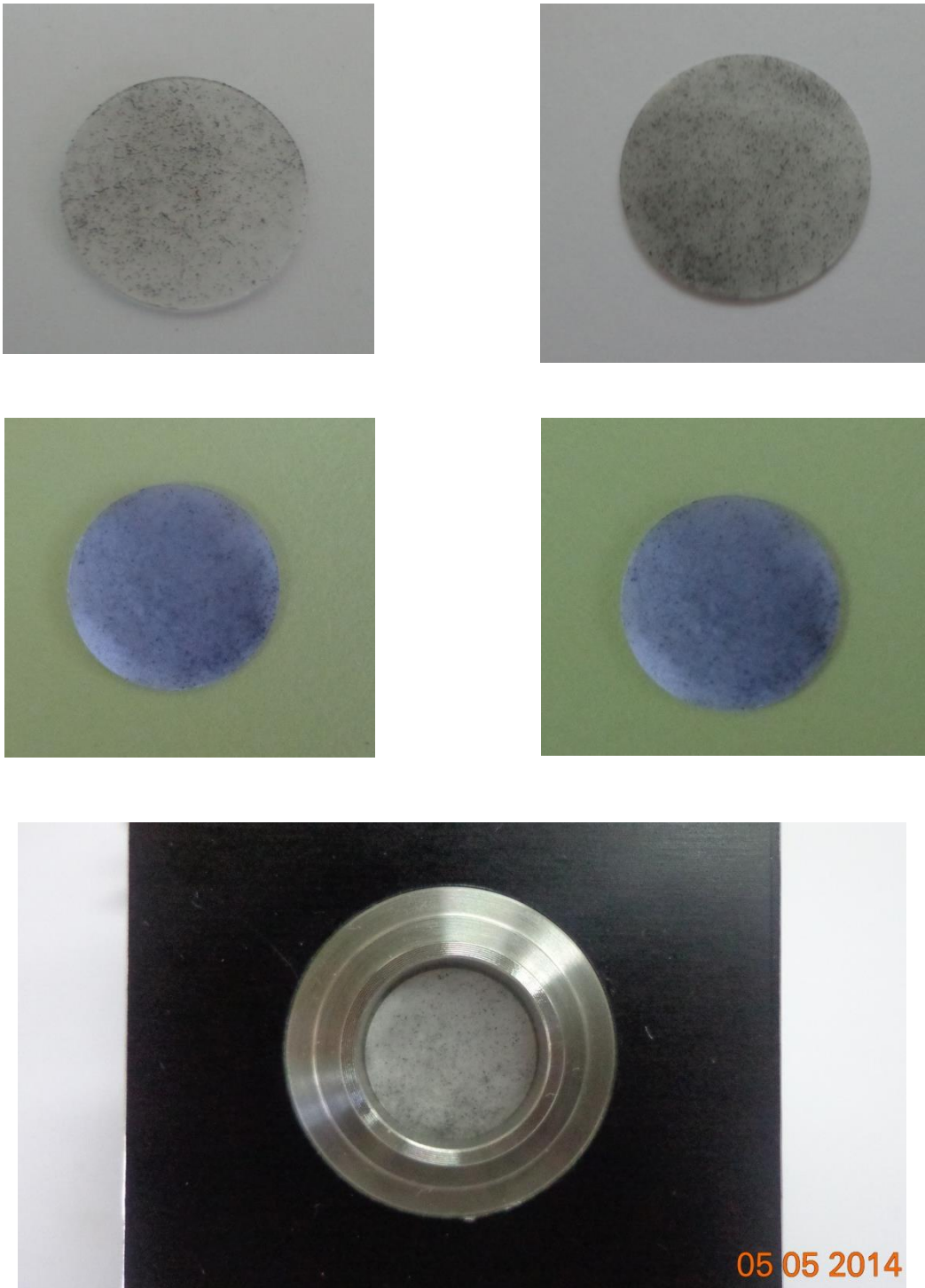


Figure III-11 : Diverses pastilles et pastille placée sur un porte échantillon.

Les résultats étant obtenus ; il est préférable de les enregistrer en datas (Numériques) afin de pouvoir les exploiter de manière optimale. Les spectres data sont ensuite tracés sur un support (Logiciel ; exemple : ORIGINE, EXCEL, KALEIDA Graph, etc...). L'exploitation et l'analyse faisant l'objet du chapitre IV.

III.3.3. Microscopie Electronique à Balayage(MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. L'instrument utilisé pour effectuer une image MEB est appelé Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F (**figure III-12**) En utilisant les paramètres de réglage suivant :

- ❖ Voltage : 15.0 kV,
- ❖ Energie : entre 0 et 20 keV,
- ❖ Résolution : 512 x 384 Pixel.



Figure III-12 : Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F.

III.3.3.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse MEB

Après les traitements thermiques à différentes températures, l'échantillon est fixé dans le porte échantillon (**figure III-13**), puis introduit dans l'appareil.

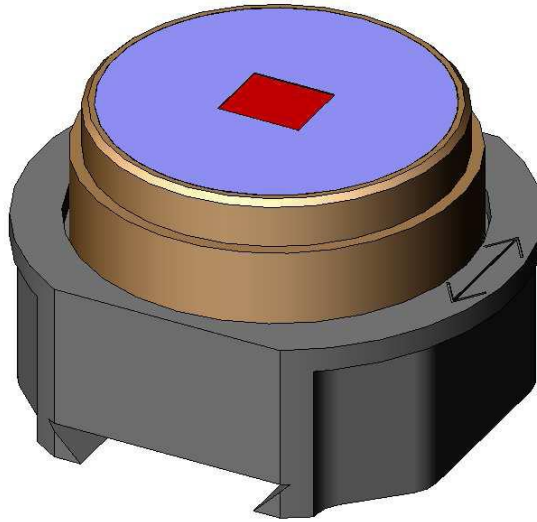


Figure III-13: Porte échantillon pour l'analyse MEB.

CHAPITRE IV

Résultats Expérimentaux

IV.1. Etude expérimentale

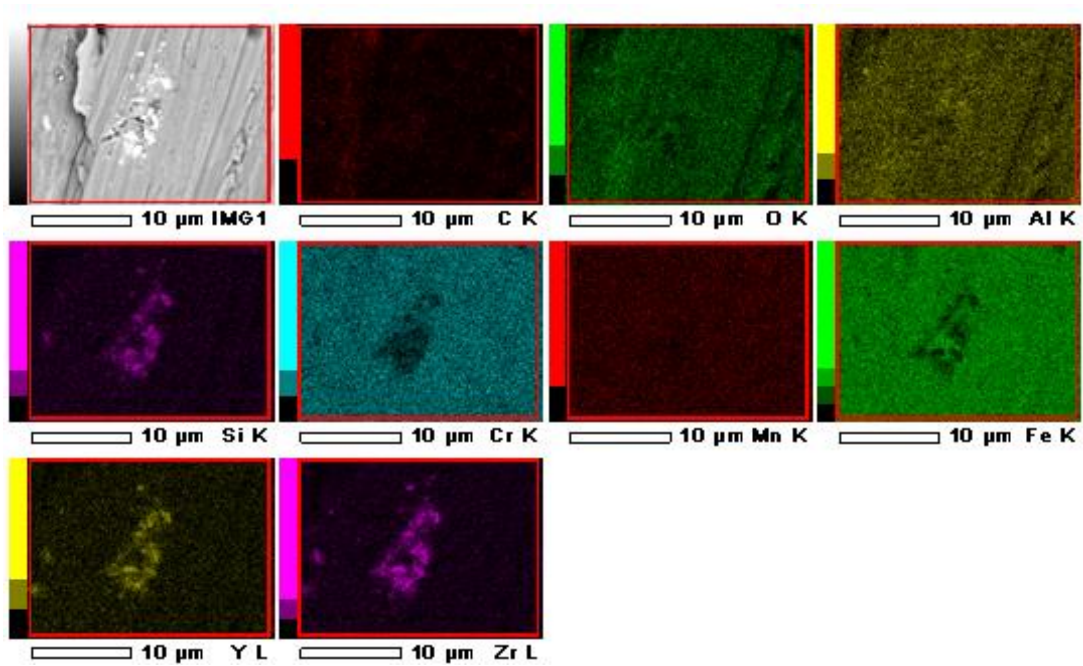
Le matériau utilisé pour cette étude est l'alliage PM2000 (**PLANSEE**), matériau dont la composition chimique est donnée en tableau **III-1 (CHAPITRE III)**.

L'alliage PM2000 (**PLANSEE**) à base de fer chrome (ferritique) présente un très bon comportement à l'oxydation, extrêmement résistant au fluage. Le renforcement par dispersion des nano particules Y_2O_3 (de taille homogène) en combinaison avec la microstructure recristallisée à grains optimisés confère au PM 2000 une plus haute résistance à chaud et résistance au fluage jusqu'à 1350 °C. le PM2000 en raison de sa forte teneur en aluminium et de chrome, forme une couche d'oxyde dense et adhérente $Al_2O_3-\alpha$ lorsqu'il est utilisé à haute température sous atmosphère oxydante. Cette couche d'oxyde est très résistante à haute température et aux flux de gaz jusqu'à 1300 °C.

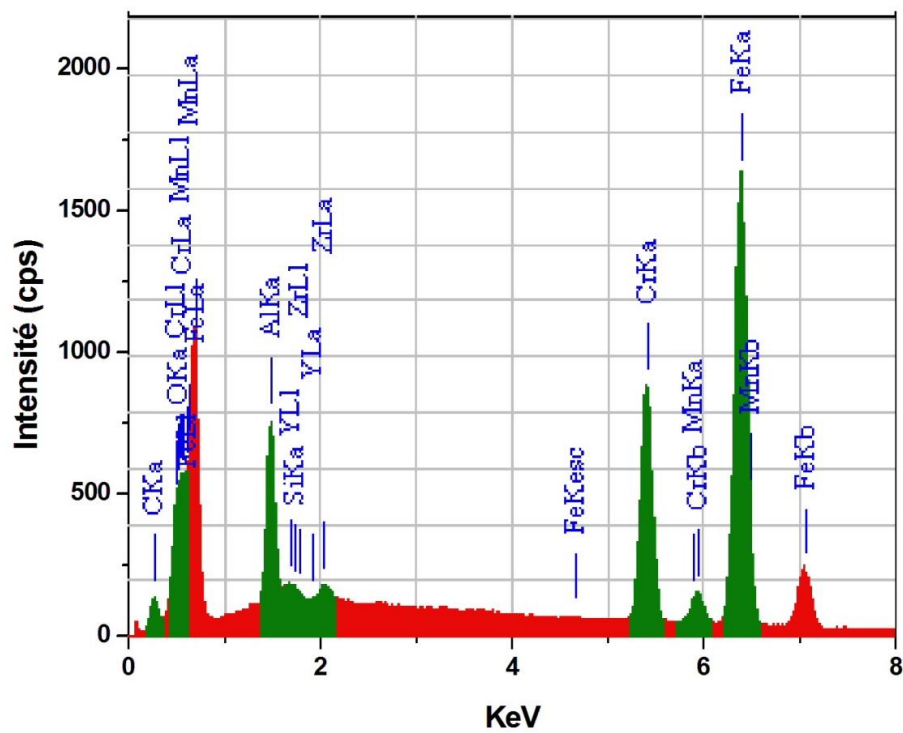
IV.2. MEB et analyse EDX

Les alliages de PM2000 ont été oxydés en conditions isothermes à l'air libre aux températures de 873, 973, 1073, 1173, 1273, 1373 et 1473K pendant 7 heures. Pour chaque température testée, les échantillons oxydés, contenus dans les creusets, ont subi un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Pour les études qualitatives de la composition des couches d'oxydes formés, les analyses dispersives d'énergie de rayons X (EDX), été utilisés. La figure IV-1-(a) représente la surface du superalliage de départ, et la figure IV-1-(b) montre l'analyse EDX de la PM2000 brut de réception, la présence des éléments Fe, Cr, Al, Y, Zr, Si, Mn, et C est détectée, des précipités riches en Y, Zr, Si sont visualisés.



(a)



(b)

Figure IV-1 : Images MEB (a), et analyses EDX du PM2000 brut de réception (b).

L'oxydation de l'alliage PM2000 (**PLANSEE**) 7 heures à 1473K, permet d'obtenir l'alumine alpha tel que montré sur la micrographie en figure IV-2.

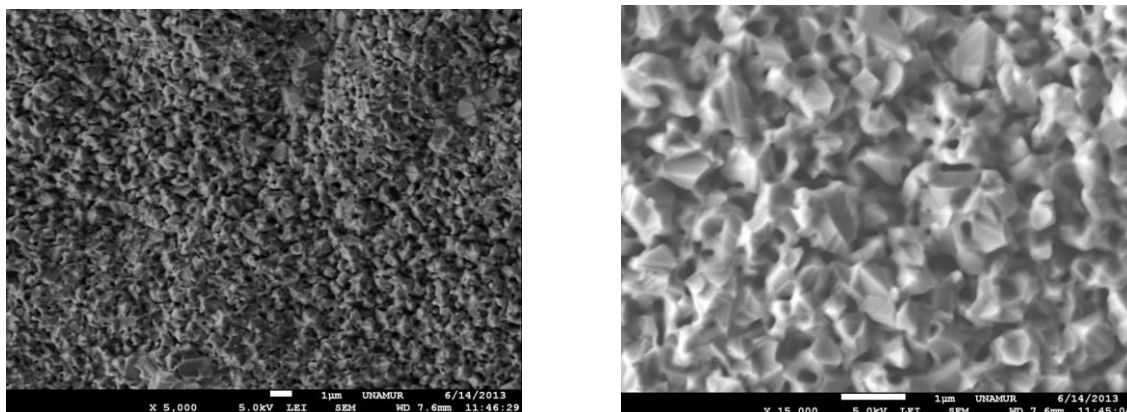


Figure IV-2: Morphologie typique des échelles de surface de PM2000 après 7 h d'exposition à 1473K.

Les données des analyses EDX révèlent l'effet de l'oxydation. Les résultats sont rapportés dans le tableau IV-1. des films d'oxydes préparés.

Un exemple de spectres EDX de PM2000 oxydé à 1473K est indiqué sur la figure IV-3-(d), la présence de Mg apparaît plus importante aux températures élevées ; dans la couche α -Al₂O₃, sa diffusion à l'interface externe est visible aux températures supérieures à 1273K [38].

Elément	(kev)	Atome%,	Atome%,	Atome%,	Atome%,
		PM2000, 873 K	PM2000, 1073 K	PM2000, 1173 K	PM2000, 1473 K
C	0.277	4	5	2	1
O	0.525	15	38	55	59
Mg	1.253	1	1	1	5
Al	1.486	11	21	34	34
Si	1.739	1	0	0	0
Cr	5.411	17	9	3	1
Fe	6.398	52	26	5	1
Y	1.922			1	0
Zr	2.042				0

Tableau IV-1 : Composition et stœchiométrie des films minces obtenus par l'analyse statistique des spectres EDX.

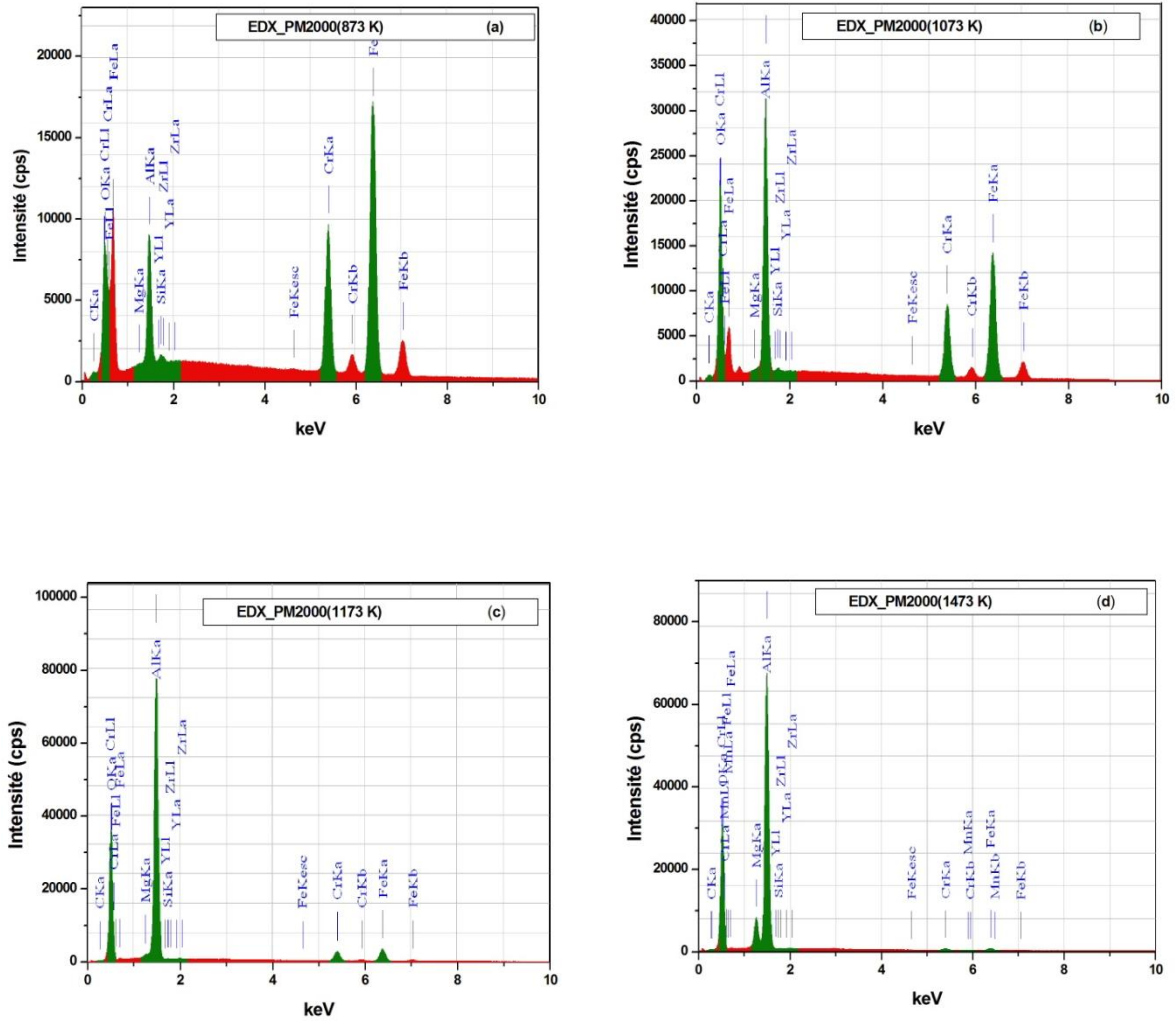


Figure IV-3: Analyse EDX de PM2000 oxydé à 873K (a), 1073K (b), 1173K (c) et 1473K(d).

IV.3. Spectroscopie Infrarouge de Transformation de Fourier (FTIR)

Les échantillons du PM2000 ont été étudiés par spectroscopie IR. Le spectre infrarouge FTIR de l'oxyde est donné en figure VI-4.

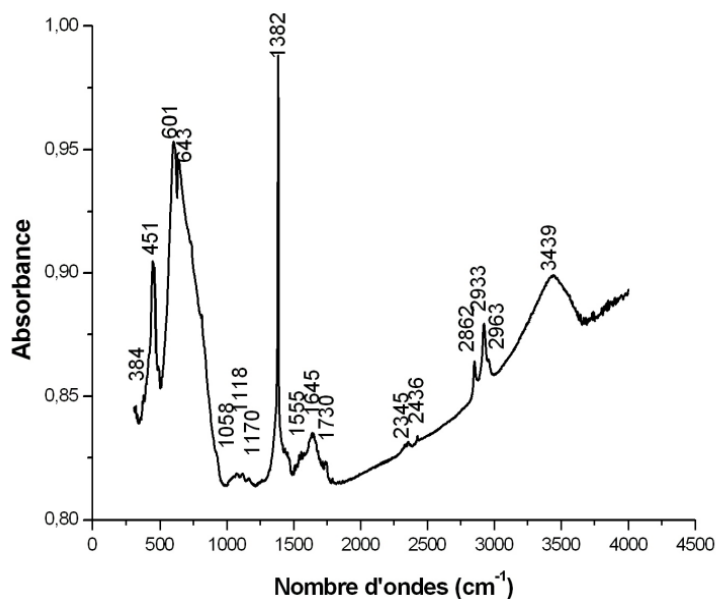


Figure VI-4 : Spectre FTIR de l'oxyde d'alumine- α , formé sur l'alliage PM2000 après 7h d'oxydation sous air à 1473K.

Le spectre étant obtenu, reste à identifier les pics obtenus et affecter ces raies (assignement) aux composés correspondant.

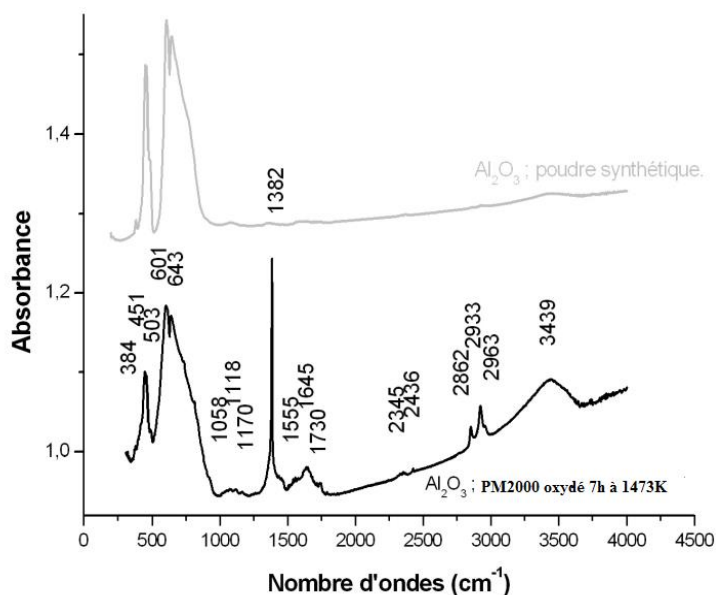


Figure VI-5 : Comparaison entre le spectre FTIR du PM2000 oxydé (7h à 1473K) et une poudre d'oxyde de l'alumine alpha (pure).

La figure VI-5 Présente la comparaison du spectre de l'alliage PM2000 oxydé et un spectre d'alumine- α pure. Il est clair que la région entre 200 et 1000 correspond effectivement à la signature de cet oxyde.

En effet et comme précisé dans le chapitre I. La partie qui représentative des liaisons dans l'oxyde étant comprise entre 200 et 1000 cm^{-1} . Nous remarquons en figure VI-5 que le spectre présent des pics bien définis dans cette zone.

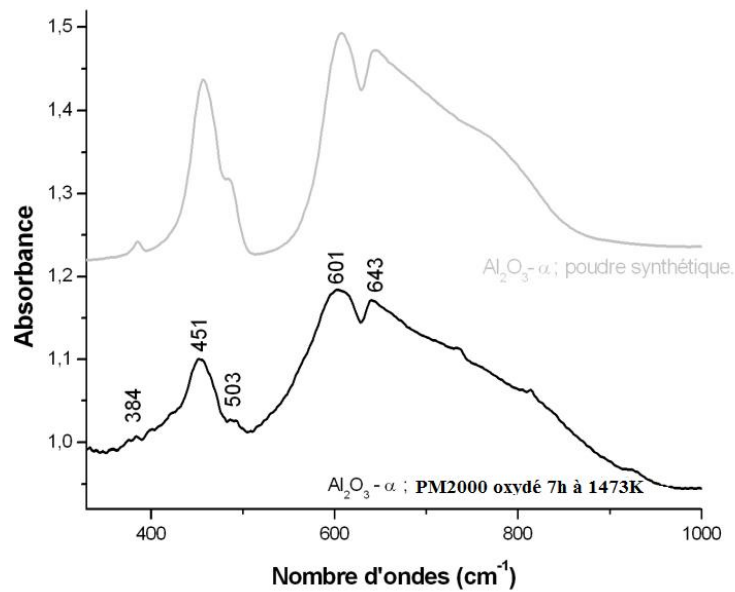


Figure VI-6 : Zone de la signature de l'oxyde (200-1000 cm^{-1}).

Le tableau IV-2 donne les affectations des modes de vibrations et ce en accord avec les données bibliographiques [Krisna.Roberto]. Ce qui correspond à la région de l'empreinte de l'oxyde **Fingerprint**.

Pics FTIR dans la région entre 200-1000 cm^{-1}	Affectations correspondantes
384	AlO_6 déformation(bending-mode)
451	AlO_6 Elongation (bending – mode)
503	AlO_6 Elongation (stretching – mode)
491	AlO_6 Elongation (stretching – mode)
601	AlO_6 Elongation (stretching – mode)
643	AlO_6 Elongation (stretching – mode)

Tableau IV-2 : Les affectations des modes de vibrations.

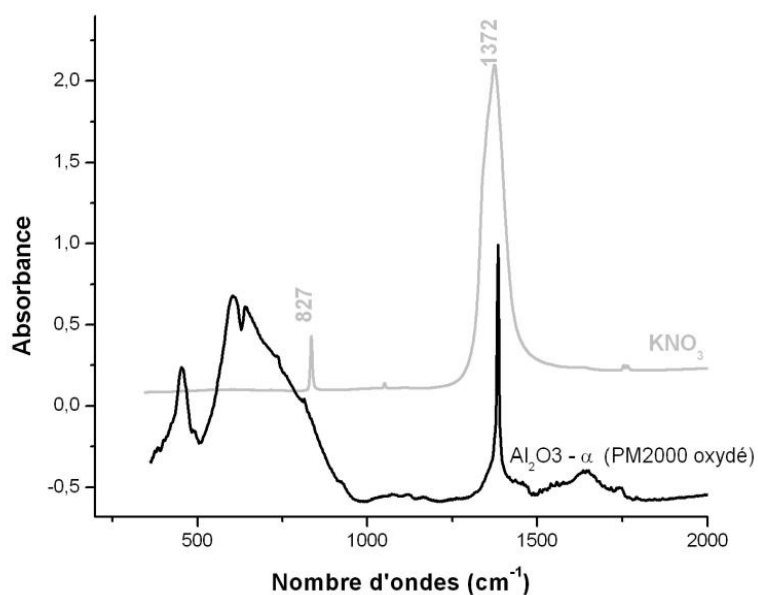


Figure VI-7 : Comparaison entre les spectres du PM2000 oxydé (7h à 1473K) et le spectre de KNO_3 .

La comparaison en figure ci-dessus permet de confirmer la présence des groupes $(\text{NO}_3)^-$ en surface de l'oxyde (les pics à 827 cm^{-1} et 1372 cm^{-1} confirment cette présence).

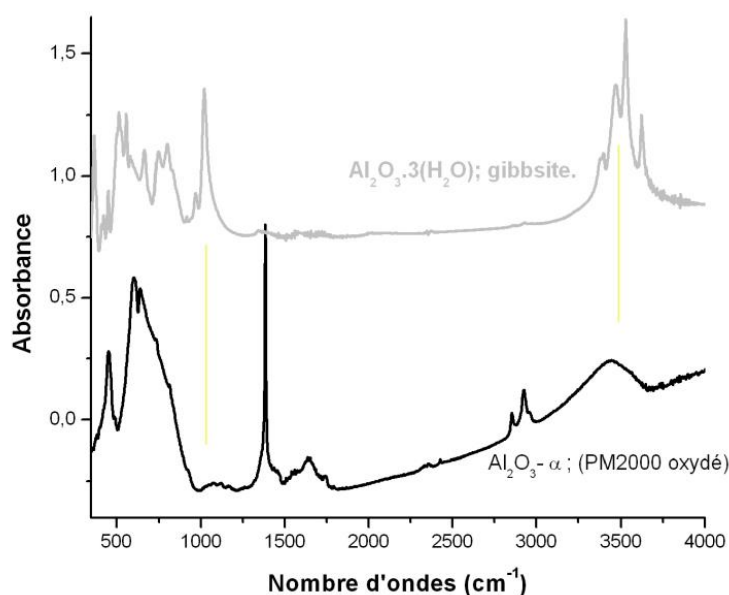


Figure VI-8 : Comparaison entre le spectre du PM2000 oxydé et le spectre de la gibbsite

Les pics entre 1058 et 1170 cm^{-1} confirment l'existence des liaisons Al-OH. Ces liaisons étant existantes dans la gibbsite et figurent aussi dans l'oxyde formé sur la PM2000 oxydé.

IV.3. Tableau récapitulatif et assignement des pics

Pics obtenu	Assignement (attribution)	Référence
384	$\delta\text{-AlO}_6$ bending	G. KRISHNA PRIYA ,P. PADMAJA, K. G. K. WARRIER, A. D. DAMODARAN, G. ARULDHAS Regional Research Laboratory (CSIR), Thiruvananthpuram- 695019,India
451	$\delta\text{-AlO}_6$ bending	G. KRISHNA PRIYA ,P. PADMAJA, K. G. K. WARRIER, A. D. DAMODARAN, G. ARULDHAS Regional Research Laboratory (CSIR), Thiruvananthpuram- 695019,India

601	ν - AlO_6 stretching	G. KRISHNA PRIYA ,P. PADMAJA, K. G. K. WARRIER, A. D. DAMODARAN, G. ARULDHAS Regional Research Laboratory (CSIR), Thiruvananthpuram- 695019,India
643	ν - AlO_6 stretching	G. KRISHNA PRIYA ,P. PADMAJA, K. G. K. WARRIER, A. D. DAMODARAN, G. ARULDHAS Regional Research Laboratory (CSIR), Thiruvananthpuram- 695019,India
730	C-H Rocking mode	Xuelian Du, Yanqin Wang, Xinghua Su, Jiangong Li, Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminumhydroxide, Powder Technology xxx (2008) xxx-xxx
827	δ - NO_3	Figure IV-7
1058	ν_s Al-OH bending	G. KRISHNA PRIYA ,P. PADMAJA, K. G. K. WARRIER, A. D. DAMODARAN, G. ARULDHAS Regional Research Laboratory (CSIR), Thiruvananthpuram- 695019,India
1170	ν_{as} Al-OH bending	Roberto Rinaldi, Ulf Schuchart Istituto de Quimica, Universidade Estadual de Campinas, PO Box 6154,13083-970 Campinas-SP, Brazil Rceived 29 june2005 ; revised 3 October 2005 ; accepted 7 October 2005 Available online 10 November 2005
1382	δ - NO_3	Figure IV-7
1555	The characteristic bands of $\text{mas}(-\text{COO}_-)$ and $\text{ms}(-\text{COO}_-)$ for the	The two best collections of inorganic spectra are: 1. R. A. Nyquist, R. O. Kagel, C. L.

	<p>p-hydroxybenzoate after adsorption on the α alumina surfaces</p>	<p>Putzig, and M. A. Luegers, The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts, Academic, New York, 1996, 4 vols. The best collection available as of December 1998.</p> <p>2. R. A. Nyquist and R. O. Kagel, Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm^{-1}), Academic, New York, 1971. About 900 spectra of high quality. An excellent collection, but IR only.</p>
<p>1645</p>	<p>the bending moments of H_2O</p>	<p>1/ J.-F. Hochepeid*, P. Nortier, Influence of precipitation conditions (pH and temperature) on the morphology and porosity of boehmite particles, Powder Technology 128 (2002) 268– 275</p> <p>2/ A. Banerjee, S. Das, S. Misra, S. Mukhopadhyay , Structural analysis on spinel (MgAl_2O_4) for application in spinel-bonded castables, Ceramics International 35 (2009) 381–390</p> <p>3/Xuelian Du, Yanqin Wang, Xinghua Su, Jiangong Li, Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide, Powder Technology xxx (2008) xxx–xxx</p> <p>4/ “ the 1640 cm^{-1} H_2O vibration band”</p> <p>A. Djelloul, M-S. Aida, J. Bougdira</p> <p>Photoluminescence, FTIR and X-ray diffraction studies on undoped and Al-doped ZnO thin films grown on polycrystalline α-alumina substrates by</p>

		<p>ultrasonic spray pyrolysis</p> <p><i>Journal of Luminescence</i></p> <p>doi:10.1016/j.jlumin.2010.06.002</p>
1730	$\nu\text{-C=O}$	<p>SPECTROCHIMIE MOLECULAIRE</p> <p>Technique et Documentation H.rue Lavoisier. 75008Paris.1977 L.S.B.N - 2-85206-015-9</p>
2345	O=C=O	<p>1/ N_O 1397–1389 cm^{-1}, IR and Raman</p> <p>2/ “The absorption in $\sim 2370 \text{ cm}^{-1}$ is because of the presence of CO2 molecular in air”</p> <p>A. Djelloul, M-S. Aida, J. Bougdira</p> <p>Photoluminescence, FTIR and X-ray diffraction studies on undoped and Al-doped ZnO thin films grown on polycrystalline α-alumina substrates by ultrasonic spray pyrolysis</p> <p><i>Journal of Luminescence</i></p> <p>doi:10.1016/j.jlumin.2010.06.002</p>
2862	C-H Vibrational groups Symmetric stretching	<p>1/ TABLE 2.1 Alkane Normal Modes C-H Vibrational Modes $\nu\pm 10 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$</p> <p>2/ at 2850 cm^{-1} due to C-H stretching vibrations of alkane groups. These specific peaks correlate well with the observed frequencies of the C–H₂ symmetric stretch ($2855\pm 10 \text{ cm}^{-1}$)</p>

		<p>A. Djelloul, M-S. Aida, J. Bougdira</p> <p>Photoluminescence, FTIR and X-ray diffraction studies on undoped and Al-doped ZnO thin films grown on polycrystalline α-alumina substrates by ultrasonic spray pyrolysis</p> <p><i>Journal of Luminescence</i></p> <p>doi:10.1016/j.jlumin.2010.06.002</p>
2933	<p>C-H Vibrational groups Antisymmetric stretching</p>	<p>1/ TABLE 2.1 Alkane Normal Modes C-H Vibrational Modes $\nu\pm 10$ (cm^{-1})</p> <p>2/ at 2920 cm^{-1} due to C-H stretching vibrations of alkane groups. These specific peaks correlate well with the observed frequencies of the C-H₂ asymmetric stretch ($2926\pm 10 \text{ cm}^{-1}$)</p> <p>A. Djelloul, M-S. Aida, J. Bougdira</p> <p>Photoluminescence, FTIR and X-ray diffraction studies on undoped and Al-doped ZnO thin films grown on polycrystalline α-alumina substrates by ultrasonic spray pyrolysis</p> <p><i>Journal of Luminescence</i></p> <p>doi:10.1016/j.jlumin.2010.06.002</p>
2963	<p>C-H Vibrational groups Modes Antisymmetric (degenerate) stretching</p>	<p>1/ TABLE 2.1 Alkane Normal Modes C-H Vibrational Modes $\nu\pm 10$ (cm^{-1})</p> <p>2/ at 2960 cm^{-1} due to C-H stretching vibrations of alkane groups. These specific peaks correlate well with the observed frequencies of the C-H₃ asymmetric stretch ($2962\pm 10 \text{ cm}^{-1}$)</p> <p>A. Djelloul, M-S. Aida, J. Bougdira</p>

		<p>Photoluminescence, FTIR and X-ray diffraction studies on undoped and Al-doped ZnO thin films grown on polycrystalline α-alumina substrates by ultrasonic spray pyrolysis</p> <p><i>Journal of Luminescence</i></p> <p>doi:10.1016/j.jlumin.2010.06.002</p>
<p>3439</p>	<p>1/OH_stretching modes (ν_s, ν_b). This is due to superposition of the symmetric and antisymmetric O-H stretches.</p>	<p>1/ J.-F. Hochepeid*, P. Nortier, Influence of precipitation conditions (pH and temperature) on the morphology and porosity of boehmite particles, Powder Technology 128 (2002) 268– 275</p> <p>2/ “Common bands exist in all cases, such as the broad OH band centered around 3420 cm^{-1}”</p> <p>A. Djelloul, M-S. Aida, J. Bougdira</p> <p>Photoluminescence, FTIR and X-ray diffraction studies on undoped and Al-doped ZnO thin films grown on polycrystalline α-alumina substrates by ultrasonic spray pyrolysis</p> <p><i>Journal of Luminescence</i></p> <p>doi:10.1016/j.jlumin.2010.06.002</p>

CONCLUSION

Générale

Conclusion générale

L'étude des mécanismes d'oxydation à haute température, de l'alliage PM2000, se justifie d'un point de vue industriel du fait de l'accroissement constant de la température de travail.

Notre travail a consisté à caractériser la couche d'oxyde ainsi que les composés pouvant être associés à celle-ci et ce par microscope électronique à balayage par EDX, et surtout par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.

Les diverses techniques nous ont permis de caractériser la formation de l'alumine alpha.

L'avantage de la technique FTIR, est qu'elle nous permet de connaître en plus de l'oxyde formé, les différents produits qui lui sont associés, (adsorbés ou en profondeur). Nous pouvons conclure qu'en plus de l'alumine- α formée, nous avons analysé divers produits tels que : Nitrates, C-H, O-H, CO₂...

Ces divers groupes fonctionnels peuvent modifier certains comportements en oxydation.

ANNEXES

Annexes

v : vibration de valence (élongation),

δ : vibration de déformation,

dp : dans le plan,

hp : hors le plan,

s : symétrique,

a : antisymétrique,

F : intensité forte,

m : intensité moyenne,

f : intensité faible,

v : intensité variable,

I : bande large,

t : très,

LH : liaison hydrogène,

inter : intermoléculaire,

intra : intramoléculaire,

Ar : noyau aromatique,

R : groupe alkyle.

Fréquences de groupe actives dans l'infrarouge moyen [39]

D'après Tipson ET Parker (Application of IR spectroscopy in biochemistry, biology and medicine, A.Hilger 1971)

Limite d'absorption (cm ⁻¹)	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
3650-3500	vOH libre	v	oximes
3640-3590	vOH libre	m	Alcools et phénols
3600-3100	vOH	m	Eau de cristallisation
3550-3500	vOH libre	m	Acides carboxyliques
3550-3450	vOH associé	v	Alcools (dimères)
3550-3200	2vC=O	f	
3500-3300	{ v NH libre v _a NH ₂ libre	F ou m	Amines et amides (v _a -v _s) NH ₂ ≈80cm ⁻¹
3500-3050	v NH associé	m	Amines et amides
3400-3200	v OH associé	F et I	Alcools polymères
3320-3310	v CH	F	Alcynes-1
3300-3030	v NH	F et I	NH ₄ ⁺
3155-3050	v CH	f	-CH=C-O- et C=CH-O-
3095-3050	v _a CH ₂	m	Alcènes
3075-3030	v CH	m-f	Aromatiques
3050-2995	v CH	f	Epoxydes
3040-2990	{ v CH v _s CH ₂	F-m	Alcènes
3000-2500	vOH associé	m et t.I.	Acides carboxyliques (plusieurs bandes)
3000	v NH	F et I	-NH ₃ ⁺ (solide)
2970-2950	v _a CH ₃	F	Alcanes
2935-2915	v _a CH ₂	F	Alcanes
2930-2920	v _a CH ₃	F	Ar-CH ₃
2900-2880	vCH	t f	C-H tertiaire
2880-2860	v _s CH ₃	F	Alcanes
2865-2845	v _s CH ₂	F	Alcanes
2835-2825	v _s CH ₃	-	-O-CH ₃
2825	v _s CH ₂	m	Aldéhydes (+ harmonique ou combinaison)
2780	v _s CH ₂	-	-O-CH ₂ -O-
2700-2560	v OH associé	f et I	PO-H
2700-2250	vNH	F	-NH ₂ ⁺ et NH ⁺ (plusieurs bandes)
2650-2550	v SH	f	Thiols
2280-2260	v _a N=C=O	t F	Isocyanates

Annexes

2260-2240	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	f	Nitriles saturés
2260-2190	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	v	Asétyléniques disubstitués
2230-2215	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	F	Nitriles conjugués
2180-2120	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	F	Isonitrile $-\text{N}^+\equiv\text{C}^-$
2150-2050	$\nu_a\text{N}=\text{C}=\text{S}$	t F	Isothiocyanates
2160-2120	$\nu_a\text{N}_3$	F	Azides
2140-2100	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	f	Alcynes-I
1815-1770	$\nu\text{C}=\text{O}$	F	Chlorures d'acide
1795-1760	$\nu\text{C}=\text{O}$	F	Y-lactones
1780-1740	$\nu\text{C}=\text{O}$	F	Carbonates non cycliques
1780-1750	$\nu\text{C}=\text{O}$	F	Chlorures d'acides insaturés
1750-1735	$\nu\text{C}=\text{O}$	F	δ -lactones
1745-1735	$\nu\text{C}=\text{O}$	F	Esters saturés
1740-1725	$\nu\text{C}=\text{O}$	F	Aldéhydes
1735-1715	$\nu\text{C}=\text{O}$	F	Esters d'acides aromatiques
1725-1720	$\nu\text{C}=\text{O}$	F	Esters formiques
1725-1705	$\nu\text{C}=\text{O}$	F	Cétones
1720-1700	$\nu\text{C}=\text{O}$ associé	F	Acides carboxylique (dimères)
1710-1660	$\nu\text{C}=\text{O}$	F	Bande « Amide I » (secondaires)
1710-1680	$\nu\text{C}=\text{O}$	F	Thioesters
1690-1670	$\nu\text{C}=\text{O}$ libre	F	Bande « Amide I » (primaires)
1685-1660	$\nu\text{C}=\text{N}$	f	Oximes aliphatiques
1680-1630	$\nu\text{C}=\text{O}$ associé	F	Bande « Amide I » (primaires, solide)
1680-1620	$\nu\text{C}=\text{C}$	v	Double liaison non conjuguée
1678-1668	$\nu\text{C}=\text{C}$	v	$\text{RHC}=\text{CHR}'$ (trans)
1670-1620	$\nu\text{C}=\text{O}$ associé	F	Bandes « Amide I » (primaires, solides)
1662-1652	$\nu\text{C}=\text{C}$	v	$\text{RHC}=\text{CHR}'$ (cis)
1658-1648	$\nu\text{C}=\text{C}$	m	$\text{RR}'-\text{C}=\text{CH}_2$
1650-1620	δNH	F	Bande « Amide II » (primaires, solide)
1650-1600	$\nu_a\text{NO}_2$	F	Nitrates ($-\text{O}-\text{NO}_2$)
1650-1580	δNH	m-F	Amines primaires
1650-1550	δNH	f	Amines secondaires
1650-1590	$\nu\text{C}=\text{C}$	F	$\text{C}=\text{C}$ conjugué avec $\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{O}$

Annexes

1650-1640	$\nu\text{C}=\text{C}$	v	R-CH=CH ₂
1625	$\nu\text{C}=\text{C}$	F	Ar-C=C-
1620-1665	$\nu\text{C}=\text{C}$	m	Noyau aromatique
1620-1590	δNH	F	Bande « Amide II » (primaires)
1620-1560	δNH	F	Bande « amide II » (primaires)
1610-1540	$\nu_a\text{OCO}^-$	t F	Carboxylates
1600-1575	$\delta_a\text{NH}_3$	m	-NH ₃ ⁺
1580-1520	$\nu\text{C}=\text{N}$	m	Couplée avec $\nu\text{C}=\text{C}$ (pyrimides...)
1570-1515	δNH	F	Bande « Amide II » (secondaires, solide)
1550-1510	δNH	F	Bande « Amide II » (secondaires)
1525-1470	$\nu\text{C}=\text{C}$	v	Noyau aromatique
1500-1300	$\delta_s\text{NH}_3$	m	-NH ₃ ⁺
1475-1450	δCH_2	m	Alcanes
1475-1450	$\delta_a\text{CH}_3$	m	Alcanes
1460-1400	$\delta_s\text{O-C-O}$	F	Carboxylates
1455	δCH_2	F	Cycloalcanes
1450-1400	$\nu\text{N}=\text{N}$	f	Ar-N=N-Ar
1440-1395	$\nu\text{C-O}$	v	Acides carboxyliques (couplée avec δOH)
1420-1330	$\nu_a\text{SO}_2$	F	Esters sulfoniques RO-SO ₂ -R'
1420-1405	$\nu\text{C-N}$	m	Bande « Amide III » (primaires)
1390-1360	$\delta_s\text{CH}_3$	m	Doublet d'un gem-diméthyle
1385-1375	$\delta_s\text{CH}_3$	m	Alcanes
1370-1250	$\nu\text{C-O}$	v	Lactones
1350-1330	δCH	f	CH (Tertiaire)
1340-1280	$\nu_a\text{SO}_2$	F	Sulfones
1340-1180	$\nu_s\text{N}_3$	f	Azides
1320-1210	$\nu\text{C-O}$	F	Acides carboxyliques
1310-1250	$\nu_a\text{C-O-C}$	F	Esters benzoniques et phtalique
1300-1250	$\nu_s\text{NO}_2$	F	Nitrates (-O-NO ₂)
1300-1250	$\nu\text{P}=\text{O}$	F	Esters phosphoriques
1300-1200	$\nu\text{C-N}$	m	Bande « Amide III » (secondaires)
1280-1230	Respiration	m	Epoxydes
1280-1250	$\delta_s\text{CH}_3$	t F	SI-CH ₃
1270-1150	$\nu\text{C-O}$	F	Esters aliphatiques
1256-1232	$\nu\text{C-O}$	F	Esters acétiques

Annexes

1250-1150	$\nu\text{P}=\text{O}$ associé	t F	Esters phosphoriques+HX
1235-1212	$\nu\text{C}=\text{S}$	F	$\text{RO-R}'\text{O}-\text{C}=\text{S}$
1230-1150	$\nu_s \text{SO}_2$	F	Esters sulfuriques
1225-950	∂CH (d.p.)	f	Aromatiques
1220-1020	$\nu\text{C}-\text{N}$	m	Amines aliphatiques
1200-1040	$\nu\text{C}-\text{O}$	m	Acétals (4 à 5 bandes)
1200-1145	$\nu_s \text{SO}_2$	F	Esters sulfoniques
1200-1170	$\nu\text{C}-\text{O}$	F	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOR}$
1200-1000	$\nu\text{C}-\text{O}$	F	Alcools
1185-1175	$\nu\text{C}-\text{O}$	F	Esters formiques
1175-1165	$\nu\text{C}-\text{C}$	F	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$ (isopropyle)
1150-1100	$\nu_s \text{SO}_2$	F	Sulfones
1150-1100	$\nu_s \text{C}-\text{O}-\text{C}$	F	Esters benzoïques et phtaliques
1150-1070	$\nu_a \text{C}-\text{O}-\text{C}$	F	Ethers aliphatiques
1120	$\nu\text{C}=\text{S}$	F	Thioamides $-\text{NH}-\text{C}-\text{S}-\text{S}-$
1100-1000	$\nu\text{C}-\text{F}$	F	Composés monofluorés
1100-1000	$\nu\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	t F	Siloxanes
1090-1000	$\nu_a \text{P}-\text{O}-\text{C}$	t F	Phosphates aliphatiques
1058-1053	$\nu\text{C}=\text{S}$	F	Trithiocarbonates
1050-1020	$\nu\text{S}=\text{O}$	F	Sulfoxydes
1000-900	∂CH (h.p.)	t f	Certains éthyléniques
970-940	$\nu_a \text{P}-\text{O}-\text{P}$	I	Pyrophosphates
960-930	$\nu\text{N}-\text{O}$	v	Oximes
950-810	$\nu_a \text{C}-\text{O}-\text{C}$	v	Epoxydes
860-750	$\nu\text{SI}-\text{C}$	t F	$\text{SI}-\text{CH}_3$
840-750	$\nu_s \text{C}-\text{O}-\text{C}$	m	Epoxydes
830-560	$\nu\text{C}-\text{Cl}$	F	Composés monochlorés ⁺ aliphatiques
700-570	$\nu\text{C}-\text{S}$	f	Thiols, sulfures
700-500	$\nu\text{C}-\text{Br}$	F	Composés monobromés ⁺ aliphatiques
680-610	∂CH	F	Alcynes-I
600-460	$\nu\text{C}-\text{I}$	F	Composés monoiodés ⁺ aliphatiques
550-450	$\nu\text{S}-\text{S}$	f	Disulfures

Références Bibliographiques



- [1] <http://thesis.univ-biskra.dz/1315/3/Introduction%20g%C3%A9n%C3%A9rale.pdf>.
- [2] Samira Al-Masky : étude des mécanismes de fracturation des viscères fécaux et de l'acier AISI 316L à haute température (700-1300 ° C). Influence de la méthode d'introduction de lanthein et de concentré Protection des couches d'oxyde thermique contre la corrosion par l'eau; soumis au grade de médecin universitaire; 16 juillet 2012.
- [3] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion%20%C3%A0%20haute%20temp%C3%A9rature?oldid=113353581> Contributeurs : Med, Looxix, Orthogaffe, Traroth, Cdang, Phe, MedBot, Sam Hocevar, Phe-bot, Aither, Romary, Pmx, Vazkor, David Berardan, ArséniureDeGallium, Litlok, Taveneaux, Liquid-aim-bot-bot, Kropotkine 113, Rémi, Mikayé, The RedBot, Dhatier, ZetudBot, Cantons-de-l'Est, Nouill, Lomita, Rehtse, ZéroBot, Ccefalón, Sinusix, Anonyme 10.
- [4] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/26/High-temperature-sulfur-corrosion-of-a-12CrMo195-pipe-stub-01.jpg>.
- [5] Phi 2002, p. 1 073
J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet et P. Combrade, Métallurgie, du minerai au matériau, Paris, Dunod, 2002, 2e éd. (ISBN 2-10-006313-8).
- [6] Bén 1962, p. 82
J. Bénard et al. L'Oxydation des métaux, Gauthier-Villars, 1962.
- [7] Kof 1988, p. 3
P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier, 1988.
- [8] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/13/Oxydation_ht.svg.
- [9] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/40/Pore_interfacial_oxydation_Fe_Al.jpg.

- [10] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c3/Ellingham-Richardson.svg>.
- [11] Kof 1988, p. 5
P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier, 1988.
- [12] Cor 1996, p. 63
Corrosion, ASM International (American Society for Materials), coll. « ASM Handbook » (no 13), 1996, 5e éd.
- [13] Bén 1962, p. 272
J. Bénard et al. L'Oxydation des métaux, Gauthier-Villars, 1962.
- [14] Bén 1962, p. 53
J. Bénard et al. L'Oxydation des métaux, Gauthier-Villars, 1962.
- [15] Kof 1988, p. 134
P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier, 1988.
- [16] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6c/Cristal_densite_surface.svg.
- [17] Kof 1988, p. 136
P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier, 1988.
- [18] Kof 1988, p. 137
P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier, 1988.
- [19] Phi 1998, p. 417
J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet et P. Combrade, Métallurgie, du minerai au matériau, Paris, Masson, 1998, 1re éd. (ISBN 2-225-82978-0).
- [20] GM 1995
H.J. Grabke (éditeur), D.B. Meadowcroft (éditeur) et al., Guidelines for methods of testing and research in high temperature corrosion, The Institute of Materials, coll. «

- European Federation of Corrosion Publications » (no 14), 1995.
- [21] Alain GALERIE
Professeur à l'Institut national polytechnique de Grenoble,
École nationale supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble
Corrosion sèche des métaux réf [[M 4 220] ... [M 4 229]].
- [22] Laurent ANTONI
Docteur-ingénieur de l'Institut national polytechnique de Grenoble,
École nationale supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble
Corrosion sèche des métaux réf [[M 4 220] ... [M 4 229]].
- [23] Microstructural Characterization and Adherence of α -Al₂O₃ Oxide Scales on Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Al-Y Alloys V. K. Tolpygo*¹ and H. J. Grabke* Oxidation of Metals, Vol. 41, Nos. 5/6, 1994, Nos. 5/6, 1994 Received January 20, 1999.
- [24] Quantification of Aluminum Outward Diffusion During Oxidation of FeCrAl Alloys J. A. Nychka*[†] and D. R. Clarke* Oxidation of Metals, Vol. 63, Nos. 5/6, June 2005 (© 2005) DOI: 10.1007/s11085-005-4391-4 Received July 28, 2004; revised January 26, 2005.
- [25] M. Schubert, T.E. Tiwald, C.M. Herzinger, Physical Review B, 61(12) March 2000; 8187-8201.
- [26] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, Wiley, New York, 1962.
- [27] S. Jianian, Z. Longjiang, L. Tiefan : Oxidation of Metals 48 (1997) 347-356.
P. Kofstad, R. Bredesen, Solid State Ionics 52 (1992) 69-75.
S. P. S. Badwal, R. Deller, K. Foger, Y. Ramprakash, J. P. Zhang: Solid State
- [28] Rouessac, F. ; Rouessac, A. ; Cruché, D. Analyse chimique : méthodes et techniques

- instrumentales modernes : cours et exercices corrigés, 6th ed; Dunod: Paris, 2004.
- [29] Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, Sixth Edition; John Wiley & Sons: New Jersey, 2008.
- [30] Larkin, P. Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation; Elsevier, 2011.
- [31] Atkins, P. W. ; Paula, J. D. Chimie physique ; De Boeck Université, 2004.
- [32] Skoog. Holler. Nieman, Principe d'analyse instrumentale, Imprimé en Espagne, Dépôt Légal : Bibliothèque Nationale, paris, Bibliothèque Royale Albertler, Bruxelles, p 381, 383, 392,396, 404-405, 407-408, 2003.
- [33] Silver Stein, Basler. Morill, Identification spectrométrique de composé organique, Imprimé en France par pollina, 85400 Luçon-N°71774, P 91, 117, 408, 409, 410, 411.
- [34] R.A.Nyquist, The Interpretation Of Vapour-Phase Spectra, Sadtler, 1985.
- [35] Dominique Bertrand, Eric Dufour, La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques, Paris, p 141-146, 149, 152, 153.
- [36] Thèse L. Maréchal, Université Paris sud- Faculté d'Orsay, Contribution à l'étude de la résistance à l'oxydation d'alliages Fe-Cr-Al type ODS : aspects cinétiques, diffusionnels et microstructuraux 2002.
- [37] Nadia Vialas, Etude De La Détérioration Par Oxydation Haute Température Et Interdiffusion De Systèmes Revêtement/Superaliage A Base De Nickel. Prévision De Durée De Vie, Institut National Polytechnique De Toulouse, 15 novembre 2004.
- [38] Burtin P, Brunelle JP, Pijolat M, Soustelle M, "Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition Al₂O₃ catalyst supports. I: Kinetic data," Appl.

Catal, vol. 34, pp. 225-238, 1987.

- [39] SPECTROCHIMIE MOLECULAIRE, Technique et Documentation,
H.rue Lavoisier. 75008 Paris.1977, L.S.B.N -2-85206-015-9.

Résumé

Les travaux de recherche menés au cours de cette thèse portent sur l'oxydation de l'alliage PM 2000 à des températures comprises entre 873 et 1473 K, cet alliage PM2000 à base de fer chrome aluminium présente un très bon comportement en oxydation à haute température. Le but principal de ce travail est centré sur l'étude par microscopie électronique à balayage, et tout particulièrement par spectroscopie infrarouge. Cette dernière technique s'est avérée très intéressante car elle permet de caractériser le type d'oxyde formé, de plus, nous pouvons avoir grâce à cette technique ; l'essentiel des composés qui accompagnent cet alumine.

Mots-clés: PM2000, alpha-alumine, spectroscopie FTIR.

Abstract

The research work carried out during this thesis focuses on the oxidation of the PM 2000 alloy at temperatures between 873 and 1473 K, this PM2000 alloy based on iron chromium aluminum exhibits very good oxidation behavior at high temperature. . The main goal of this work is centered on the study by scanning electron microscopy, and especially by infrared spectroscopy. This last technique has turned out to be very interesting because it allows characterizing the type of oxide formed, moreover, we can have thanks to this technique; most of the compounds that accompany this alumina.

Key-words: PM2000, alpha alumina, FTIR spectroscopy.

ملخص

يركز العمل البحثي الذي تم إجراؤه خلال هذه الرسالة على أكسدة سبيكة PM 2000 عند درجات حرارة تتراوح بين 873 و 1473 كلفن، وتُظهر سبيكة PM2000 المبنية على الحديد والكروم والألمنيوم سلوك أكسدة جيد جدًا عند درجات الحرارة العالية. يتركز الهدف الرئيسي من هذا العمل على الدراسة عن طريق المسح المجهر الإلكتروني ، وخاصة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء. لقد تبين أن هذه التقنية الأخيرة ممتعة للغاية لأنها تسمح بتحديد نوع الأكسيد المتكون، علاوة على ذلك يمكننا الحصول بفضل هذه التقنية على معظم المركبات التي تصاحب هذا الألومينا.

الكلمات الرئيسية: PM2000 , ألفا ألومينا , التحليل الطيفي FTIR.