



**HAL**  
open science

## Le Matériau composite NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Jean-Claude Bihr

► **To cite this version:**

Jean-Claude Bihr. Le Matériau composite NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1996. Français. NNT : 1996BOR10573 . tel-00149385

**HAL Id: tel-00149385**

**<https://theses.hal.science/tel-00149385>**

Submitted on 25 May 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 1433

# THESE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par Jean-Claude BIHR

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ DE SCIENCES DES MATÉRIAUX

---

Le matériau composite  $\text{NiAl} - \text{Al}_2\text{O}_3$

---

Thèse soutenue le 19 Janvier 1996

Après avis de Messieurs : Nicolas EUSTATHOPOULOS  
Andreas MORTENSEN

Devant la commission d'examen formée de Messieurs :

Jean ETOURNEAU	Professeur	- I.C.M.C.B. -	Président
Nicolas EUSTATHOPOULOS	Directeur de recherche au CNRS	- I.N.P.G. -	Rapporteur
Andreas MORTENSEN	Professeur	- M.I.T. -	Rapporteur
Christophe COLIN	Ingénieur	- AEROSPATIALE -	Examineur
Joël DOUIN	Chargé de recherche au CNRS	- L.E.M. -	Examineur
Jean-Jacques EHRHARDT	Directeur de recherche au CNRS	- L.C.P.E. -	Examineur
Marc ONILLON	Professeur	- I.C.M.C.B. -	Examineur
Jean-François SILVAIN	Chargé de recherche au CNRS	- I.C.M.C.B. -	Examineur



Je remercie Monsieur le professeur Jean Etourneau, directeur de l'I.C.M.C.B. pour son accueil au sein du laboratoire et pour m'avoir fait l'honneur de juger tous mes travaux.

Jean-François Silvain fut mon directeur de thèse et il est devenu mon ami. Je le remercie pour son invitation à travailler avec lui et son soutien tant personnel que scientifique et pratique. Ce travail fut pour tous deux une première et je souhaite qu'il en conserve un souvenir aussi plaisant que le mien.

Je remercie les rapporteurs Andreas Mortensen et Nicolas Eutathopoulos pour leurs conseils avisés, pour la collaboration fructueuse que j'ai eue avec eux et leurs équipes et pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Messieurs les professeurs Marc Onillon et Jean-Michel Quenisset qui par leur compétence, leur rigueur et leur culture scientifique ont guidé mon travail et m'ont fait découvrir de nouveaux paysages scientifiques.

Messieurs Jean-Marc Heinz et Yann Le Petitcorps m'ont apporté leur savoir et leur enthousiasme dans des domaines qui, grâce à eux, ne me sont plus totalement inconnus. Je leur exprime ici toute ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur Jean-Jacques Ehrhardt, directeur du L.C.P.E. et toute l'équipe qu'il dirige pour leur aide scientifique et technique. J'exprime toute ma sympathie à Monsieur Joël Douin qui m'a fait découvrir la microscopie électronique en transmission et m'a initié à la technique du faisceau faible.

L'aide de Messieurs Alingre et Guillaume me fut particulièrement nécessaire, je leur exprime ma gratitude la plus vive. Je remercie également Messieurs Labaye, Manadd et Denis pour leur collaboration ponctuelle et précieuse. Je remercie tout le groupe matériaux composites qui a su supporter mes quelques excentricités avec philosophie.

Je remercie la société AEROSPATIALE pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour le support financier qu'elle a assuré, et en particulier Christophe Colin, ancien compagnon de parcours qui a accepté de participer au jury.

Ces remerciements seraient bien incomplets si je ne citais pas Anne dont la patience et la compréhension me furent nécessaires durant l'écriture du mémoire qui engendra quelques moments de doute.

## Avertissement

---

La mise en page de ce mémoire rompt volontairement avec la présentation habituellement suivie. Certaines explications, en effet, concernant les techniques expérimentales ou le développement de calculs complexes sont indispensables, mais elles sont habituellement renvoyées en annexe, de même que les références bibliographiques par souci de ne pas surcharger le corps même du développement. Cette méthode, qui sans doute a fait ses preuves, n'est cependant pas sans inconvénients. En effet, la consultation des annexes présente inévitablement un caractère fastidieux et se révèle de surcroît assez peu commode, aussi une autre présentation a-t-elle été préférée. D'une part les références bibliographiques figurent sous forme de notes en bas de page comme cela se pratique dans d'autres disciplines. D'autre part les éléments justifiant tel ou tel point du développement du texte principal (description des techniques utilisées ou calculs complexes) sont insérés à l'endroit adéquat mais sont distingués du texte du mémoire par un encadré et par l'emploi d'une police de caractère différente. De la sorte le lecteur, selon sa spécialité, pourra immédiatement juger de l'utilité pour lui des indications ainsi données.

A ce sujet encore, ce mémoire comporte un avant-propos traitant de quelques généralités sur les matériaux composites à matrice non organique. Ces paragraphes ne doivent être considérés que comme un rappel des connaissances requises pour aborder ce travail dans les meilleures conditions. De telles explications permettront à ceux qui ne sont pas familiers de la matière de mieux appréhender les notions importantes qui ont guidé le choix des composants individuels du composite étudié et ont permis d'évaluer ses performances.

# Sommaire\*

---

Avant-propos.- Au sujet des matériaux composites à matrice non organique

Introduction générale

Première partie.- Le composite à matrice intermétallique NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, critères de choix, performances de l'existant et méthode d'élaboration

Chapitre 1.- Choix, propriétés et couplage des constituants intrinsèques du composite NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Chapitre 2.- Evaluation des performances des matériaux existants

Chapitre 3.- Description détaillée de la technique d'élaboration utilisée

Deuxième partie.- Elaboration du matériau composite NiAl-ALMAX™

Chapitre 1.- Mise en oeuvre de la voie liquide

Chapitre 2.- Etude de la mouillabilité de la fibre et du creuset par la matrice liquide

Troisième partie.- Etude de la stabilité thermochimique de l'interface NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur composites modèles plans

Chapitre 1.- Etude de la morphologie de l'interface par microscopie électronique en transmission

Chapitre 2.- Etude de l'interface par spectroscopie de photoélectrons X

Quatrième partie.- Elaboration du composite final, évaluation qualitative de l'infiltration et interprétation des résultats obtenus

Chapitre 1.- Le composite NiAl-2,5 % at. Ti-ALMAX™, résultats d'infiltration, étude qualitative

Chapitre 2.- Evolution des caractéristiques de la fibre avec la température

Chapitre 3.- Etude en faisceau faible de la microstructure de la matrice, rôle des dislocations

Conclusion générale

---

\* Une table des matières détaillée figure à la fin du mémoire

# Avant-propos

## Au sujet des matériaux composites à matrice non organique

---

### Le concept de composite

Le terme générique « matériau composite » représente une association, au sein d'un même solide, de matériaux élémentaires aux propriétés complémentaires. Le matériau composite est un solide polyphasé comportant plusieurs constituants associés intimement à l'échelle microscopique en vue de lui conférer, à l'échelle macroscopique, un ensemble original de propriétés provenant de la synergie de ses composants individuels<sup>1</sup>.

Les informations qui vont suivre ne traiteront que des composites fibreux à hautes propriétés mécaniques spécifiques, c'est à dire rapportées à leur masse volumique. Ce type de composite est constitué d'une matrice renforcée soit par des fibres ( $\varnothing < 30 \mu\text{m}$ ) ou par des filaments ( $\varnothing > 30 \mu\text{m}$ ) continus, soit par des whiskers. Dans tous les cas le renfort est rigide, résistant, mais fragile et son rôle est de supporter la charge appliquée. La matrice quant à elle assure la cohésion du matériau, permet une répartition des efforts mécaniques vers les fibres et protège celles-ci contre le milieu extérieur.

Le phénomène de transfert de charge est essentiel pour comprendre les avantages liés à l'incorporation d'un renfort fibreux dans une matrice. Les efforts extérieurs, appliqués à la matrice, sont transmis au renfort par l'intermédiaire des interfaces fibre-matrice. Cette transmission de l'effort au composant le plus apte à le supporter est une caractéristique fondamentale des matériaux composites. Une autre propriété particulièrement importante est la modification des propriétés intrinsèques de la matrice, en particulier

sa déformation à la rupture, du fait de la présence des fibres. Cette augmentation des caractéristiques mécaniques de l'un des constituants en fonction de l'autre est appelée « effet composite ».

Les composites à renfort fibreux permettent ainsi d'obtenir des matériaux ayant des propriétés jusqu'alors contradictoires comme par exemple résistance, rigidité, tenue en température, légèreté et ténacité.

### 1 | Propriétés générales des matériaux composites fibreux

#### a) Phénomènes interfaciaux

Dans les matériaux composites fibreux, la surface des interfaces solide-solide est extrêmement élevée et ces zones sont le siège de phénomènes physico-chimiques et mécaniques importants qui contrôlent les propriétés globales du matériau. La liaison fibre-matrice assure la cohésion du matériau, elle permet de contrôler le transfert des efforts sur les fibres, elle est indispensable pour avoir de bonnes propriétés transverses dans le cas d'un renfort fibreux unidirectionnel. Cette liaison peut être d'origine mécanique (ancrage, rugosité) ou chimique (réactivité, diffusion).

#### b) Caractéristiques mécaniques des matériaux composites

Certaines caractéristiques physiques des matériaux composites comme la masse volumique, la conductivité thermique, le coefficient de dilatation thermique longitudinal et le module d'Young longitudinal sont la somme de celles de ses constituants pondérés des fractions volumiques

---

<sup>1</sup> R. NASLAIN, « Introduction aux matériaux composites », éditions du CNRS (1979)

respectives et/ou d'un terme tenant compte de l'orientation des fibres. Ces propriétés vérifient donc la « loi des mélanges ».

Soit  $V_f$  la fraction volumique de fibres, soit  $V_m$  la fraction volumique de matrice et soit  $P$  une propriété du matériau composite, on a :

$$V_f + V_m = 1$$

$$P = \sum P_i V_i$$

Pour d'autres propriétés comme la résistance à la rupture et le module d'Young transverse, l'application de cette loi des mélanges doit être nuancée.

### c) Tenue à la fatigue

Les matériaux composites fibreux ont une excellente résistance aux efforts cycliques car les fibres, solides élastiques, sont peu sensibles à la fatigue. Leur présence doit contribuer à retarder la propagation des fissures au sein de la matrice.

### d) Ténacité

C'est le point faible des composites fibreux. La tenue aux chocs mécaniques est médiocre mais peut être améliorée en diminuant  $V_f$  si la matrice est plastique ou, si elle ne l'est pas, en introduisant des interfaces fibre-matrice de faible énergie qui favorisent la déviation des fissures et le déchaussement des fibres en absorbant de l'énergie par frottement.

### e) Emploi en température

Les possibilités d'emploi en température sont fonction de plusieurs facteurs. Il faut tenir compte en particulier de l'évolution thermique des caractéristiques de la fibre (en particulier l'évolution de la microstructure), de la tenue en température de la matrice (alliages métalliques limités à 1000°C, céramiques jusqu'à 2000°C et carbone jusqu'à 3000°C), ainsi que de la tenue chimique du matériau vis à vis du milieu extérieur (oxydation). Cependant les problèmes les plus cruciaux sont posés par la compatibilité physique fibre-matrice (différence de coefficient de dilatation thermique et de rigidité) et chimique (réactivité à l'état solide et/ou liquide). En effet ces phénomènes interviennent dès l'élaboration du matériau qui s'effectue souvent à hautes températures. Dans le cas des matériaux à matrice métallique notamment, le renfort céramique a, dans la grande majorité des cas, un coefficient de dilatation thermique nettement inférieur à celui de la matrice. Lors de l'élaboration, la fibre et la matrice, en se

refroidissant se contractent donc de manières différentes. Le refroidissement provoque la mise en tension de la matrice et la mise en compression de la fibre comme le schématise la figure 1. Si les contraintes résiduelles ainsi engendrées sont supérieures à la contrainte de limite à la rupture de la matrice, il y a fissuration de celle-ci (cas des matériaux SiC-Ti<sub>3</sub>Al ou C-TiAl par exemple).

On comprend alors que ce n'est pas l'emploi à hautes températures qui affecte le plus le matériau mais bien les cyclages thermiques qui, via les différences de coefficient de dilatation thermique, dégradent le matériau.

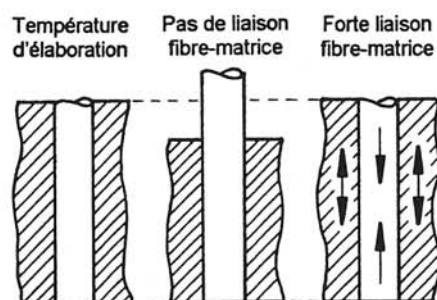


Figure 1 : Schéma explicatif de la mise en compression de la fibre et en tension de la matrice lors de l'élaboration.

De même, les fortes réactivités entre la fibre et la matrice à l'état solide provoquent la formation d'interphases dont les caractéristiques physiques peuvent modifier de manière très importante les caractéristiques finales du matériau. Lors de l'élaboration et de l'utilisation à hautes températures d'un composite SiC-Ti par exemple il y a formation de composés tels que TiC, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(C) et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub><sup>2</sup> qui sont particulièrement fragiles et qui amoindrissent considérablement les performances finales du matériau.

Il est évident que lors de cyclages thermiques, ces phénomènes ne seront qu'amplifiés et pourront mener à une détérioration rapide du matériau.

## 2 | Renfort fibreux, comportement mécanique et effet de taille

La fonction du renfort étant de supporter l'effort appliqué, il doit posséder une résistance à la rupture élevée ( $2000 < \sigma^R < 5000$  MPa), une rigidité élevée ( $200 < E < 800$  GPa) et une faible densité. Seules les céramiques répondent à ces critères. Les céramiques sont des solides fragiles constitués d'atomes légers liés par des liaisons fortes. Il est

<sup>2</sup> K. BILBA, Thèse, Université de Bordeaux I (1993)



difficile d'avoir à la fois une fibre ou un filament céramique continu ayant une limite à la rupture élevée et une grande rigidité car les matériaux fragiles sont très sensibles aux défauts microstructuraux ou de surface. Les caractéristiques maximales précitées ne sont obtenues que dans le cas des whiskers.

### a) Comportement mécanique des renforts

Comme le montre la figure 2, les solides fragiles sont caractérisés par un comportement élastique linéaire, un module d'Young élevé, une faible déformation à la rupture et par l'absence de déformation plastique.

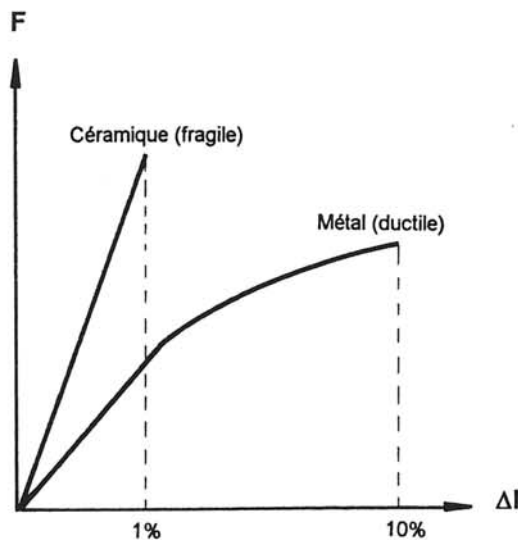


Figure 2 : Courbes contrainte-déformation caractéristiques des matériaux fragiles et ductiles.

Les solides fragiles sont très sensibles à l'effet d'entaille et aux défauts même de très petite taille. Ceux-ci agissent comme concentrateurs de contrainte et provoquent l'amorçage de la rupture brutale à un niveau de sollicitation qui dépend de la contrainte nominale  $\sigma^R$  et de la taille  $a_c$  du défaut. Le facteur d'intensité de contrainte  $K$  est alors donné par

$$K = \alpha \sigma^R \sqrt{\pi a_c}$$

où  $\alpha$  est un facteur géométrique qui dépend aussi du mode de chargement.

Cette relation a des conséquences importantes : à chaque taille de défaut est associée une valeur  $\sigma^R$  qui est d'autant plus élevée que le défaut est petit. Si un solide contient une famille de défauts de tailles différentes (cas général), il ne peut être caractérisé par une valeur unique de  $\sigma^R$ . Il faut donc introduire une notion statistique de la rupture par rapport à une valeur moyenne  $\langle \sigma^R \rangle$  en fonction de la charge appliquée.

$\langle \sigma^R \rangle$  dépend des populations de défauts. La probabilité de rupture pour un niveau de contrainte donné  $\sigma^R$  est la probabilité de trouver un défaut de taille critique  $a_c$  pour la contrainte  $\sigma^R$  dans le volume  $V$ . Cette probabilité est exprimée par la fonction de « distribution de Weibull »<sup>3</sup>.

$$P_R = 1 - P_S = 1 - \exp \left\{ -V \cdot \left( \frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right\}$$

qui peut aussi s'exprimer sous une forme linéarisée

$$\ln \ln \frac{1}{P_S} = m \cdot \ln(\sigma - \sigma_u) + \ln V - m \ln \sigma_0$$

où  $V$  est le volume testé,  $\sigma_u$  la contrainte seuil pour laquelle  $P_R=0$ ,  $\sigma_0$  le paramètre de normalisation et  $P_S$  la probabilité de survie de l'échantillon pour  $V$  et  $\sigma$  donné. On définit de même  $P_R$ , la probabilité de rupture de ce même échantillon et on a  $P_R + P_S = 1$ . Enfin,  $m$  est le module de Weibull ; il est élevé pour les faibles dispersions (cas des métaux,  $m > 50$ ) et faible pour les dispersions larges (cas des céramiques,  $m < 20$ ).

Cette fonction de distribution permet d'obtenir des diagrammes de Weibull en réalisant des essais de traction sur  $N$  fibres de même longueur  $L$  et diamètre  $d$  ( $N \sim 50$ ). Les valeurs de  $\sigma^R$  sont reportées et celles de  $P_R$  sont calculées par la loi d'estimation suivante

$$P_R(\text{de la fibre } n^{\circ} i) = \frac{i}{(N+1)}$$

$i$  étant le rang de l'essai après classement des  $N$  valeurs de  $\sigma^R$  par ordre croissant. Si les valeurs de  $\sigma^R$  suivent une loi de distribution de Weibull le diagramme de Weibull est une droite de pente  $m$  comme le montre la figure 3. Sur ce diagramme, on définit la moyenne qui correspond à la probabilité de rupture  $P_R = 0,5$ .

<sup>3</sup> R. NASLAIN, « Introduction aux matériaux composites », éditions du CNRS (1979)

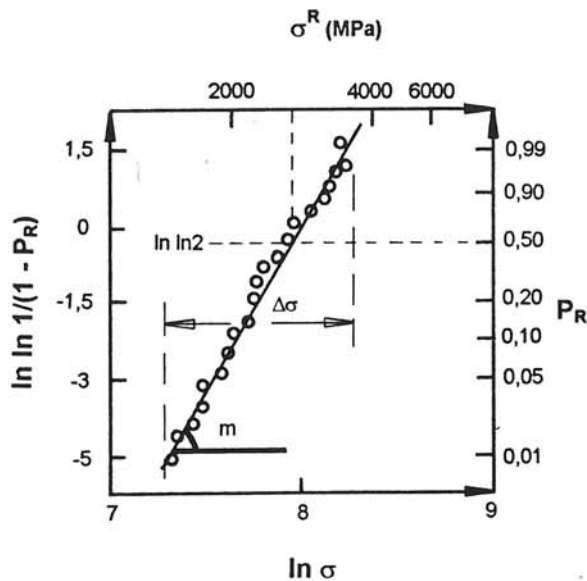


Figure 3 : Diagramme de Weibull obtenu pour des filaments SiC de 100 μm de diamètre avec une longueur de jauge de 40 mm<sup>4</sup>.

### b) Effet du volume sur $\sigma^R$

A  $P_R$  identique, deux échantillons du même matériau céramique de volumes différents  $V_1$  et  $V_2$  sont caractérisés par des contraintes à la rupture  $\sigma_1^R$  et  $\sigma_2^R$  telles que

$$1 - e^{-v_1 \left(\frac{\sigma_1^R}{\sigma_0}\right)^m} = 1 - e^{-v_2 \left(\frac{\sigma_2^R}{\sigma_0}\right)^m}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$\left(\frac{\sigma_1^R}{\sigma_2^R}\right)^m = \frac{V_1}{V_2}$$

Cela traduit le fait que si  $V_2$  est inférieur à  $V_1$ , alors  $\sigma_2$  est supérieure à  $\sigma_1$  et ce d'autant plus que  $m$  est faible. En conclusion, on peut dire qu'un solide fragile est d'autant plus résistant qu'il est considéré sous un volume plus faible<sup>5</sup>. L'effet est d'autant plus marqué que la population de défauts est large. On constate donc que dans le cas de fibres, celles-ci seront d'autant plus résistantes que leurs diamètres seront petits (pour une longueur donnée). Ce

<sup>4</sup> P. MARTINEAU, Thèse de l'Université de Bordeaux I (1983)

<sup>5</sup> R. NASLAIN, « Introduction aux matériaux composites », éditions du CNRS (1979)

résultat est extrêmement important puisqu'il souligne l'intérêt d'utiliser des fibres de faible diamètre comme renfort.

Cependant, dans certains cas (forte réactivité fibre-matrice par exemple), les fibres de petit diamètre sont trop vite dégradées et on leur préférera des filaments de plus fort diamètre qui résisteront mieux aux dégradations et renforceront le matériau de manière plus efficace. Ce cas particulier sera détaillé de manière plus précise dans la suite de l'exposé.

### c) Effet de la longueur sur $\sigma^R$

Si l'on applique l'équation de Weibull à des lots de fibres ayant les mêmes caractéristiques mais de longueurs différentes, on constate que  $\sigma^R$  augmente quand  $L$  décroît.

En conséquence, on constate que la résistance du renfort est d'autant plus élevée que sa longueur est courte.

Il s'avère donc qu'un renforcement, constitué de fibres céramiques très résistantes et fragiles sera d'autant meilleur que les fibres seront de faible diamètre et discrétisées dans la matrice. Le matériau final ayant alors des caractéristiques optimales puisque ces conditions correspondent aussi à l'effet composite le plus prononcé.

## 3 | Les interfaces dans les matériaux composites

### a) Les interfaces fibre-matrice

Les interfaces fibre-matrice sont une composante essentielle des matériaux composites. Leur surface très élevée est proportionnelle à la fraction volumique de fibres et inversement proportionnelle au diamètre de celles-ci. L'importance de ces interfaces s'explique d'une part parce que la cohésion de ces matériaux hétérogènes est assurée par l'existence d'une liaison au niveau des interfaces fibre-matrice et d'autre part parce que les interfaces permettent le transfert des déformations donc des efforts de la matrice sur les fibres. La nature des interfaces contrôle donc le comportement global du matériau.

En effet les interfaces sont en général des zones hors équilibre thermodynamique où se manifestent les incompatibilités chimiques, physiques et mécaniques entre les constituants.

De plus, du point de vue mécanique, l'intensité de la liaison est primordiale puisqu'elle détermine les propriétés macroscopiques du matériau. Dans le cas des matériaux composites à matrice ductile, une liaison fibre-matrice forte permet d'utiliser la plasticité de la matrice et confère au matériau une

bonne ténacité ainsi qu'une résistance à la rupture élevée. Dans le cas d'un matériau composite à matrice fragile, une forte liaison fibre-matrice implique pour le matériau global une limite d'élasticité élevée mais une faible ténacité. Une liaison faible, par contre est synonyme d'une résistance et d'une rigidité moyennes, d'une ténacité élevée et d'un bon pouvoir amortissant.

### b) La liaison fibre-matrice

Une fois le matériau élaboré deux types de liaison peuvent coexister : l'adhérence mécanique et l'adhésion physico-chimique.

L'adhérence mécanique est liée au frettage et résulte de la pénétration de la matrice dans les micro-infractuosités de la fibre. Il y a formation de micro-ancrages créant une liaison généralement faible et qui croît évidemment avec la rugosité. L'adhésion physico-chimique quant à elle résulte des interactions physico-chimiques entre fibre et matrice qui peuvent avoir plusieurs origines. La plus importante est la diffusion ; c'est une liaison forte qui résulte de la migration d'atomes à travers l'interface et dont l'importance dépend fortement du temps, de la température et des espèces chimiques présentes.

Certains couples fibre-matrice (par exemple TiAl-C ou Ti-SiC) constituent sur le plan thermo-chimique des systèmes hors équilibre à hautes températures. Des phénomènes de diffusion, dus à la différence de potentiels chimiques, prennent alors naissance aux interfaces dès que la température devient suffisamment élevée. La diffusion conduit à la formation d'une zone de réaction autour du renfort.

Cette zone dont l'importance dépend du temps, de la diffusivité des éléments et de la température, peut engendrer des effets excessivement importants sur les caractéristiques mécaniques du composite. Cette zone interfaciale, souvent fragile, peut affaiblir le matériau en introduisant des défauts à la surface des fibres. Ils agissent comme concentrateurs de contrainte et initient la propagation des fissures dans le renfort. De plus les phénomènes de type diffusif peuvent dégrader le matériau en modifiant les caractéristiques de la matrice.

La connaissance de l'épaisseur de la zone de réaction formée, qui évolue avec le temps, est vitale car elle détermine non seulement l'évolution des propriétés du matériau global mais peut conduire à une modification de la conception même du composite.

On a vu dans les paragraphes précédents que plus le renfort est de petit diamètre et plus son efficacité est grande. Cependant si la matrice réagit avec le renfort, le volume de la zone de réaction par rapport à celui de la fibre devient aussi une donnée

prépondérante. C'est pourquoi pour certains couples fibre-matrice très réactifs le meilleur compromis renforcement/durée de vie correspond à l'emploi de filaments de gros diamètre.

Comme l'analyse chimique in situ des interfaces, la mesure de l'intensité de la liaison est difficile à mesurer expérimentalement à cause du très faible diamètre des fibres et du grand nombre de fibres élémentaires par mèche. Parmi les diverses techniques connues, les plus employées sont les tests de « push-out » et « pull-out » ainsi que des tests de traction sur composites monofilamentaires. Ces méthodes permettent de connaître les contraintes de décollement et de cisaillement interfacial<sup>6</sup>.

## 4 | Les composites à matrice métallique

Les composites à matrice métallique ont été développés pour pallier certains inconvénients inhérents aux métaux monolithiques.

### a) Intérêts des composites à matrice métallique

Par rapport aux métaux non renforcés, les composites à matrice métallique apportent une augmentation de rigidité et de résistance à la rupture à l'ambiante comme à haute température. De plus, on note une amélioration de la tenue à la fatigue et à l'usure ainsi qu'une stabilité dimensionnelle beaucoup plus élevée.

Par rapport aux composites à matrice organique, ils gagnent surtout en stabilité thermique ainsi qu'en conductivités électrique et thermique. De plus les composites à matrice métallique sont beaucoup moins sensibles au milieu extérieur. En revanche, l'incorporation de renforts fragiles est susceptible de diminuer les énergies de rupture.

Les principales matrices étudiées sont les alliages légers (aluminium, magnésium), semi-légers (titane) et les composés intermétalliques. Les renforts utilisés sont soit des filaments ( $\varnothing > 100 \mu\text{m}$ ) continus fragiles (SiC) ou ductiles (W), soit des fibres multibrins (C, SiC ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de faible diamètre ( $\varnothing < 10 \mu\text{m}$ ) soit encore des fibres courtes monocristallines (SiC ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

<sup>6</sup> R. NASLAIN, « Introduction aux matériaux composites », éditions du CNRS (1979)

## b) Caractéristiques mécaniques

### COMPOSITES « FRAGILES-DUCTILES »

Les composites à matrice métallique ductile renforcés par des fibres céramiques appartiennent à la famille des composites « fragiles-ductiles »<sup>7</sup>. Dans ce type de matériau (cf. fig. 4),  $\epsilon_m^R$  est supérieur à  $\epsilon_f^R$  et  $E_f$  est supérieur à  $E_m$  ( $\epsilon$  étant l'allongement et  $E$  le module d'Young). C'est donc la rupture des fibres qui intervient en premier et qui entraîne, après des ruptures multiples, celle du composite. Lorsque la longueur des renforts approche la longueur nécessaire au transfert de charge (longueur critique), tout le pouvoir renforçant des fibres est utilisé. Ce sont les composites normaux ou réguliers.

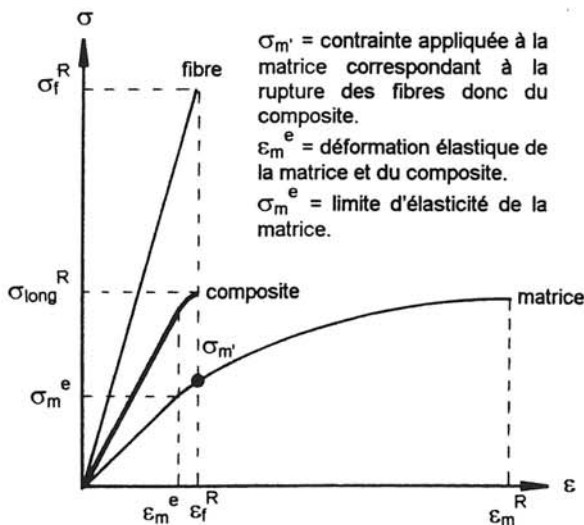


Figure 4 : Courbes contrainte-déformation de la fibre, de la matrice et du composite pour un matériau composite de type fragile-ductile.

### MODULE D'YOUNG LONGITUDINAL

Grâce à la loi des mélanges le module d'Young longitudinal d'un composite unidirectionnel ( $E_{\text{long}}$ ) peut être calculé en fonction de la fraction volumique de fibre  $V_f$ .

<sup>7</sup> R. NASLAIN, « Introduction aux matériaux composites », éditions du CNRS (1979)

Si  $\epsilon_{\text{comp}} < \epsilon_m^e$  (domaine I), la fibre et la matrice sont dans le domaine élastique,  $\epsilon_m^e$  étant la déformation élastique de la matrice

$$E_{\text{long}} = E_f V_f + E_m V_m$$

Si  $\epsilon_{\text{comp}} > \epsilon_m^e$  (domaine II), la fibre est dans domaine élastique la matrice dans le domaine plastique

$$E_{\text{long}} = E_f V_f + \left( \frac{d\sigma}{d\epsilon} \right) V_m \approx E_f V_f$$

### RESISTANCE A LA RUPTURE LONGITUDINALE

Si on parle en terme d'efficacité, il n'y a renforcement de la matrice que si la contrainte à la rupture longitudinale du composite est supérieure à la contrainte à la rupture de la matrice seule. C'est le cas lorsque la fraction volumique de fibres est supérieure à une fraction volumique critique  $V_f^{\text{crit}}$ . En effet, lorsque la fraction volumique est faible, il n'y a pas d'effet de renfort ; la contrainte appliquée est supportée par la matrice ductile qui peut alors se déformer et il y a fragmentation des fibres dès que l'allongement global du composite atteint l'allongement à la rupture des fibres ( $\epsilon_f^R$ ).

Pour toute valeur de  $V_f$  comprise entre 0 et  $V_f^{\text{crit}}$ , la résistance du matériau composite à la traction est inférieure à celle de la matrice, car le matériau contient une fraction volumique de fibres fragiles trop faible, ce qui, en fait altère le comportement mécanique de la matrice<sup>8</sup>.

Les composites à matrice métallique qui ont été partiellement décrits dans cette partie relèvent du type des composites « fragiles-ductiles ». Ils possèdent donc une matrice ductile sur toute leur plage d'utilisation, c'est le cas pour les matrices telles que les alliages d'aluminium, de magnésium ou de titane. Cependant pour les matrices intermétalliques comme NiAl, le problème est différent puisque, si au dessus de sa température de transition fragile-ductile, la matrice est ductile, en dessous par contre elle présente un comportement fragile proche de celui des céramiques.

La partie suivante développe les composites fibreux de type « fragile-fragile » ce qui englobe les composites à matrice céramique et les composites à matrice intermétallique à basses températures.

<sup>8</sup> J.M. DORLOT, J.P. BAÏLON, J. MAZOUNAVE, « Des matériaux », éditions de l'Ecole Polytechnique de Montréal (1986)

## 5 | Les composites à matrice fragile

### a) L'intérêt du renforcement des matériaux fragiles.

Les matériaux fragiles sont renforcés pour des raisons diamétralement opposées au renforcement des matériaux ductiles. Les matériaux intermétalliques à température ambiante sont mécaniquement peu fiables si on les utilise comme matériaux de structure. Ils sont en effet très sensibles aux chocs mécaniques, ne possèdent pas de déformation plastique à température ambiante, offrent une faible résistance à la propagation de fissures (ténacité) et donc possèdent de faibles énergies de rupture. Cependant leurs propriétés sont recherchées car ils sont très réfractaires, conducteurs thermiques et peuvent offrir une bonne résistance à l'oxydation tout en étant beaucoup moins denses que les superalliages.

Dans ce cas, l'intérêt d'introduire un renfort fibreux est de créer de nouveaux modes de propagation de fissures susceptibles de réduire le caractère fragile des intermétalliques (en dessous de la température de transition). En un mot, le but du renforcement des intermétalliques est double : augmenter leur résistance mécanique à haute température, notamment la résistance au fluage et les rendre **plus fiables** à basses températures.

### b) Les composites « fragiles-fragiles », composites inverses

Les composites à matrice intermétallique sont, à température ambiante, des composites « fragiles-fragiles » pour lesquels  $\epsilon_m^R$  est inférieur à  $\epsilon_f^R$  ce qui implique que la rupture de la matrice intervient la première pour une très faible déformation comme le montre la figure 5.

Si la rupture de la matrice entraîne la rupture des fibres, le composite est dit fragile et le pouvoir renforçant des fibres n'est que peu utilisé. Par contre si la rupture de la matrice n'entraîne pas la rupture des fibres, le composite est dit non fragile et le pouvoir renforçant des fibres est alors mieux utilisé. Cette différence de comportement dépend des conditions de transfert de charge à l'interface fibre-matrice, de la fraction volumique de fibres et de leur taille.

Cette nouvelle gamme de matériaux qui s'opposent aux composites réguliers de type « fragile-ductile » sont appelés les composites inverses.

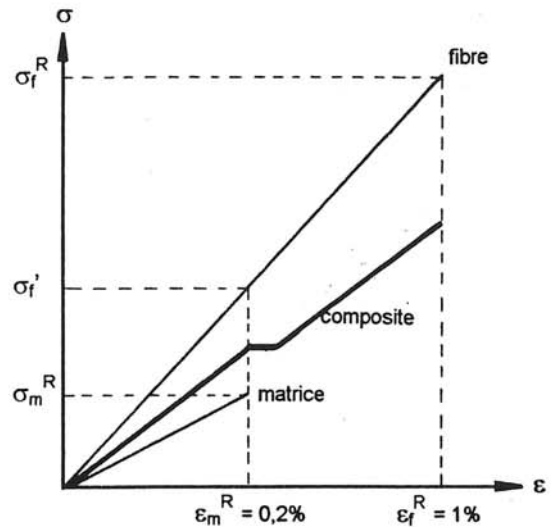


Figure 5 : Courbes contrainte-déformation pour la fibre, la matrice et le composite pour un matériau de type fragile-fragile.

### c) Loi de comportement

#### CALCUL DE LA RESISTANCE A LA RUPTURE LONGITUDINALE

$$V_f < V_f^{\text{crit}}$$

Dans ce cas, la charge qui doit être transférée aux fibres dépasse leur capacité de résistance. La matrice n'étant pas assez résistante non plus pour supporter l'effort, elle se fissure et entraîne la rupture brutale du composite.

$$V_f > V_f^{\text{crit}}$$

Dans ce cas les fibres ont une capacité de résistance théoriquement suffisante pour supporter l'effort appliqué à la matrice. Le comportement macroscopique du composite dépend alors de l'intensité de la liaison entre la fibre et la matrice.

#### Liaison fibre-matrice forte

Les microfissures existant initialement dans la matrice créent, en se propageant, un effet d'entaille à la surface des fibres. Cela provoque localement des concentrations de contraintes qui mènent à la rupture brutale du composite (voir figures 6 & 7).

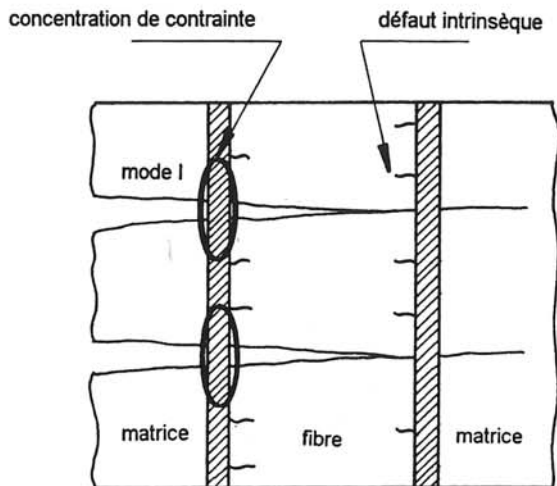


Figure 6 : Mode de propagation de fissure pour une forte liaison fibre-matrice.

#### Liaison fibre-matrice faible

Les interfaces, de par la faible cohésion entre constituants, bloquent la propagation des fissures dans la matrice ou les dévient. Dans ce dernier cas les microfissures contournent les fibres en passant d'un mode de propagation de type I à un mode de propagation de type mixte I, II (Voir figure 8).

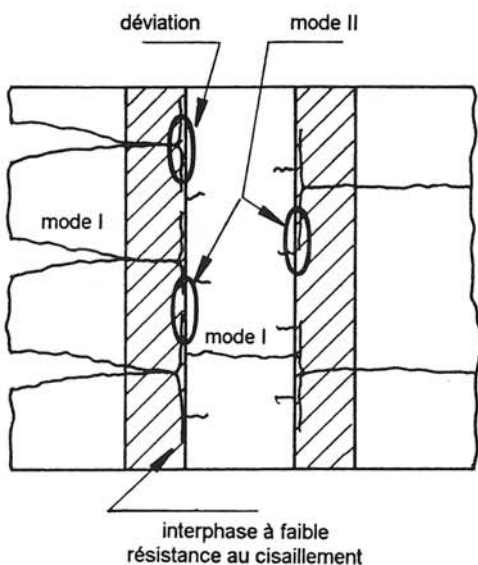


Figure 7 : Mode de propagation de fissure pour une liaison interfaciale faible entre fibre et matrice.

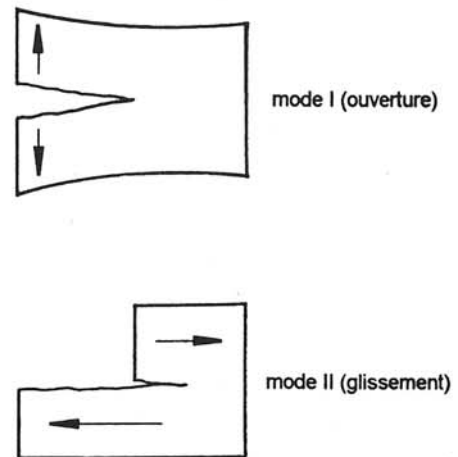


Figure 8 : Les différents modes de propagation de fissure.

La microfissuration de la matrice peut ainsi se poursuivre sans entraîner une rupture brutale des fibres par effet d'entaille. La matrice se fragmente et devient non contrainte ce qui permet aux fibres de continuer à se déformer en supportant la charge jusqu'à leur limite à la rupture. C'est alors la rupture des fibres qui entraîne celle du composite puisque la contribution de la matrice est devenue négligeable. Ce mode de rupture autorise un certain endommagement du composite qui lui assure une fiabilité bien supérieure à celle des intermétalliques monolithiques.

#### Conclusion

Les matériaux composites à matrice intermétallique font donc appel quant à leurs propriétés, à deux types de comportement :

① au dessus de leur température de transition fragile-ductile, ils se comportent comme des matériaux à matrice ductile classiques et leurs propriétés sont d'autant meilleures que la liaison fibre-matrice est forte.

② En dessous de leur température de transition, ils se comportent comme des matériaux composites à matrice fragile et sont alors d'autant plus fiables que les conditions de transfert de charge fibre-matrice sont faibles ce qui permet la déviation des fissures.

Les propriétés globales recherchées, c'est à dire un matériau fiable à l'ambiante et résistant à haute température, nécessitent des types de liaison fibre-matrice antagonistes. Il faudra donc une fois de plus rechercher le bon compromis qui permettra pour chaque matériau d'obtenir les caractéristiques souhaitées.

# A la découverte du matériau composite NiAl - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

Plus vite, plus loin, plus haut. Depuis toujours et plus encore depuis quelques décennies, l'homme a réussi à raccourcir les distances entre les continents et même à s'évader de l'attraction qui le confinait sur la terre.

Cette fantastique course contre le temps et la pesanteur a engendré une somme phénoménale de progrès techniques mais aujourd'hui, pour franchir le cap futur de la « colonisation » de l'espace et celui du tour du monde en moins de quatre-vingts minutes, d'autres avancées technologiques majeures sont nécessaires.

Pour fixer les idées, la navette spatiale européenne HERMES, destinée à convoyer matériels et passagers vers l'espace, ainsi que l'avion hypersonique PREPHA devant relier Paris à Tokyo en moins de deux heures, doivent tous deux échapper à l'attraction terrestre, se satelliser momentanément puis atterrir conventionnellement et ce, pendant un nombre de cycles aussi élevé que ceux des avions supersoniques actuels.

Lors de ces vols, la période la plus critique est celle de la traversée de l'atmosphère qui impose à l'aéronef, et donc aux matériaux qui le composent, d'importantes contraintes thermiques dans un environnement particulièrement destructeur.

Les industries aérospatiales et aéronautiques concernées par ce défi ont donc en commun un cahier de charges draconien pour les nouveaux matériaux qui devront voir le jour afin de réaliser ces gageures. Les caractéristiques à atteindre pour les matériaux de structure sont essentiellement une température d'emploi supérieure à 1200°C en milieu oxydant, une densité moyenne, une conductivité thermique aussi élevée que possible et des propriétés mécaniques équivalentes à celles des superalliages. De plus ces matériaux devront présenter une fiabilité élevée, compatible avec une utilisation cyclique à haute température. La recherche sur les matériaux destinés à voler dans ces conditions n'a guère progressé depuis plusieurs années et certains « murs » ont été atteints. Ils semblent pour l'instant infranchissables.

Parmi tous les matériaux potentiellement intéressants, un alliage intermétallique retient particulièrement l'attention par ses propriétés physiques très proches du cahier des charges imposé. Il s'agit de l'aluminiure de nickel NiAl qui, avec une densité inférieure à 6 et une tenue à l'oxydation remarquable jusqu'à 1200°C, constitue le matériau idéal. Il le serait effectivement si ces qualités n'étaient pas entachées par une faible ductilité à température ambiante et une médiocre tenue mécanique en température. Pour rendre ce matériau utilisable, un concept émerge : celui de matériau composite.

Effectivement, l'incorporation d'un renfort céramique à une matrice de NiAl est susceptible d'augmenter la ténacité de celle-ci à l'ambiante et d'améliorer sa tenue au fluage tout en conservant l'intégrité de ses qualités originelles.

Un travail de recherche, financé par la société AEROSPATIALE et intégré au programme PREPHA a donc été commandité au groupe de recherche « matériaux composites » de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Ses conclusions font l'objet du présent document.

Le titre générique du mémoire, « **Le matériau composite NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** » reste volontairement très général et englobe deux aspects du problème. Le premier concerne la réalisation proprement dite du matériau. Avant d'évaluer un composite et de juger la pertinence de son choix, il convient évidemment de le fabriquer. La méthode de production devant rester compatible avec le contexte industriel, une technique d'élaboration dérivée des technologies éprouvées et connues pour leur souplesse a été développée : il s'agit de l'infiltration de préforme fibreuse par une matrice liquide sous pression de gaz.

Comme il a déjà été dit dans l'avant-propos, un matériau composite est une association intime de deux composants individuels qui lui confère un ensemble de propriétés originales. Ces propriétés recherchées proviennent de la synergie qui s'opère entre la matrice et le renfort ou plus prosaïquement proviennent des conditions de couplage entre la fibre et la matrice. La clef de la réussite se situe donc là où a lieu le couplage, c'est-à-dire au niveau de la zone interfaciale. A cet endroit, prennent naissance tous les phénomènes d'ordre chimique et physique ce qui explique l'attention soutenue qui est apportée à cette zone d'importance majeure.

Le plan du mémoire découle logiquement des deux phases de travail qui viennent d'être énoncées. Dans une première partie, les critères de choix de la matrice NiAl ainsi que le raisonnement ayant mené à la nécessité de lui incorporer un renfort sont détaillés. Le concept de composite ainsi défini, une méthode d'élaboration compatible avec les contraintes industrielles est déterminée et mise en oeuvre. Les bases du travail et du matériau étant alors posées, l'étude de son élaboration et de ses propriétés de couplage a pu débuter.

Les premières élaborations ne produisant pas un matériau convaincant, une étude complète de la mouillabilité de la fibre par la matrice liquide a été entreprise, elle est présentée à la deuxième partie. Les phénomènes thermochimiques entre la matrice liquide et son renfort sont élucidés et débouchent sur une modification de la composition de la matrice.

Cette dernière étude met en évidence la présence de phénomènes chimiques interfaciaux très localisés. Ceux-ci pouvant influencer le comportement du matériau de manière non négligeable, ils ont dû être appréhendés par une analyse thermochimique fine de la zone interfaciale. Ce type d'analyse met en jeu les environnements chimiques de chaque élément et nécessite une résolution très fine, ce qui requiert l'utilisation de techniques telle que la spectroscopie de photo-électrons X, généralement dédiée à l'étude des surfaces. Les résultats obtenus confirment les phénomènes



évoqués lors de l'étude de mouillabilité et permettent de mieux cerner le couplage thermochimique de la fibre et de la matrice.

A partir de ce stade, le matériau composite existe. La quatrième et dernière partie de la thèse développe l'étude de la morphologie de l'interface et des zones qui le jouxtent du côté fibre comme du côté matrice. Les premières études du composite suggèrent une correspondance fidèle aux analyses et théories utilisées auparavant mais montrent que la méthode d'élaboration affecte très durement la matrice et surtout le renfort allant même jusqu'à rendre celui-ci impropre à remplir sa fonction.

Ces évolutions néfastes seront évaluées en détail et des propositions concrètes seront faites pour tenter de pallier ces problèmes dans une suite future et éventuelle du travail.

*première* partie

## Le composite à matrice intermétallique NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, critères de choix, performances de l'existant et méthode d'élaboration

---

Cette partie a pour but d'expliquer les raisons qui ont guidé le choix de l'alliage intermétallique NiAl comme matériau de structure pour avions. Possédant des qualités certaines, cet alliage n'est néanmoins pas exempt de défauts importants ce qui nécessite des transformations radicales. Une possibilité est d'incorporer des fibres longues à une matrice de NiAl. Cette idée, déjà étudiée à l'étranger, a donné des résultats intéressants mais disparates qui seront commentés et analysés. A partir de ces données, et en fonction des méthodes d'élaboration envisageables pour ce matériau, la technique de fabrication sera définie. L'appareillage nécessaire n'existant pas en Europe, son dimensionnement, ses caractéristiques et sa mise au point seront évaluées en fonction des contraintes d'élaboration.

# Chapitre premier

## Choix, propriétés et couplage des constituants du composite NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

Ce chapitre explique pourquoi et comment le matériau composite NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été choisi par rapport au cahier des charges imposé et explicite les caractéristiques de ses composants.

### Section 1 Choix de la matrice Généralités

Depuis le lancement des projets aéronautiques et aérospatiaux de grande envergure tels que la navette HERMES ou l'avion hypersonique PREPHA, les industries aéronautiques françaises et européennes recherchent de nouveaux matériaux plus performants que les deux classes actuellement en service : d'une part les alliages de titane, intéressants grâce à leurs propriétés spécifiques élevées mais dont l'utilisation est limitée à 600°C par leur mauvaise tenue à l'oxydation et leur médiocre résistance au fluage. D'autre part les superalliages base nickel beaucoup plus denses mais utilisables jusqu'à plus de 800°C.

Les progrès attendus par de nouveaux matériaux touchent essentiellement la densité, la conductivité

thermique et surtout la résistance à l'oxydation à hautes températures.

Ces améliorations doivent s'articuler autour du compromis faible densité et bonnes propriétés mécaniques à hautes températures, tout en conservant à température ambiante une ténacité assurant au matériau une fiabilité suffisante. Etant donné le type d'applications envisagées, la fiabilité est la maître propriété gouvernant les caractéristiques de ces matériaux. Ceux-ci devront donc rester stables et résister aux effets de l'environnement particulièrement destructeur pour des températures de service supérieures à 1000°C. Enfin ils devront présenter, si possible, une bonne conductivité thermique afin d'éviter la formation de points chauds.

Actuellement deux familles de matériaux semblent répondre a priori à ce cahier des charges : les céramiques et les composés intermétalliques.

Les céramiques sont caractérisées par des liaisons inter-atomiques directionnelles très fortes. Ce type

de liaison assure une grande rigidité et une forte inertie chimique ainsi que des points de fusion élevés et de faibles coefficients de dilatation. Toutefois leur grande sensibilité aux défauts et leur faible résistance à la propagation de fissures les rendent inadéquates pour des applications structurales nécessitant une fiabilité élevée.

Les composés intermétalliques sont caractérisés par des structures cristallines spécifiques mettant en jeu un ordre à longue distance et induisant des propriétés particulières. Les plus marquantes sont de hauts points de fusion et une faible ductilité à température ambiante. Néanmoins à hautes températures ces composés possèdent en général une certaine ductilité. L'avantage majeur de ces composés comparativement aux céramiques est leur caractère métallique marqué autorisant l'utilisation de la plupart des procédés d'élaboration de la métallurgie. Cependant leur grande fragilité à température ambiante et leur modeste tenue mécanique en température ainsi que leur résistance à l'oxydation parfois médiocre constituent autant d'aspects négatifs auxquels il conviendra de trouver des solutions<sup>1</sup>.

Néanmoins, parmi l'ensemble des intermétalliques, l'aluminium de nickel NiAl est susceptible d'être utilisé dans les avions soit comme matériau de pièce structurale soit comme composant de moteur. NiAl, alliage de faible densité fond à 1640°C, soit 300°C en moyenne au dessus de la température de fusion des superalliages mais possède une faible température de transition fragile-ductile (400°C).

Selon la General Electric Aircraft Engine<sup>2</sup> NiAl présente trois avantages essentiels :

- ① une densité de 5,9 soit environ les 2/3 des superalliages actuellement en service,
- ② une excellente tenue à l'oxydation,
- ③ une conductibilité thermique (80 W/mK) quatre à huit fois supérieure à celle des superalliages base cobalt,

mais souffre de deux inconvénients graves :

① une absence de ductilité satisfaisante à l'ambiante qui gêne son usinage et affecte sa fiabilité,

② une assez mauvaise résistance mécanique à haute température.

Le composé NiAl connaît à l'heure actuelle un large développement technologique. Il est utilisé, entre autre, comme revêtement protecteur d'aubes de turbines de réacteurs, comme composant de fours, boulonnerie pour le domaine spatial, ressorts pour les hautes températures et d'une manière générale dans toutes les applications nécessitant une excellente résistance à la corrosion à hautes températures.

Après cette description succincte des propriétés qui ont présidé au choix du matériau NiAl, ses caractéristiques particulières doivent être explicitées et détaillées.

## Section 2 NiAl

### 1 | Les propriétés physiques

#### a) Généralités

Le composé NiAl apparaît pour la première fois dans les publications en 1908 où l'on remarque son point de fusion très élevé<sup>3</sup>. Les recherches qui suivirent montrèrent que NiAl est un composé intermétallique possédant une faible densité (5,9), une excellente tenue à l'oxydation et des conductivités thermiques et électriques élevées.

L'aluminium de nickel NiAl est un composé intermétallique. On rappellera que les matériaux intermétalliques sont des matériaux qui s'organisent sous la forme d'édifices périodiques présentant des symétries particulières. Ils sont composés d'un rapport entier de deux types d'atomes différents, chaque type d'atome occupant un sous réseau qui lui est propre. Dans l'état ordonné toutes les mailles sont identiques, on dit qu'il s'est formé une surstructure. Cette notion de surstructure est très importante car c'est elle qui induit la plupart des propriétés de ces alliages.

<sup>1</sup> F. DELLA MARTINA Thèse, Université de Bordeaux I (1993)

<sup>2</sup> R. DAROLIA, D.F. LAHRMANN & R.D. FIELD, « *Ordered Intermetallics, Physical Metallurgy & Mechanical Behaviour* », éd. par C.T. LIU, R.W. CAHN & G SAUTHOFF, Kluwer Academic Publishers (1992)

<sup>3</sup> A.G.C. GWYER, Z. Anorg. Chem. 57, 113 (1908)

## b) Diagramme de phase

Comme l'indique le diagramme de phase<sup>4</sup> représenté à la figure 1, le composé intermétallique NiAl fond de façon congruente à 1638°C et possède un large domaine monophasé  $\beta'$  qui s'étend de 42 à 55 % at. Al. Ce large domaine d'existence permet de modifier les propriétés de l'alliage par des micro-additions sans provoquer un biphasage du matériau. Cette caractéristique est très différente, dans cet alliage, de celle observée dans les autres composés intermétalliques, qui ont en général un domaine monophasé très étroit.

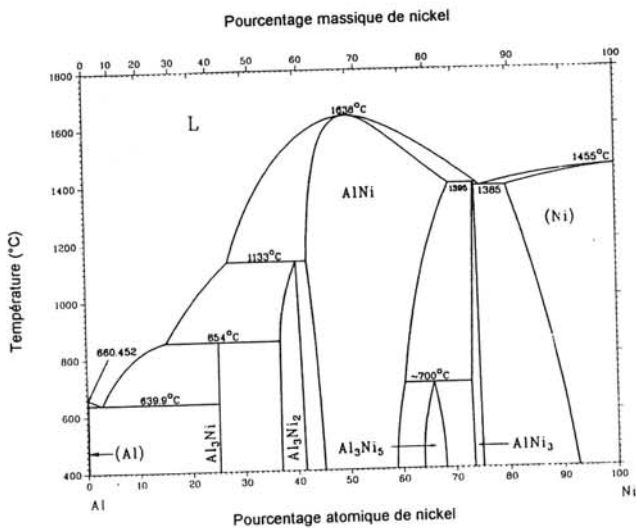


Figure 1 : Diagramme de phase de NiAl.

## c) Structure cristalline

NiAl cristallise dans une structure cristalline de type B2 basée sur un édifice cubique centré. Dans une telle structure, représentée à la figure 2, les atomes de nickel occupent les sommets de la maille et ceux d'aluminium, le centre<sup>5</sup>. Cette structure cristalline, encore appelée L2<sub>0</sub> a pour symbole de Pearson CP2 et appartient au groupe de symétrie Pm3m. Cette structure conserve un ordre à longue distance jusqu'au point de fusion et un ordre à courte distance a même été observé

<sup>4</sup> M.F. SINGLETON, J.L. MURRAY & P. NASH, « Binary Alloy Phase and Diagrams » éd. par T.B. MASSALSKI, ASM International, The Material Information Society

<sup>5</sup> R. DAROLIA, D.F. LAHRMANN & R.D. FIELD, « Ordered Intermetallics, Physical Metallurgy & Mechanical Behaviour » éd. par C.T. LIU, R.W. CAHN & G. SAUTHOFF, Kluwer Academic Publishers

dans la phase liquide<sup>6</sup>. La structure B2 est stable pour de larges écarts à la stœchiométrie et l'ordre à longue distance est conservé du côté riche en nickel comme du côté riche en aluminium.

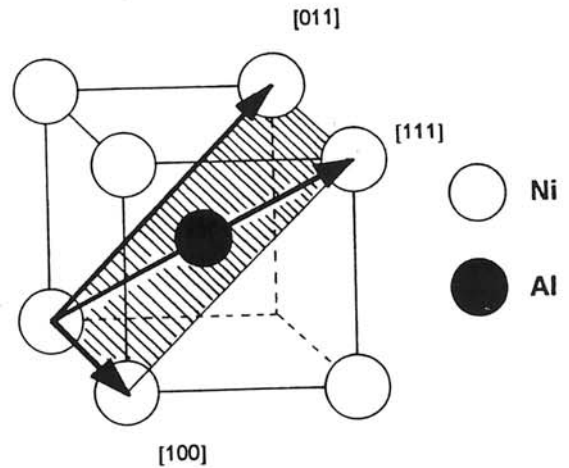


Figure 2 : Représentation de la structure cristalline de NiAl.

Le paramètre de réseau à l'ambiante est de  $a_0 = 0,28870 \pm 0,00001 \text{ nm}$ <sup>7</sup>, il est maximum pour des compositions stœchiométriques ou proches de la stœchiométrie, puis décroît rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de celle-ci<sup>8</sup>.

## d) Résistance à l'oxydation

La résistance à l'oxydation de NiAl est excellente et bien connue puisque cet alliage sert de composant de base au revêtement protecteur en aluminiure que l'on dépose couramment sur les aubes de turbines des réacteurs<sup>9</sup>.

Smialek<sup>10</sup> a montré que l'oxyde stable qui se forme à partir de NiAl est  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Brumm et Grabke<sup>11</sup> ont montré que, puisque la diffusion des cations et de l'oxygène dans  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est très faible, la formation de la couche d'oxyde est très lente.

La croissance de l'oxyde s'effectue par diffusion d'oxygène à travers la couche d'oxyde et diffusion

<sup>6</sup> G.D. AYUSHINA, E.S. LEWIN & P.V. GEL'D, Russ. J. Phys. Chem. 43 1548 (1969)

<sup>7</sup> A. TAYLOR & N.J. DOYLE, J. Appl. Crystallogr. G, 201 (1972)

<sup>8</sup> ibid.

<sup>9</sup> P. VEYSSIERE, « Les alliages intermétalliques », rapport de fin de contrat SGDN N° 25/SGDN/STS/VST/2/OR 23/12/91

<sup>10</sup> J.L. SMIALEK, Metall. Trans. A 9A (1978) 309

<sup>11</sup> M.W. BRUMM & H.J. GRABKE, Corrosion Science, vol 33, N° 11 p 1677, (1992)

des cations vers l'extérieur aux joints de grains. Cette oxydation contrôlée par la diffusion suit une loi de type parabolique. Lors de l'oxydation isotherme, le dépôt d'oxyde est dense et très adhérent malgré la formation de pores entre la couche d'alumine et NiAl.

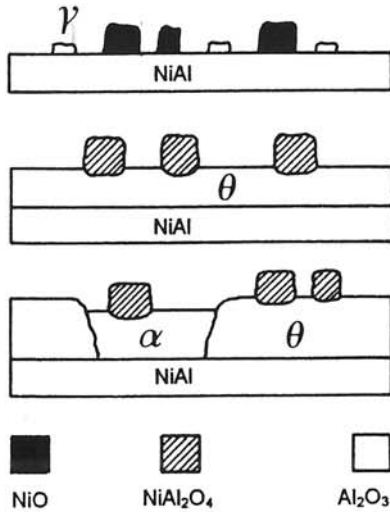


Figure 3 : Schématisation de la formation de la pellicule d'oxyde à la surface de NiAl.

Au fur et à mesure que la température croît, le type d'oxyde change. A basses températures, des oxydes métastables de type  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et NiO principalement commencent à croître. A plus hautes températures ( $> 800^\circ\text{C}$ ), ces espèces se transforment en  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  et NiO réagit avec l'alumine pour former des spinelles  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  et enfin à partir de  $1000^\circ\text{C}$ , l'alumine  $\theta$  se transforme en alumine  $\alpha$ <sup>12</sup>. Cette croissance du film d'oxyde est schématisée à la figure 3.

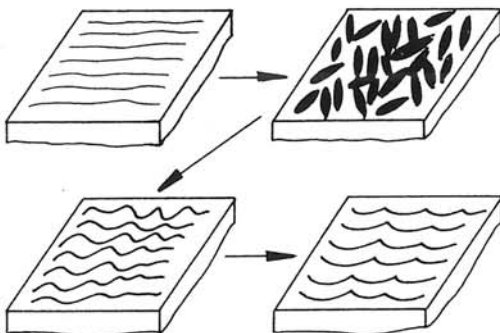


Figure 4 : Evolution de la morphologie de la surface de NiAl en fonction de l'oxydation.

<sup>12</sup> M.W. BRUMM & H.J. GRABKE, Corrosion Science, vol 33, N° 11 p-1677, (1992)

Ces transformations de phases sont bien reflétées par l'évolution de la morphologie de surface. Au début de l'oxydation, un film d'oxyde relativement lisse et dense est formé. Ensuite, il y a formation de whiskers qui prennent une structure en aiguille avec l'élévation de la température. Une augmentation de cette dernière provoque l'apparition de vaguelettes dues à la transformation  $\theta\text{-}\alpha$ . Elles s'adoucissent pour laisser apparaître une surface rugueuse constituée de cuvettes (cf. figure 4).

### e) Conductivité thermique

Comme il a été dit dans les généralités, la conductivité thermique de NiAl est excellente ( $80 \text{ W/mK}^{13}$ ) sur une très large gamme de températures. La figure 5 montre clairement les gains de conductivité thermique par rapport aux superalliages actuellement en service.

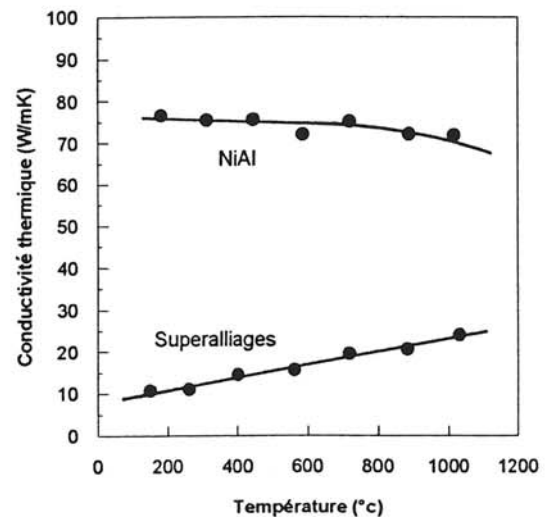


Figure 5 : Comparaison de la conductivité thermique de NiAl et des superalliages en fonction de la température.

## 2 | Les propriétés mécaniques

### a) Monocristaux, polycristaux

Les propriétés mécaniques et les mécanismes de déformation de NiAl sont relativement bien connus pour les monocristaux et moins bien pour les polycristaux. Les paragraphes qui vont suivre ne traiteront que de NiAl polycristallin. Le cas de

<sup>13</sup> P. VEYSSIERE, « Les alliages intermétalliques », rapport de fin de contrat SGDN N°25/SGDN/STS/VST/2/OR 23/12/91

NiAl monocristallin sera abordé en détail au chapitre III de la partie IV.

**b) NiAl polycristallin : limite d'élasticité, rigidité, ténacité, dureté**

Les données concernant les caractéristiques mécaniques de NiAl polycristallin sont très variables du fait de l'extrême sensibilité de l'alliage à la microstructure et à la composition. Les données qui vont suivre (cf. tableau A) sont extraites de la littérature et montrent des tendances générales observées par Vedula<sup>14</sup>, Alman<sup>15</sup>, Rigney<sup>16</sup> et Noebe<sup>17 18</sup> en fonction du mode d'élaboration. La résistance à la rupture de NiAl polycristallin à l'ambiante est comprise entre 150 MPa et 350 MPa suivant les modes d'élaboration, les échantillons obtenus par extrusion ayant toujours une limite d'élasticité plus élevée que ceux obtenus par fonderie ou métallurgie des poudres.

• L'évolution du module d'Young a été étudiée en fonction de la température pour NiAl non

extrudé<sup>19</sup>, il est donné par la relation  $E=199,8 - 0,040 (T)$ , T étant exprimée en Kelvin. On a constaté que cette loi était toujours valable pour des compositions s'écartant jusqu'à 8 % de la stoechiométrie.

• Le module de cisaillement ainsi que le coefficient de Poisson ont été étudiés pour NiAl polycristallin élaboré par HIP et sont donnés par les relations :  $G = 76,6 - 0,017 (T)$  et  $\nu = 0,307 + 2,15 \cdot 10^{-5} (T)^{20}$ . Les lois exprimées ci-dessus étant valables pour une gamme de température allant de l'ambiante à 1200°C.

• La dureté Vickers de NiAl polycristallin à l'ambiante est de l'ordre 300 Kg/mm<sup>2</sup> et varie peu en fonction du mode d'élaboration de l'alliage<sup>21</sup>. Par contre, la dureté est fortement dépendante de la composition de l'alliage.

• La ténacité de NiAl polycristallin à l'ambiante est faible. La valeur de la résilience  $K_{IC}$  est en effet toujours inférieure à 6 MPa m<sup>1/2</sup>. Cependant on peut constater que cette valeur est peu

Elaboration	Taille des grains (µm)	Température (°C)	$\sigma^R$ (Mpa)	$\sigma^o$ (Mpa)	E (Gpa)	A %	$K_{IC}$ (Mpa/m <sup>1/2</sup> )	Auteurs
Fonderie + extrusion	15-20	25	320			2		Vedula
		600	150			50		
Frittage		700	191	173		3		Alman
		800	154	135		14		
HIP	20						5,4	Rigney
	570	25					4,1	
	2000						6,6	
Fonderie, extrusion	18	25	280	210	240	1,4		Noebe
HIP		25	350		237			Noebe

**Tableau A** : Résumé des différentes caractéristiques de NiAl polycristallin en fonction du mode d'élaboration, de la taille des grains et de la température.

<sup>14</sup> K. VEDULA & P.S. KHADKIKAR, « High Temperature Aluminides & Intermetallics », éd. par YANG, C.T.LIU & D.P.POPE The Mineral Metal & Material Society

<sup>15</sup> D.E. ALMAN & N.S. STOLOFF Proc. Am. Soc. Compos. Tech. Conf.6<sup>th</sup>(1991) p-390

<sup>16</sup> J.D. RIGNEY & J.J. LEWANDOWSKY Mat. Sci. Eng A149 (1992) p-143

<sup>17</sup> R.D. NOEBE & B.A.LERCH Script. Metall. et Mat. vol. 27 p-1161 (1992)

<sup>18</sup> R.D. NOEBE & Al. Mat. Sci. Eng A 141 (1991) 79

dépendante à la fois du mode d'élaboration et de la taille des grains même si celle-ci devient très importante.

<sup>19</sup> R.J. WASILEWSKI, Trans. Metall. Soc. AIME, 236, 455 (1966)

<sup>20</sup> D.B. MIRACLE, Overview N°104, Acta. Metall. Mater. vol. 41, N°3, p-649 (1993)

<sup>21</sup> I. BAKER & P.R. MUNROE, « High Temperature Aluminides and Intermetallics », éd. par S.H. WHANG, C.T. LIU, D.P. POPE & J.O. STIEGLER, The Mineral, Metal et Material Society



- Le coefficient de dilatation thermique, comparable à celui des superalliages, est de  $15,1 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  entre  $820^{\circ}\text{C}$  et  $1260^{\circ}\text{C}$  pour NiAl stœchiométrique. Il ne varie pratiquement pas pour de faibles déviations à la stœchiométrie et de faibles additions d'éléments d'alliage<sup>22</sup>.

### c) Effets d'alliage

De nombreuses études ont été développées pour essayer d'augmenter les caractéristiques mécaniques de NiAl en l'alliant avec d'autres éléments. Plusieurs types d'alliages ternaires ont vu le jour, certains conservant la structure cristalline originelle et d'autres provoquant un biphasage du matériau. Ces études ne seront développées que de manière succincte, les résultats trouvés dans la bibliographie étant très épars et souvent non confirmés.

Les premiers éléments d'addition qui doivent être cités sont le carbone et le bore. La limite d'élasticité de NiAl à température ambiante peut augmenter de 30 % par ajout de seulement 30 ppm de bore<sup>23</sup>. La résistance à la rupture peut quant à elle être augmentée de 50 % par ajout d'au moins 100 ppm de bore ou de carbone. A l'heure actuelle, ces modifications de propriétés ne sont pas toutes expliquées mais le fait le plus significatif (cf. partie II) est que l'ajout de carbone en faible quantité ne semble pas nuire aux caractéristiques de NiAl.

- Une méthode largement employée pour la ductilisation de NiAl est la précipitation de la phase  $\gamma'$  ( $L1_2$ ) dans la matrice  $\beta'$  ( $B2$ )<sup>24</sup>. On procède dans ce cas à la solidification dirigée d'un alliage très riche en nickel (Ni 70 % at.- Al 30 % at.). Il contient alors des dendrites  $\gamma'$  et présente une ductilité en traction de l'ordre de 8 % ce qui est amplement suffisant pour les applications envisagées. Cette possibilité de déformation provient de la phase  $\gamma'$  mais aussi de l'accroissement de l'activité des dislocations de la phase  $\beta'$ . Cependant la ténacité de l'alliage ainsi obtenu n'est pas toujours satisfaisante mais peut être améliorée par l'ajout d'un élément d'addition supplémentaire.

<sup>22</sup> J.H. WESTBROOK & R.L. FLEICHER, « *Intermetallic compounds, principles and practice* », vol. 2, WILEY

<sup>23</sup> D.B. MIRACLE Overview n°104, Acta. Metall. Mater. vol.41, N°3, p-649 (1993)

<sup>24</sup> P. VEYSSIERE, « *Les alliages intermétalliques* », rapport de fin de contrat SGN N° 25/SGDN/STS/VST/2/OR 23/12/91

- Une deuxième méthode pour augmenter la résistance mécanique de NiAl est l'addition d'éléments durcissant en solution solide. Ces éléments tels que le cobalt, le fer ou le titane peuvent ainsi augmenter de manière importante la résistance au fluage de l'alliage. On augmente ainsi d'un facteur deux la résistance au fluage par l'ajout de 10 % at. de fer<sup>25</sup>.

- Une troisième méthode est l'addition d'éléments de faible solubilité tels que le chrome, le molybdène, le tungstène ou le rhénium dont la présence en quantité supérieure au pour-cent provoque l'apparition de précipités de phase  $\alpha$ .

- Une autre solution est la précipitation d'une seconde phase ordonnée de composition  $\text{Ni}_2\text{AlX}$  où X peut être du hafnium, du niobium, du titane, du zirconium, du vanadium, du molybdène, du chrome ou du tantale. Cette seconde phase ordonnée, dite phase de Heusler, possède une surstructure basée sur le réseau cubique mais de symétrie plus faible que celle de NiAl. De même, on peut obtenir d'autres phases ordonnées ( $\text{NiAlX}$ ) dites phases de Laves mais qui sont fragilisantes. Si les phases de Heusler sont bien contrôlées on peut obtenir un matériau dont les propriétés de hautes températures sont équivalentes à celles du superalliage MAR 200.

### d) Alliages à haute teneur en fer

Plusieurs études ont été développées au sujet de NiAl pour améliorer les propriétés mécaniques par addition de fer en quantité importante<sup>26 27</sup>. Le fer a été choisi car à basses températures, le composé intermétallique FeAl se déforme suivant un vecteur de Burgers  $b = \langle 111 \rangle$  et l'addition de fer pourrait transformer les systèmes de glissement de NiAl. Si on ajoute une quantité suffisante de fer dans un alliage riche en nickel, on obtient une microstructure biphasée ( $L1_2+B2$ ) qui augmente de façon significative les propriétés mécaniques de l'alliage tout en conservant un caractère intermétallique. L'alliage ternaire le plus abouti est Ni 50 % at.- Fe 30 % at.- Al 20 % at. qui possède une ductilité de 8 % à l'ambiante et une limite d'élasticité supérieure à 800 MPa.

<sup>25</sup> ibid.

<sup>26</sup> S. GUHA, P.R. MUNROE & I. BAKER, MRS Symp. Proc., vol. 133, p-633, (1989)

<sup>27</sup> G. SAUTHOFF, « *High Temperature Aluminide and Intermetallics* », éd. par YANG, C.T. LIU & D.P. POPE, The Mineral Metal & Material Society

## e) Mécanismes de ductilité

### A L'AMBIANTE

L'un des facteurs limitant la ductilité à l'ambiante de NiAl est la possibilité de n'avoir que trois systèmes de glissement indépendants relatifs à la direction de glissement  $\langle 100 \rangle$ . Ainsi NiAl ne satisfait pas au critère de Von Mises qui établit à cinq le nombre de systèmes indépendants pour accommoder un changement arbitraire de la forme des grains. Même dans le cas où NiAl est monocristallin, la ductilité à l'ambiante est faible car le cristal est toujours soumis à des contraintes multiaxiales. De plus les contraintes qui se développent en fond de fissures ne peuvent pas être dissipées par seulement trois systèmes de glissement indépendants.

Cependant NiAl devient ductile à hautes températures. On constate que pour cet alliage la température de transition ductile-fragile est particulièrement peu élevée puisqu'elle se situe à environ 400°C pour un matériau polycristallin et peut même descendre à 200°C pour un monocristal orienté  $\langle 110 \rangle$ . Au dessus de cette température de transition l'allongement à la rupture peut atteindre des valeurs supérieures à 40 %.

### EFFETS DE LA TEMPÉRATURE

Pour les températures supérieures à  $0,4 T_f$  la chute de la contrainte d'écoulement est accompagnée d'une augmentation importante de la ductilité. Dans les systèmes de glissement de NiAl on constate l'apparition de dislocations glissiles de vecteurs de Burgers  $b = \langle 100 \rangle$ ,  $b = \langle 110 \rangle$  et  $b = \langle 111 \rangle$ . Les deux vecteurs supplémentaires sont suffisants pour satisfaire le critère de Von Mises pour l'écoulement plastique dans les matériaux polycristallins. Ces systèmes de glissement supplémentaires, couplés avec des mécanismes de montée des dislocations jouent un rôle important à hautes températures et rendent NiAl très ductile.

## f) Mécanismes de rupture

La rupture à l'ambiante est toujours fragile et intergranulaire. Par contre dès 400°C, elle devient transgranulaire et typiquement ductile à 600°C (apparition de rides et coalescence des porosités).

A la différence d'autres intermétalliques de structure B2 comme FeAl qui clive suivant  $\{100\}$ , les plans de clivage de NiAl ne sont pas clairement définis. Au début de la rupture, on remarque une phase de clivage transitoire<sup>28</sup> sur les plans  $\{115\}$  ou  $\{117\}$ , ce type de clivage étant observé sous diverses conditions expérimentales. Ensuite le clivage final s'établit sur les plans  $\{110\}$ .

## Conclusion

NiAl possède assez de qualités (forte conductivité thermique, faible densité, excellente tenue à l'oxydation à hautes températures) pour être retenu vis à vis du cahier des charges imposé, mais est limité par deux graves défauts (faible ductilité à l'ambiante et mauvaise tenue au fluage) le rendant inutilisable sans modifications majeures.

Le but de ce travail est donc de trouver des solutions pour améliorer la tenue de NiAl au fluage et surtout augmenter sa ténacité à température ambiante. Les solutions mises en œuvre devront d'une part conserver l'intégralité des qualités du matériau et d'autre part tenir compte de l'évolution du comportement du composé avec la température. En effet, en dessous de la température de transition (400°C), NiAl se comporte comme un matériau fragile, mais au dessus de cette température, il possède une ductilité élevée. Ce comportement bimodal nécessite de trouver des solutions applicables à la fois aux matériaux fragiles et aux matériaux ductiles.

Pour pallier les défauts intrinsèques de NiAl tout en conservant toutes ses qualités, plusieurs axes de recherche ont été envisagés. Le premier, consistant à allier le matériau ne donne pas encore de résultats utilisables car les améliorations possibles de certaines caractéristiques se font au détriment d'autres propriétés également recherchées.

Un deuxième axe radicalement différent, mais qui reste compatible avec le premier est le concept de matériau composite.

En effet, en dessous de sa température de transition, la fragilité intrinsèque de NiAl massif

<sup>28</sup> R. DAROLIA, D.F. LAHRMAN, R.D. FIELD & J.O. DOBBS, « *Ordered Intermetallics, Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour* » éd. par C.T. LIU, R.W. CAHN & G. SAUTHOFF, Kluwers academic Publishers

peut être diminuée suivant trois principes généraux :

① diminuer l'énergie potentielle relaxable localement grâce au confinement de la matrice au sein d'une architecture fibreuse, ce qui retarde la fissuration,

② augmenter la ténacité en favorisant une microfissuration multiple c'est-à-dire en protégeant les fibres des effets d'entaille engendrés par la fissuration de la matrice,

③ augmenter le travail de rupture par des déchaussements de fibres.

Ces trois solutions font appel à une gestion rigoureuse de l'interface fibre-matrice qui doit être suffisamment forte pour assurer le transfert de charge et assez faible pour permettre les phénomènes de déviation de fissure et de déchaussement des fibres.

Au dessus de la température de transition, le rôle du renfort, caractérisé par une rigidité et une résistance à la rupture élevée, est de supporter l'essentiel de l'effort suivant la (ou les) direction(s) sollicitée(s). La matrice quant à elle assure la liaison entre les fibres, distribue la charge appliquée au renfort, protège ce dernier du milieu extérieur et assure la résistance mécanique transverse.

Le renforcement de NiAl devrait donc permettre de surmonter certains problèmes empêchant l'utilisation de ce composé sous sa forme monolithique. Le matériau final doit en particulier présenter une meilleure ténacité à température ambiante ainsi qu'une résistance à la rupture et au fluage supérieure surtout dans le domaine des hautes températures.

Une fois la matrice connue et le concept de matériau composite défini, il reste à choisir le renfort le plus approprié pour permettre au matériau final de posséder les caractéristiques requises.

## Section 3

### Le renfort ALMAX™

Cette section donne une description du renfort utilisé et explique ce choix en examinant ses caractéristiques mécaniques et physico-chimiques.

#### 1 | Critères de choix

Comme il l'a été rappelé dans l'avant-propos, pour un composite à matrice fragile, le renforcement est d'autant plus efficace que son diamètre est faible. Cependant l'utilisation de fibres de petit diamètre n'est envisageable que si la réactivité entre les composants de la fibre et de la matrice sont faibles, ceci afin de ne pas dégrader trop vite le renfort. Enfin, les coefficients de dilatation thermique de la fibre et de la matrice doivent être les plus proches possibles pour minimiser les contraintes résiduelles dues à l'élaboration et à l'utilisation à hautes températures.

Les renforts de faible diamètre les plus courants sont les fibres d'alumine et de carbone. Si ces deux matériaux présentent une bonne compatibilité chimique avec NiAl, l'emploi de fibres de carbone est à proscrire car le coefficient de dilatation thermique est anisotrope ( $\alpha_{\text{longitudinal}} = -1,3 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  et  $\alpha_{\text{transversal}} = 12,2 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) et trop différent de celui de NiAl ( $15,1 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$ ). L'alumine en revanche présente un coefficient de dilatation thermique ( $9,5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$ ) plus en rapport avec celui de NiAl.

Parmi les fibres d'alumine de faible diamètre commercialisées actuellement, la fibre ALMAX™ présente le meilleur compromis coût / performance. Elle est de plus composée d'alumine pure ce qui minimisera les interactions chimiques parasites.

Les fibres concurrentes encore disponibles en 1995 sont peu nombreuses. Elles se limitent aux fibres d'alumine  $\gamma$  Sumitomo de  $17 \mu\text{m}$  contenant 15 % mass. de  $\text{SiO}_2$  et aux fibres courtes d'alumine  $\delta$  Saffil™ de  $3 \mu\text{m}$  contenant 4 % mass. de  $\text{SiO}_2$ .

## 2 | Caractéristiques générales

### a) Caractéristiques

La fibre ALMAX™ de diamètre 10 µm est composée d'alumine pure (pureté > 99,5 % mass.) de structure α. Ses excellentes caractéristiques mécaniques ( $E=320$  GPa et  $\sigma^R=1800$  MPa) sont conservées jusqu'à des températures de l'ordre de 1400°C.

### b) Mode d'élaboration

L'élaboration de la fibre d'alumine ALMAX™ se divise en quatre étapes :

- ① préparation d'une suspension aqueuse contenant de la poudre d'alumine de diamètre 0,1 µm, un sel d'alumine et une résine polymère.
- ② extrusion de cette pâte pour former des filaments de 10 µm qui sont les précurseurs de la fibre finale.
- ③ pré-calcination des précurseurs dans un four à plusieurs zones de chauffe variant de 250°C à 900°C.
- ④ traitement thermique à 1600°C pour assurer la cohésion mécanique de la fibre.

## Section 4

### Etude de la compatibilité physico-chimique et thermo-mécanique du couple fibre-matrice

Le matériau composite NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant d'une part destiné à des emplois à hautes températures et d'autre part élaboré par des procédés de fonderie mettant donc en jeu des températures supérieures à 1650°C, les compatibilités thermo-chimique et thermomécanique entre renfort et matrice doivent être excellentes pour ne pas dégrader le matériau dès sa fabrication. Cette section explique en détail les phénomènes chimiques susceptibles de se produire à l'interface et montre que la compatibilité fibre-matrice est très bonne sur toute la gamme de températures

utilisées. De plus le couplage thermomécanique est abordé de manière qualitative et l'étude succincte qui en est faite évalue les différents types de contraintes résiduelles présentes dans le matériau.

## 1 | Compatibilité thermo-chimique NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les phénomènes physico-chimiques possibles entre la matrice intermétallique NiAl et le renfort Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peuvent être séparés en deux catégories :

- ① formation de composés par réaction d'un ou de deux constituants de la matrice avec l'un ou l'autre composant du renfort.
- ② dissolution d'un élément du renfort dans la matrice intermétallique. Dans ces calculs, la solubilité d'un élément de la matrice dans le renfort sera supposée très faible et ses effets tant physiques que mécaniques sur la fibre seront considérés comme négligeables<sup>29</sup>.

### a) Etude de la formation de produits de réaction

Les phases pouvant se former entre les éléments présents dans le composite, c'est-à-dire Ni, Al et O sont peu nombreuses et sont énumérées dans le tableau B.

Composés
NiAl <sub>3</sub>
Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>
Ni <sub>3</sub> Al
NiO
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Tableau B : Liste des composés du ternaire Ni-Al-O

Un seul composé ternaire, le spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est susceptible de se former, les autres étant soit des oxydes simples, soit des composés intermétalliques de type aluminure de nickel.

Comme le montre le diagramme ternaire présenté à la figure 6, NiAl stœchiométrique est en équilibre avec l'alumine et, pour cette composition

<sup>29</sup> A.K. MISRA, NASA contractor report 4171, NASA Lewis research center

et cette température, il n'y pas possibilité de formation des composés précités.

Le diagramme utilisé est une coupe isotherme à 1000°C du ternaire Ni-Al-O mais ces caractéristiques se maintiennent vraisemblablement sur toute la gamme des températures utilisées.

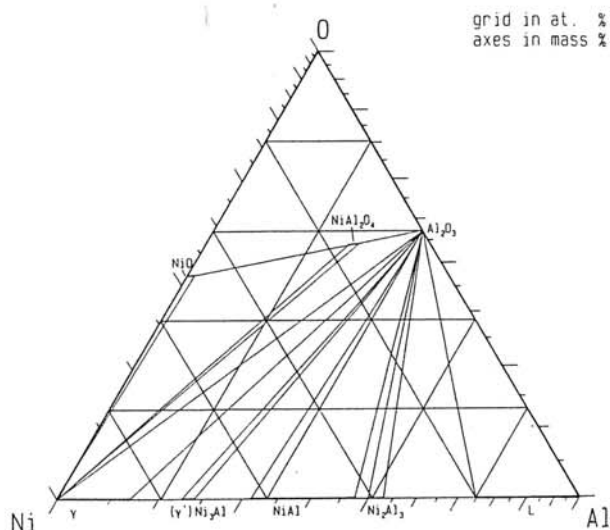


Figure 6 : Diagramme ternaire Ni-Al-O<sup>30</sup>

### b) Dissolution d'un élément du renfort dans la matrice

A la température T, la pression d'oxygène minimale permettant de former la phase NiO (supposée pure et stoechiométrique i.e. d'activité unitaire) à partir d'un alliage est donnée par la relation :

$$\ln P'(O_2) = \frac{2\Delta G_f^0(NiO)}{RT} - 2 \ln a_{Ni}$$

L'activité du métal dans l'alliage étant nécessairement inférieure à l'unité, cette pression est supérieure à celle permettant de former la même phase à partir du métal pur.

La même démarche et la même remarque s'appliquent à la formation de l'alumine :

$$\ln P''(O_2) = \frac{2\Delta G_f^0(Al_2O_3)}{RT} - \frac{4}{3} \ln a_{Al}$$

Le système concerné met en présence l'alliage et l'alumine : le potentiel chimique de l'oxygène s'y

établira, à l'équilibre, au niveau correspondant à la pression P''(O<sub>2</sub>) alors que le niveau requis pour former la phase NiO correspond à P'(O<sub>2</sub>). En combinant les équations précédentes et en y introduisant les énergies de Gibbs standards de formation des oxydes ainsi que les activités de l'aluminium et du nickel dans l'alliage NiAl à 50 % molaire, on obtient :

$$\ln \frac{P''}{P'} = -35,81 + 2 \ln a_{Ni} - \frac{4}{3} \ln a_{Al}$$

avec a<sub>Al</sub>=0,065 et a<sub>Ni</sub>=0,057

$$\frac{P''}{P'} \approx 10^{-17}$$

Soit P'' << P'

Comme on pouvait s'y attendre, ce calcul montre que, aux températures de travail, le potentiel chimique imposé dans le système par la présence de l'alumine est trop faible pour y faire apparaître la phase NiO. On assistera ainsi à une simple dissolution d'oxygène dans l'alliage jusqu'à ce que son potentiel chimique y atteigne le niveau correspondant à la pression P''.

Compte tenu de la faible valeur du rapport P''/P', la quantité d'oxygène dissous, et par voie de conséquence, celle d'alumine consommée, seront très faibles : lors de l'élaboration, la matrice ne pourra pas consommer le renfort de manière significative. Le calcul rigoureux de ces quantités suppose la connaissance du coefficient d'activité de l'oxygène dissous dans l'alliage NiAl à 50 % molaire.

## 2 | Etude du couplage thermomécanique fibre-matrice

Lors de l'élaboration du composite à hautes températures, le renfort et la matrice sont non contraints. Cependant, comme on l'a signalé dans l'avant-propos, lors du refroidissement, puis des cyclages thermiques, divers types de contraintes apparaissent à l'interface fibre-matrice. Celles-ci, dues à la différence de coefficient de dilatation thermique entre la céramique et l'intermétallique sont de trois types : les contraintes axiales, les contraintes radiales et les contraintes circonférentielles. Ces contraintes sont visualisées sur le schéma présenté à la figure 7.

<sup>30</sup> G. PETZOW & G. EFFENBERG, « Ternary Alloys, NiAlO », vol. 7, VCH, p-434

L'apparition de ces trois types de contrainte peut être modélisée numériquement de manière qualitative mais non quantitative. En effet le calcul utilisé assimile la matrice à un matériau purement élastique et ne tient donc pas compte de la relaxation des contraintes par déformation plastique de la matrice, ce qui peut se produire, pour NiAl, jusqu'à des températures inférieures à 400°C. C'est pourquoi, le graphe présenté à la figure 8 ne présente pas d'unités de contrainte mais met seulement en évidence l'existence et le signe des contraintes provoquées par le refroidissement. Ces calculs dépendent de facteurs intrinsèques aux constituants du matériau composite mais aussi du volume de fibres incorporé. Ces conditions sont résumées dans le tableau C.

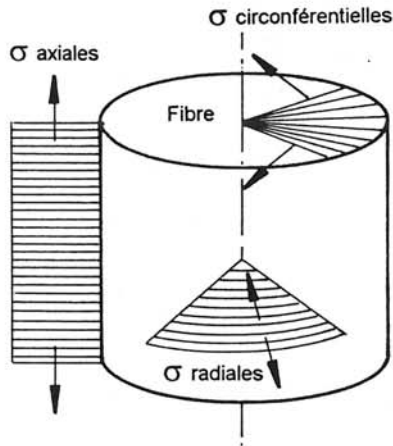


Figure 7 : Schématisation des différentes contraintes apparaissant lors de l'élaboration du composite.

	NiAl	ALMAX
E (GPa)	250	320
$\nu$	0,3	0,3
$\alpha$ ( $\cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	15,1	7
$r_f$ (mm)		5
$V_f$		44 %

Tableau C : Valeurs des constantes utilisées pour le calcul, les coefficients de dilatation thermique sont donnés pour une température moyenne de 1000°C.

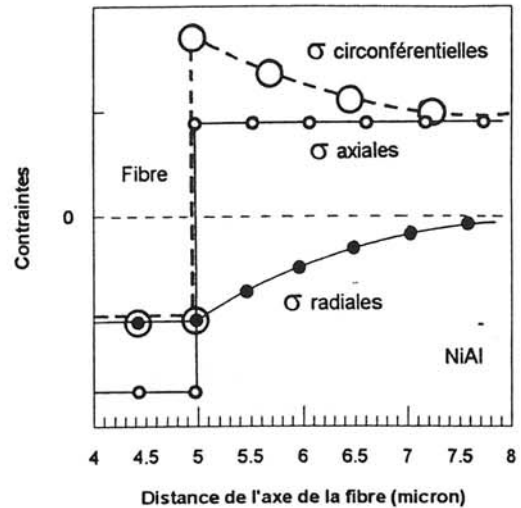


Figure 8 : Représentation de l'évolution des contraintes résiduelles présentes dans la fibre et dans la matrice en fonction de la distance à l'interface.

Au vu du graphe présenté, on constate à l'interface, une discontinuité très importante des contraintes circonférentielles et axiales, les contraintes radiales évoluant de manière plus progressive.

La fibre est en compression axiale, radiale et circonférentielle. La matrice par contre est en tension axiale et circonférentielle.

L'apparition de ces contraintes résiduelles importantes va provoquer la formation, au refroidissement, de nombreuses dislocations dans la matrice. Leur rôle est d'accommoder la déformation pour éviter la fissuration du matériau. L'existence et les orientations de telles dislocations sont discutées en détail au chapitre III de la partie IV du présent travail.

# FICHE TECHNIQUE - FICHE TECHNIQUE - FICHE TECHNIQUE

## Matrice NiAl

Composition	: 50 % at. Ni-50 % at. Al
Structure cristallographique	: composé intermétallique de structure B2
Température de fusion	: 1638°C
Densité	: 5,9
Coefficient de dilatation thermique	: $15,1 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour $820^{\circ}\text{C} < T < 1260^{\circ}\text{C}$
Conductivité thermique	: 80 W/mK pour $-75^{\circ}\text{C} < T < 1225^{\circ}\text{C}$
Résistance à l'oxydation	: excellente
Résistance à la rupture	: 450 MPa à température ambiante : 200 MPa à 600°C
Limite d'élasticité	: 200 MPa à température ambiante : 175 MPa à 600°C
Module d'Young	: 297 GPa à température ambiante
Allongement à la rupture	: 1 % à température ambiante : 40 % à 600°C
Ténacité	: 6 MPa/m <sup>1/2</sup> (polycristal à l'ambiante)
Température de transition	: 400°C

## Renfort ALMAX™

Phase cristalline	: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Microstructure	: polycristalline à grains fins (0,3-0,5 $\mu\text{m}$ )
Pureté	: supérieure à 99,5 % mass.
Diamètre	: 10 $\mu\text{m}$
Densité	: 3,6
Résistance à la rupture	: 1800 MPa à température ambiante : 1540 MPa à 1400°C
Module d'Young	: 320 GPa de 25°C à 1400°C
Coefficient de dilatation thermique	: $7 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à 25°C : $9,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à 1000°C
Conductivité thermique	: 13 W/mK à 25°C
Chaleur spécifique	: 0,18 cal/g°C à 25°C : 0,31 cal/g°C à 800°C

# FICHE TECHNIQUE - FICHE TECHNIQUE - FICHE TECHNIQUE

## Matrice NiAl

Composition	: 50 % at. Ni-50 % at. Al
Structure cristallographique	: composé intermétallique de structure B2
Température de fusion	: 1638°C
Densité	: 5,9
Coefficient de dilatation thermique	: $15,1 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ pour $820^\circ\text{C} < T < 1260^\circ\text{C}$
Conductivité thermique	: 80 W/mK pour $-75^\circ\text{C} < T < 1225^\circ\text{C}$
Résistance à l'oxydation	: excellente
Résistance à la rupture	: 450 MPa à température ambiante : 200 MPa à 600°C
Limite d'élasticité	: 200 MPa à température ambiante : 175 MPa à 600°C
Module d'Young	: 297 GPa à température ambiante
Allongement à la rupture	: 1 % à température ambiante : 40 % à 600°C
Ténacité	: 6 MPa/m <sup>1/2</sup> (polycristal à l'ambiante)
Température de transition	: 400°C

## Renfort ALMAX™

Phase cristalline	: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Microstructure	: polycristalline à grains fins (0,3-0,5 $\mu\text{m}$ )
Pureté	: supérieure à 99,5 % mass.
Diamètre	: 10 $\mu\text{m}$
Densité	: 3,6
Résistance à la rupture	: 1800 MPa à température ambiante : 1540 MPa à 1400°C
Module d'Young	: 320 GPa de 25°C à 1400°C
Coefficient de dilatation thermique	: $7 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ à 25°C : $9,5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ à 1000°C
Conductivité thermique	: 13 W/mK à 25°C
Chaleur spécifique	: 0,18 cal/g°C à 25°C : 0,31 cal/g°C à 800°C



## Chapitre deuxième

# Evaluation des performances des matériaux existants

Ce chapitre rend compte des recherches qui ont été effectuées dans le monde pour fabriquer le matériau composite NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats acquis sont commentés et analysés et serviront de base au choix de la méthode d'élaboration utilisée dans ce travail.

### Section 1

#### Etude des résultats obtenus par métallurgie des poudres

##### 1 | Pressage isostatique à chaud (HIP)<sup>31</sup>

Une étude commune menée par l'université de Californie et la General Electric<sup>32</sup> a testé la méthode de fabrication d'un composite unidirectionnel fibre longues NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par HIP.

L'élaboration par Hot Isostatic Pressing ou HIP consiste à densifier à haute température (jusqu'à 2000°C) et sous haute pression (jusqu'à 200 MPa) les composants du matériau. Pour ce faire, la fibre et la matrice, généralement sous forme de poudres sont mélangées intimement puis confinées dans un conteneur étanche chargé de transmettre la pression comme le montre la figure 9. Ce conteneur est ensuite inséré dans la chambre de pressurisation puis chauffé et compacté.

<sup>31</sup> Dénomination Anglo-Saxonne : Hot Isostatic Pressing

<sup>32</sup> S.M. JENG, J.M. YANG & R.A. AMATO, MRS Symp. Proc. vol. 273, (1992), Material Research Society

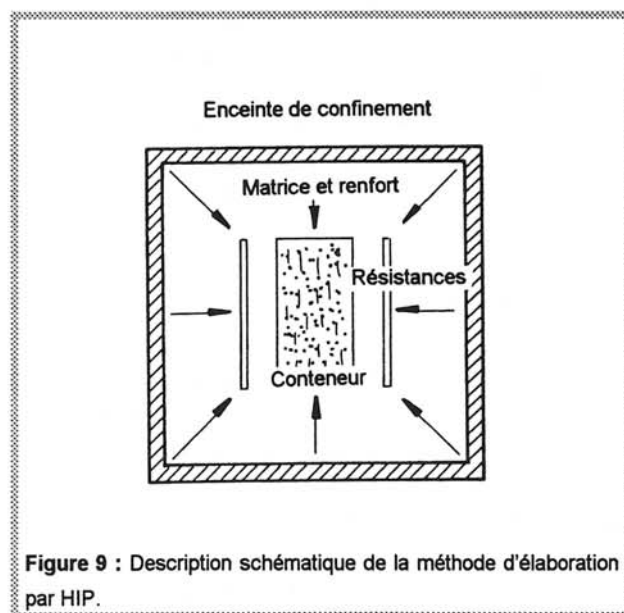


Figure 9 : Description schématique de la méthode d'élaboration par HIP.

La matrice NiAl est renforcée par des filaments de grand diamètre (125  $\mu\text{m}$ ) SAPHIKON<sup>TM</sup> avec une fraction volumique  $V_f$  inférieure à 10%. Après consolidation par HIP, le composite obtenu présente une répartition aléatoire des filaments qui ont été partiellement endommagés.

T (°C)	NiAl	Composite
<b>E (GPa)</b>		
25	136	152
760	88	102
870	68	77
<b><math>\sigma^R</math> (MPa)</b>		
25	422	333
760	160	181
870	85	96

**Tableau D** : Comparaison des caractéristiques mécaniques de NiAl monolithique et de NiAl renforcé en fonction de la température.

Les caractéristiques mécaniques du composite ne présentent pas d'améliorations notables puisque la matrice seule, élaborée dans les mêmes conditions possède à température ambiante une limite de résistance à la rupture supérieure à celle du composite. Par contre le tableau D montre un renversement de tendance avec l'élévation de la température mais les gains restent peu importants. Le composite possède par contre une rigidité toujours supérieure à celle de la matrice seule.

Les auteurs ont utilisé une technique d'élaboration éprouvée qui ne donne cependant pas des résultats encourageants. D'une part le type de renfort utilisé (grand diamètre) n'est pas très efficace, d'autant plus que la fraction volumique de fibres est faible. Enfin, de par les très fortes pressions mises en jeu, le renfort se désaligne et se fragmente ce qui réduit sa capacité à renforcer la matrice.

## 2 | Pressage unidirectionnel

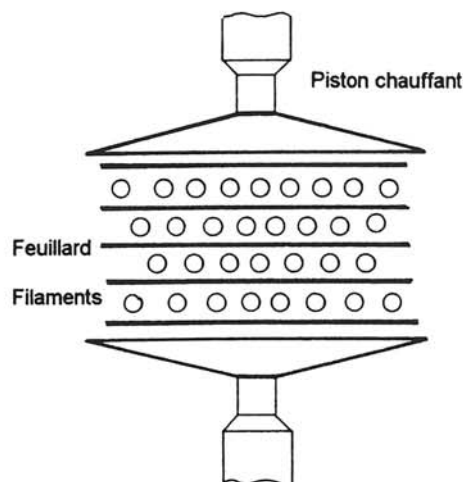
Cette méthode a été développée et testée pour la firme Pratt & Whitney par Anton et Shah<sup>33</sup>. Le matériau est composé d'une matrice de NiAl stœchiométrique renforcée par des fibres d'alumine de faible diamètre (12  $\mu\text{m}$ ) commercialisées par Dupont de Nemours sous la dénomination FP. Les échantillons sont réalisés par pressage unidirectionnel à chaud de fibres revêtues de poudres de NiAl. La fraction volumique de fibres est de l'ordre de 40 %.

Les matériaux sont testés en flexion à différentes températures et les résultats sont résumés dans le tableau E. La référence est donnée par les

<sup>33</sup> D.L. ANTON & D.M. SHAH, MRS Symp. proc., vol. 273, (1992), Materials Research Society p-157

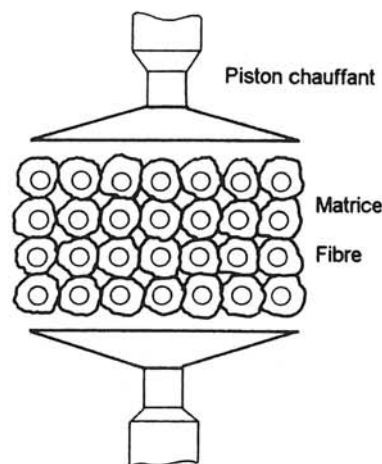
échantillons de matrice seule obtenus par le même procédé expérimental.

Deux variantes de la technique d'élaboration par pressage unidirectionnel existent : dans un premier cas de fines feuilles de matrice sont intercalées entre des radeaux de fibres, le tout étant compacté à chaud par un vérin comme le montre la figure 10.



**Figure 10** : Description schématique de la compression unidirectionnelle de radeaux et de feuillets.

Dans un deuxième cas, ce sont directement des fibres enrobées de matrice qui sont compactées comme le montre la figure 11



**Figure 11** : Description schématique de la compression unidirectionnelle à chaud de fibres revêtues.

On constate ici une augmentation notable des propriétés mécaniques du composite par rapport à la matrice seule. Cependant les valeurs atteintes sont faibles par rapport à NiAl monolithique obtenu par métallurgie classique. De plus

l'allongement à la rupture du composite est plus faible que celui du composé seul ce qui est en opposition avec la performance recherchée.

T (°C)	NiAl	Composite
$\sigma^R$ (MPa)		
25	35	242
600	84	308
1200	6,9	141
<b>E (GPa)</b>		
25	87	107
600	68	94
1200	37	71
<b>A%</b>		
25	0,9	0,26
600	2,3	0,44
1200	2	0,76

**Tableau E :** Comparaison des caractéristiques mécaniques en flexion de NiAl monolithique et renforcé en fonction de la température.

Le pressage unidirectionnel est une technique relativement simple pour produire de petites plaques de matériau. Les auteurs ont renforcé la matrice NiAl par des fibres de petit diamètre ce qui permet d'obtenir un effet renforçant maximum. Effectivement, les différences de caractéristiques mécaniques entre la matrice seule et le composite sont très importantes. Cependant, cette technique laisse apparaître deux défauts majeurs : d'une part les caractéristiques mécaniques de la matrice seule sont faibles et celles du composite ne sont pas supérieures aux meilleures valeurs bibliographiques pour NiAl monolithique. Cela met en évidence l'extrême dépendance des caractéristiques de NiAl vis à vis de la microstructure et donc de la méthode d'élaboration. D'autre part, les pressions exercées lors de la consolidation sont susceptibles de rompre les filaments et de les désaligner. Enfin, la consolidation à chaud est une méthode lente, peu adaptée à la production et qui de surcroît ne permet pas d'obtenir des pièces proches de leurs cotes finales.

### 3 | Voie feuillards-poudres

La technique de pressage unidirectionnel est, après le forgeage liquide, l'une des techniques les plus employées pour la fabrication de composites à matrice métallique (CMM). Il est donc normal

que certains constructeurs aient essayé de la développer pour NiAl. Cependant l'obtention de feuillards homogènes et minces est excessivement complexe ; c'est pourquoi une technique dérivée, dite du « powder cloth » a été développée : elle consiste à fabriquer, à partir de poudres de NiAl et d'un liant organique volatil, de fines feuilles rigides qui joueront le rôle des feuillards. Ces « feuillards » sont ensuite intercalés entre des radeaux de fibres et pressés unidirectionnellement sous vide. Cette méthode a surtout été utilisée par la NASA au Lewis Research Center par Bowman et Noebe<sup>34 35</sup>.

Des composites NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont fabriqués à partir de poudres pré-alliées de NiAl stœchiométrique et de filaments d'alumine monocristalline SAPHIKON™ de 125 µm de diamètre, la fraction volumique de fibres étant égale à 30 %. Les résultats obtenus par cette technique semblent extrêmement encourageants comme le montre le tableau F.

T (°c)	25	800	1000	1200
$\sigma^R$ (MPa)	1100	1000	950	800

**Tableau F :** Evolution des caractéristiques mécaniques en fonction de la température d'un composite NiAl-fibres SAPHIKON™ obtenu par la voie feuillards-poudres .

La résistance au cisaillement interfacial, déterminée par des tests de push-out est comprise entre 25 et 100 MPa. Cette valeur ne met pas en évidence de liaison chimique entre la fibre et la matrice et suggère donc que le transfert de charge fibre-matrice est uniquement dû au frettage. Bowman et Noebe expliquent qu'aux températures d'élaboration mises en jeu, il ne peut y avoir de réaction interfaciale NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> susceptible d'augmenter l'intensité de la liaison fibre-matrice. La dispersion importante des tests de push-out est apparemment due aux variations du diamètre des fibres qui influent directement sur la fiabilité de la mesure.

Des essais de flexion montrent que tous les échantillons ont un allongement à la rupture à l'ambiante supérieure à 0,6 % sans rupture de fibre mais avec apparition de fissures dans la matrice. Ce comportement endommageable est à l'origine des bonnes performances du composite à

<sup>34</sup> R.R. BOWMAN & R.D. NOEBE, MRS symp. proc., vol. 273, (1992), Materials Research Society p-145

<sup>35</sup> R.R. BOWMAN & R.D. NOEBE, MRS symp. proc., vol. 194, (1990), Materials Research Society p-323

l'ambiante. A hautes températures, en revanche, où le phénomène de transfert de charge devient primordial, les performances chutent car l'intensité de la liaison n'est pas suffisante pour assurer efficacement le transfert de charge.

Cette technique, très proche de la précédente, mais d'une mise en oeuvre plus simple est, à l'heure actuelle, la plus aboutie quant aux performances des matériaux testés. Cependant, la ténacité du matériau reste faible ( $A\% = 0,6$ ) ce qui est dû au type de renforcement utilisé. Enfin, cette méthode ne permet pas l'élaboration efficace de matériaux renforcés par des fibres de petit diamètre ainsi que de pièces proches des cotes finales.

#### 4 | Frittage réactif

Cette méthode a été développée par Alman, Stoloff, Bose et German du Rennsler Polytechnique Institute de New-York<sup>36 37 38 39</sup> pour permettre la fabrication, à bon marché, de pièces intermétalliques massives ou de composites à matrice intermétallique.

La technique employée consiste à mélanger des poudres élémentaires de Ni et de Al (avec éventuellement un renfort), à compacter le tout à froid puis à chauffer à faible température après dégazage. Au cours du chauffage, il y a réaction exothermique entre les poudres Ni et Al pour former le composé intermétallique NiAl. Si la réaction est bien contrôlée, on obtient un composé proche de la densité idéale, celle-ci pouvant être atteinte par pressage isostatique à chaud. Par rapport au pressage isostatique de poudres classique, l'avantage réside dans le fait qu'il n'est plus nécessaire de confiner le mélange poudres-renfort dans un conteneur étanche pour réaliser la densification.

Cette méthode basée sur les techniques du frittage, ne permet que la fabrication de composites à fibres courtes. Alman et Stoloff ont

donc développé une procédure permettant d'aligner les fibres correctement. Les poudres sont mélangées au renfort avec un liant organique de manière à former une pâte qui est extrudée dans une filière conique. L'extrusion du mélange provoque l'alignement des fibres qui gardent leur orientation après déliantage. Les résultats obtenus avec un renfort de fibres courtes FP sont résumés dans le tableau G.

	NiAl	Composite
$\sigma^a$ (MPa)	135	154
$\sigma^R$ (MPa)	154	163

Tableau G : Comparaison des performances mécaniques de NiAl monolithique et renforcé.

L'amélioration des propriétés mécaniques est faible ce qui est probablement dû au type de renfort utilisé (fibres courtes) et à leur alignement qui reste imparfait. Cette méthode semble donc plus appropriée au renforcement particulier dont l'efficacité est meilleure pour des matrices plus ductiles que les intermétalliques.

Cette méthode originale et élégante est citée pour mémoire car elle illustre la volonté de chercher à réaliser des matériaux le plus simplement et le plus rapidement possible pour pouvoir transposer ces travaux à une échelle supérieure.

## Section 2

### Les techniques par « voie liquide »

Dans le contexte industriel, des techniques d'élaboration peu onéreuses permettant de fabriquer des composites à fibres longues avec une forme proche des cotes finales ont toujours été recherchées. Aucune des techniques citées précédemment ne permettant de concilier ces trois points, le procédé de forgeage liquide, proche de ceux de la fonderie a été mis en oeuvre par Nourbakhsh et Margolin<sup>40 41 42</sup> pour l'« Office of Naval Research » et le « Strategic Defense Initiative Office Américain ».

<sup>36</sup> D.E. ALMAN & N.S. STOLOFF, Proc. Am Soc. Compos. Tech. Conf 6<sup>th</sup>, (1991), p-390

<sup>37</sup> D.E. ALMAN & N.S. STOLOFF, The international journal of powder metallurgy, vol. 27, N°1, (1991), American Powder Metallurgy Institute

<sup>38</sup> D.E. ALMAN & N.S. STOLOFF, sept. (1988), Research summary p-14

<sup>39</sup> D.E. ALMAN & N.S. STOLOFF, « Low density, high temperature powder metallurgy alloys », éd. par FRAZIER, KOCZAK & LEE, The Mineral Metals and Materials Society (1991)

<sup>40</sup> S. NOURBAKHSH & H MARGOLIN, Metall. Trans. A, vol. 22 A december 1991 p-3059

<sup>41</sup> S. NOURBAKHSH & H. MARGOLIN, Metall. Trans. A vol. 20 A october 1989

<sup>42</sup> S. NOURBAKHSH & H. MARGOLIN, Metall Sci. Eng. A144, 133 (1991), p-141

Le forgeage liquide sous pression de gaz consiste à infiltrer une préforme de renfort par une matrice liquide sous l'effet d'une pression de gaz comme le schématise la figure 12.

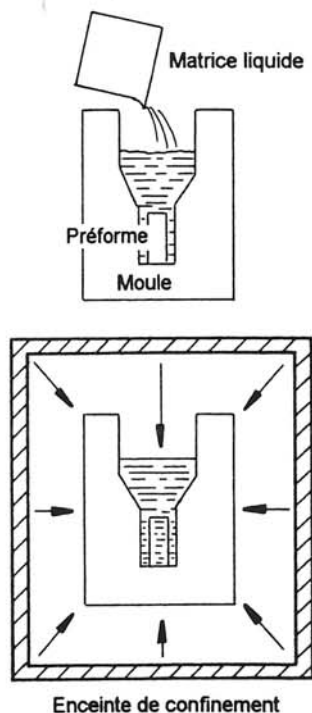


Figure 12 : Description schématique de la méthode d'élaboration par forgeage liquide.

Cette méthode leur a permis de réaliser des composites à fibres longues (renfort d'alumine de type FP de diamètre 12  $\mu\text{m}$  ou PRD-166 de diamètre 20  $\mu\text{m}$ ), commercialisés par Dupont de Nemours.

Les fibres FP sont employées pour les matrices ayant un point de fusion inférieur à 1400°C et les fibres PRD-166 pour les matrices à plus haut point de fusion. En effet les fibres FP sont composées d'alumine  $\alpha$  pure polycristalline tandis que les fibres PRD-166, composées en majorité d'alumine polycristalline, sont stabilisées en température par l'ajout de 20 % massique de zircon et permettent un emploi à plus de 1700°C.

La préparation de la préforme s'effectue par la technique du liant organique fugitif ; les fibres sont maintenues entre elles par une résine organique qui assure la cohésion de la préforme.

Lors du chauffage, la résine s'évapore et le métal liquide peut alors s'écouler dans la préforme. Ce type de préforme, très simple à réaliser, permet une manipulation aisée et est totalement transparente pour le métal liquide. Cependant, une fois le liant évaporé, les fibres ne sont plus maintenues entre elles et peuvent se désaligner ou s'agglomérer.

La préforme, insérée dans un moule en zircon, est chauffée à la même vitesse et à la même température que la matrice qui est confinée dans un creuset posé au dessus du moule. Une fois la matrice fondue, le fond du creuset est cassé et la matrice s'écoule sur la préforme. La pression de gaz est alors appliquée pour forcer la matrice à s'écouler dans la préforme.

L'appareillage de Nourbakhsh et Margolin possède deux zones de chauffe séparées mais régulées de manière identique. La fusion de la matrice s'effectue en 45 minutes et une manipulation totale dure environ 1 heure.

Les résultats obtenus ne font pas état des caractéristiques du composite  $\text{NiAl-Al}_2\text{O}_3$  (PRD-166) mais seulement des conditions expérimentales d'infiltration et de la description qualitative des composites obtenus. La fraction volumique de fibre n'est pas homogène car, à la température d'élaboration, les fibres ne sont plus maintenues par le liant organique. De plus, une croissance réelle mais minime de la taille de grain du renfort a été mise en évidence, la zircon jouant bien son rôle de stabilisant. Cette fibre semble donc particulièrement bien adaptée comme renforcement de matrice intermétallique telle que NiAl, malheureusement Dupont de Nemours vient d'arrêter sa commercialisation.

Le point clef de la méthode se situe justement dans la capacité du renfort à supporter les hautes températures nécessaires à la coulée de la matrice intermétallique. Les travaux de Nourbakhsh et Margolin montrent que la fibre FP composée d'alumine pure ne peut pas supporter sans dommage des températures supérieures à 1700°C pendant plus d'une heure. Ce problème demeure donc puisqu'aucune fibre à base d'alumine disponible (exceptés les filaments monocristallins SAPHIKON™) ne peuvent supporter de telles températures pendant un temps aussi long.

## Conclusion, effet majeur

La conclusion de l'étude bibliographique peut s'exprimer ainsi :

Soit on privilégie le renfort et on utilise des techniques peu souples et peu adaptées à la fabrication de composites renforcés par des fibres longues de faible diamètre.

Soit on privilégie l'efficacité du renforcement ainsi que la souplesse d'élaboration tout en sachant qu'aucun renfort alumine de faible diamètre ne peut supporter longtemps sans dommage les températures mises en jeu dans les procédés par voie liquide.

Pour parvenir à fabriquer un matériau utilisable par les techniques voie liquide, il est donc nécessaire :

- ① d'utiliser un renfort monocristallin de type SAPHIKON™ qui est insensible à la température mais dont l'important diamètre n'est pas très favorable au renforcement,
- ② ou encore de réaliser l'infiltration à très grande vitesse, de manière à ce que la durée de l'élaboration ne conduise pas à la croissance catastrophique des grains de la fibre.

Dans le travail de thèse qui est présenté, la deuxième méthode est envisagée et testée. Par conséquent, un dispositif d'élaboration par voie liquide à vitesse élevée et à hautes températures sera étudié et réalisé.

## Chapitre troisième

# Description détaillée de la technique d'élaboration utilisée

---

La technique d'élaboration employée pour réaliser le matériau composite NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibres longues est l'infiltration liquide sous pression de gaz. L'appareillage d'élaboration dont l'originalité est de pouvoir infiltrer des préformes par des matrices à haut point de fusion, fut entièrement réalisé à l'ICMCB. La pièce maîtresse est l'enceinte de pressurisation qui doit être capable de supporter une pression élevée de gaz tout en permettant des montées rapides à hautes températures. Le dimensionnement de l'enceinte étant directement lié à la pression requise pour infiltrer une préforme de renfort, les paragraphes qui vont suivre donneront une description détaillée du mode d'élaboration de la préforme. En effet, la porosité de la préforme est directement liée à son mode de préparation ce qui conditionne la pression d'infiltration. Enfin, la pression théorique d'infiltration sera calculée par différentes méthodes pour déboucher sur le dimensionnement de l'enceinte.

### Section 1

#### La préforme fibreuse

La fibre utilisée comme renforcement est une fibre d'alumine  $\alpha$  pure, polycristalline et de petit diamètre (10  $\mu\text{m}$ ). Cette fibre est commercialisée par la société Japonaise Mitsui Mining Company sous la dénomination ALMAX<sup>TM</sup>. Elle est disponible commercialement sous forme de mèches individuelles d'environ 1000 fibres élémentaires ensimées et bobinées. La

préparation de la préforme, schématisée sur la figure 13, se divise en trois étapes :

① les mèches brutes sont désensimées par chauffage à l'air dans un four tubulaire électrique. La température nécessaire pour éliminer tout l'ensimage de type époxy est de 900°C et le défilement s'effectue avec une vitesse de 1m/min.

② une fois les mèches désensimées, celles-ci sont plongées dans une solution colloïdale d'alumine. Cette solution, à base d'eau distillée, est de pH acide (pH=4) pour éviter l'agglomération des particules d'alumine en suspension. Ces particules

d'alumine  $\alpha$ , fournies par la société Baikovski, ont un diamètre de  $1 \mu\text{m}$  et une surface spécifique élevée. Lors de l'immersion de la mèche dans la solution colloïdale continuellement agitée, des particules d'alumine s'insèrent entre les fibres les gardant ainsi séparées les unes des autres.

③ les mèches sont enfin bobinées sur un mandrin plat puis l'ensemble est chauffé à  $1200^\circ\text{C}$  pendant une heure pour assurer la cohésion par frittage.

Le rôle des particules d'alumine est prépondérant puisque non seulement elles évitent au maximum les contacts fibre-fibre qui sont néfastes pour les comportements mécaniques des matériaux composites mais aussi parce qu'elles assurent la tenue mécanique de la préforme (cf. figure 14).

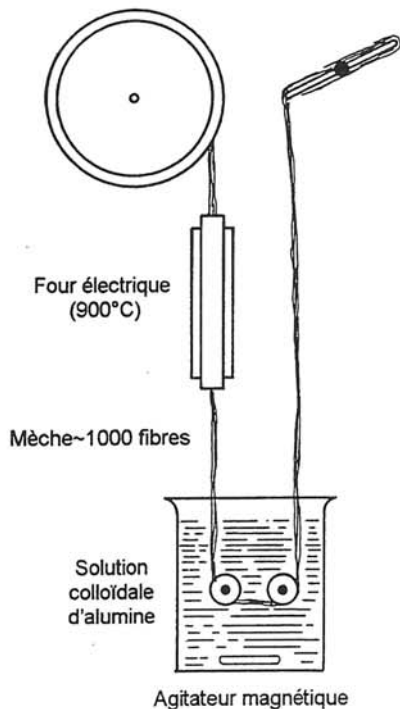


Figure 13 : Représentation schématique du mode de préparation de la préforme.

Après frittage, la préforme, unidirectionnelle, se présente sous forme d'un parallélépipède rigide de  $80 \times 20 \times 3 \text{ mm}$ . La fraction volumique de fibres, mesurée expérimentalement par porosimétrie mercure, est de 44 % ce qui s'avère suffisant pour prétendre à un renforcement efficace du matériau. La fabrication de la préforme étant reproductible, on considérera tout au long du travail que  $V_f$  est égal à  $44 \% \pm 2 \%$ .

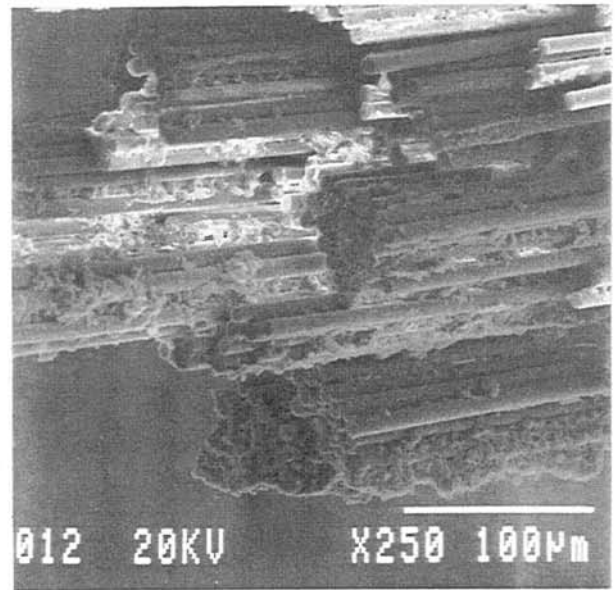


Figure 14 : Photographie de la préforme obtenue après frittage.

L'utilisation d'un liant céramique non fugitif a été préférée à celle d'un liant organique plus classique car la rigidité de la préforme reste ainsi constante jusqu'à la température d'infiltration. On s'affranchit donc des variations de la fraction volumique de renfort et du désalignement des fibres inévitable avec d'autres méthodes. L'influence de la présence de ces particules reste toutefois à être comprise et analysée.

## Section 2

### Calculs de la pression requise pour l'infiltration

Le calcul de la pression d'infiltration nécessite l'application d'un modèle analytique. Ce modèle, aussi proche que possible de la réalité ne permettra de calculer qu'une pression de gaz minimale pour infiltrer la préforme et prévoir ainsi le dimensionnement de l'enceinte de pressurisation.

Lorsqu'un liquide infiltre un milieu poreux, il doit éventuellement vaincre les effets de :

① la gravité : cet effet sera négligé dans la suite des calculs car il n'intervient que très faiblement puisque l'infiltration s'effectue du haut vers le bas.



② la **pression capillaire** : celle-ci est une conséquence des phénomènes de non mouillage entre la matrice liquide et la fibre. Elle dépend donc de l'angle de mouillage et de la tension interfaciale liquide-gaz, grandeurs qui seront détaillées dans la partie II. Elle dépend aussi de la distribution du diamètre des pores dans la préforme ; cette étude est traitée au § 2 de cette section.

③ le **frottement visqueux** : celui-ci prend en compte la perméabilité de la préforme (on fera attention de ne pas confondre la perméabilité qui est liée à une notion de flux et la porosité qui est associée à une répartition et à une taille d'orifice) et donc la notion de vitesse d'infiltration. Ces calculs seront effectués au § 3 de cette section. Avant d'effectuer ces évaluations, il convient de formuler les différentes hypothèses sur lesquelles va s'appuyer le modèle de résolution.

## 1 | Les hypothèses de résolution

Les hypothèses nécessaires et suffisantes au calcul de la pression d'infiltration peuvent être énoncées comme suit :

- Les préformes sont de taille suffisante pour négliger les effets de bords et pour considérer que l'imprégnation est unidirectionnelle. Lors de l'infiltration de la préforme, le métal liquide ne s'écoule que dans la direction longitudinale des fibres et pas dans la direction transverse. Ceci signifie que tous les paramètres sont identiques en tout point d'un même plan perpendiculaire à la direction d'imprégnation.
- La vitesse d'imprégnation  $U$  reste constante lors de l'infiltration et la perméabilité de la préforme n'évolue pas au cours de l'opération. Cette hypothèse est motivée par le fait que la préforme et le moule sont tous deux à la même température que la matrice liquide, la solidification n'intervenant qu'une fois la préforme totalement infiltrée.
- Le métal liquide est considéré comme un fluide Newtonien

## 2 | Calcul de la pression statique d'infiltration (pression capillaire)

Les phénomènes de capillarité sont gouvernés par la loi générale de Laplace qui se traduit par le fait que de part et d'autre d'une interface courbe, de rayons de courbures principaux  $R_1$  et  $R_2$  et de tension superficielle  $\sigma_{LG}$ , on observe une différence de pression égale à :

$$\Delta P = \sigma_{LG} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{③}$$

la pression la plus élevée se trouvant du côté concave.

Dans le cas d'un liquide non mouillant (angle de raccordement  $\theta > \pi/2$ ) et d'un capillaire cylindrique de rayon  $r$  (voir figure 15) la relation peut s'écrire

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\sigma_{LG} \cos\theta}{r}$$

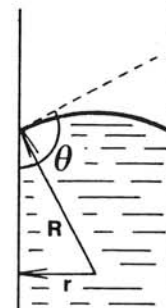


Figure 15 : Configuration engendrée par un liquide non mouillant dans un capillaire de rayon  $r$ .

Le premier objectif de ce paragraphe est donc d'assimiler les pores réels de forme quelconque à des pores équivalents cylindriques d'un rayon tel qu'ils présenteraient vis à vis du mouillage les mêmes caractéristiques que les pores réels. Cette détermination du diamètre équivalent encore appelé diamètre hydraulique  $D_H$  peut s'effectuer par calcul géométrique ou expérimentalement par porosimétrie au mercure.

### a) Calcul géométrique du diamètre hydraulique

Dans la direction des fibres, la section  $S_f$  du renfort de diamètre  $d_f$  est donnée par la relation :

$$S_f = V_f \cdot S = N_f \cdot \pi \cdot \frac{d_f^2}{4} = P \cdot \frac{d_f}{4}$$

où  $V_f$  est la fraction volumique de fibres,  $S$  la section du matériau perpendiculairement aux fibres,  $N_f$  le nombre de fibres dans cette section et  $P$  le « périmètre mouillé ».  
De même la section  $S_p$  des pores de diamètre  $D_H$  est donné par la relation :

$$S_p = V_p \cdot S = N_p \cdot \pi \cdot \frac{D_H^2}{4} = P \cdot \frac{D_H}{4}$$

où  $V_p$  est la fraction volumique de pores,  $N_p$  le nombre de pores et  $P$  le « périmètre mouillé » dont la valeur est identique à celle de l'expression précédente si l'infiltration est totale. On peut donc écrire :

$$\frac{S_f}{S_p} = \frac{d_f}{D_H} \text{ or } V_f = \frac{V_{\text{fibres}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{S_f}{S_{\text{tot}}}$$

on a donc

$$\frac{d_f}{D_H} = \frac{S_f}{S_{\text{tot}} - S_f} = \frac{V_f S_{\text{tot}}}{S_{\text{tot}} - V_f S_{\text{tot}}} = \frac{V_f}{1 - V_f}$$

on obtient finalement

$$D_H = d_f \frac{1 - V_f}{V_f}$$

Cette expression, utilisée en mécanique des fluides est corroborée par d'autres chercheurs travaillant sur les problèmes de forgeage liquide en particulier par Mortensen<sup>43</sup>.

Ce calcul est basé sur l'hypothèse que les fibres sont des cylindres lisses et parfaits. La rugosité intervenant de manière non négligeable dans le calcul du diamètre hydraulique, la surface spécifique des fibres a été mesurée par porosimétrie au mercure et a été intégrée au calcul du diamètre hydraulique.

Soit un volume de préforme unité de 1 cm<sup>3</sup> représenté à la figure 16 et constitué de cylindres parfaitement lisses. La surface développée par les fibres est donnée par la relation suivante :

<sup>43</sup> A. MORTENSEN, V.J. MICHAUD, J.A. CORNIE, M.C. FLEMINGS & L. MASUR, « Cast reinforced matrix composites » éd. par FISHMAN & HINGRE, Metal Park OH, ASM international, (1988), p-7

$$V_f = \frac{V_{\text{fibres}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{N \frac{\pi d_f^2}{4} L}{L^3} = \frac{\text{Surf}_{\text{fibres}} \frac{d_f}{4}}{L^3}$$

d'où

$$\text{Surf}_{\text{fibres}} = \frac{4V_f L^3}{d_f} = 0,18 \text{ m}^2$$

avec  $L = 1 \text{ cm}$ ,  $V_f = 44 \%$  et  $d_f = 10 \mu\text{m}$ .

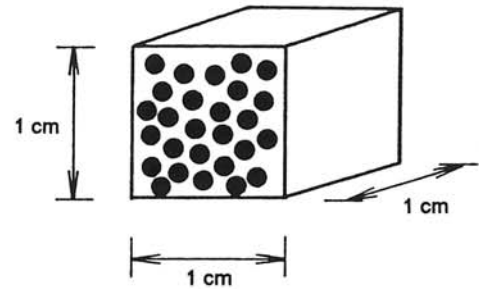


Figure 16 : Volume unité de préforme.

La surface spécifique théorique est donc égale à 0,18 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> ou 0,20 m<sup>2</sup>/g, la masse volumique de la préforme, mesurée par le porosimètre, valant 1,14 g/cm<sup>3</sup>.

Cette valeur calculée est à comparer avec la valeur expérimentale trouvée par porosimétrie au mercure qui donne une surface spécifique de la préforme égale à 1,05 m<sup>2</sup>/g. Cette différence implique l'introduction d'un terme correctif  $\Delta$  égal au rapport des deux surfaces spécifiques. L'expression de  $\Delta$  est donnée par :

$$\Delta = \frac{S_{\text{spécifique}} \cdot d_f \cdot P_{\text{pré forme}}}{4V_f} = 6,86$$

Finalement la valeur du diamètre hydraulique  $D_H$  peut s'exprimer sous la forme :

$$D_H = \frac{d_f}{\Delta} \frac{1 - V_f}{V_f} = 2,18 \mu\text{m}$$

### b) Calcul de la pression requise pour l'écoulement de la matrice dans les pores

La pression capillaire se calcule à l'aide de la formule de Jurin soit

$$\Delta P = \frac{4 \cdot \sigma_{LG} \cdot \cos \theta}{D_H} = -2,5 \text{ MPa} \quad \text{①}$$

avec  $\sigma_{LG} = 1,450 \text{ J/m}^2$  et  $\theta = 160^\circ$ .

La valeur de la tension de surface ainsi que celle de l'angle de mouillage sont déterminées par la méthode de la goutte posée qui est décrite en détail dans la partie II, chapitre II. Les valeurs expérimentales montrent que l'angle de contact mesuré est de l'ordre de  $80^\circ$ , ce qui signifie que NiAl mouille légèrement la fibre. Cependant lors des infiltrations réelles, les conditions expérimentales sont différentes notamment les temps de contact alumine-alliage liquide. Afin de calculer une pression d'infiltration minimale nécessaire pour initier l'infiltration, on supposera que l'angle de raccordement effectif  $\theta$  est de l'ordre de  $160^\circ$ <sup>44</sup>. Dans ce cas le liquide est non mouillant donc  $\Delta P$  est négatif ce qui signifie que l'infiltration nécessite une pression extérieure égale à 2,5 MPa pour s'effectuer. Cependant cette valeur représente la pression requise pour l'écoulement de la matrice dans les interstices inter-fibres. Pour que l'infiltration soit complète, il est nécessaire que le liquide mouille la totalité du périmètre des fibres y compris au contact entre les fibres et les particules d'alumine introduites lors de la préparation de la préforme. Le calcul précédent qui assimile les pores à des tubes cylindriques ne tient pas compte de cette pression supplémentaire à appliquer au liquide et qui fait l'objet du sous paragraphe suivant.

### c) Calcul de la pression requise pour le mouillage total du périmètre des fibres

La configuration de la préforme utilisée pour le calcul est schématisé à la figure 17. Les deux fibres sont séparées l'une de l'autre par un grain d'alumine qui lors du frittage prend la forme indiquée sur la figure.

Soit  $\alpha$ , l'angle décrivant la progression du front de matrice liquide entre les fibres, l'infiltration est totale lorsque le liquide a atteint le grain d'alumine soit  $\alpha = \alpha_1$ . Soit  $\theta$ , l'angle de raccordement entre la section de la fibre et la matrice liquide et  $x$  un angle intermédiaire utilisé pour le calcul. La méthode de calcul est la même que dans le cas du capillaire cylindrique excepté que le rayon d'infiltration  $r$  est maintenant variable.

Le calcul peut s'établir de la manière suivante :

$$\sin x = \frac{r}{R} \text{ or } \theta = \frac{\pi}{2} + x + \alpha \text{ d'où } \sin(\theta - \frac{\pi}{2} - \alpha) = \frac{r}{R}$$

Pour calculer la pression, il faut utiliser l'équation de Laplace générale  $\textcircled{6}$ . L'infiltration s'effectuant perpendiculairement à l'axe des fibres, le front a la forme d'une gouttière et ses rayons de courbure principaux sont donc  $R$  et l'infini, on a alors :

$$\Delta P = \frac{\sigma_{LG}}{R} = \frac{\sigma_{LG}}{r} \sin(\theta - \frac{\pi}{2} - \alpha)$$

Il reste à calculer  $r$  :

$$r = \frac{d_f}{2} - \frac{d_f}{2} \cos \alpha$$

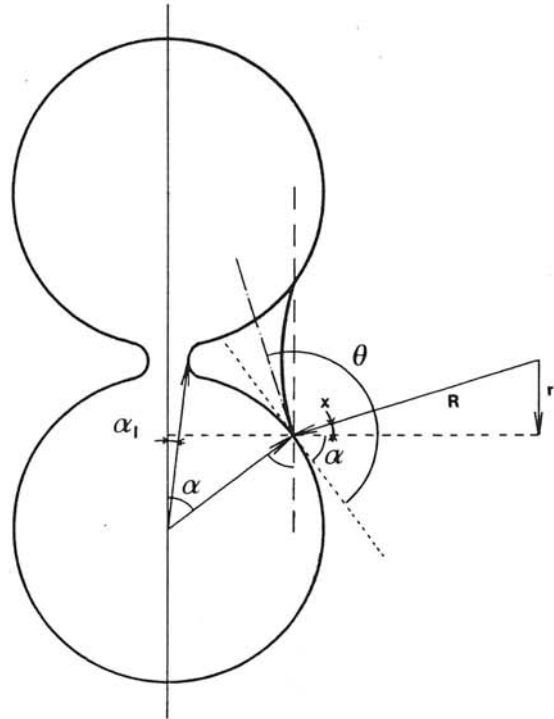


Figure 17 : Configuration engendrée par l'infiltration de la matrice liquide entre deux fibres de renfort séparées par une particule d'alumine.

On a donc finalement :

$$|\Delta P| = \frac{2\sigma_{LG} \sin(\theta - \frac{\pi}{2} - \alpha)}{d_f(1 - \cos \alpha)} = 69 \text{ MPa}$$

avec  $\alpha_1$  mesuré égal à  $5^\circ$ .

Le liquide étant non mouillant,  $\Delta P$  est négatif ce qui signifie qu'il faut appliquer une pression de 69 MPa pour que l'infiltration soit complète.

### d) Détermination de la pression capillaire par porosimétrie au mercure

Une étude par porosimétrie de la préforme ALMAX<sup>TM</sup> a été réalisée au laboratoire. La technique de porosimétrie au mercure donne accès

<sup>44</sup> N. EUSTATHOPOULOS, discussion scientifique, (1995)

à la porosité totale de la préforme  $\Phi$ , donc au volume de fibre  $V_f$  ainsi qu'à la répartition des diamètres de pores, à la surface spécifique de la préforme et à la densité de cette dernière. Certaines données, résumées dans le tableau ci-contre, ont déjà été utilisées au cours de ce travail et les valeurs qui sont maintenant discutées sont celles ayant trait à la répartition des diamètres de pores.

Surface spécifique ( $m^2/g$ )	1,05
Diamètre de pore moyen ( $\mu m$ )	2,17
Densité en vrac de la préforme	1,14
Densité absolue du matériau	3,34

Tableau D : Résultats de l'étude de porosimétrie au mercure.

Le diamètre moyen des pores est égal à  $2,17 \mu m$  ce qui est tout à fait en accord avec le calcul effectué lors de la modélisation. Si on applique la relation de Laplace avec ce diamètre d'orifice, la pression moyenne requise pour l'infiltration est de  $2,5 \text{ MPa}$  ⑥. Comme dans le cas de la modélisation, cette valeur ne prend en compte que le diamètre moyen des pores et ne tient pas compte des orifices les plus petits qui nécessitent une pression plus élevée.

La connaissance de la plus petite taille d'orifice est donnée par la courbe présentée à la figure 18 qui exprime la répartition des pores en fonction de leur diamètre.

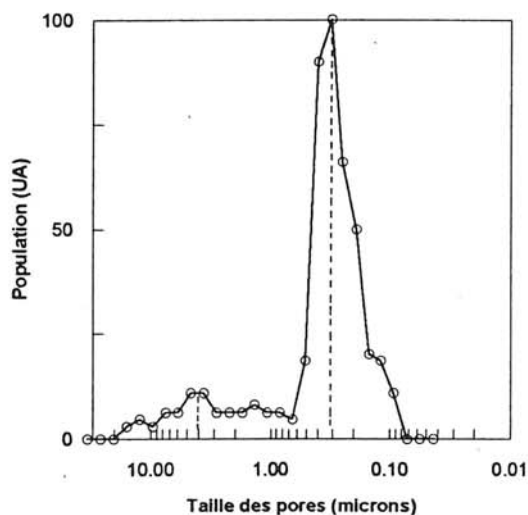


Figure 18 : Répartition de la population des pores en fonction de leur diamètre.

On constate la présence de deux familles de pores, la première centrée sur un diamètre de  $4 \mu m$  et la deuxième sur un diamètre de  $0,315 \mu m$ . La plus

petite taille de pores observée se situe à  $0,09 \mu m$ . Pour que la préforme soit totalement infiltrée, il faut calculer une pression limite d'infiltration pour un diamètre de pore de  $0,09 \mu m$ . En appliquant la loi de Laplace on trouve une pression d'infiltration totale minimum de  $60 \text{ MPa}$  ⑦ qui est du même ordre de grandeur que celle trouvée lors du calcul ⑤.

#### e) Discussion des résultats obtenus

Les résultats obtenus par le calcul présenté au § 2 montrent qu'une pression de  $2,5 \text{ MPa}$  ① est suffisante pour forcer la matrice liquide à s'écouler dans les pores mais insuffisante pour obtenir une infiltration totale. Pour que l'infiltration soit complète, il faudrait appliquer au liquide une pression de l'ordre de  $69 \text{ MPa}$  ⑤.

Ces calculs théoriques ont été vérifiés expérimentalement par l'étude de la préforme par porosimétrie au mercure menée au laboratoire. Ces expériences montrent que le diamètre moyen des fibres est de l'ordre de  $2,17 \mu m$ , ce qui implique qu'une pression de  $2,5 \text{ MPa}$  ⑥ est suffisante pour infiltrer le matériau. Cependant, pour que l'infiltration soit totale, les plus petits orifices doivent être infiltrés ce qui, compte tenu de leur taille ( $0,09 \mu m$ ), nécessite une pression de  $60 \text{ MPa}$  ⑦.

#### d) Conclusions

Ces deux méthodes mettent en exergue une caractéristique importante des conditions d'infiltration : une pression relativement faible, de l'ordre de  $2,5 \text{ MPa}$ , est suffisante pour infiltrer les plus gros orifices, sans arriver à la densification complète du matériau. Celle-ci nécessite l'application d'une pression beaucoup plus importante et supérieure à plusieurs dizaines de MPa.

Deux conclusions importantes peuvent être tirées de ces études : d'une part le calcul est tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux ce qui prouve que les hypothèses choisies pour le calcul sont acceptables et qu'il est nécessaire de tenir compte de la rugosité des fibres. D'autre part, si une pression de  $2,5 \text{ MPa}$  peut être facilement atteinte en laboratoire, les pressions requises pour une densification totale du matériau sont incompatibles avec une fabrication économique du composite. A ce stade, et en fonction de la porosité résiduelle qu'il est impossible de

connaître a priori, des phénomènes chimiques pourront entrer en jeu. En effet, il sera possible de modifier certains paramètres d'infiltration en particulier l'angle de mouillage et l'énergie de surface en jouant sur la composition de l'alliage.

### 3 | Calcul de la pression dynamique (vitesse d'imprégnation)

Les calculs précédents ont déterminé les pressions statiques d'infiltration. Le facteur temps étant capital lors des infiltrations à très haute température, il est nécessaire de calculer les pressions dynamiques d'infiltration, c'est-à-dire la pression suffisante pour assurer une vitesse d'infiltration. Cette relation est donnée par la loi de Darcy appliquée au système NiAl liquide-préforme d'alumine ALMAX™.

Ces calculs nécessitent une connaissance très stricte des conditions initiales et des conditions aux limites qui sont résumées sur la figure 19. On considère que la pression initiale dans la préforme est  $P_i$  et que le gaz contenu dans la préforme ne peut s'échapper. Cette hypothèse est fondamentalement différente de celles de la littérature. En effet, il a toujours été considéré une surface libre à l'extrémité de la préforme permettant ainsi au gaz emprisonné de s'échapper sous l'effet de la pression du liquide. Cette nouvelle hypothèse introduit une difficulté supplémentaire puisqu'au fur et à mesure de l'infiltration la pression de la préforme non saturée augmente et réduit d'autant plus la vitesse d'infiltration.

#### a) Conditions initiales

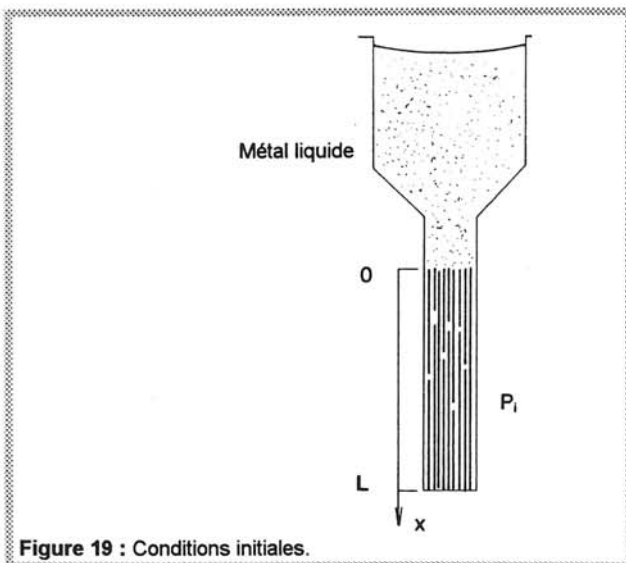


Figure 19 : Conditions initiales.

$T$  = température de l'alliage et de la préforme. Elle est supérieure à la température de solidification de NiAl pendant toute la durée de l'infiltration.  
 $P_i$  = pression initiale du gaz dans la préforme.  
 $L$  = longueur totale de la préforme.  
 $P_0$  = pression de gaz appliquée lors de l'infiltration.  
 $K$  = perméabilité de la préforme.  
 $\mu$  = viscosité du métal liquide.  
 $\Phi$  = porosité de la préforme =  $1 - V_f$ .

#### b) Conditions d'infiltration

$P(t)$  = pression du gaz dans la préforme non saturée au temps  $t$ .  
 $x(t)$  = profondeur de préforme infiltrée au temps  $t$ .

#### c) Expression de la loi de Darcy à l'instant $t$

Calcul de  $P(t)$  :  
 D'après la loi des gaz parfaits on peut écrire :

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Appliqué au système considéré (cf. figure 20) entre l'instant initial et l'instant  $t$ , il vient :

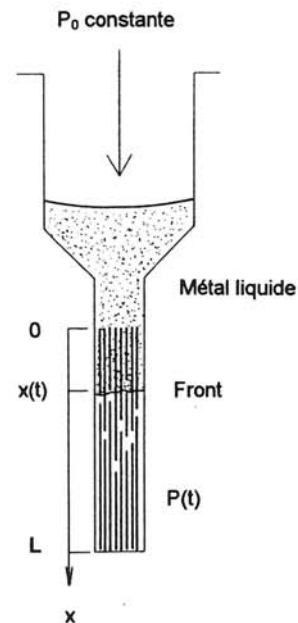


Figure 20 : Schéma décrivant les conditions aux limites en cours d'infiltration.

$$\frac{P(t) \cdot [L - x(t)]}{T} = \frac{P_i \cdot L}{T} \Leftrightarrow P(t) = \frac{P_i \cdot L}{L - x(t)}$$

Le milieu étant supposé incompressible, la loi de Darcy peut s'appliquer en régime permanent :

$$U = -\frac{K}{\mu} \nabla P \Leftrightarrow \frac{1}{\Phi} \frac{dx}{dt} = -\frac{K}{\mu} \frac{P(t) - P_0}{x(t)} = \frac{K}{\mu} \frac{P_0[L - x(t)] - P_1 \cdot L}{x(t) \cdot [L - x(t)]}$$

soit finalement

$$\frac{x(t) \cdot [L - x(t)]}{P_0[L - x(t)] - P_1 \cdot L} dx = \frac{\Phi \cdot K}{\mu} dt$$

qu'il faut intégrer.

Le membre gauche de l'équation différentielle peut s'exprimer sous la forme :

$$\frac{1}{P_0} x - \frac{P_1}{P_0^2} L + L^2 \frac{P_1}{P_0} \left(1 - \frac{P_1}{P_0}\right) \frac{1}{-P_0 x + P_0 L - P_1 L}$$

L'équation peut ainsi s'intégrer facilement en :

$$\frac{1}{2P_0} x^2 - \frac{P_1}{P_0^2} Lx - L^2 \frac{P_1}{P_0^2} \left(1 - \frac{P_1}{P_0}\right) \ln|-P_0 x + P_0 L - P_1 L| = \frac{\Phi \cdot K}{\mu} t + C_0$$

avec

$$C_0 = -L^2 \left(1 - \frac{P_1}{P_0}\right) \frac{P_1}{P_0^2} \ln|P_0 L - P_1 L|$$

#### d) Résolution et application numérique

L'équation précédente permet donc de connaître le temps nécessaire pour infiltrer une longueur  $x$  de préforme sous l'action d'une pression extérieure  $P_0$ . Si l'on fixe a priori la profondeur d'infiltration, on peut pour chacune de ces longueurs, déterminer la pression minimale à appliquer pour infiltrer en un temps requis.

L'application numérique nécessite de connaître les valeurs des constantes utilisées. La longueur  $L$  de la préforme est de 8 cm, la pression initiale  $P_1$  au sein de la préforme est de 0,5 bar, la porosité de la préforme  $\Phi$  est égale à 0,66, la viscosité  $\mu$  de NiAl liquide à 1700°C est de l'ordre du centipoise<sup>45</sup> soit 0,001 Pa.s. La longueur de la préforme est dictée par la géométrie des éprouvettes d'essais des matériaux obtenus, la mise sous dépression de la préforme étant nécessaire pour limiter la porosité dans le matériau. Enfin la perméabilité de ce type de préforme unidirectionnelle, infiltrée parallèlement à la direction des fibres, a été tirée de la littérature<sup>46</sup> et se calcule par la formule:

$$K = \frac{0,427 \cdot r_f^2}{V_f} \left[1 - \sqrt{\frac{2V_f}{\pi}}\right]^4 \cdot \left[1 + 0,473 \left(\sqrt{\frac{\pi}{2V_f}} - 1\right)\right]$$

où  $r_f$  est le rayon du renfort et  $V_f$  sa fraction volumique. On trouve finalement pour  $K$  une valeur de  $2,13 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ .

La figure 21 résume les corrélations entre les pressions appliquées et les temps d'infiltration correspondants pour différentes profondeurs de pénétration. Pour une infiltration complète de la préforme ( $x = L = 8 \text{ cm}$ ), une pression de 2,5 MPa

est suffisante pour que la matrice s'écoule en moins d'une seconde. Même dans le cas le plus défavorable, le temps d'infiltration est extrêmement court ce qui permettra d'élaborer le matériau en minimisant la dégradation du renfort par la température. Ces temps très courts sont essentiellement dus au fait que la préforme et l'alliage liquide sont à la même température et qu'il n'y a donc pas solidification du métal dans la préforme. Ainsi la perméabilité reste constante et des pressions peu élevées sont suffisantes pour imprégner toute la longueur.

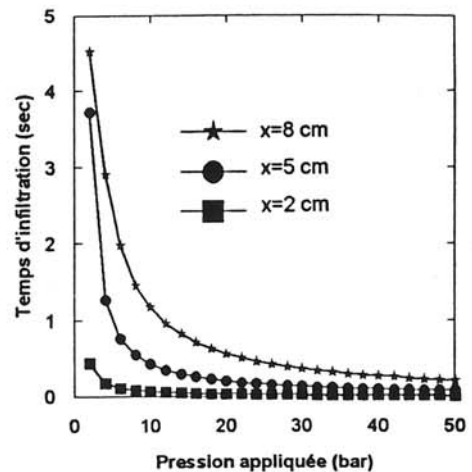


Figure 21 : Courbes donnant le temps d'infiltration en fonction de la pression appliquée pour différentes profondeurs de pénétration.

Le § 2 montre qu'une pression  $\Delta P_{\text{capillaire}}$  de 2,5 MPa est nécessaire pour que la préforme soit imprégnée d'une manière globale par la matrice liquide. Le § 3 montre qu'une pression  $\Delta P_{\text{Darcy}}$  de 2,5 MPa est suffisante pour imprégner la préforme en moins d'une seconde. La pression suffisante à appliquer pour réaliser le matériau en moins de une seconde est donc égale à :

$$\Delta P_{\text{infiltration}} = \Delta P_{\text{capillaire}} + \Delta P_{\text{Darcy}} = 5 \text{ MPa.}$$

Ainsi une enceinte de pressurisation résistant au moins à 5 MPa sera construite.

<sup>45</sup> M. DANIS, Discussion scientifique (1995)

<sup>46</sup> A. MORTENSEN, L. MASUR, J.A. CORNIE & M.C. FLEMINGS, Metall. Trans. A, Vol. 20 A, (November 1989), p-2535

## 4 | Conception et dimensionnement de l'enceinte

L'enceinte d'élaboration doit répondre à deux objectifs majeurs : supporter la pression nécessaire à l'infiltration qui est fixée au maximum à 5 MPa (cf. § 3) et autoriser le chauffage à très hautes températures des constituants du matériau.

L'enceinte métallique se compose d'une virole de 200 mm de diamètre intérieur et de hauteur 200 mm et de deux flasques assemblés par un système vis-écrous. Ces dimensions sont dictées par celles du creuset et des inducteurs. La hauteur de l'enceinte doit pouvoir intégrer un moule de 100 mm de hauteur et un réservoir de même taille. Pour chauffer les moules et les creusets en graphite, la taille des inducteurs cylindriques peut varier entre 50 mm et 120 mm ce qui nécessite un diamètre intérieur d'enceinte de 200 mm.

L'enceinte étant soumise aux très hautes températures, elle est entièrement refroidie par une circulation d'eau dans la virole et dans les flasques. Grâce à ce refroidissement, la température de la face intérieure de la virole ne dépasse pas 40°C au cours d'une chauffe d'une durée égale à une heure.

### a) Tenue mécanique de l'enceinte

Le dimensionnement de l'enceinte a été effectué à partir des règles du CODAP (Code Français des Appareils à Pression). Le matériau de construction est un acier inoxydable austénitique INOX 304L (AFNOR Z2CN 18-10) qui a été choisi pour sa bonne tenue à l'oxydation, sa bonne soudabilité et sa compatibilité avec les piquages standards qui sont réalisés dans ce matériau.

Les calculs détaillés sont tirés du mémoire du CNAM de M. Nardo<sup>47</sup> qui explique exhaustivement le dimensionnement d'une enceinte cylindrique soumise à une pression interne et aux températures élevées.

### b) Plans de définition

Les figures 22 et 23 représentent la description schématique de l'installation ainsi que le plan d'ensemble de l'enceinte d'élaboration qui ont servi à sa fabrication.

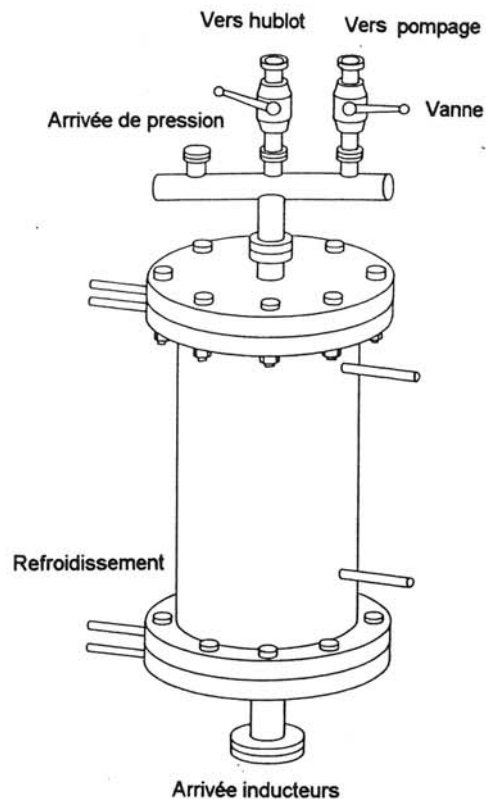


Figure 22 : Représentation schématique de l'enceinte d'infiltration.

## Conclusion de la première partie

Au vu du cahier des charges présenté, le matériau composite NiAl-ALMAX™ a été choisi et son élaboration a été décidée en vue de tests en vraie grandeur.

A partir de la bibliographie, la méthode de fabrication par voie liquide a été définie et l'appareillage nécessaire a été dimensionné grâce à des calculs théoriques qui modélisent les conditions d'infiltration. La partie suivante traite logiquement de l'élaboration du matériau et de l'analyse des résultats obtenus.

<sup>47</sup> M. NARDO, Mémoire du diplôme d'ingénieur CNAM, Bordeaux, (1992)

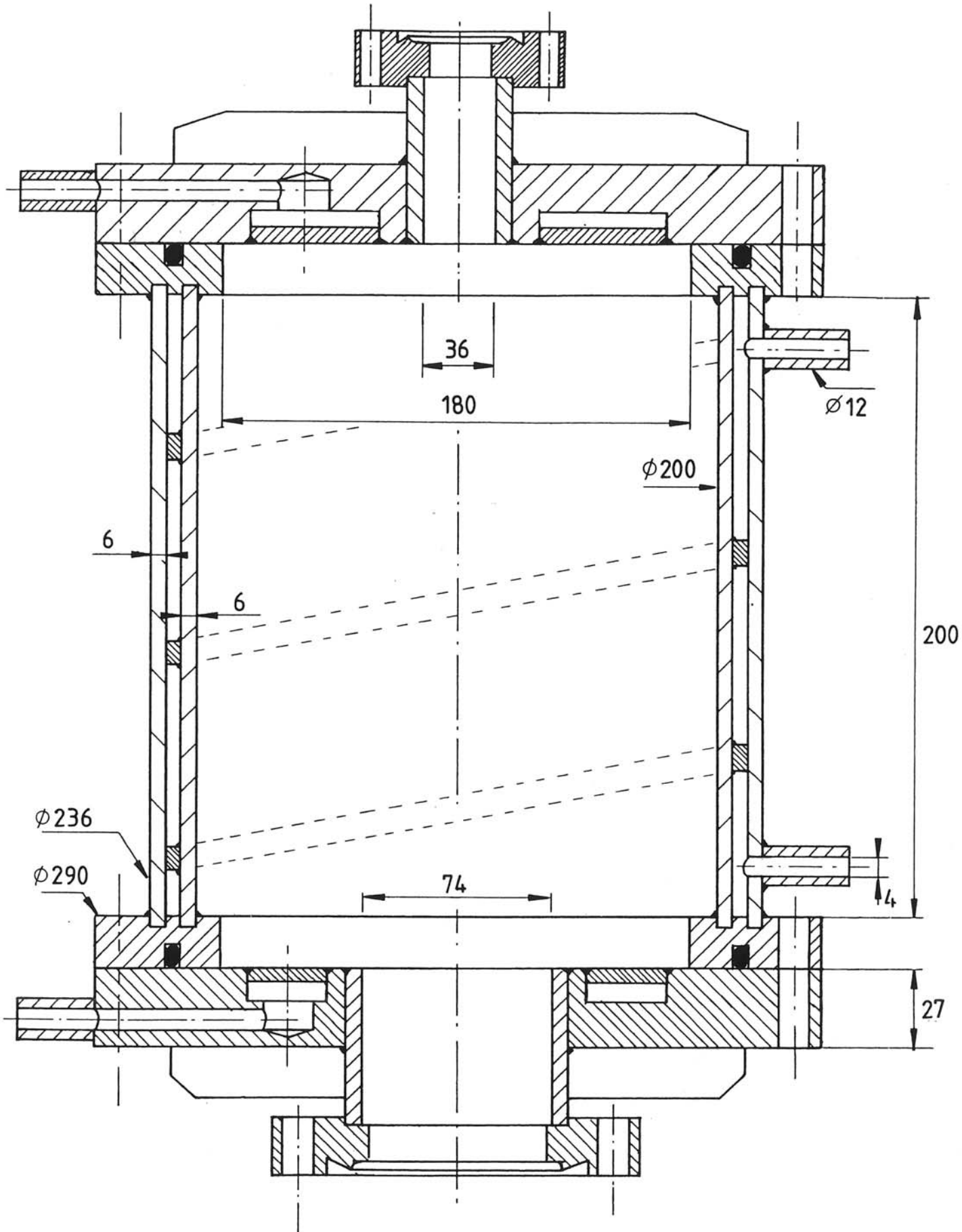


Figure 23 : Plans de définition de l'enceinte d'infiltration.



# *deuxième* partie

# Elaboration du matériau composite NiAl-ALMAX

---

Après avoir défini la méthode d'élaboration et réalisé l'appareillage nécessaire, cette partie traite des procédures expérimentales relatives à la production du matériau composite.

Dans un premier chapitre, l'élaboration du composite NiAl-ALMAX<sup>TM</sup> est décrite et les résultats obtenus sont analysés.

L'infiltration de la préforme étant très médiocre, une étude de mouillabilité matrice liquide-renfort et matrice liquide-creuset a été effectuée.

Cette étude, présentée au deuxième chapitre permet de mieux appréhender les phénomènes d'infiltration et mène à l'utilisation d'une matrice alliée ce qui permettra de réaliser un matériau plus en rapport avec les objectifs recherchés

# Chapitre premier

## Mise en oeuvre de la technique par voie liquide

### Section 1 Technique d'élaboration

La première partie du rapport a présenté de manière globale la méthode d'élaboration par voie liquide en détaillant le mode de fabrication de la préforme ainsi que le dimensionnement de l'appareillage. La fabrication proprement dite du matériau composite peut maintenant être décrite.

#### 1 | Appareillage expérimental

La pièce maîtresse de l'ensemble d'élaboration est l'enceinte de pressurisation et de chauffage prévue pour supporter des pressions maximales de 5 MPa tout en autorisant des températures internes inférieures à 2000°C.

Cette enceinte contient le dispositif de coulée, entièrement réalisé en graphite et représenté à la figure 1. Il se compose d'un moule cylindrique de 30 mm de diamètre et de 150 mm de hauteur et présente deux perçages concentriques de 8 et 25 mm de diamètre permettant d'y introduire la préforme puis la matrice.

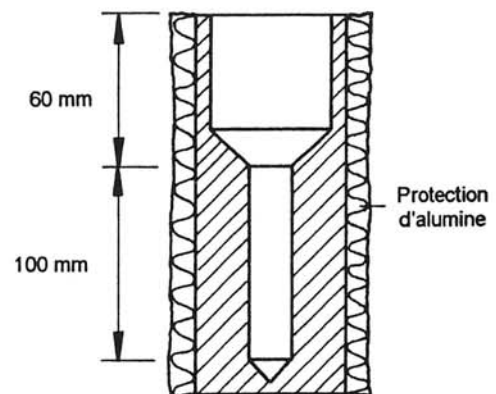


Figure 1 : Plan du creuset en graphite.

Pour limiter au maximum les déperditions thermiques par rayonnement, le creuset est entièrement calorifugé par une feutrine isolante essentiellement composée d'alumine.

Le creuset, muni de son isolation et reposant sur un support en céramique, est chauffé par induction. Le choix de cette méthode a été dicté par la nécessité d'obtenir des montées en température très rapides. Le générateur haute fréquence utilisé, d'une puissance de 25 kW autorise, des temps de chauffe inférieurs à 8 minutes pour obtenir la fusion de NiAl (1650°C). Les figures 2 et 3 montrent une coupe de l'appareillage d'élaboration complet ainsi qu'une photographie du dispositif expérimental.

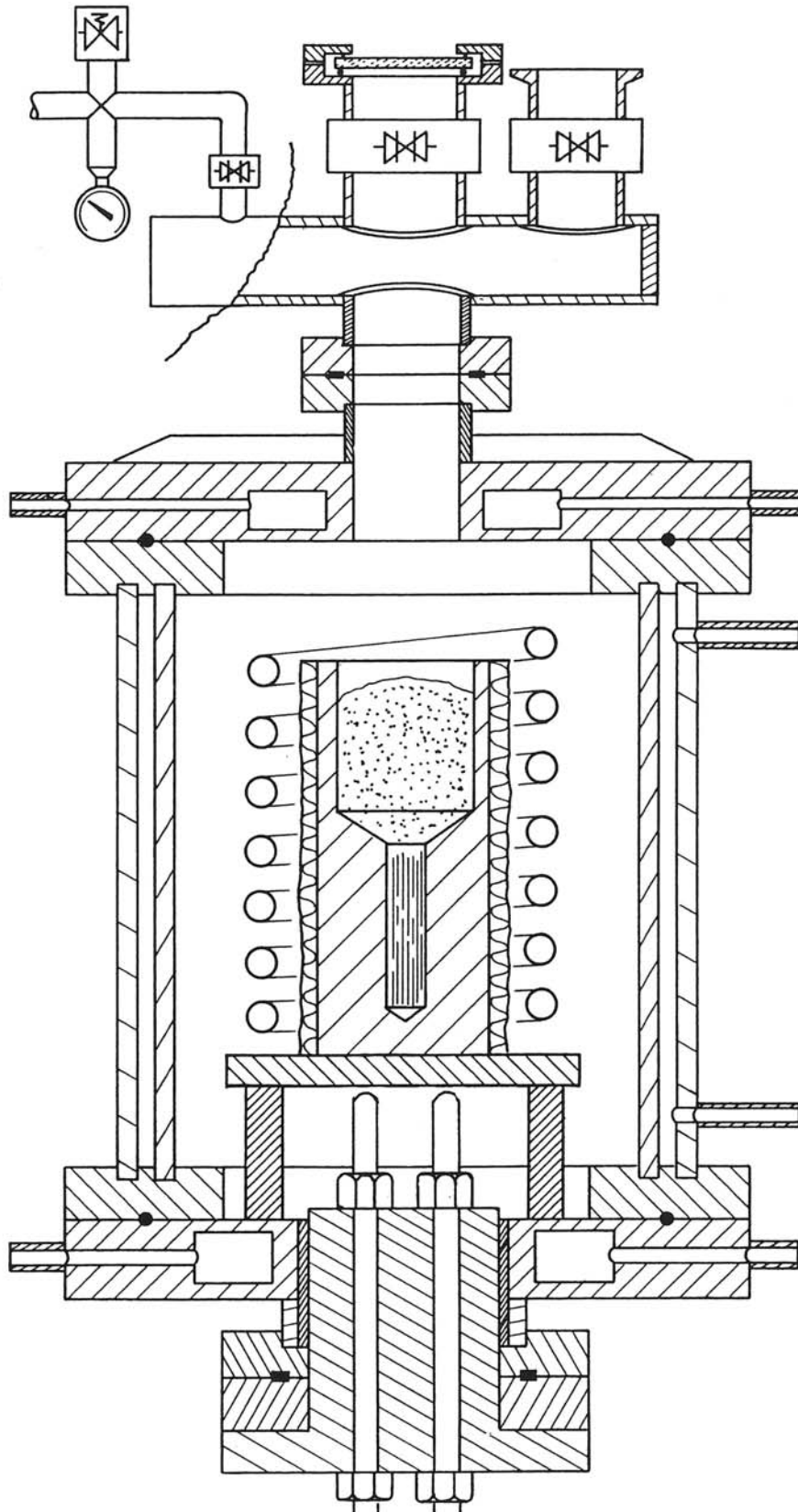


Figure 2 : Coupe longitudinale de l'enceinte d'élaboration.

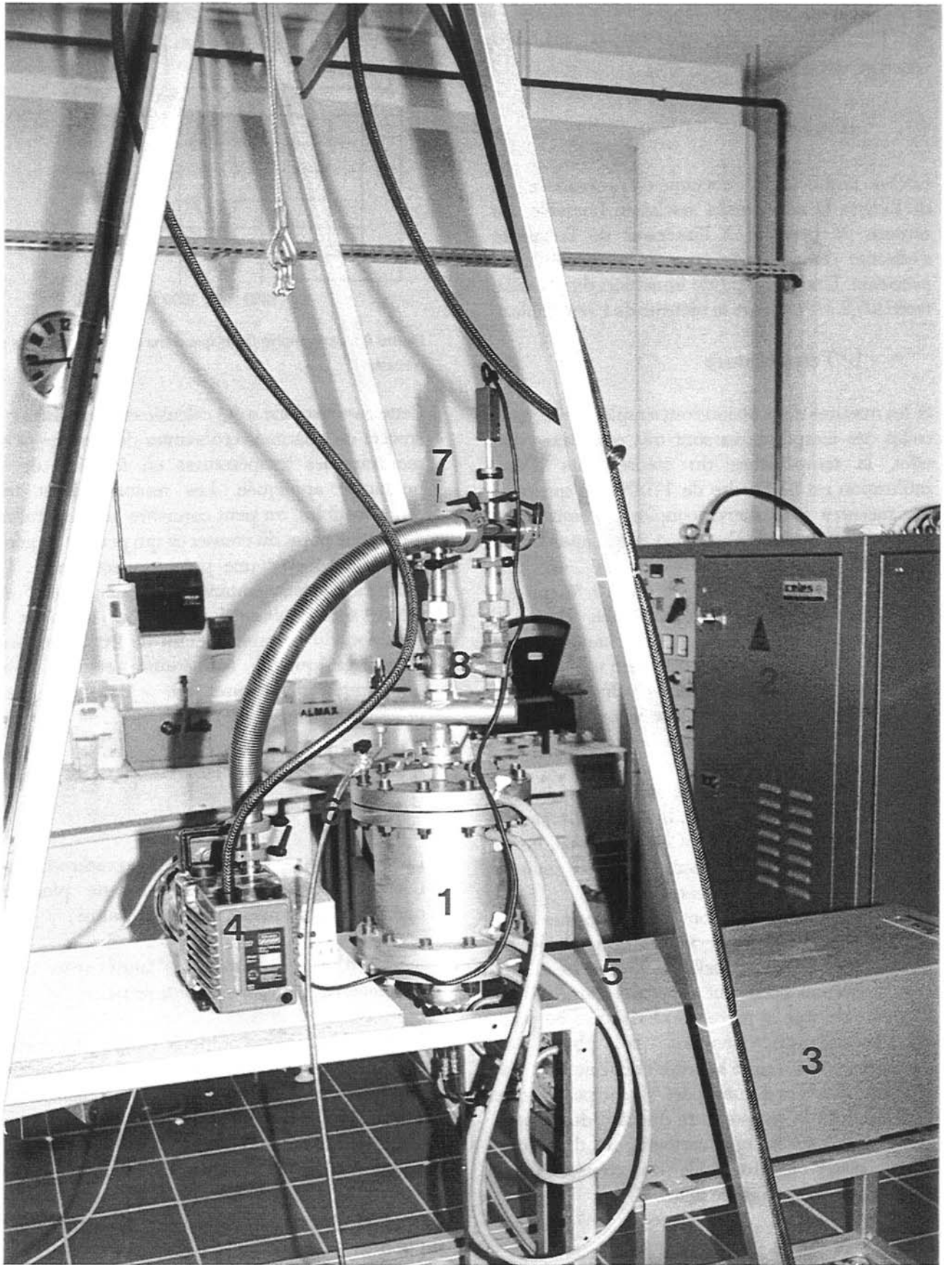


Figure 3 : Photographie du dispositif expérimental complet : ① enceinte, ② générateur HF, ③ coffret d'adaptation, ④ pompe primaire, ⑤ circulation d'eau, ⑥ arrivée de gaz, ⑦ hublot, ⑧ vannes haute pression.

## 2 | Mesure de pression et de température

### a) Pression

Lors de l'infiltration, l'enceinte est pressurisée par de l'argon U non purifié stocké en bouteille. La mesure de pression à l'intérieur de l'enceinte s'effectue classiquement par un manomètre de précision. Une soupape de limitation de pression tarée à 5,2 MPa assure la sécurité de l'ensemble.

### b) Température

Si les mesures de pression sont simples à effectuer, celles des températures sont très complexes. En effet, la température du creuset lors d'une infiltration est de l'ordre de 1700°C ce qui rend les mesures par thermocouples excessivement délicates. Le seul thermocouple capable de mesurer de telles températures est un thermocouple de type Pt - Pt Rh 10 % qui est inutilisable en atmosphère carbonée. De plus, l'utilisation d'une méthode de chauffage par induction n'est pas compatible avec une prise de température par thermocouple si celui-ci est placé à l'intérieur de la spire, les champs magnétiques et électriques pouvant fausser les mesures.

C'est pourquoi le contrôle de température le plus fiable, le plus économique et le plus précis s'avère être la pyrométrie optique. Cette méthode, basée sur la mesure du rayonnement de la pièce chaude, est utilisable dès que celle-ci est visible.

Un hublot a donc été monté sur l'enceinte dans l'axe du creuset pour permettre de contrôler sa température ainsi que celle de la matrice. Deux gros problèmes persistent toutefois : d'une part la nécessité de voir la pièce n'autorise pas de prise de température pendant la phase de pressurisation puisque le hublot ne résisterait pas à de tels efforts et d'autre part elle ne permet que la mesure de la température du haut du creuset. Pour cette raison, une cartographie thermique d'une coupe longitudinale du creuset a été réalisée, elle est présentée figure 4.

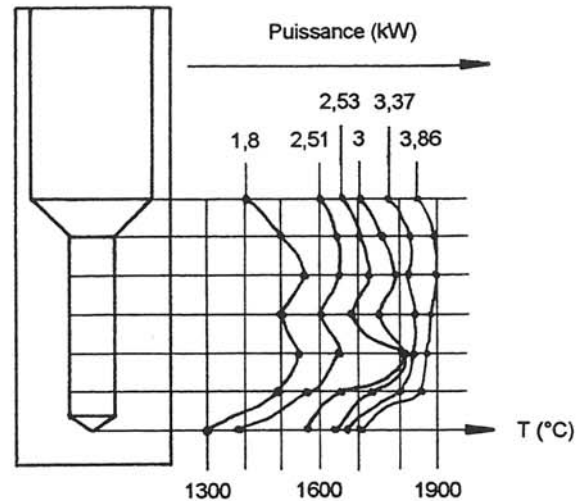


Figure 4 : Cartographie thermique d'une coupe longitudinale du creuset.

Cette cartographie a été calculée en remplissant le creuset de quantités croissantes de matrice et en mesurant les températures en fonction de la puissance appliquée. Les mesures étant très reproductibles, on peut connaître la température de chaque point du creuset ce qui permet de gérer le problème avec une précision acceptable. La différence de température entre deux points d'une même section étant inférieure à 15°C, et la précision du pyromètre étant de 20°C, on peut considérer que la température en un point quelconque du creuset est connue avec une précision meilleure que 35°C.

## 3 | Déroulement des opérations d'infiltration

La réalisation d'un composite unidirectionnel nécessite de réaliser une série de plusieurs opérations qui peuvent s'énumérer ainsi :

### a) Préparation des matériaux (durée 30 minutes hors préparation de la préforme)

Une fois la préforme préparée suivant la méthode décrite dans la première partie, celle-ci est insérée au fond du creuset graphite préalablement calorifugé, puis elle est recouverte par la matrice sous forme de poudres élémentaires. Les poudres, obtenues par atomisation, ont une pureté supérieure à 99,5 % et ont des diamètres de 250 µm pour les poudres de nickel et 400 µm pour les poudres d'aluminium. Les poudres de nickel étant toxiques, toutes ces opérations sont effectuées sous hotte avec des protections adéquates.

### b) Mise en oeuvre (Durée 30 minutes)

Le creuset rempli est centré dans les inducteurs puis mis à niveau, l'enceinte est alors fermée hermétiquement. Dans un premier temps, un vide primaire est réalisé puis une circulation d'argon est appliquée pour éliminer au maximum l'oxygène résiduel. Pour que le taux d'oxygène soit le plus faible possible, ce cycle est répété plusieurs fois. La chauffe du creuset est alors enclenchée pour atteindre une température modérée (400°C) nécessaire au dégazage du liant de la protection thermique. Ceci fait, la pression interne de l'enceinte est ramenée à 0,5 bar. Cette dépression est constante jusqu'à la fusion de la matrice.

### c) Infiltration (8 minutes)

La puissance maximale du générateur HF est alors employée jusqu'à une température du creuset de 1300°C puis la puissance est ramenée à 2,75 kW pour éviter de dépasser 1750°C. La fusion totale de la matrice s'effectue en 6 minutes environ.

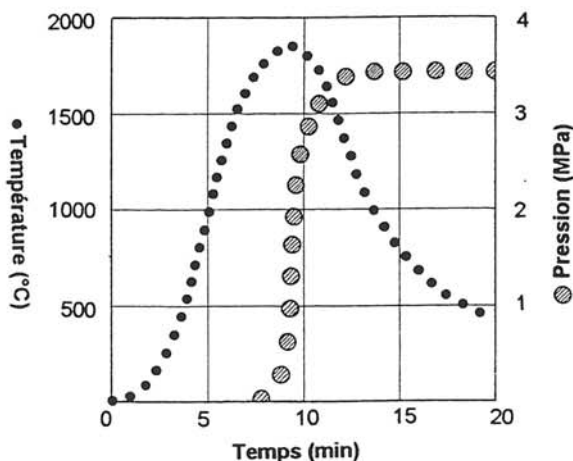


Figure 5 : Représentation de l'évolution des paramètres température et pression en fonction du temps au cours d'une infiltration.

La pression de gaz est alors appliquée de manière progressive pour éviter les projections de matrice. La pression d'infiltration (5 MPa) est atteinte en 2 minutes puis le chauffage est coupé. La pression n'est relâchée que lorsque l'alliage est solidifié et,

30 minutes après l'infiltration, l'enceinte peut être ouverte. La figure 5 décrit l'évolution de la pression et de la température en fonction du temps lors d'une manipulation.

## Section 2

### Premiers résultats

#### 1 | Le matériau NiAl-ALMAX™

Une fois le creuset sorti de l'enceinte et refroidi, on constate que la surface de l'échantillon est bombée ce qui indique que la matrice NiAl ne mouille pas le creuset en graphite. Aucune liaison chimique n'existant entre NiAl et le graphite, le démoulage s'effectue sans problème.

Le matériau obtenu se sépare alors en un cylindre massif de NiAl ne contenant aucune fibre d'alumine et en une préforme d'alumine ne contenant pas de NiAl.

Après plusieurs tentatives menant à des résultats aussi peu convaincants, force est de constater que malgré toutes les précautions prises lors de la définition de la méthode, la fabrication réelle du composite s'avère plus complexe que prévu.

#### 2 | Caractérisation

Le matériau obtenu ne mérite pas encore l'appellation de composite mais ses composants peuvent néanmoins être caractérisés séparément.

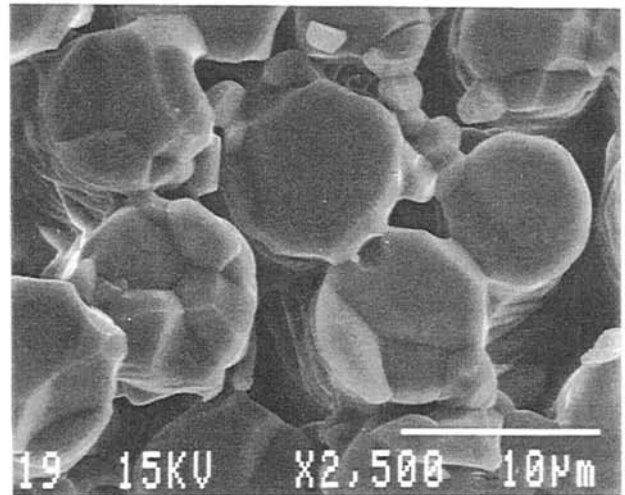
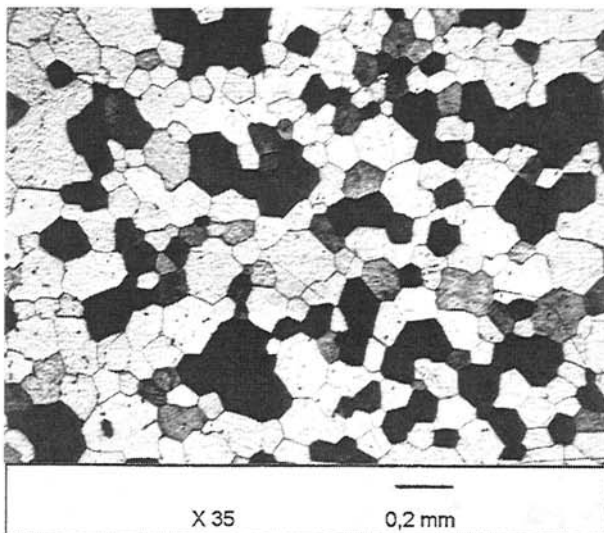


Figure 6 : Micrographie électronique en balayage d'un morceau de préforme après élaboration du composite.

Les fibres accusent une croissance cristalline très importante et certaines fibres sont devenues

monocristallines sur leur section comme le prouve la micrographie présentée à la figure 6. Une étude détaillée de la morphologie des fibres met en évidence une croissance importante de la taille des grains qui sera expliquée et discutée au chapitre II de la partie IV.

La matrice intermétallique peut être analysée par les méthodes classiques de métallographie. La figure 7 présente une micrographie optique d'une section droite polie et attaquée du barreau obtenu.



**Figure 7 :** Micrographie optique d'une section du barreau de matrice obtenu lors de l'élaboration du composite (attaque :  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ).

L'alliage est monophasé, totalement dense et la taille du grain est importante (de l'ordre du mm) avec des inclusions de carbone en périphérie du barreau.

Une analyse par diffraction X (non présentée) permet de vérifier que la phase obtenue est bien la phase  $\beta'$ . La taille importante des grains est une conséquence du mode d'élaboration qui, comme beaucoup de procédés de fonderie, ne permet pas un refroidissement suffisamment rapide pour obtenir un matériau à grains fins. La coulée en moule graphite ainsi que la solubilité du carbone dans NiAl (de l'ordre de 2 % mass.<sup>1</sup>) sont responsables de la présence des inclusions périphériques de carbone dans l'alliage.

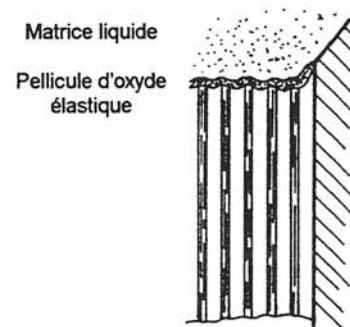
<sup>1</sup> G. PETZOW & G. EFFENBERG, « Ternary alloys, NiAlC », vol. 3, p-519 VCH

### 3 | Discussion-Conclusion

La partie I de ce travail évaluait la pression de gaz requise pour infiltrer une préforme unidirectionnelle par une matrice de NiAl liquide. Ce calcul, basé dans sa majeure partie sur les phénomènes de capillarité, montrait qu'une pression de 5 MPa était suffisante pour infiltrer les préformes. Les deux variables principales de ce calcul étaient le diamètre des pores et l'angle de mouillage de l'alumine par NiAl. La première valeur, calculée puis vérifiée expérimentalement par porosimétrie mercure n'est pas sujette à caution. De même, la valeur de l'angle de raccordement utilisé ( $160^\circ$ ) est une valeur extrêmement élevée et la prise en compte pour le calcul d'un angle plus important n'aurait pas de signification physique.

La non infiltration de la préforme par l'alliage liquide ne peut donc s'expliquer que par l'effet d'un ou plusieurs phénomène(s) extérieur(s) qu'il convient de déterminer.

Une première possibilité est la formation en surface de l'alliage d'une pellicule d'oxyde de type  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A la température d'élaboration ( $1700^\circ\text{C}$ ), cette couche d'alumine devient élastique et ne se brise pas au contact du renfort et sous l'application de la pression. Cette pellicule déformable et résistante empêcherait le métal de couler dans les pores comme le montre la figure 8.

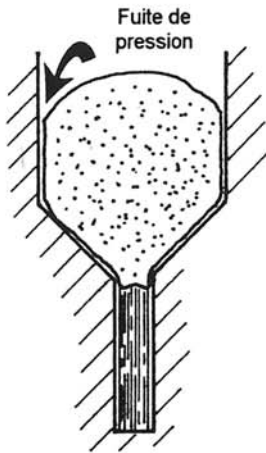


**Figure 8 :** Schématisation d'une cause possible de non infiltration de la préforme par l'alliage.

Une deuxième explication serait l'impossibilité de transmettre la pression au liquide. En effet, si on suppose que l'étanchéité matrice liquide-creuset n'est pas bonne, la pression de gaz passera entre le liquide et le creuset et pressurisera la préforme ce qui rendrait évidemment toute infiltration



impossible puisque le système serait isostatique (cf. figure 9).



**Figure 9** : Schématisation d'une cause possible de non infiltration de la préforme par l'alliage.

Effectivement, après démoulage, on constate que la surface du lingot est bombée ce qui indique que NiAl ne mouille pas le graphite. De plus, la rugosité du graphite, due à l'outil d'alésage, est importante ( $50 \mu\text{m}$ ), ce qui peut amener à penser que ce phénomène de fuites de pression est tout à fait envisageable.

A ce stade du travail, il convient de comparer les résultats des infiltrations réalisées avec ceux obtenus dans la bibliographie. La seule technique comparable, utilisée par Nourbakhsh et Margolin, a déjà été décrite dans la partie I. Au vu de leurs résultats, on constate que seule une matrice de nickel pur a pu infiltrer totalement la préforme sans adjonction d'un élément d'alliage. En effet, tant dans le cas d'une matrice  $\text{Ni}_3\text{Al}$  que d'une matrice NiAl, les auteurs ont ajouté 1% at. Ti à leur alliage pour que l'infiltration soit possible.

Le rôle de cet ajout n'a jamais été expliqué dans ces publications sinon qu'il était censé augmenter le mouillage du renfort par la matrice.

Les données sur la mouillabilité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par NiAl étant introuvables dans la bibliographie, sans doute pour des raisons de difficultés expérimentales dues aux très hautes températures, deux études de mouillabilité du renfort par la matrice liquide et du creuset en graphite par NiAl ont été réalisées. Ces études mettront en évidence les mécanismes de mouillage pour ensuite les corrélérer avec les conditions d'élaboration réelles du composite.



## Chapitre deuxième

# Etude de la mouillabilité de la fibre et du creuset par la matrice liquide

---

### Introduction

#### Rôle du mouillage dans les composites

Pour les matériaux composites élaborés par des procédés de fonderie, les paramètres de mouillabilité interviennent d'une part lors de la détermination de la pression d'élaboration et d'autre part lors de l'évaluation de l'intensité de la liaison fibre-matrice.

Le but de ce chapitre est de comprendre les mécanismes de mouillage des systèmes NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiAl-C puis de trouver des solutions pour augmenter la mouillabilité de ces deux systèmes. A cet effet, l'addition de titane en quantité variable sera étudiée par la méthode de la goutte posée ce qui permettra d'évaluer l'angle de raccordement et le travail d'adhésion en fonction du substrat utilisé.

### Section 1

#### Grandeurs caractéristiques et dispositif expérimental

##### 1 | Mouillage-adhésion

Pour mesurer l'angle de mouillage et évaluer le travail d'adhésion, la méthode de la goutte posée est la seule technique utilisée jusqu'ici pour des métaux à haut point de fusion ( $T_f > 1100^\circ\text{C}$ ). La mouillabilité et l'adhésion dans un système constitué d'un liquide (L), d'une phase vapeur (V) et d'un solide (S) sont quantifiées respectivement par deux grandeurs : l'angle de raccordement  $\theta$  et le travail d'adhésion  $W_a$ .

L'angle de raccordement, ou de contact, d'une goutte posée sur un support solide plan chimiquement homogène est donné par l'équation de Young :

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}}$$

Cette équation caractérise l'équilibre vectoriel des tensions superficielles et interfaciales à la jonction des trois phases (cf. fig. 10) appelée ligne triple. Le mouillage est d'autant meilleur que l'angle de contact est faible.

Si  $\theta = 180^\circ$ , mouillage nul. Si  $\theta > 90^\circ$ , liquide non mouillant.  
Si  $\theta < 90^\circ$ , liquide mouillant. Si  $\theta = 0^\circ$ , mouillage parfait.

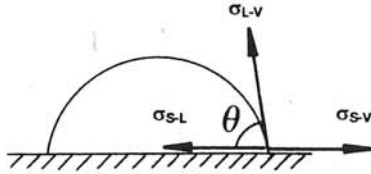


Figure 10 : Représentation vectorielle des tensions interfaciales à la ligne triple.

Le travail d'adhésion  $W_a$ , défini par l'équation de Dupré, représente le travail, par unité de surface, nécessaire pour séparer de manière réversible le liquide du solide.

$$W_a = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}$$

La combinaison des équations de Young et Dupré amène à l'expression suivante :

$$W_a = \sigma_{LV}(1 + \cos\theta)$$

Connue sous le nom de relation de Young et Dupré, cette équation met en évidence les relations qui existent entre les propriétés de mouillage et d'adhésion. La valeur de la grandeur  $W_a$  reflète directement l'importance des interactions entre les phases liquide et solide en contact. Plus  $W_a$  est élevé, et plus ces interactions sont fortes. L'équation de Young et Dupré montre que la forme d'une goutte de liquide résulte de la compétition entre deux types de forces : les interactions solide-liquide représentées par  $W_a$  et les forces de cohésion au sein du liquide représentées par  $\sigma_{LV}$ .

## 2 | Méthode de la goutte posée

Une expérience de goutte posée consiste à enregistrer l'étalement d'une goutte sur un substrat plan et horizontal. Le profil de la goutte est visualisé pour que quatre grandeurs caractéristiques soient mesurées : les angles de contact  $\theta_{gauche}$  ( $\theta_g$ ) et  $\theta_{droite}$  ( $\theta_d$ ) de part et d'autre du profil, la largeur ( $d$ ) de la goutte à la base et à la hauteur ( $h$ ). L'expérience consiste à enregistrer l'évolution de ces quatre grandeurs en fonction du temps au cours d'un palier isotherme. La précision des mesures est de l'ordre de  $\pm 2^\circ$  pour les angles et 2 % pour les longueurs. Ces précisions ne sont obtenues qu'avec l'emploi de substrats monocristallins de grande pureté et de rugosité très faible. En effet, la valeur de l'angle de raccordement peut être modifiée par le blocage de la ligne triple sur des défauts de surface du solide. Ces défauts peuvent être de deux types :

① les défauts chimiques, c'est à dire les hétérogénéités de composition à la surface du solide qui conduisent à des variations locales d'énergies interfaciales  $\sigma_{SV}$  et  $\sigma_{SL}$ . Ces défauts sont éliminés par l'emploi de substrats monocristallins très purs.

② les défauts topologiques, liés à la rugosité de la surface du solide, qui constituent des obstacles au déplacement de la ligne triple. Ces défauts sont éliminés par l'emploi de substrats polis de rugosité très faible (rugosité inférieure à 0,01 micron).

## 3 | Installation expérimentale

Les expériences de goutte posée ont été réalisées à Kiev à l'« Institute for Materials Science Problems », dirigé par le professeur Naïdich.

Les études de mouillage sont réalisées dans un four en molybdène permettant la chauffe sous vide secondaire ou sous atmosphères neutres.

Argon commercial	Hélium commercial
% O <sub>2</sub> < 70 vpm	% O <sub>2</sub> +Ar < 20 vpm
% C < 5 vpm	% C < 30 vpm
% H <sub>2</sub> O < 40 vpm	% H <sub>2</sub> O < 20 vpm

Tableau A : Récapitulatif des impuretés présentes dans les gaz introduits dans le four d'expérimentation.

Plusieurs types d'atmosphère sont utilisées. Pour toutes les mesures d'angles de raccordement de NiAl et NiAlTi sur l'alumine, les premières expériences ont été effectuées sous argon et hélium purifiés, ceci afin de s'affranchir au maximum des problèmes d'oxydation et pour connaître la dépendance de l'angle de raccordement vis à vis de l'atmosphère.

Ensuite, pour se rapprocher le plus possible des conditions d'élaboration du composite, les mêmes mesures sont faites sous argon commercial, gaz actuellement utilisé pour infiltrer les préformes. Les caractéristiques des gaz utilisés sont décrites dans le tableau A.

La purification s'effectue par passage dans un filtre à charbon actif refroidi à l'azote liquide puis par passage dans un four (400°C-500°C) contenant des copeaux de magnésium et enfin dans un deuxième four (700°C-1200°C) contenant des éponges de titane agissant comme « getters ». Lors de l'utilisation de ces gaz, d'autres « getters » (Ti) sont placés autour de la goutte pour assurer un très haut degré de purification comme le montre la figure 11 schématisant le dispositif expérimental.

<sup>2</sup> K. LANDRY, Thèse INP Grenoble (1995)

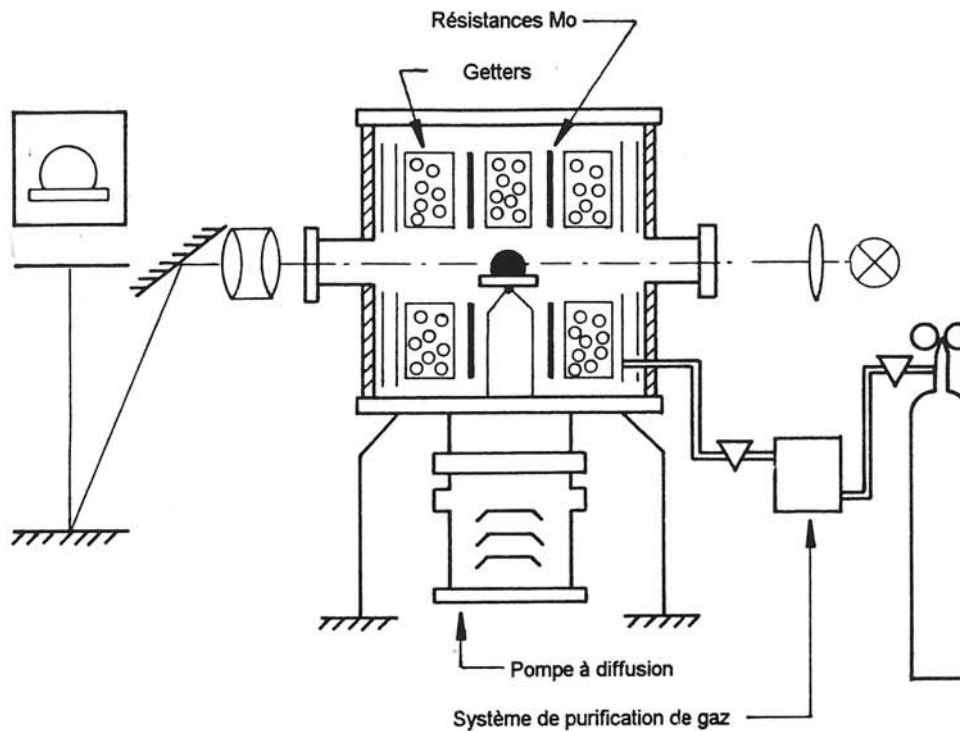


Figure 11 : Description schématique du dispositif expérimental.

## Section 2 Etude du mouillage NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1 | Matériaux

Les études de mouillabilité utilisent des substrats d'alumine  $\alpha$  monocristalline de 22 mm de diamètre, de 2 mm d'épaisseur et de pureté supérieure à 99,997 % en masse. Ces substrats sont polis mécaniquement et ont une rugosité de l'ordre de 0,01  $\mu\text{m}$ .

L'alliage NiAl pur utilisé a été réalisé à IICMCB, à partir de poudres élémentaires, dans l'enceinte d'élaboration utilisée pour infiltrer les composites. La composition de l'alliage, vérifiée par microsonde X, est stœchiométrique. Les échantillons possèdent un taux d'oxygène moyen inférieur à 0,006 % mass. et un taux de carbone inférieur à 0,27 % mass. Ces taux ont été mesurés

par le Centre Européen de Recherche en Métallurgie des Poudres de Grenoble (CERMEP).

### 2 | Mode opératoire

Les échantillons de l'alliage (environ 0,2 à 0,4 gramme) sont introduits dans la chambre du four. Un vide de  $10^{-8}$  mbar est réalisé dans l'enceinte puis celle-ci est nettoyée par circulation de gaz. Enfin la chambre d'expérimentation est remplie par le gaz de travail à des pressions variant entre 390 et 1180 mbar. La montée en température a lieu ensuite à une vitesse de 700 K/h. La température est mesurée par un thermocouple W-Re avec une précision de 1°.

### 3 | Résultats expérimentaux

Les mesures de l'angle de mouillage des substrats monocristallins d'alumine par NiAl pur sont présentés au tableau B.

Système	Temps (min)	$\theta$ moyen (°)	Température (°C)	Conditions expérimentales	Rupture
NiAl-saphir	1	80	1700	Vide, P=10 <sup>-8</sup> mbar	adhésive
NiAl-saphir	30	82	1700	Ar purifié, P=790 mbar	adhésive
	40	79			
NiAl-saphir	5	85*	1670	Ar commercial, P=1180 mbar	adhésive
	45	83			
NiAl-saphir	40	79	1700	He purifié, P=460 mbar	adhésive
NiAl-saphir	40	78	1700	He commercial, P=460 mbar Hg	adhésive

\* : lors de ces expériences des traces d'oxydation sont visibles à la surface de la goutte

Tableau B : Mouillage de l'alumine  $\alpha$  monocristalline par NiAl pur

Le tableau B résume les valeurs des angles de mouillage en fonction des temps d'exposition et des conditions expérimentales. Pour NiAl pur, quatre résultats marquants peuvent être tirés de ces expériences.

① au refroidissement, la goutte solide se sépare du substrat au niveau de l'interface en laissant des traces de dissolution visibles à la surface du substrat. Cette rupture adhésive (cf. figure 12) est due à la très faible ductilité de l'alliage.

La goutte se détache du substrat après refroidissement par rupture adhésive si un clivage net a lieu entre le métal et la céramique. Si le substrat est fracturé sous la goutte la rupture est dite cohésive. Enfin la rupture peut être mixte, la goutte se détachant en emportant un morceau de substrat. La figure 12 résume les modes de rupture possible à l'interface métal-oxyde.

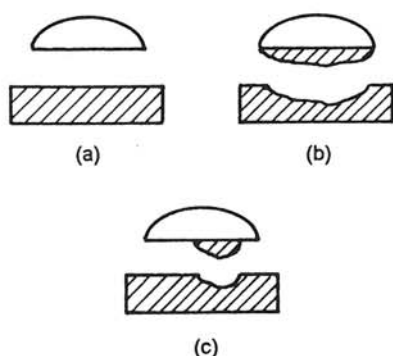


Figure 12 : les différents types de rupture : (a) adhésive, (b) cohésive et (c) mixte.

② l'analyse en microsonde X de l'interface ne permet pas de déceler la présence d'un quelconque produit de réaction interfaciale.

③ la goutte de NiAl liquide est instable à la surface. D'une part elle bouge sur le substrat et d'autre part sa forme se modifie par un processus de contraction-étalement ce qui se traduit par des variations de l'angle de mouillage de 7 à 10°.

④ le gaz utilisé comme atmosphère de travail ainsi que sa pureté n'ont pas d'effet appréciable sur l'angle de contact dont la valeur moyenne est toujours proche de 80°. Par contre la cinétique d'étalement est beaucoup plus rapide dans le cas d'une mesure effectuée sous vide.

#### 4 | Interprétation thermodynamique

Ce paragraphe tente d'expliquer les particularités du mécanisme de mouillage NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et détaille en particulier la dissolution du substrat et la désoxydation de l'alliage.

##### a) Dissolution de surface du substrat

Du fait des fortes interactions entre l'aluminium (contenu dans l'alliage) et l'oxygène (résiduel dans l'atmosphère et issu de l'alliage d'origine), il se produit une oxydation de la surface de la goutte lors de la montée en température. L'alumine alors formée, ainsi que l'alumine du substrat peuvent se dissoudre dans l'alliage liquide suivant la réaction :



La dissolution de l'alumine par l'alliage NiAl peut être appréhendée par une méthode indirecte de la manière suivante<sup>3</sup>:

Soit un alliage binaire Ni-Al en contact avec l'alumine. Leurs interactions chimiques sont décrites par l'équilibre de dissolution de l'alumine écrit à l'équation ①. A l'équilibre, cette réaction est caractérisée par :

$$0 = -\Delta G_f^0 + RT \ln a_{Al}^2 \cdot a_{O}^3 \quad \text{②}$$

où  $\Delta G_f^0$  est l'énergie de Gibbs standard de formation de l'alumine,  $a_{Al}$  l'activité de l'aluminium dans NiAl (état de référence : Al liquide pur) et  $a_O$  l'activité de l'oxygène dissous (état de référence : oxygène pur gazeux à 1 atm).

Pour de faibles fractions molaires d'aluminium ( $x_{Al} < 0,1$ ), le coefficient d'activité de l'aluminium est approximativement constant (loi de Henry) et peut être exprimé par l'équation :

$$RT \ln \gamma_{Al} = \Delta \bar{G}_{(Al)Ni}^{XS\infty} \quad \text{③}$$

où  $\Delta \bar{G}_{(Al)Ni}^{XS\infty}$  est l'énergie de Gibbs partielle molaire d'excès à dilution infinie de Al dans Ni.

Cette approximation n'est pas vraie pour l'oxygène à cause des très fortes interactions Al-O qui peuvent être prises en compte par le formalisme de Wagner :

$$\ln \gamma_O = \frac{\Delta \bar{G}_{(O)Ni}^{XS\infty}}{RT} + \epsilon_{Al-O} \cdot x_{Al} + \frac{1}{2} \rho_{Al-O} \cdot x_{Al}^2 + \dots \quad \text{④}$$

Les coefficients  $\epsilon_{Al-O}$  et  $\rho_{Al-O}$  sont les paramètres d'interaction de Wagner et valent respectivement -210 et 2400 à 1873 K<sup>4</sup> ce qui indique de très fortes interactions entre l'aluminium et l'oxygène dissous dans le nickel<sup>5</sup>.

En combinant les équations ②, ③ et ④, on obtient finalement une relation ⑤ qui lie  $\ln x_{Al}$  et  $\ln x_O$ . Elle est représentée graphiquement à la figure 13.

$$\ln x_O = -\frac{\Delta \bar{G}_{(O)Ni}^{XS\infty}}{RT} - \epsilon_{Al-O} x_{Al} - \frac{1}{2} \rho_{Al-O} x_{Al}^2 + \frac{3}{2} \left\{ \Delta \bar{G}_{(Al)Ni}^{XS\infty} - \frac{1}{2} \Delta G_f^0(Al_2O_3) + RT \ln x_{Al} \right\} \quad \text{⑤}$$

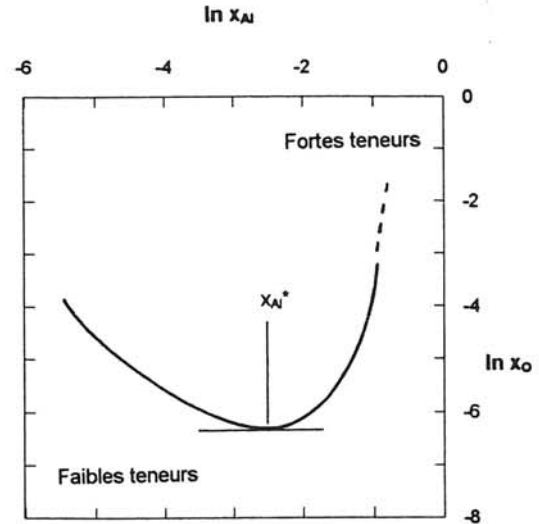


Figure 13 : Représentation de l'équilibre de dissolution de l'alumine dans l'alliage liquide NiAl sur un diagramme  $\ln x_O - \ln x_{Al}$  à 1700 K. Les valeurs de l'énergie partielle molaire d'excès de l'oxygène dans le nickel étant égale à -24001<sup>6</sup> J/mol et celle de l'aluminium dans le nickel étant égale à -83997<sup>7</sup> J/mol à 1700 K.

Si on part de Ni pur ( $\ln x_{Al} = -\infty$ ) on constate que plus la quantité d'aluminium dissous augmente et plus la quantité d'oxygène dissous dans l'alliage diminue. Cependant, à partir de  $x_{Al}^* = 3 \cdot 10^{-3}$ , plus on ajoute d'aluminium et plus la quantité d'oxygène dissous augmente, donc plus la dissolution de l'alumine est favorisée.

Ce calcul n'est rigoureusement valable que pour des fractions molaires d'aluminium faibles ( $x_{Al} < 0,1$ ) mais dans le cas de NiAl ( $x_{Al} = 0,5 > 3 \cdot 10^{-3}$ ), on se trouve a fortiori au delà de la valeur limite  $x_{Al}^*$  ce qui prouve que la dissolution de l'alumine a bien lieu même si elle n'est pas facilement quantifiable.

La dissolution de l'alumine mène donc à la présence d'oxygène dissous dans l'alliage, à la surface de la goutte et à la ligne triple. A l'interface liquide-gaz cet oxygène peut se combiner avec

<sup>3</sup> V. MERLIN, Thèse INP Grenoble (1992)

<sup>4</sup> Z. BUSECK, Hultnicke Actuality, 20, 100 (1979)

<sup>5</sup> V. MERLIN, Thèse INP Grenoble (1992)

<sup>6</sup> Y.K. CHANG, K. FITZNER & M.X. ZHANG, Progress in Mater. Sci. 32 (1988) 97

<sup>7</sup> N. DUPIN, Thèse INP Grenoble (1995)

l'aluminium pour former cette fois un oxyde volatil suivant la réaction :



La réaction globale de l'alumine avec l'alliage liquide, combinaison des équations ① et ⑥ précédentes peut s'écrire :



La figure 14 localise les réactions intervenant dans le système NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

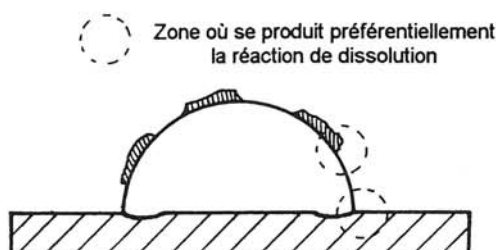


Figure 14 : Localisation des lieux des réactions intervenant dans le système NiAl-alumine.

Le lieu préférentiel pour cette réaction est la ligne triple puisque les espèces n'ont pas besoin de diffuser pour s'éliminer. Ceci explique les traces de dissolution observées sur le substrat sur les positions successives de la ligne triple une fois la goutte décollée.

### b) désoxydation de l'alliage

Il est bien connu que l'alumine est un oxyde particulièrement stable, sa décomposition nécessitant l'emploi de pressions partielles d'oxygène  $P(O_2)$  particulièrement faibles. Dans le cas qui nous intéresse, la valeur critique de  $P(O_2)$  peut être évaluée en considérant l'équation :



A l'équilibre l'équation ⑧ conduit à :

$$0 = \Delta G^{\circ}_f + 2 RT \ln a_{Al} + 3/2 RT \ln P(O_2)$$

En utilisant les valeurs numériques déjà employées ( $\Delta G^{\circ}_f (Al_2O_3) = - 1066000 \text{ J/mol}$  à

2000 Kelvin<sup>8</sup>) et en considérant pour l'aluminium une activité de 0,065<sup>9</sup>, on détermine la valeur  $P(O_2)$  qui est égale à  $3,5 \cdot 10^{-17} \text{ atm}$ .

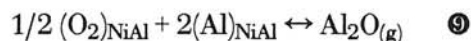
Cette valeur peut être atteinte dans certains dispositifs de vide secondaire poussé ou d'ultra vide, mais en aucun cas dans une atmosphère d'argon de pureté commerciale ( $P(O_2) \approx 10^{-5} \text{ atm}$ ). Il n'est donc pas possible de désoxyder les alliages NiAl sous argon par simple décomposition de l'alumine. En fait, comme Laurent<sup>10</sup> l'a montré, cette désoxydation peut avoir lieu par réduction de l'alumine par l'aluminium lui-même, c'est à dire par la réaction ⑦ déjà citée :



Ceci est possible si le flux d'oxygène quittant la surface de l'alliage, proportionnel à la pression partielle de l'espèce volatile  $Al_2O$ , est supérieur au flux incident d'oxygène proportionnel à  $P(O_2)$  dans l'argon.

Cette condition peut se résumer par :

Si  $P(Al_2O) > P(O_2)^{Ar}$  alors il y a désoxydation. En supposant que le film et les espèces gazeuses sont en équilibre à la surface de la goutte, la réaction ⑦ impose à température fixée les pressions de  $O_2$  et  $Al_2O$  à la surface du film. Leurs valeurs se calculent en combinant l'équation ⑧ avec l'équation :



Avec  $\Delta G^{\circ}_f (Al_2O) = - 266000 \text{ J/mol}$  à 2000 Kelvin, la pression de  $Al_2O$  correspondant à l'équilibre ⑦ est égale à  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ , la condition de désoxydation est donc bien vérifiée puisque cette pression est supérieure d'un ordre de grandeur à la pression d'oxygène dans l'argon ( $10^{-5} \text{ atm}$ ).

Ces calculs permettent d'expliquer, au moins partiellement, la désoxydation de NiAl dans une atmosphère d'argon de pureté commerciale et a fortiori dans des atmosphères d'argon ou d'hélium purifiés.

## 5 | Interprétation phénoménologique

Dans des conditions où l'étalement du liquide n'est plus bloqué par un film d'oxyde, c'est à dire après désoxydation, l'angle de mouillage NiAl-

<sup>8</sup> JANAF, « Thermochemical tables Vol. 14 », 3rd edition (1985)

<sup>9</sup> I. ANSARA, LTPCM, INPG, communication privée (1995)

<sup>10</sup> V. LAURENT, Thèse INP Grenoble (1988)



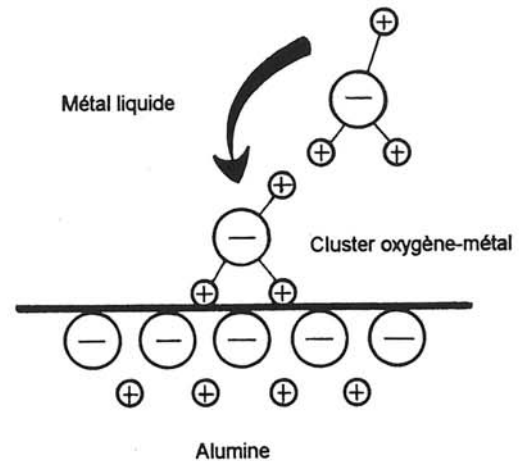
saphir est inférieur à 90°. Si on compare ce résultat à ceux concernant d'autres alliages de la même famille, on constate que c'est l'aluminium qui conduit à une amélioration de la mouillabilité comme du travail d'adhésion.

Alliage	$\theta$	$\sigma_{LV}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	Wa (mJ/m <sup>2</sup> )
Ni pur	112 <sup>11</sup>	1750 <sup>12</sup>	1100
Ni <sub>3</sub> Al	83 <sup>13</sup>	1575	1760
NiAl	80	1450 <sup>14</sup>	1701
Al pur	65	750 <sup>12</sup>	1070

**Tableau C :** Valeurs de  $\theta$ ,  $\sigma_{LV}$  et Wa pour différents systèmes. Les valeurs de  $\theta$  pour Al et Ni purs (réf. 12) sont données à 1750 K. La valeur de  $\theta$  pour Ni<sub>3</sub>Al a été mesurée à 1673 K et celle de NiAl, tirée de cette étude a été mesurée à 1973 K. La comparaison entre ces valeurs reste cohérente car la température influe peu sur les valeurs de  $\theta$ .

L'interprétation de ce phénomène a été donnée par Merlin<sup>15</sup> lors d'une étude de mouillabilité de l'alumine par du nickel allié à de l'aluminium en quantités variables. Le modèle a été extrapolé pour les alliages Ni<sub>3</sub>Al et NiAl.

L'angle de mouillage relativement faible du système NiAl-saphir ainsi que les travaux d'adhésion élevés sont dus aux effets combinés de l'aluminium et de l'oxygène dissous. Compte tenu des fortes interactions existant entre l'aluminium de l'alliage et l'oxygène dissous, la formation de clusters O-Al est probable. D'après Naïdich<sup>16</sup> des clusters tels que O-Al acquièrent un moment dipolaire consécutif à un transfert de charge du métal vers l'oxygène. Le même phénomène apparaît aussi dans l'alumine, l'oxyde ne possédant pas un caractère uniquement covalent mais aussi ionique. Ceci laisse à penser que ces clusters et l'alumine peuvent développer des interactions coulombiennes dont la conséquence est une adsorption forte des clusters à l'interface métal-oxyde comme le montre la figure 15



**Figure 15:** schéma de cluster métal-oxygène s'adsorbant à l'interface métal liquide-oxyde d'après le modèle de Naïdich.

## Section 3

### Etude du mouillage NiAlTi- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 1 | Matériaux, atmosphères

Les ajouts de titane sont réalisés in situ dans le four de mesure en introduisant la quantité adéquate de titane sur un morceau de NiAl aplati à sa base et à son sommet. L'ensemble est posé sur le substrat lui-même posé au centre du four. Les temps de montée en température sont suffisamment longs pour permettre à l'alliage de s'homogénéiser avant la mesure de l'angle de raccordement.

Pour les mesures avec ajouts de titane qui est très avide d'oxygène, il a été choisi de procéder dans un premier temps avec une atmosphère d'hélium purifié ce qui permet de mesurer les angles de raccordement en s'affranchissant au maximum des perturbations annexes liées à la pollution de la surface de l'échantillon. Puis conformément au plan de manipulation, les mesures seront ensuite effectuées sous argon commercial.

#### 2 | Résultats expérimentaux

Pour NiAl avec additions de titane, quatre résultats importants peuvent être exploités.

<sup>11</sup> J.A. CHAMPION, B.J. KEENE & S. ALLEN, J. Mater. Sci. 8 (1973) 423

<sup>12</sup> G.D. AYUSHIMA, E.S. LEWIN & P.V. GEL'D, Russian J. Phys. Chem. 43 (1969) 1548

<sup>13</sup> S. BOURREAU, DEA « Sciences et génie des matériaux » INP Grenoble (1995)

<sup>14</sup> G.D. AYUSHIMA, E.S. LEWIN & P.V. GEL'D, Russian J. Phys. Chem. 43 (1969) 1548

<sup>15</sup> V. MERLIN & N. EUSTATHOPOULOS, J. Mater. Sci. 30 (1995) 3619-3624

<sup>16</sup> Y.V. NAIDICH, « The wettability of solids by liquid metals », Progress in surface and membrane science, 14 (1981)

Alliage	Temps (min)	$\theta$ moyen (°)	Température (°C)	Conditions expérimentales	Rupture
NiAl+1 % at. Ti	2	80	1700	He purifié, P=660 mbar	cohésive
	30	80			
NiAl+2,5 % at. Ti	1-2	76	1700	He purifié, P=660 mbar	cohésive
	30	76			
NiAl+5 % at. Ti	1-2	56	1700	He purifié, P=725 mbar	cohésive
	40	85			
NiAl+10 % at. Ti	5	64	1700	He purifié, P=660 mbar	cohésive
	10	67,5			
	15	58,5			
	30	50,5			
NiAl+5 % at. Ti	1-2	74	1700	Ar commercial, P=725 mbar	cohésive
		40			
		60			

Tableau D : Mouillage de l'alumine  $\alpha$  monocristalline par NiAl allié à un pourcentage variable de titane.

① l'addition de titane à NiAl provoque une diminution de l'angle de raccordement mais les effets du titane ne sont appréciables qu'au delà de 5 % at.

② la goutte de NiAl allié « colle » à la surface du substrat et reste stationnaire.

③ au refroidissement, la goutte se détache aussi du substrat mais la cassure s'opère à l'intérieur du substrat d'alumine (rupture cohésive).

④ le passage d'une atmosphère d'hélium purifié à celle d'argon commercial n'affecte pas la mesure de manière sensible.

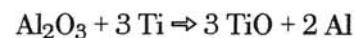
### 3 | Interprétation thermodynamique

La dissolution du substrat d'alumine dans les alliages NiAlTi peut s'accompagner de la formation d'un oxyde de titane de type  $Ti_xO_y$ . Ce paragraphe a pour objet, l'étude des équilibres de formation des différents oxydes  $\approx TiO$  et  $Ti_2O_3$  déterminés à partir du diagramme binaire Ti-O. L'oxyde en équilibre avec le titane est le monoxyde  $\approx TiO$ . Le paragraphe qui va suivre

détermine les conditions de formation de cet oxyde lorsqu'un alliage de NiAl contenant du titane est mis en contact avec de l'alumine.

#### a) Conditions de formation de l'oxyde TiO

La formation de ce monoxyde est décrite à 1900 K par la réaction :



L'énergie de Gibbs standard de la réaction se calcule à partir des énergies de Gibbs standards de formation de  $Al_2O_3$  et  $\approx TiO$  (données dans le tableau E), soit :

$$\Delta G^\circ = 3(-367000) - (-1066000) = -35000 \text{ J/mol}$$

A l'équilibre, on a :

$$0 = -35000 + 2 RT \ln a_{Al} - 3 RT \ln a_{Ti}$$

$$\text{soit } a_{Ti} = 0,08$$

Oxyde	$\Delta G^\circ_f$ (kJ/mol) à 1900 K	Référence
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1066	17
≈TiO	-367	17
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1012	18
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	-1638	18
TiO <sub>2</sub>	-603	18

Tableau E: Données thermodynamiques, énergie de Gibbs standard de formation des différents oxydes à 1900 K.

Ce calcul signifie que pour les conditions précitées, une activité minimale de titane de 0,08 est nécessaire pour former l'oxyde TiO à partir de l'alliage ternaire et de l'alumine.

### NOTA BENE

Le calcul en cours de développement détermine l'activité minimale du titane conduisant à la formation d'un oxyde. Ce calcul nécessite la connaissance de l'activité de l'aluminium correspondante, la valeur utilisée est celle de l'alliage NiAl pur. L'activité du titane calculée à partir de cette valeur sera nécessairement une valeur approchée puisqu'on calcule une activité de titane à partir d'une valeur d'activité de l'aluminium issue d'un alliage ne contenant pas de titane. Une méthode itérative est donc nécessaire pour accroître la précision. Grâce à ce type de calcul, on obtient  $a_{Ti}=0,1$  (cf. figure 16), ce qui est très peu différent de la valeur trouvée avec le calcul direct. Ceci est dû au fait que l'activité de l'aluminium ne varie que faiblement avec l'ajout de titane si celui-ci reste inférieur à 10 % at. (voir figure 17).

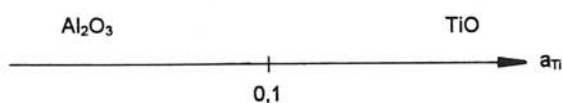
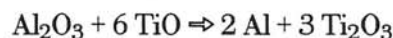


Figure 16: Représentation des domaines de d'existence des différents oxydes de titane par rapport à l'alumine pour le système NiAlTi-saphir à 1900 K.

Si la quantité d'oxygène augmente, d'autres oxydes peuvent se former. L'oxyde en équilibre avec TiO est Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le sous-paragraphe qui suit détermine de manière analogue les conditions de formation de cet oxyde.

b) Conditions de formation de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
L'oxyde Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne peut pas se former directement à partir de l'alumine et de l'alliage ternaire mais à partir de l'alumine et ≈TiO soit :



L'énergie de Gibbs de la réaction s'écrit :

$$\Delta G = 3(-1012000) + 2 RT \ln a_{Al} - (-1066000) - 6(-367000) = 145000 \text{ J/mol.}$$

$\Delta G$  de la réaction étant positif, celle-ci ne peut pas se produire, en conséquence le seul oxyde susceptible de se former dans le système NiAlTi-saphir à 1900 K est TiO pour une activité en titane supérieure à 0,1.

### c) Modélisation de la solution ternaire NiAlTi

Les calculs précédents ont montré que la formation de l'oxyde de titane TiO n'est possible que si l'activité du titane est supérieure à une valeur critique qui dépend de la température.

Du point de vue de la mise en oeuvre du matériau, le critère essentiel est la quantité critique de titane à ajouter à l'alliage pour qu'il y ait formation d'oxyde.

Le but de ce sous paragraphe est donc d'établir la relation entre l'activité du titane et sa fraction molaire.

Un modèle thermodynamique permettant la description de l'alliage ternaire NiAlTi a été développé à l'Institut National Polytechnique de Grenoble<sup>19 20</sup>. A partir de ce modèle et de celui de la solution régulière, il est possible de calculer les activités du titane et de l'aluminium en fonction de la fraction molaire de titane avec une bonne précision<sup>21</sup> (figure 17).

La conversion de l'activité calculée en fraction molaire montre que l'addition d'un pourcentage de 39 % at. Ti à 1900 K est nécessaire pour qu'il y ait formation d'un oxyde de titane.

Dans le cadre de cette étude, les ajouts de titane sont bien inférieurs à la quantité requise pour

<sup>17</sup> JANAF, « Thermochemical tables Vol. 14 », 3rd édition (1985)

<sup>18</sup> L.B. PANKRATZ, « Thermodynamic of elements and oxydes », 260 (1985)

<sup>19</sup> I. ANSARA, LTPCM, INPG, communication privée (1995)

<sup>20</sup> S. BOURREAU, DEA « Sciences et génie des matériaux » INP Grenoble (1995)

<sup>21</sup> ibid.

former un oxyde. Ce calcul corrobore donc les analyses de microsonde X présentées figure 18 qui ne décèlent aucune présence d'oxyde de titane à l'interface. L'enseignement principal de ce calcul est que la diminution modérée - mais réelle - de l'angle de mouillage NiAl-saphir, ne peut être attribuée à la formation d'un oxyde.

Effectivement, le titane joue un rôle comparable à celui de l'aluminium. La forte interaction oxygène-titane dans l'alliage conduit là encore à une augmentation de la fraction molaire d'oxygène dans NiAl ce qui permet la formation de clusters Ti-O et Al-O qui s'adsorbent en surface. Cette hypothèse a été confirmée par l'analyse de la teneur en oxygène des alliages NiAl et NiAl-5 % at. Ti maintenus à 1700°C dans un creuset en alumine. L'addition de titane conduit à

une augmentation de la fraction molaire en oxygène qui passe de 20 à 200 ppm.

Ces clusters tensio-actifs contribuent à améliorer la mouillabilité du système mais d'une manière plus efficace que l'aluminium. Ceci peut s'expliquer par la différence des valeurs d'électronégativité entre l'aluminium (1,61) et le titane (1,54) par rapport à l'oxygène (3,44). L'écart d'électronégativité au sein du cluster Ti-O étant supérieur à celui au sein du cluster Al-O, cela induit un caractère ionique plus prononcé et donc des interactions coulombiennes plus fortes.

Cependant, comme cet effet se superpose à celui de l'aluminium contenu dans l'alliage de base, on observe une variation importante de la mouillabilité pour ce système seulement pour les alliages fortement chargés en titane.

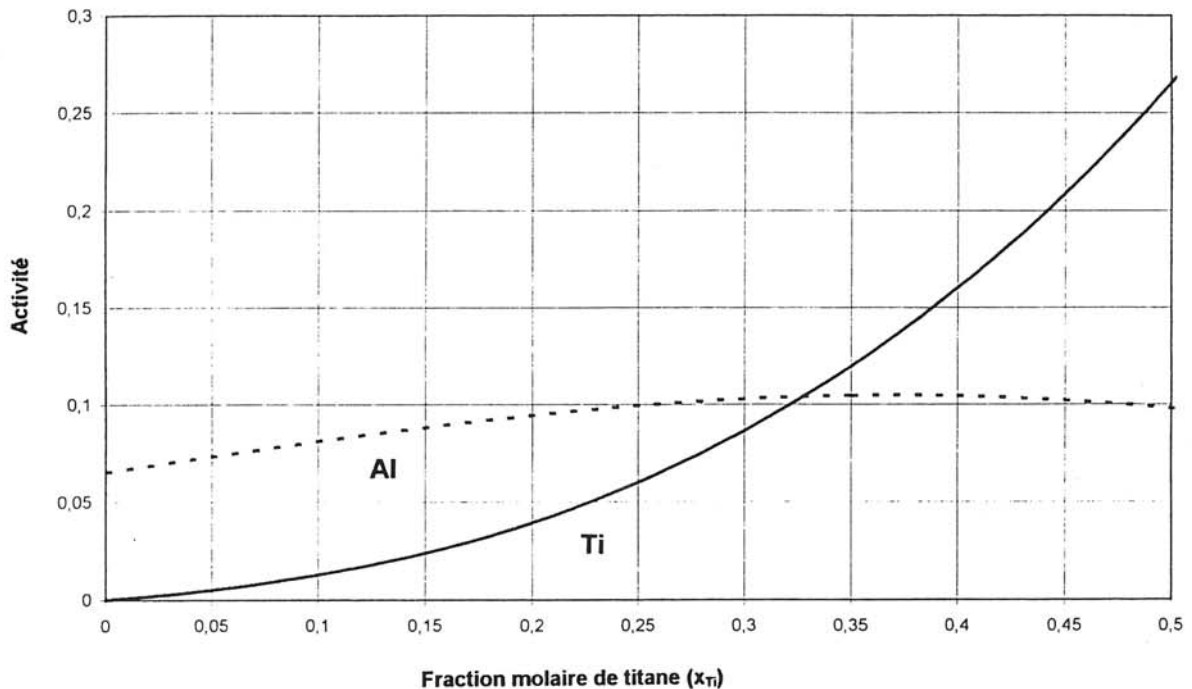


Figure 17 : Activités calculées du titane et de l'aluminium dans NiAlTi à 1900 K.

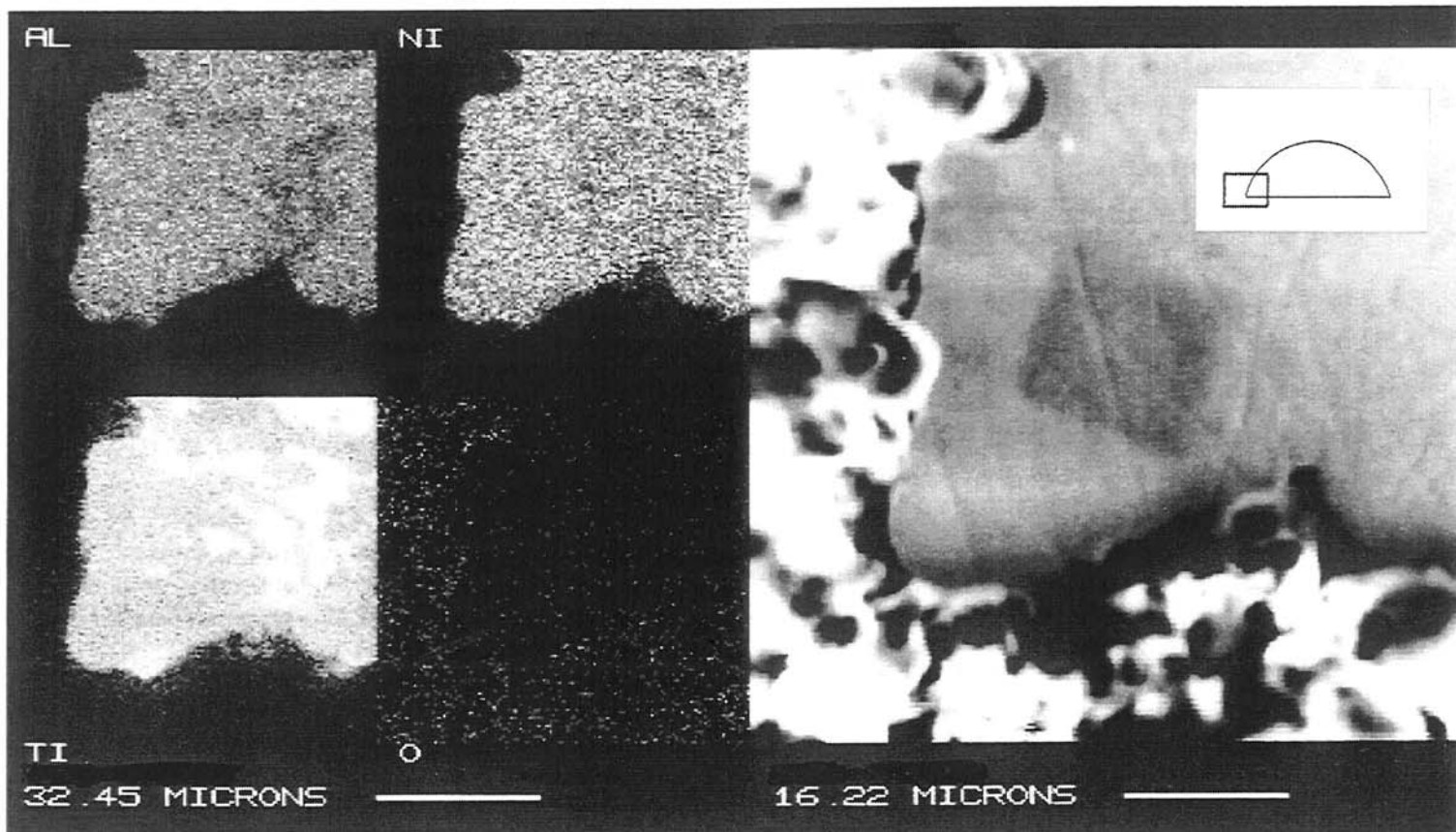


Figure 18 : Cartographie en microsonde X au niveau de la ligne triple d'une goutte d'un alliage NiAl-10 % at. Ti enrobée dans de la résine.

## Conclusion

Les principaux résultats issus de l'étude de mouillabilité de l'alumine par NiAl pur et avec addition de titane montrent que NiAl pur mouille légèrement l'alumine ( $\theta=80^\circ$ ). L'addition de quelques pour-cent de titane n'a pas d'effet significatif sur la mouillabilité. Une amélioration sensible de celle-ci nécessite des concentrations de l'ordre de 5 à 10 % at., on obtient alors une décroissance de l'angle de mouillage jusqu'à une valeur proche de  $50^\circ$ . L'amélioration de la mouillabilité n'est pas due à la formation d'un oxyde de titane mouillable mais à l'augmentation de la solubilité de l'oxygène dans l'alliage qui est un élément tensio-actif aux interfaces métal-oxyde. L'atmosphère (He, Ar ou vide secondaire) ainsi que la pureté des gaz utilisés n'ont pas d'effets sensibles sur le mouillage si ce n'est sur la cinétique d'étalement.

Enfin, un résultat intéressant mais difficile à interpréter est l'effet du titane sur le mode de

rupture NiAlTi- $Al_2O_3$ . En effet les ajouts de titane rendent la rupture cohésive dès les faibles concentrations, c'est à dire pour des ajouts n'ayant pas d'effets notables sur la mouillabilité.

## Section 4

### Etude du mouillage de NiAlTi-carbone

#### 1 | But de l'étude

Après les résultats très décevants de l'élaboration du composite NiAl-ALMAX™, l'idée d'améliorer le mouillage matrice-fibre fut évoquée pour tenter de remédier au problème. Comme on vient de le découvrir dans les sections précédentes, des additions de titane de l'ordre du pour-cent ne permettent pas de réduire de manière importante l'angle de raccordement. Pour être efficace

l'addition de titane doit être supérieure à plusieurs dizaines de pour-cent ce qui modifie fondamentalement les propriétés de la matrice.

Un deuxième axe de recherche concernait le mouillage du creuset par la matrice liquide. En effet, si la pression de gaz ne peut pas être appliquée efficacement à la matrice, la préforme n'a aucune chance d'être infiltrée. Au vu des premiers résultats d'infiltration, la mouillabilité du graphite par NiAl est mauvaise (surface du lingot bombée) ce qui suggère un problème de cet ordre. C'est pourquoi une étude de mouillabilité de NiAl avec ajouts de titane est présentée ci-après.

Pour ce faire, trois alliages (NiAl, NiAl-2,5 % at. Ti et NiAl-5% at. Ti) ont été préparés. Des mesures d'angle de raccordement sur substrats de carbone amorphe ont été effectuées sous atmosphère d'argon commercial, gaz utilisé pour réaliser les infiltrations.

## 2 | Résultats expérimentaux

Le tableau F résume les valeurs des angles de raccordement du carbone par l'alliage en fonction du pourcentage de titane ajouté à NiAl.

Ces résultats montrent que NiAl ne mouille pas le graphite ( $\theta=125^\circ$ ) mais qu'un ajout de 2,5% at.Ti est suffisant pour provoquer une transition « non mouillage-mouillage ». Effectivement l'ajout de titane induit une réduction de l'angle de raccordement jusqu'à  $55^\circ$ .

Deux particularités sont à noter : la rupture NiAl-C est adhésive et pour les alliages contenant du titane, il n'y a pas rupture. Enfin les valeurs élevées de l'angle de raccordement pour le système NiAl-C peuvent être dues à des effets d'oxydation car les gouttes ne sont pas symétriques ( $|\theta_d - \theta_g| \approx 20$  à  $25^\circ$ ).

Cependant les résultats sont reproductibles et correspondent en tous points aux conditions expérimentales d'infiltration. Ceci permet donc d'avancer que le titane a un rôle prépondérant à l'interface alliage-creuset. Le paragraphe suivant tente d'élucider les raisons de ce comportement à l'aide de calculs thermodynamiques couplés à des analyses par microsonde X.

Alliage	Temps (min)	$\theta$ moyen (°)	Température (°C)	Conditions expérimentales	Rupture
NiAl	5	125	1790	Ar commercial, P=990 mbar	adhésive
	30	125	1700		
NiAl-2,5 % at. Ti	5	58	1700	Ar commercial, P=990 mbar	Pas de rupture
	30	55			
NiAl-5 % at. Ti	5	50	1700	Ar commercial, P=990 mbar	Pas de rupture
	20	45			

Tableau E : Mouillage du graphite par NiAl et NiAl+Ti.

### 3 | Interprétation

Dans le système NiAl-C, l'aluminium peut réagir avec le carbone pour former le carbure  $Al_4C_3$  mouillable par l'aluminium et ses alliages<sup>22</sup>. La formation de ce carbure vérifie l'équation :



Si on calcule l'activité critique de l'aluminium nécessaire pour que cette réaction ait lieu, on trouve:

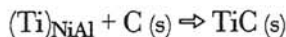
$$0 = \Delta G^{\circ}_f + RT \ln a_{Al}^{-4}$$

avec  $\Delta G^{\circ}_f = -(266266 - 96,4 T) J/mol Al_4C_3$ <sup>23</sup>.

Pour  $T=2000 K$  on trouve  $a_{Al}$  critique = 0,33.

L'activité de l'aluminium dans NiAl, déjà utilisée à la section précédente, vaut 0,065 ce qui est inférieur d'un facteur 5 à l'activité nécessaire pour former le carbure mouillable  $Al_4C_3$ .

Ce calcul simple explique donc la non mouillabilité du carbone par NiAl. Si on ajoute du titane à la matrice, le carbure mouillable à la fois par Ni et Al est TiC dont la formation vérifie l'équation :



Le calcul de l'activité critique de l'aluminium nécessaire à la formation du carbure de titane est donnée par la relation :

$$0 = \Delta G^{\circ}_f + RT \ln a_{Ti}^{-1}$$

avec  $\Delta G^{\circ}_f = -(186428 - 13,20 T) J/mol TiC$ <sup>24</sup>.

Pour  $T=2000 K$ , on trouve  $a_{Ti}$  critique =  $6,5 \cdot 10^{-5}$ .

Cette valeur est à comparer à la valeur de l'activité de titane dans l'alliage NiAl-5% at. Ti (voir figure 17) qui est de l'ordre de  $4,5 \cdot 10^{-3}$ .

L'activité du titane dans l'alliage étant supérieure de deux ordres de grandeur à l'activité critique de formation de TiC, on peut conclure à la formation

possible du carbure mouillable TiC à l'interface ce qui implique une réduction importante de l'angle de raccordement.

Pour appuyer ces calculs, une analyse en microsonde X d'une coupe transverse du substrat et de la goutte est présentée figure 19. Cette cartographie montre sans équivoque la formation d'un carbure de titane à l'interface.

### Conclusion

Cette étude montre d'une part que NiAl ne mouille pas le graphite (angle de raccordement égal à  $125^{\circ}$ ) mais que l'ajout de titane, même en faible quantité fait diminuer cet angle de manière très importante par formation d'un carbure mouillable de type TiC.

<sup>22</sup> K. LANDRY, Thèse INP Grenoble (1995)

<sup>23</sup> O.K. KUBASCHEWSKI & C.B. ALCOCK, « *Metallurgical thermochemistry* », 5<sup>ème</sup> édition, Pergamon Press (1979)

<sup>24</sup> *ibid.*

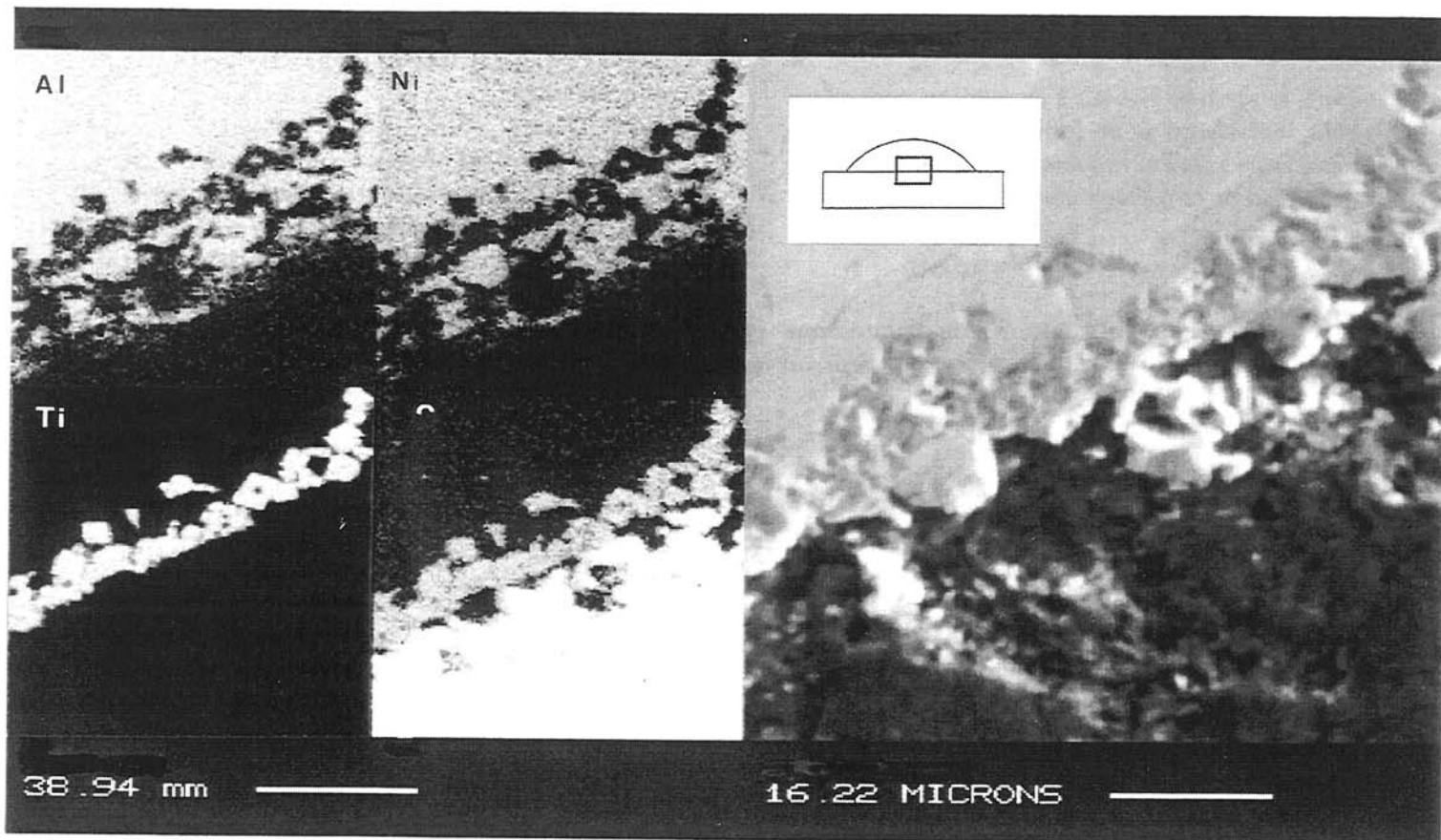


Figure 19 : Cartographie (microsonde X) d'une section goutte-substrat du système NiAl-2,5 % at. Ti sur C. La zone d'analyse est indiquée sur le cliché obtenu en électrons secondaires.

## Conclusion de la deuxième partie

L'étude de mouillage qui vient d'être présentée conduit à deux types de conclusion. Le premier concerne le mouillage en temps que tel et le deuxième ses bénéfices quant à l'élaboration du matériau.

Les résultats évoqués ont permis de définir les modes de mouillage ainsi que les angles de raccordement de NiAl pur et allié sur l'alumine. On s'aperçoit que le léger mouillage de NiAl sur l'alumine peut être attribué à un effet couplé de l'aluminium et de l'oxygène dissous et par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques. L'augmentation, modérée, de la mouillabilité observée avec ajout de titane est expliquée de la même manière avec cependant des effets plus prononcés dus à l'augmentation de la

concentration d'oxygène dissous. Dans ces systèmes, le mouillage s'explique par la modification, par adsorption, de l'interface du côté liquide métallique.

Un deuxième type de système, concernant le même alliage mais avec un substrat de carbone a aussi été étudié. Là encore les modes de mouillage et les angles de raccordement de NiAl pur et allié sur carbone ont été définis. Cette fois par contre les mécanismes de mouillage sont radicalement différents et font intervenir une modification de l'interface du côté solide due à la formation d'un carbure (TiC) mouillable par l'alliage.

Ceci permet de comprendre les causes de l'échec de l'infiltration du composite NiAl-ALMAX™ et surtout d'y remédier.

A partir de ce résultat, une nouvelle matrice NiAl-2,5% at. Ti a été employée. On remarquera que l'effet de cet ajout de titane qui est négligeable



pour le système NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est très important pour le système NiAl-C.

Enfin, ces études de mouillabilité montrent la présence de réactions chimiques interfaciales très localisées. Ces phénomènes, mis en évidence par le biais de calculs thermodynamiques et de déductions issues d'observations macroscopiques, méritent une étude plus « chimique ». Celle-ci nécessite l'emploi de techniques particulières dont l'utilisation sera développée dans la partie suivante.

*troisième* partie

# Etude de la stabilité thermo-chimique de l'interface NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur composites modèles plans

---

Les expériences de mouillabilité NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que les calculs thermodynamiques qui en découlent montrent que l'interface NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le siège de phénomènes chimiques très localisés. Ces phénomènes pouvant avoir une influence non négligeable sur les propriétés du matériau composite, une étude chimique fine de l'interface sur composites modèles plans a été réalisée.

En premier lieu, des coupes transverses de l'interface NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont caractérisées par microscopie électronique en transmission. Tenant compte des résultats observés, la caractérisation chimique fine de l'interface est obtenue par spectroscopie de photoélectrons X, technique permettant de connaître les états chimiques des constituants élémentaires du couple NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le chapitre I décrit de manière détaillée le mode d'élaboration des composites modèles, leur caractérisation cristallographique, puis leur préparation pour les analyses.

Une fois l'interface décrite par microscopie électronique en transmission, le chapitre II explique, par le détail, les expériences de photoémission en se focalisant sur l'appareillage utilisé puis sur les différentes études menées.

## Introduction

Cette étude expérimentale est le complément de l'étude de mouillabilité de la partie II. Pour étudier la zone interfaciale tant au niveau de la microstructure que des phénomènes chimiques, la microscopie électronique en transmission (MET), la spectroscopie d'électrons Auger (AES<sup>1</sup>) et surtout la spectroscopie de photoélectrons X (XPS<sup>2</sup>) ont été employées.

Malgré les performances sans cesse accrues de ce type d'appareillage, l'étude chimique fine de l'interface sur composites réels reste encore complexe pour les couples fibre-matrice présentant de faibles réactivités. La méthode envisagée dans ce travail consiste à réaliser des composites modèles sur substrats plans, beaucoup plus facilement analysables, et de corréler les résultats observés avec les calculs thermodynamiques et les micrographies de MET sur composites réels.

Ces composites modèles sont réalisés par dépôt de films minces (~ 25 nm) de matrice (dans ce cas NiAl) sur un substrat de renfort (dans ce cas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La technique des films minces a été choisie car elle présente une très bonne compatibilité avec tous les types d'analyses envisagées, permet de réaliser des dépôts propres, minces et de composition homogène. Les composites modèles pourront ensuite être recuits à différentes températures pour simuler les conditions d'élaboration et/ou d'utilisation.

Ce type d'étude sur composites modèles, d'une mise en oeuvre relativement aisée, doit permettre de prévoir d'une manière précise les produits de réaction attendus à l'interface et mettre en évidence les phénomènes de diffusion.

Ces simulations, bien que ne correspondant pas exactement au matériau réel (interface plane, films minces, microstructures du substrat et du film différentes de celles du renfort et de la matrice, conditions de recuits...) donnent des résultats cohérents. Elles ont en particulier déjà permis de mettre en évidence l'enchaînement des réactions interfaciales sur des couples complexes tels que TiAl-SiC<sup>3</sup> ou TiAl-C<sup>4</sup> présentant plusieurs produits de réaction.

---

<sup>1</sup> Dénomination anglo-saxonne : Auger Electron Spectroscopy

<sup>2</sup> Dénomination anglo-saxonne : X-ray Photoelectron Spectroscopy

<sup>3</sup> J-F. SILVAIN & J-C. BIHR à paraître

<sup>4</sup> J-F. SILVAIN, E. BARBIER, Y. LEPETITCORPS, M. ALNOT & J-J. EHRHARDT, Surface & Coating Technology, 61, p-245 (1993)

# Chapitre premier

## Etude de la morphologie de l'interface par microscopie électronique en transmission

---

### Section 1 Préparation des composites modèles

#### 1 | Elaboration

Les composites modèles sont élaborés par dépôts de films minces de NiAl sur substrats d'alumine. Les films de NiAl sont obtenus au laboratoire par pulvérisation cathodique radiofréquence (PVD<sup>5</sup>) sous magnétron.

Les conditions de dépôts sont les suivantes : la cible de NiAl de 75 mm de diamètre est placée à 50 mm du substrat qui est maintenu à température ambiante pendant le temps du dépôt. L'épaisseur du film pulvérisé est contrôlée par la densité de puissance ( $2\text{W}/\text{cm}^2$  dans notre cas) et par les temps de dépôt. L'épaisseur des dépôts est connue soit par observation par microscopie électronique en transmission de la section transverse d'un dépôt, soit par profilométrie

optique. Des vitesses de dépôt importantes (22 nm/min) sont utilisées pour éviter au maximum la contamination du film par l'atmosphère de la chambre lors du dépôt. Pour la même raison, les substrats sont nettoyés par bombardement ionique pendant 10 minutes, dans la chambre de pulvérisation, juste avant chaque dépôt.

Deux types de substrats sont utilisés comme supports des films de NiAl. Le premier est un film d'alumine déposé par PVD réactive avec le même appareillage sur des substrats monocristallins polis de silicium. Suivant l'épaisseur déposée (de 12,5 nm à 500 nm), les films d'alumine possèdent des zones cristallines plus ou moins importantes. Une analyse par rétrodiffusion de particules  $\alpha$  (RBS<sup>6</sup>) de ces films a montré que le rapport des concentrations O/Al est proche de 1,7 ce qui signifie que les films d'alumine sont enrichis en oxygène ou appauvris en aluminium.

Pour s'affranchir de ces défauts de composition des films d'alumine obtenus par PVD, des substrats d'alumine monocristalline orientée (11 $\bar{2}$ 0) ont aussi été utilisés.

---

<sup>5</sup> Dénomination anglo-saxonne : Physical Vapour Deposition

---

<sup>6</sup> Dénomination anglo-saxonne : Rutherford Back Scattering

## 2 | Caractérisation des dépôts

### a) Analyse du film intermétallique

Une analyse RBS des dépôts obtenus montre un enrichissement des films relativement important en nickel, les dépôts ayant une composition moyenne de  $\text{Ni}_{0,58}\text{Al}_{0,42}$ . Cette méthode d'analyse reste une des plus employées et une des plus précises pour connaître la composition d'un dépôt, celle-ci étant connue avec une erreur inférieure à 2 %<sup>7</sup>.

Une analyse de composition de la cible par microsonde X (précision de l'ordre de 1 %) montre que cet écart à la stœchiométrie provient uniquement de la composition de la cible livrée et non pas d'un dépôt sélectif dû à la pulvérisation. Toutefois cet écart de composition reste dans le domaine d'existence du composé NiAl présenté au chapitre I de la partie II.

### b) Analyse cristallographique

Les films intermétalliques ont été caractérisés par diffraction X. Cette technique, permettant de connaître les phases cristallines en présence, nécessite une quantité de matière bien supérieure à celle des films minces destinés à une analyse par photoémission. C'est pourquoi des échantillons épais ont été réalisés et analysés. La figure 1 montre le spectre de diffraction des rayons X d'un film de NiAl de 1  $\mu\text{m}$  déposé à température ambiante sur un film d'alumine PVD de 500 nm déposé lui aussi à température ambiante sur silicium.

Les trois pics principaux [100], [110] et [200] de NiAl intermétallique sont visibles sans ambiguïté et correspondent à une structure B2.

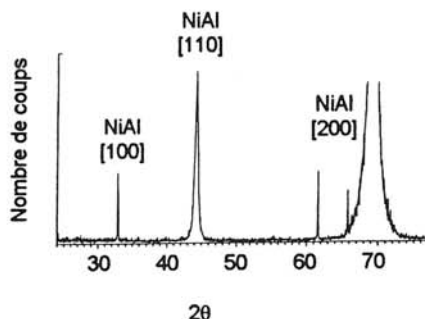


Figure 1 : Spectre de diffraction des rayons X d'un film de NiAl de 1  $\mu\text{m}$  déposé sur 500 nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  PVD sur substrat de Si.

### c) Profil Auger

Un profil Auger en profondeur d'un composite modèle (30 nm NiAl / 5 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  PVD / Si) non recuit est présenté à la figure 2.

#### NOTA BENE

Le profil Auger présenté n'est qu'une représentation qualitative des dépôts notamment en ce qui concerne les compositions. En effet, les quantités respectives d'aluminium et de nickel dans le film ont été recalibrées par rapport aux valeurs obtenus par RBS. De même, la somme des concentrations est supérieure à 100 % ce qui est dû à des effets de matrice : les sections efficaces de Ni et Al sont différentes suivant l'environnement dans lequel elles se trouvent. Enfin on peut remarquer certaines oscillations des compositions dans la partie de l'échantillon contenant de l'aluminium, ce qui peut être dû à la rugosité induite par le décapage ionique.

Le profil Auger présente quatre zones distinctes :

① une couche de contamination de surface par l'oxygène et le carbone d'environ 5 nm. Le spectre du carbone, dont la présence n'est due qu'à la contamination et qui n'intervient pas dans les réactions interfaciales n'est donc pas mentionné sur la figure pour des raisons de clarté. A cette contamination correspond un enrichissement apparent de la couche en aluminium qui est dû à la déplétion du Ni en surface. Cette contamination est due au stockage et au transfert des échantillons entre les chambres de préparation et les chambres d'analyse. Cependant pour que le bilan de matière soit correct, le film intermétallique devrait être enrichi en nickel juste après la couche de contamination puisqu'une partie de l'aluminium du film a migré en surface pour former de l'alumine. On constate en effet une très légère augmentation du rapport Ni/Al après la couche de contamination, ce phénomène étant partiellement masqué par le recalibrage des spectres.

② un film de NiAl de 30 nm complètement exempt d'oxygène dans sa partie centrale et toujours constant en composition après la légère modification mentionnée plus haut.

<sup>7</sup> Discussion scientifique J.P. MANAUD (1993)

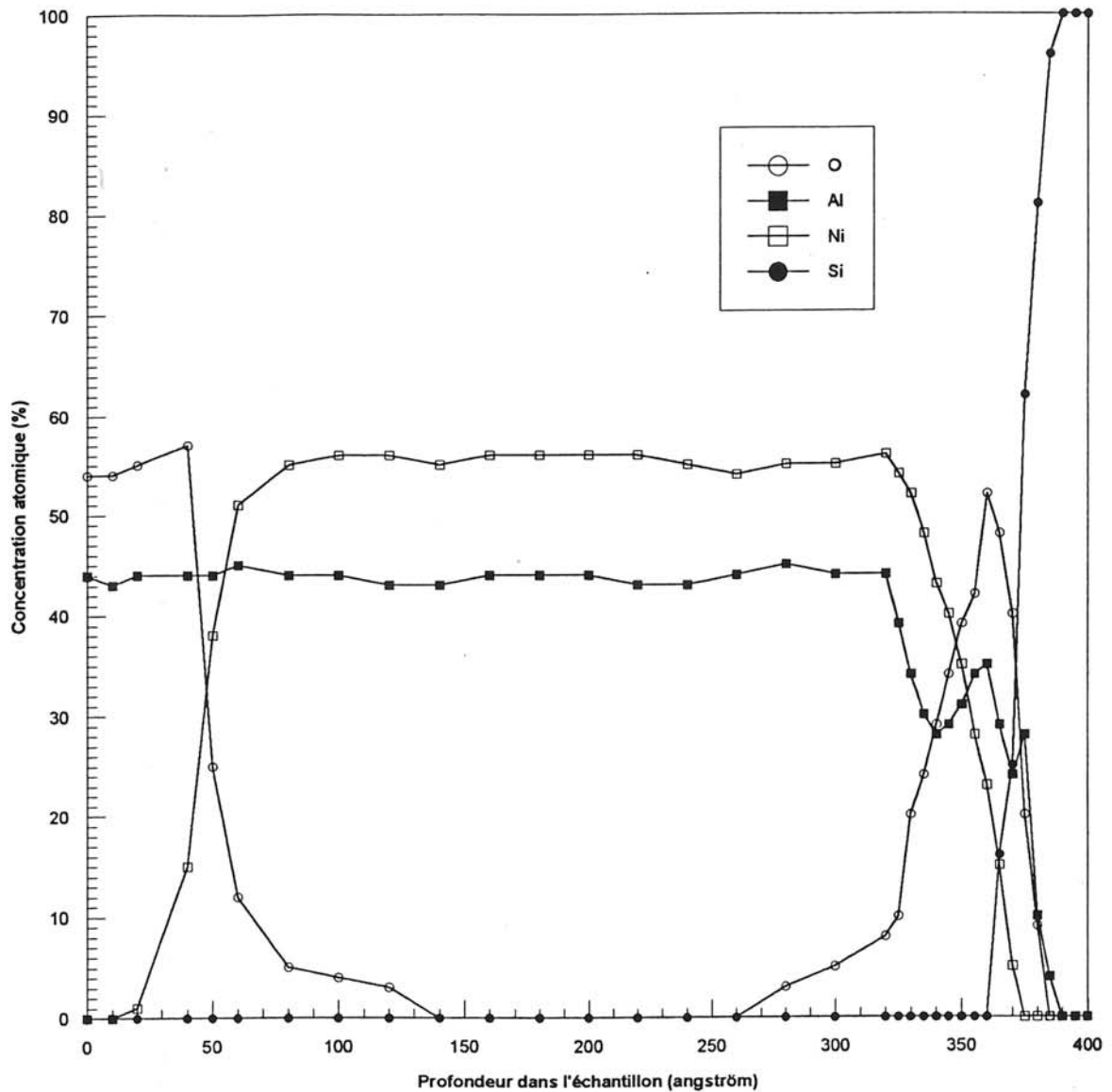


Figure 2 : Profil Auger d'un composite modèle NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PVD/Si.

③ une interface NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diffuse de 4 nm d'épaisseur est mise en évidence par la longue traînée du nickel dont la composition n'atteint zéro qu'au contact du silicium.

④ une interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ni)-Si très mince caractérisée par la pente très abrupte du signal du silicium.

## Section 2 Caractérisation microstructurale de l'interface

### 1 | Préparation des échantillons

Les échantillons destinés à être observés en microscopie électronique en transmission sont des

sections transverses d'un composite modèle NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PVD.

Un film de NiAl est déposé à température ambiante sur de l'alumine obtenue par pulvérisation réactive à température ambiante. Les échantillons sont ensuite recuits sous vide secondaire (10<sup>-6</sup> mbar) à 850°C pendant 10 minutes dans un four spécialement réalisé à cet effet. Les composites sont alors clivés puis collés face contre face avec une colle époxy. Ces doubles composites Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl/ époxy /NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si de quelques mm<sup>3</sup> sont ensuite amincis mécaniquement perpendiculairement aux interfaces jusqu'à une épaisseur inférieure à 50 µm. Enfin, ils sont collés sur des grilles de cuivre calibrées pour les portes objets des microscopes. Les lames minces finales sont obtenues par bombardement ionique sur un amincisseur Gatan avec les conditions suivantes : 2 heures à 6 KV, 10 mA, 20° puis 20 minutes à 4KV, 5 mA, 12°.

## 2 | Observations microscopiques

Les micrographies présentées (figures 3a et 3b) montrent une section transversale d'un composite modèle NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PVD. L'épaisseur moyenne des films de NiAl et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est respectivement de 125 et 12,5 nm. Sur la micrographie 3a réalisée avec un faible grossissement, on remarque la structure colonnaire de NiAl, les joints de grains étant perpendiculaires au substrat d'alumine. Ce type de morphologie est caractéristique d'une interaction faible entre le substrat et les atomes déposés<sup>8</sup>. Ce processus de croissance présente plusieurs étapes et débute par la formation de germes, leur croissance et leur coalescence formant successivement des îlots tridimensionnels isolés, puis des îlots connectés, ensuite un film pratiquement continu présentant des porosités et enfin le film dense.

Les clichés de diffraction électronique mettent en évidence la texture de l'échantillon et montrent que la structure du film intermétallique est cubique centrée tandis que le film d'alumine possède des zones partiellement cristallines (voir figure 3b).

La figure 3b présente la même interface de manière plus détaillée ce qui permet de caractériser la zone interfaciale par :

① une interface NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lisse (rugosité inférieure à 3 nm).

② une zone d'épaisseur de 10 nm dans l'alumine, présentant un contraste différent de celui de l'alumine et jouxtant l'interface.

③ une zone d'épaisseur de 20 nm, dans le film intermétallique, jouxtant l'interface et en vis à vis de la zone ②.

## 3 | Interprétation

Les trois zones mises en évidence par les clichés MET et décrites au § 2 peuvent s'interpréter de la manière suivante :

① une interface lisse est synonyme d'absence de réaction chimique interfaciale avec création d'interphase. La rugosité observée (< 3 nm) provient uniquement de la rugosité intrinsèque du substrat de silicium si l'on suppose que la croissance s'effectue suivant un mode 2D.

② en microscopie électronique en transmission, une différence de contraste est associée à une différence de composition chimique. Cela signifie qu'à l'interface, il y a modification de la composition chimique de l'alumine. Deux explications sont possibles : il peut soit y avoir diffusion d'un ou de deux éléments du film intermétallique vers le substrat soit d'un ou de deux éléments du substrat vers le film intermétallique.

③ cette zone diffuse correspond évidemment aux phénomènes de diffusion précités. Suivant les cas elle correspondrait à une zone de déplétion d'un ou deux éléments de la matrice soit à une zone de migration d'un ou deux éléments du substrat.

A partir de ces remarques il est possible d'affirmer que, comme le prévoient les calculs, il n'y a pas formation de produits de réaction autre que ceux existants à l'interface. Mais il existe une certaine diffusion qui peut être visualisée par MET sur composite modèle comme sur composites réels. En effet, les clichés MET d'une section transversale d'un composite NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réel (cf. partie IV) montrent aussi cette zone claire.

<sup>8</sup> M. VOLMER, « *Kinetik der Phasenbildung* » (Steinkopf, Dresden, 1939)



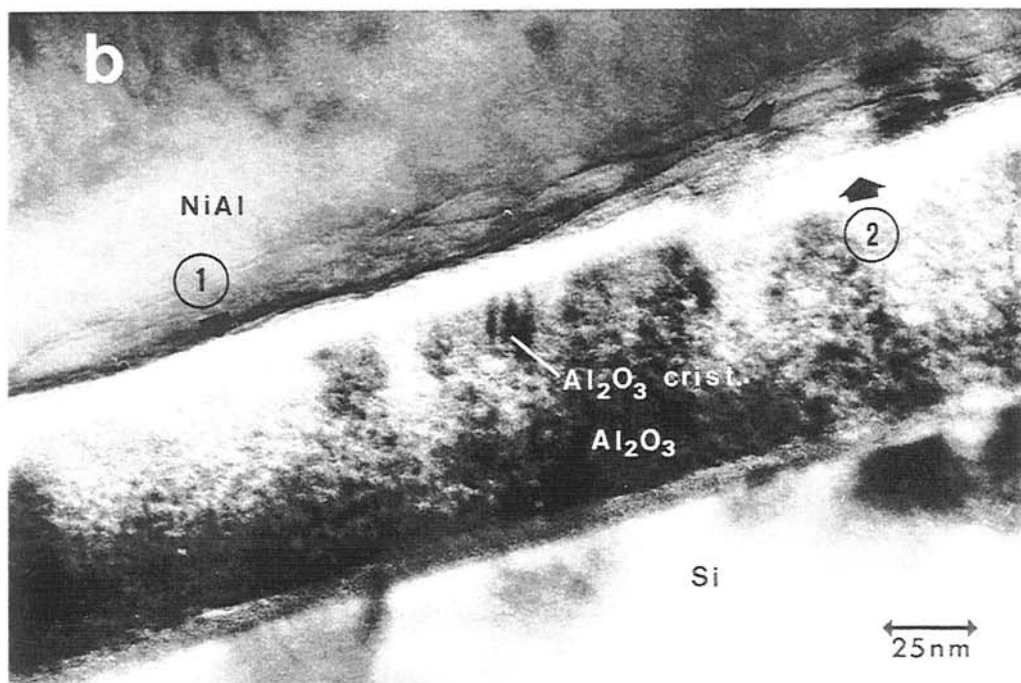


Figure 3 : Micrographie d'une coupe transverse, observée par MET, d'un film de NiAl déposé sur un dépôt d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PVD à 25°C et recuit sous vide secondaire pendant 10 minutes à 850°C.

## Conclusion

L'analyse de ces phénomènes de diffusion, qui sont présents à l'interface, peut s'effectuer par spectroscopie d'électrons Auger ou par spectroscopie de photoélectrons X. L'AES est intéressante par la faible taille du spot d'analyse (300 nm) ce qui n'est pas un critère crucial dans le cas d'un échantillon plan. Elle présente en revanche trois inconvénients importants : la dégradation possible des films par le faisceau électronique de grande énergie, les problèmes d'analyse sur les surfaces isolantes telles que l'alumine mais surtout la difficulté de connaître les environnements chimiques de manière précise. En effet si l'AES permet de détecter une diffusion d'éléments, elle ne permet pas de déterminer précisément dans notre cas les modifications d'environnement chimique de ces éléments. L'XPS a donc été préférée puisqu'elle permet d'analyser des matériaux isolants et que les environnements chimiques peuvent être connus de manière très précise.

Les études XPS présentées au chapitre II consistent en profils en profondeur des échantillons à température ambiante et sous différentes conditions de recuit. Cette possibilité de contrôler l'évolution de l'interface avec la température est importante puisqu'elle permet de connaître l'évolution des réactions chimiques interfaciales à chaque instant, à la différence des études sur composites réels qui, lorsqu'elles sont possibles ne donnent accès qu'aux réactions finales.

## Chapitre deuxième

# Etude de l'interface par spectroscopie de photoélectrons X

---

### Section 1

### Descriptif de la technique et des appareillages

#### 1 | Rappels théoriques et pratiques sur la méthode d'analyse

##### a) But

La spectroscopie de photoélectrons X est basée sur l'analyse, en énergie, des électrons émis par une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique X. Elle donne accès directement à l'énergie de liaison des niveaux de coeur. Celle-ci étant spécifique à chaque atome, cette technique permet l'identification et le dosage des éléments en présence et renseigne sur l'état chimique des composés. Dans le cas d'un solide, seule une couche superficielle d'épaisseur comprise entre 0,5 et 10 nm est analysée<sup>9</sup> (suivant la diffusion inélastique des électrons dans la matière ; à titre d'exemple, pour une énergie cinétique de 100 eV, le libre parcours moyen est de l'ordre de 0,5 nm<sup>10</sup>)

<sup>9</sup> G. HOLLINGER, "Spectrométrie des vibrations et des particules", Techniques de l'ingénieur, p-2625, 4 (1986)

<sup>10</sup> W. BRUNAT & TRAN MINH DUC, "Les nouvelles techniques de micro et nanoanalyse", ed. par RUSTE & BRESSE, ANRT

##### b) Principes de base

Dans une expérience de photoémission, la cible à analyser est bombardée par un flux de photons mono-énergétiques d'énergie  $h\nu$ . Les électrons émis sont analysés à l'aide d'un spectromètre. On enregistre des courbes du type  $N = f(E_c)$  représentant la variation du nombre de photoélectrons émis par seconde (N) en fonction de leur énergie cinétique ( $E_c$ ) ou de leur énergie de liaison ( $E_b$ ).

La figure 4 représente un spectre complet de photoémission d'une surface de NiAl obtenu en utilisant une source excitatrice de 1486 eV (raie  $K\alpha$  de l'aluminium). Une série de pics peut être observée ainsi qu'un bruit de fond qui croît vers les faibles énergies cinétiques. Ce spectre de survol permet de mettre en évidence toutes les espèces chimiques en présence. Dans la suite du travail, la fenêtre en énergie sera réduite autour de chaque espèce chimique pour augmenter la résolution et la précision des résultats.

### c) Aspects énergétiques

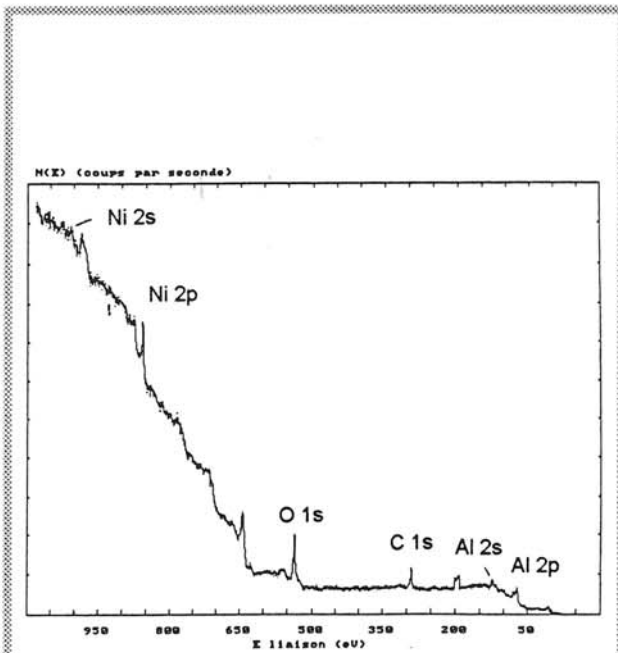


Figure 4 : Représentation d'un spectre complet de survol de photoémission d'une surface de NiAl.

La photoémission est une transition, due à l'absorption d'un photon  $h\nu$ , entre un état lié initial et un état libre relaxé caractérisé par son énergie cinétique  $E_c'$ . Dans ce processus, la conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$h\nu + E_i(N) = E_c' + E_f(N-1)$$

où  $E_i(N)$  est l'énergie initiale totale du système à  $N$  électrons et où  $E_f(N-1)$  est l'énergie finale totale du système à  $N-1$  électrons

On définit alors  $E_f(N-1) - E_i(N) = E_l$  (énergie de liaison de l'électron émis), la relation de départ peut alors s'écrire :

$$h\nu = E_l + E_c'$$

Tous les électrons ayant une énergie de liaison inférieure à  $h\nu$  sont donc susceptibles d'être émis.

#### NOTA BENE

Le spectre de photo-électrons reflète directement la densité des états électroniques occupés dans le système initial. Il n'en est cependant pas une mesure exacte. En effet, on considère que lors de la création du trou, dû au processus de photo-ionisation, les orbitales voisines définissant l'état final restent gelées (théorème de Koopmans). En réalité, les électrons du solide réagissent à la formation du trou ce qui donne lieu à un phénomène d'écrantage qui conduit à une minimisation de l'énergie totale  $E_f(N-1)$ .

### d) Principe de la mesure-niveau de référence

Pendant son transport jusqu'à la surface, l'électron peut subir des chocs inélastiques et perdre de l'énergie. Si, à la surface, son énergie cinétique  $E_c$  est supérieure à  $\Phi_0$ , potentiel de sortie de l'échantillon, alors il franchit la surface.

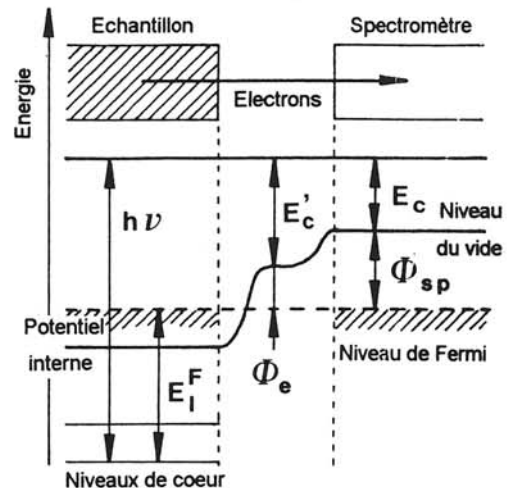


Figure 5 : Relations énergétiques en spectroscopie de photoélectrons dans le cas d'un solide métallique.

La figure 5 représente schématiquement les niveaux d'énergie d'un solide métallique en équilibre thermodynamique avec le spectromètre. Le niveau de Fermi de l'analyseur est utilisé comme référence pour les énergies de liaison. L'échantillon et l'analyseur se comportent comme deux métaux en contact, si bien que le niveau de Fermi de l'analyseur s'aligne sur celui de l'échantillon. On peut alors écrire :

$$h\nu = E_l + E_c + \Phi_{sp}$$

où  $E_c$  est l'énergie cinétique effectivement mesurée dans le spectromètre,  $E_l$  l'énergie de liaison en prenant pour référence le niveau de Fermi et  $\Phi_{sp}$  le travail de sortie du spectromètre. Ce dernier paramètre, qui est constant, représente l'énergie minimale que doit posséder un électron pour passer du niveau de Fermi au niveau du vide. On remarquera que le potentiel de sortie de l'échantillon diffère de celui du spectromètre, il existe donc un écart entre les énergies cinétiques des électrons émis et celles mesurées.

Cette dernière relation indique qu'il est possible d'avoir accès à l'énergie de liaison du niveau lié moyennant la connaissance de  $E_c$  (énergie cinétique mesurée) et  $\Phi_{sp}$ . Les énergies peuvent être exprimées indifféremment en énergie cinétique ou en énergie de liaison. Pratiquement c'est la dernière option qui est préférée car l'accès aux énergies des niveaux électroniques est direct. L'énergie de liaison étant caractéristique de l'état initial et du niveau électronique mis en jeu, il est possible d'identifier la nature de l'atome émetteur.

## e) Aspects pratiques

Nous venons de décrire très succinctement le principe de la spectroscopie de photoélectrons X. Il est maintenant nécessaire de relier ceci à l'interprétation des spectres de photo émission. Les pics présents sur les courbes reflètent directement la structure électronique de l'atome. Cette structure électronique étant unique, elle permet d'identifier les atomes et de les doser par l'intermédiaire de la position et de l'intensité des pics.

En effet, la spectroscopie de photo-électrons X permet aussi l'analyse quantitative des éléments en présence. Le paramètre fondamental gouvernant les intensités relatives des pics est la section efficace de photo-émission  $\alpha$ . Les valeurs de  $\alpha$  sont connues pour tous les éléments en fonction de la source d'excitation.

Cependant, l'intérêt majeur de la spectroscopie des niveaux de coeur tient à la mise en évidence des environnements chimiques. En effet, si l'atome est engagé dans un composé, les niveaux de coeur, bien que ne participant pas à la formation de la liaison chimique (établie par les électrons de valence) réagissent à toute modification de l'environnement électronique, en particulier ils subissent des variations d'énergie d'orbitale. Ce déplacement énergétique, de l'ordre de quelques dixièmes à quelques eV est appelé **déplacement chimique** car il est caractéristique des liaisons chimiques engagées avec l'atome émetteur. On peut ainsi identifier dans un composé différents sites chimiques, détecter la présence de plusieurs composés chimiques dans un échantillon hétérogène (par exemple un film d'oxyde sur une surface) ou encore différencier les énergies d'un même niveau atomique pour des composés différents (par exemple le niveau 2p de l'aluminium est décalé d'environ 2,4 eV pour les composés  $Al_{\text{métal}}$  et  $Al_2O_3$ ).

### NOTA BENE

Une explication de l'origine des décalages chimiques a été proposée par Briggs et Seah<sup>11</sup>:

Soit  $E_i$  l'énergie de liaison d'un niveau de coeur particulier d'un atome  $i$ , on a alors :

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum \frac{q_j}{r_{ij}}$$

avec  $E_i^0$ , une référence énergétique,  $q_i$  la charge de l'atome  $i$  et  $\Sigma$  la somme des potentiels de l'atome  $i$  dus aux modifications d'environnement causés par la présence des atomes  $j$ . Si on considère que l'atome  $i$  est une sphère creuse à la surface de laquelle sont localisées les charges de valence  $q_j$ , alors le potentiel interne de la sphère est le même en tout point et vaut :  $q_j/r_v$ , où  $r_v$  est le rayon moyen des orbitales de valence.

Si l'atome subit une modification d'environnement chimique, il y a un changement de densité électronique des bandes de valence de  $\Delta q_j$  et donc une modification du potentiel interne de  $\Delta q_j/r_v$ . Cela implique donc une modification de l'énergie de liaison de cette valeur.

<sup>11</sup> D. BRIGGS & M.P. SEAH, « *Practical surface analysis by Auger and XPS* », WILEY

Lors de l'étude d'un spectre de photo-émission, le décalage des pics renseigne donc sur l'état chimique de l'espèce considérée. Cependant, si une modification de l'environnement chimique induit un décalage, tous les décalages ne sont pas dus à des phénomènes chimiques, mais peuvent être causés par des phénomènes électrostatiques.

En effet, lors de la mesure d'échantillons conducteurs, les charges positives résultant de la photo-ionisation peuvent être compensées par des électrons issus de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon isolant, le taux de disparition est bien supérieur au taux de remplacement ce qui a pour effet de charger la surface positivement. Ces charges positives provoquent l'apparition d'un potentiel électrostatique qui ralentit les électrons émis de telle sorte que les électrons détectés ont une énergie cinétique plus faible que celle prévue, ce qui se traduit par un décalage sur les spectres.

## f) Instrumentation

Au niveau instrumental, il faut distinguer trois parties essentielles : la source de photons, l'analyseur avec sa lentille de collection et le détecteur avec la chaîne d'acquisition. Un schéma simplifié, présenté à la figure 6 montre ces différents éléments.

Différents types de sources de photons sont possibles mais le plus couramment on utilise un tube X dont l'émission de l'anode (généralement l'aluminium) produit un faisceau de photons X dont l'énergie pour la raie  $K\alpha$  est de 1486,6 eV. Les photoélectrons émis sont collectés par un système de lentilles puis sont analysés en énergie. Les analyseurs utilisés sont le plus souvent de type hémisphériques où la séparation en énergie est réalisée par déflexion électrostatique. Enfin les électrons sont détectés et comptés. La détection est effectuée par l'intermédiaire de multiplicateurs d'électrons<sup>12</sup>.

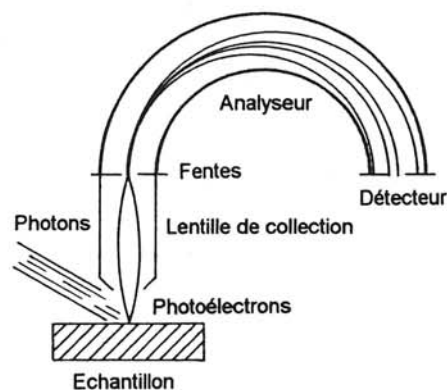


Figure 6 : Schéma synoptique d'un spectromètre XPS.

## 2 | Montages expérimentaux utilisés

Les échantillons ont été analysés dans deux appareillages différents. Le premier appartient

<sup>12</sup> W. BRUNAT & TRAN MINH DUC, « *Les nouvelles techniques de micro et nanoanalyse* », ed. par RUSTE & BRESSE, ANRT

au Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement de Nancy et a été décrit auparavant de manière détaillée<sup>13</sup>. Les spectres XPS sont acquis en mode  $\Delta E$  avec une résolution de 1 eV grâce à l'utilisation d'un analyseur multicanal (VSW CL 150) et d'une source de rayons X Al K $\alpha$  non monochromatique. Cet appareillage est utilisé pour les études en température car il comporte une canne d'introduction chauffante permettant d'effectuer des recuits in-situ et d'éviter ainsi au maximum la contamination. Les profils en profondeur ont été réalisés dans un deuxième appareillage appartenant au centre de recherche et développement de la société VG à Londres. Il utilise un analyseur Escalab 220 i XL et une source de rayons X monochromatique permettant une résolution de 0,4 eV.

Les profils en profondeur sont réalisés par décapages et prises de spectres successifs des films minces. Ce décapage est effectué par bombardement d'ions Ar possédant une faible énergie (3 keV). La dimension de la surface décapée est de 3 x 3 mm<sup>2</sup> et la taille du spot d'analyse ne dépasse pas 150  $\mu\text{m}$ . A titre d'illustration, si la taille de la zone décapée était celle d'un bureau de trois mètres sur trois, la taille du spot d'analyse ne dépasserait pas celle d'une carte de visite.

Cette différence de taille conséquente permet de s'affranchir des phénomènes d'effets de bords. De même, la vitesse de décapage utilisée (2,5 Å / min) est optimisée pour éviter les retombées d'atomes décapés et avoir une rugosité aussi faible que possible<sup>14</sup>. Cependant la vitesse effective de décapage est plus rapide à la surface de l'échantillon et à l'interface NiAl-alumine que dans le film intermétallique massif, ce qui est dû à une plus forte concentration d'oxyde. De même, les vitesses de décapage de Ni et Al sont légèrement différentes. Ce décapage sélectif est pris en compte pour le calcul des concentrations de Ni et Al et pour leur comparaison avec les analyses RBS. Laegrid & al.<sup>15</sup> ont montré qu'à l'état fondamental, les rendements de décapage de Ni et Al à 2 keV étaient respectivement 2,64 et 2,24.

<sup>13</sup> M. ALNOT, B. WEBER, J.-J. EHRHARDT & A. CASSUTO, *Appl. Surf. Sci.*, 2 578 (1979)

<sup>14</sup> G. GROTEPAIN, A.M. E. HUBERT, E. BORBIER & G. GILLMAN, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, N°35, Chapter I (1986)

<sup>15</sup> N. LAEGRID & G.K. WEKNER, *J. Appl. Phys.*, 32, 817 (1961)

## Section 2 Résultats de l'étude en profondeur

### 1 | Technique de prise des spectres

Comme il a été dit, les profils sont réalisés par décapages successifs des films, la prise des spectres s'effectuant après chaque décapage comme le montre la figure 7. L'appareillage et les conditions expérimentales utilisés autorisent la prise de spectre tous les 0,2 nm ce qui donne une connaissance très fine des phénomènes interfaciaux.

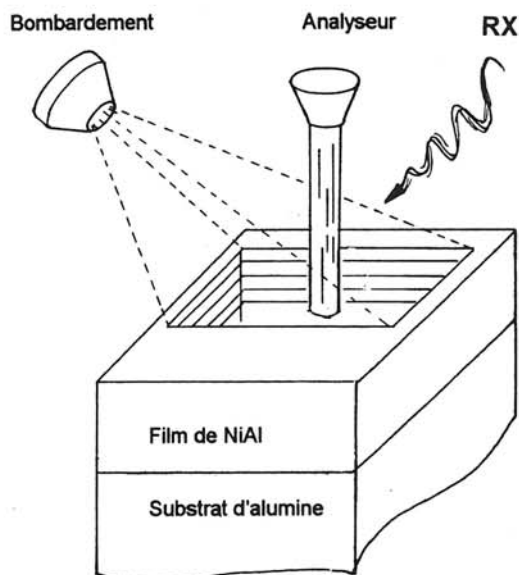


Figure 7 : Description schématique de la technique de prise des spectres de l'étude en profondeur.

### 2 | Résultats-interprétation

L'évolution des spectres des niveaux O<sub>1s</sub>, Ni<sub>2p</sub> et Al<sub>2p</sub> sont présentés à la figure 8 et correspondent au profil d'un composite 7,5 nm NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monocristalline.

#### a) Description détaillée des spectres Al<sub>2p</sub> et Ni<sub>3p</sub> (figure 8a)

En partant du substrat d'alumine, quatre zones distinctes sont clairement visibles et sont résumées sur le schéma explicatif de la figure 8a:

① l'alumine massive ; les pics observés correspondent à l'aluminium oxydé ( $Al^{3+}$ ) et sont décalés de 4 eV par rapport à la position de  $Al^{3+}$ . Ce décalage est induit par un effet de charge dû au caractère isolant de l'alumine. Dans cette zone, l'aluminium est combiné à l'oxygène pour former l'alumine.

② l'interface NiAl-alumine (1 nm) ; le début de cette zone est très clairement mis en évidence par la fin des phénomènes d'effet de charge. La concentration en aluminium oxydé ( $Al^{3+}$ ) chute tandis que le nickel et l'aluminium ( $Al^0$ ) apparaissent. Il est intéressant de constater qu'à l'interface, tout l'aluminium se trouve pratiquement sous forme oxydée tandis que le nickel reste sous forme métallique (cf. figure 8b). Ceci est tout à fait en accord avec d'autres études Auger<sup>16</sup> sur l'oxydation de NiAl (110). Isern et Castro montrent ainsi que le nickel reste chimiquement non affecté par la présence de l'oxygène tandis que la position des transitions Al-LMM indique la formation de l'espèce  $Al^{3+}$  comme dans  $Al_2O_3$ . Après lissage et décomposition des niveaux 2p de l'aluminium, les contributions  $Al^{3+}$  (oxyde) et  $Al^0$  (métal) sont calculées quantitativement. Leurs évolutions en fonction de la distance à l'interface sont reportées à la figure 9.

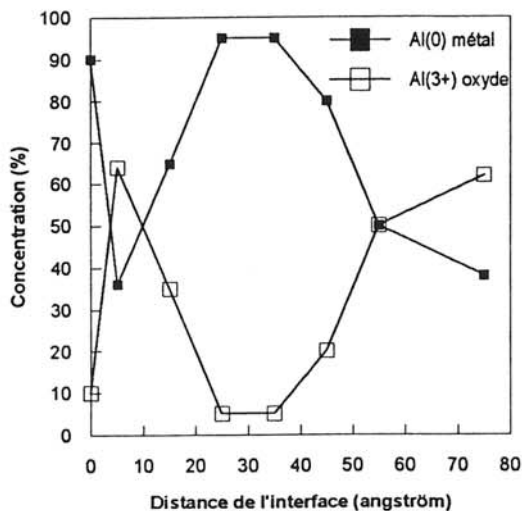


Figure 9 : Evolution des espèces  $Al^{3+}$  et  $Al^0$  en fonction de la position d'analyse par rapport à l'interface.

<sup>16</sup> H. ISERN & G.R. CASTRO, Surf. Sci., 211/212 865 (1989)

③ le film NiAl intermétallique (3,5 nm) ; au sein du film, l'aluminium et le nickel sont dans un environnement chimique simple comme l'atteste l'étroitesse des pics. Leurs énergies de liaison sont très proches de celles observées pour les espèces chimiques pures comme le montre le tableau A

Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux rapportés par d'autres auteurs<sup>17 18</sup>, tant en ce qui concerne les espèces chimiques pures que le composé intermétallique. Les décalages énergétiques vers les hautes énergies de liaison pour Ni (NiAl) et vers les faibles énergies de liaison pour Al (NiAl) par rapport aux métaux purs ont déjà été observés pour nombres d'autres systèmes bimétalliques (PdAg, NiCu, AuCu, PdNi et PdCu<sup>19</sup>).

④ la couche de contamination de surface (3 nm) ; elle est due au transfert des échantillons entre l'enceinte d'élaboration et celle d'analyse. Pour l'aluminium, il y a coexistence des formes métalliques et oxydes jusqu'aux premiers plans atomiques.

#### b) Description détaillée des spectres $Ni_{2p}$ (figure 8b)

La description des spectres du nickel est beaucoup plus simple car celui-ci n'est pas perturbé par la présence des autres éléments. Tout comme dans le cas de l'aluminium, la fin du substrat est mise en évidence par les phénomènes d'effet de charge. On constate que la quantité de nickel est constante dans le film et qu'elle diminue en arrivant à la surface sans toutefois atteindre le zéro comme dans le cas du composite plan étudié par AES (figure 3). Ceci montre que l'épaisseur de la couche passivante est différente suivant les échantillons et qu'elle peut être directement liée à la différence d'épaisseur des dépôts eux-mêmes et aux conditions de stockage et de recuit.

<sup>17</sup> J.F. MOULDER, W.F. STICKLE, P.E. SOBOL & K.D. BOMBEN, « Handbook of X-Ray electron spectroscopy », Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, (1992)

<sup>18</sup> D. BRIGGS & M.P. SEAH, « Practical surface analysis », Wiley, New-York (1984)

<sup>19</sup> P. STEINER & S. HÜFNER, Acta Metall., 29, 1885-1898 (1981)

c) Description détaillée des spectres  $O_{1s}$  (figure 8c)

Comme pour le nickel et l'aluminium, on remarque le décalage à l'interface dû à l'effet de charge. Dans le film, la quantité d'oxygène diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de

l'interface. Ceci montre une légère diffusion de l'oxygène dans le film qui se recombine à l'aluminium pour former de l'alumine. Le milieu du film n'est pas contaminé par l'oxygène et celui-ci ne réapparaît, qu'en surface, provenant de l'atmosphère extérieure.

	Ce travail	Réf. <sup>20</sup>	Réf. <sup>21</sup>	Réf. <sup>22</sup>	Réf. <sup>23</sup>	Réf. <sup>24</sup>	Réf. <sup>25</sup>	Réf. <sup>26</sup>	Réf. <sup>27</sup>
<b>Métaux (eV)</b>									
Ni <sub>2p3/2</sub>	852,6	852,6	852,3	852,73					
Al <sub>2p</sub> (métal)	72,9	72,9	72,7		72,85				
Al <sub>2p</sub> (alumine $\gamma$ )			74						
Al <sub>2p</sub> (alumine $\alpha$ )	74,9								
Al <sub>2p</sub> (NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )						74,8	74,4	74	
<b>NiAl (eV)</b>									
Ni <sub>2p3/2</sub>	853,0								853,1
Al <sub>2p</sub> (métal)	72,7		72,7						
Al <sub>2p</sub> (alumine $\alpha$ )	74,9		74,2						

**Tableau A :** Tableau récapitulatif des énergies de liaison trouvées dans cette étude ainsi que des valeurs issues de la littérature. Dans ce travail, les énergies de liaison sont recalibrées par rapport au pic du carbone de contamination qui se situe à 284,6 eV.

<sup>20</sup> J.F. MOULDER, W.F. STICKLE, P.E. SOBOL & K.D. BOMBEN, « *Handbook of X-Ray electron spectroscopy* », Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, (1992)

<sup>21</sup> D. BRIGGS & M.P. SEAH, « *Practical surface analysis* », Wiley, New-York (1984)

<sup>22</sup> HILLEBRECHT & al., Phys. Rev. B27, 2179 (1982)

<sup>23</sup> TAYLOR, JVST, 20, 751 (1982)

<sup>24</sup> S. KASZTELAN & al, Appl. Catal. 7, 91 (1983)

<sup>25</sup> P. LORENTZ & al, J. Electron. Spectr. Relat. Phenom., 16, 267 (1979)

<sup>26</sup> R.T. NG & al, J. Phys. Chem., 80, 2095 (1976)

<sup>27</sup> N.R. GLEASON & D.R. STRONGLIN, Surf. Sci., 295 (1993) 306-318



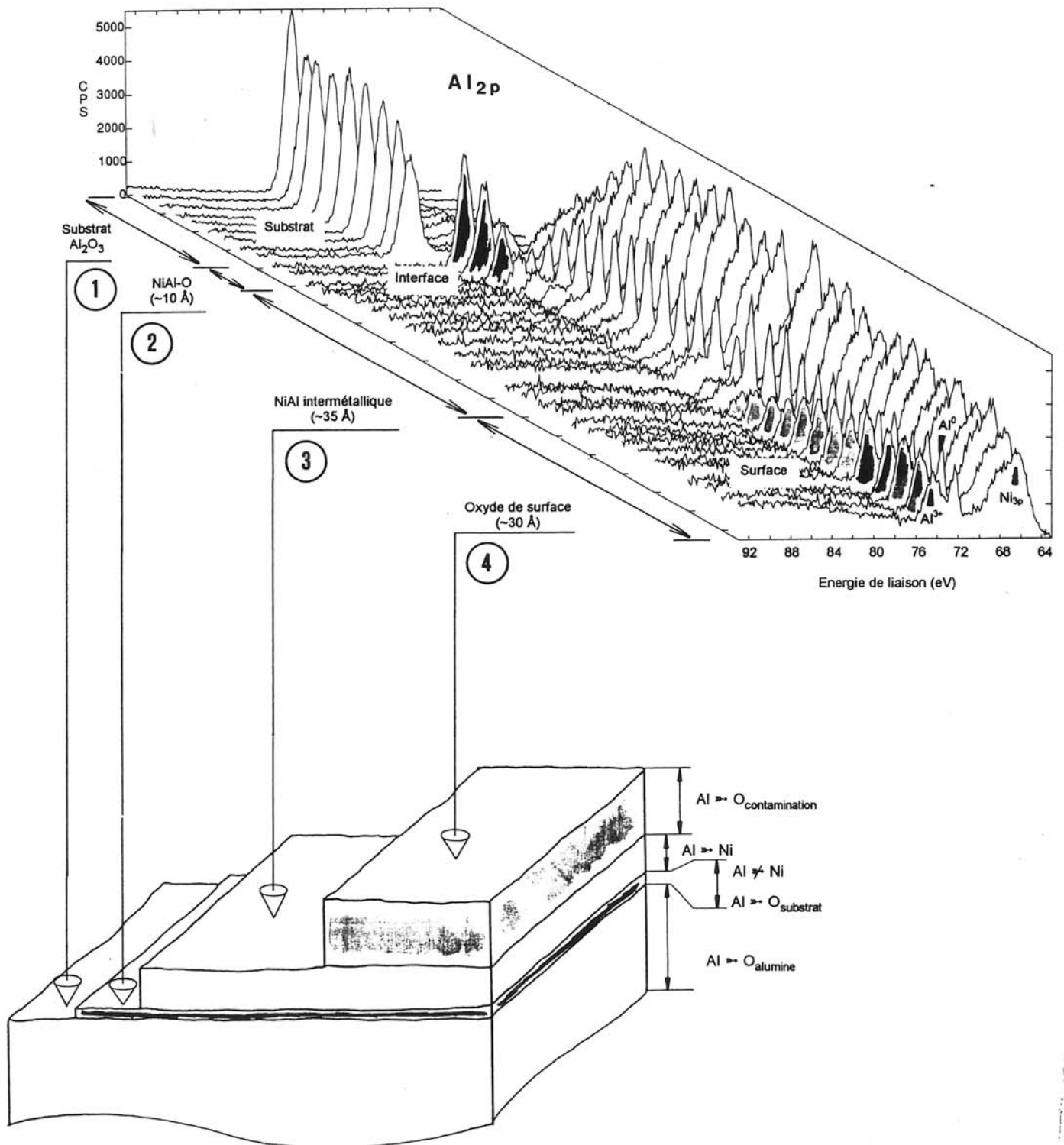


Figure 8a : Profil en profondeur d'un composite modèle plan NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monocristalline par XPS pour les niveaux Al<sub>2p</sub> et Ni<sub>3p</sub>.

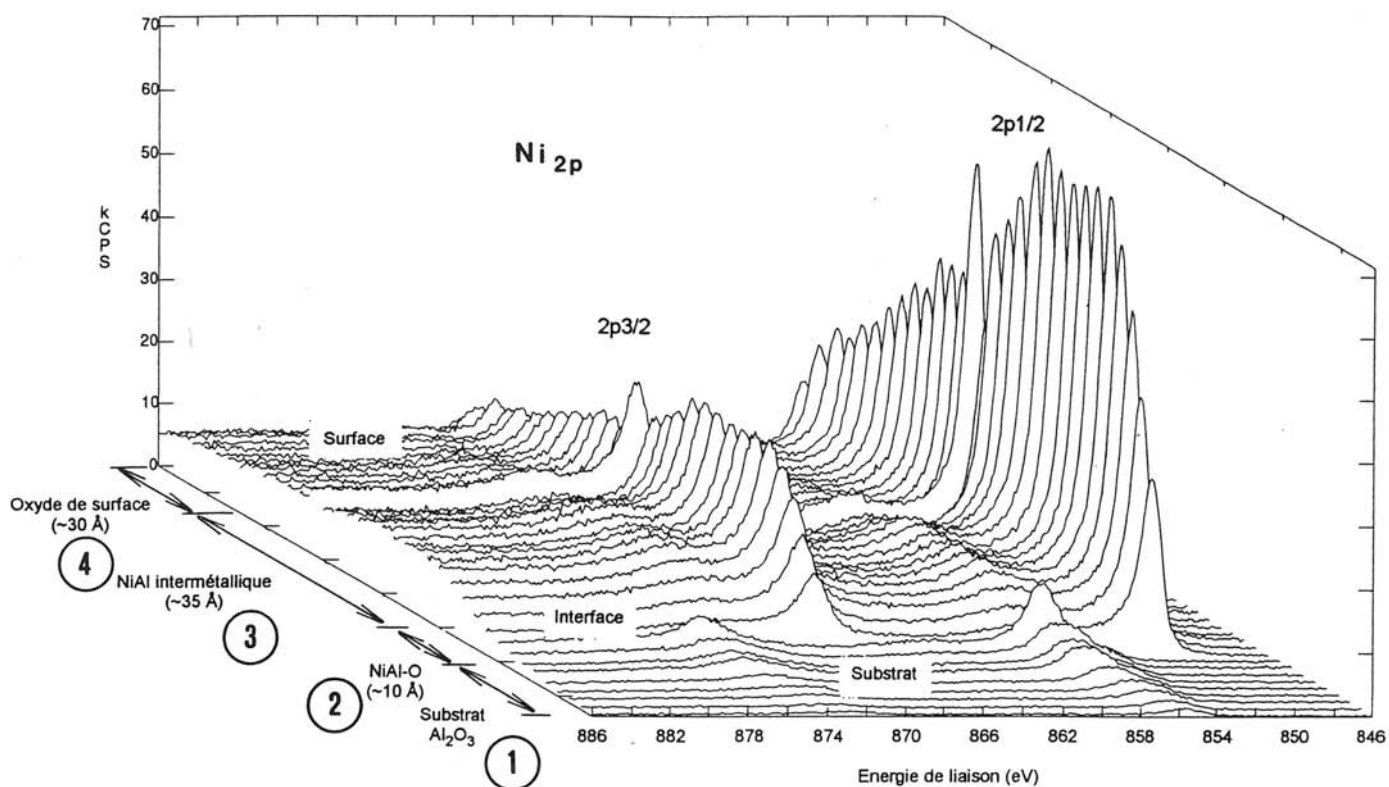


Figure 8b : Profil en profondeur d'un composite modèle plan NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monocristalline par XPS pour les niveaux Ni<sub>2p</sub>.

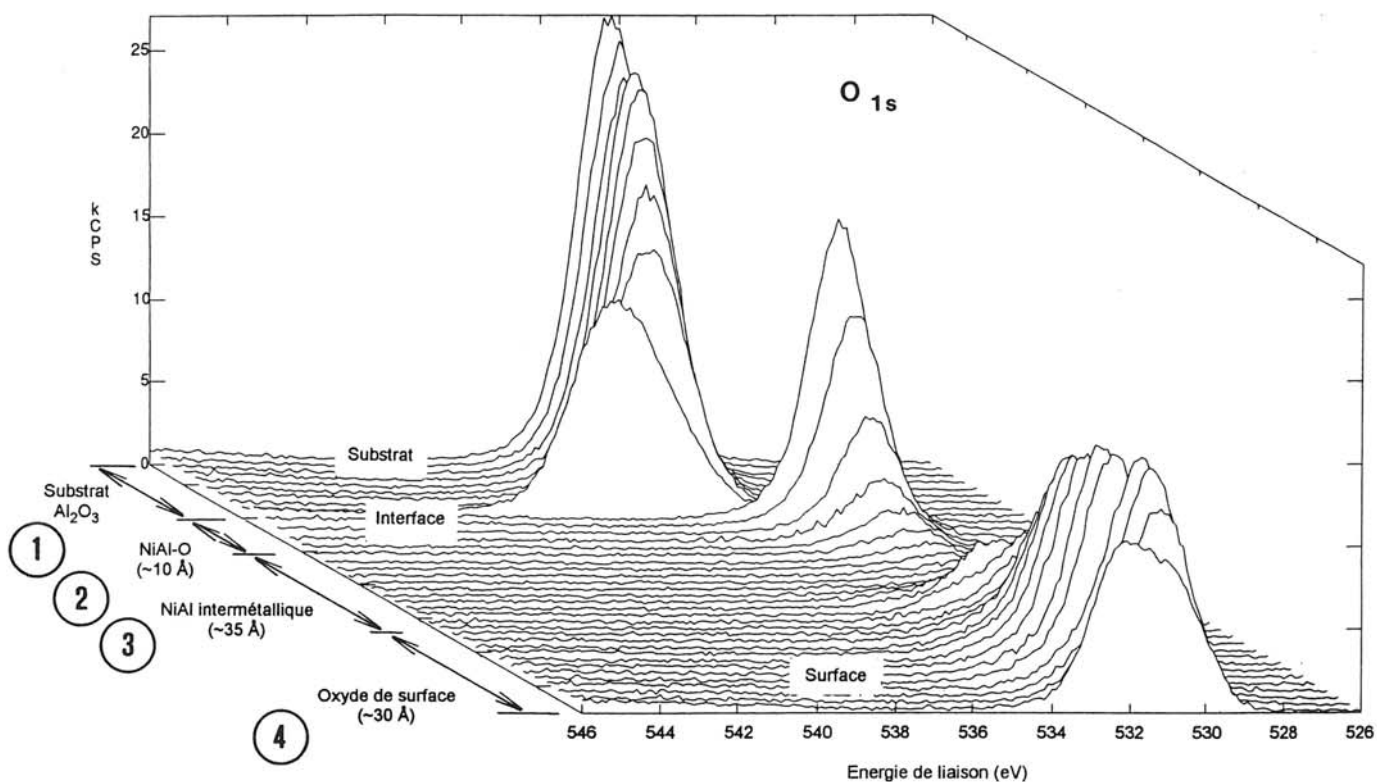


Figure 8c : Profil en profondeur d'un composite modèle plan NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monocristalline par XPS pour les niveaux O<sub>1s</sub>.

## Section 3 Résultats de l'étude en température

### 1 | Technique de prise des spectres

L'étude de la stabilité chimique de l'interface en fonction de la température est basée sur un mode opératoire différent. La position d'analyse est fixe, la variable étant la température. La prise du spectre s'effectue au milieu du film comme le montre la figure 10 et l'analyse est faite après recuit des échantillons à différentes températures. L'échantillon est découpé par bombardement ionique dans des conditions identiques à celles du profil en profondeur de façon à se trouver au centre du film. Un premier recuit de 30 minutes à 200°C est réalisé dans la chambre d'analyse. Après refroidissement à température ambiante, l'échantillon est analysé. D'autres recuits (400°C et 600°C) de 30 minutes sont effectués de manière identique sur le même échantillon.

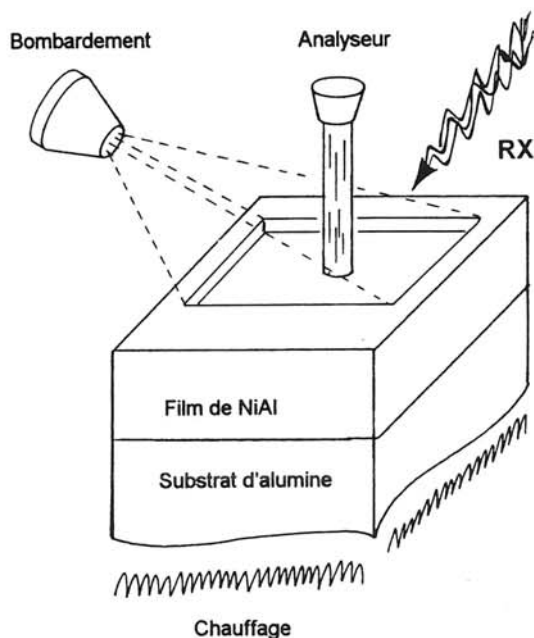


Figure 10 : Description schématique de la prise des spectres de l'étude en température.

### 2 | Résultats

Ces études sont réalisées à la fois sur des composites de type 7,5 nm NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monocristalline et sur des composites de type 7,5 nm NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PVD/Si.

Lorsque NiAl est déposé sur l'alumine monocristalline, l'évolution des spectres des niveaux O<sub>1s</sub>, Al<sub>2p</sub> et Ni<sub>2p</sub> en fonction des températures de recuit sont reportés à la figure 11.

Le résultat le plus marquant est l'augmentation de l'oxydation du film à haute température qui est mise en évidence par l'augmentation du pic du niveau O<sub>1s</sub> à partir de 400°C. A partir de 200°C on constate déjà l'apparition d'une composante Al<sub>2p</sub> (oxyde) sur le spectre de l'aluminium. Aucun décalage des niveaux Ni<sub>3p</sub> n'est observé ce qui prouve qu'il n'y a pas formation d'oxyde de nickel de type NiO. En effet la présence d'un tel composé entraînerait un décalage de 1 eV vers les hautes énergies du niveau Ni<sub>2p</sub> ainsi que l'apparition d'un pic satellite à 6 eV au dessus de l'énergie de liaison du pic Ni<sub>2p</sub><sup>28 29</sup>.

<sup>28</sup> U. BARDI, A. ATREI & G. RIVIDA, Surf. Sci., 268, 87-97 (1992)

<sup>29</sup> S. IMMADUDDIN & R.J. LAD, Surf. Sci., 290, 35-44 (1993)

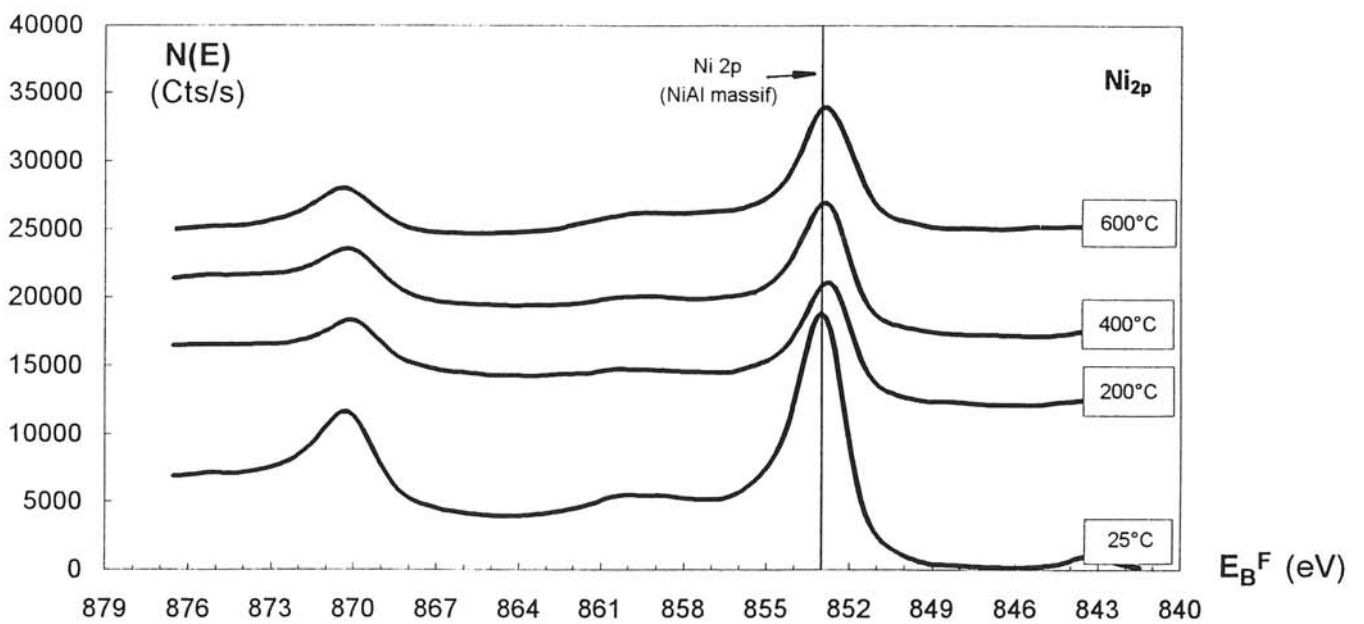
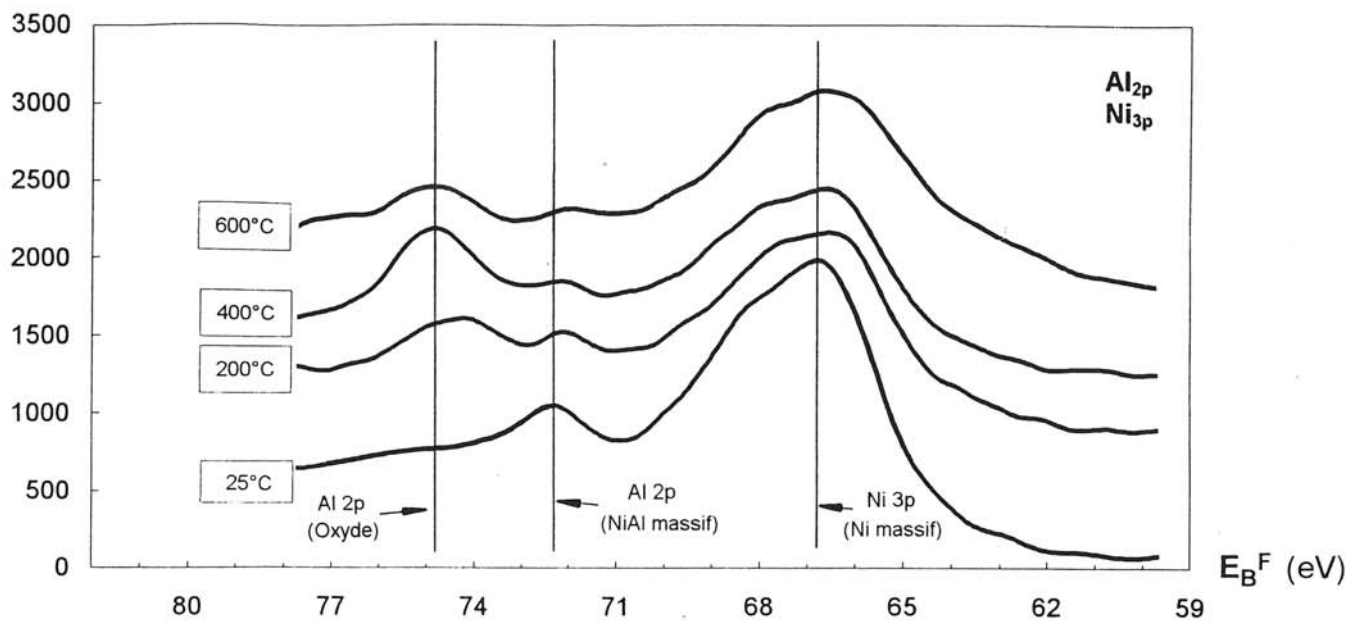
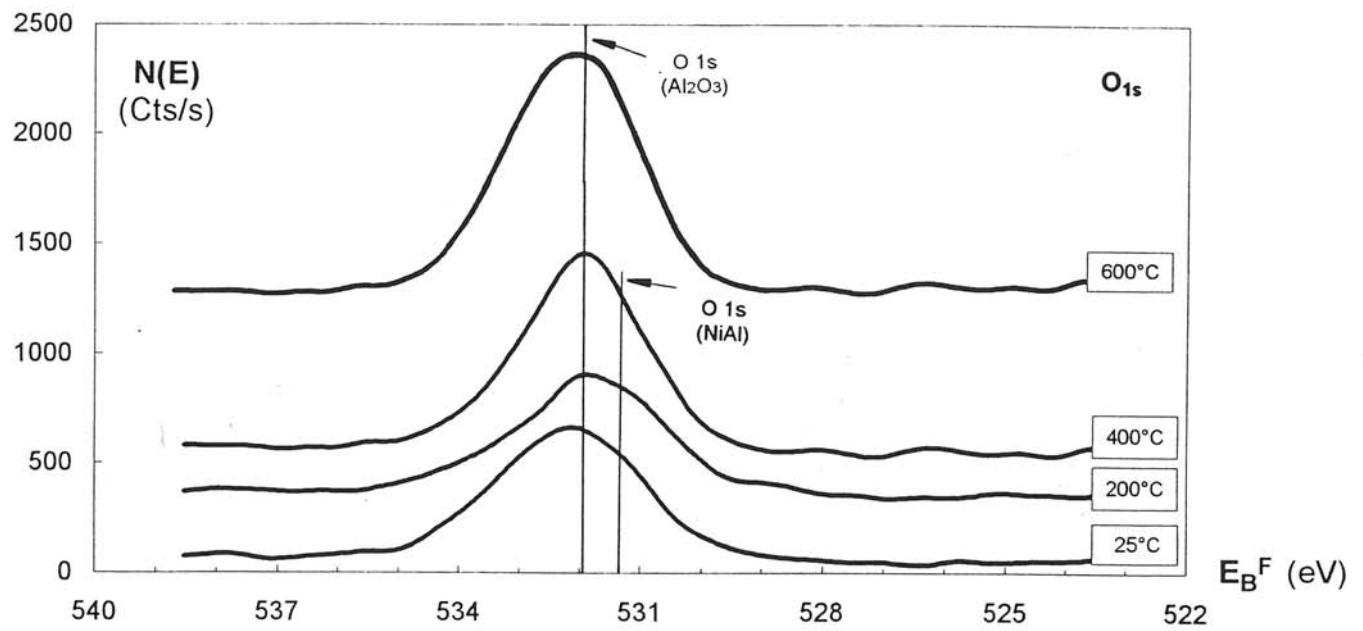


Figure 11 : Evolution avec la température des spectres des niveaux O<sub>1s</sub>, Al<sub>2p</sub> et Ni<sub>2p</sub> d'un composite modèle NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monocristalline.

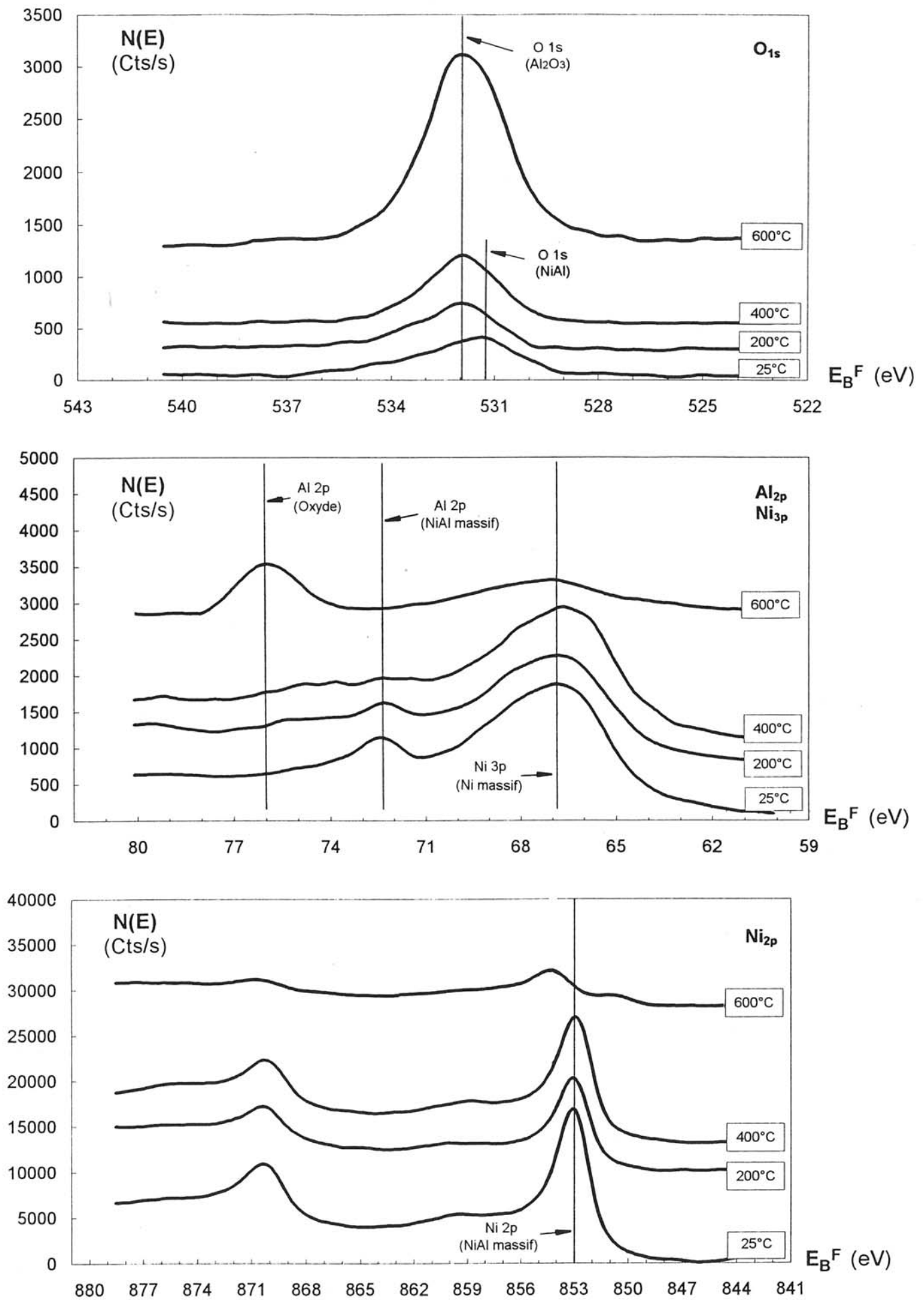


Figure 12 : Evolution avec la température des spectres des niveaux  $O_{1s}$ ,  $Al_{2p}$  et  $Ni_{2p}$  d'un composite modèle  $NiAl/Al_2O_3$  PVD.

Cependant, la diminution de l'intensité des pics du nickel peut être associée avec l'apparition du signal correspondant à la formation de l'alumine sur le spectre de l'aluminium. En effet, la quantité d'oxygène diffusant devient alors assez importante pour former une couche d'oxyde à la surface du film analysé. L'absence d'oxydation du nickel est en accord avec des résultats antérieurs portant sur l'oxydation de Ni<sub>3</sub>Al qui montrent que la présence de NiO n'est observée qu'après des expositions à des pressions partielles d'oxygène de 10 Pa à 900 K<sup>30</sup>.

Sous les mêmes conditions de recuit, le comportement du film de NiAl déposé sur l'alumine pulvérisée est quelque peu différent comme le montrent les spectres présentés à la figure 12. En particulier à partir de 600°C, la concentration d'oxygène est très importante et l'aluminium devient complètement oxydé comme le montre la disparition du pic Al<sub>2p</sub> (métal) sur le spectre de l'aluminium. De même le pic Ni<sub>2p</sub> est décalé de 1 eV vers les hautes énergies de liaison indiquant une modification de l'environnement chimique de nickel. Cependant, l'absence du pic satellite caractéristique de l'espèce NiO ne permet pas d'expliquer ce décalage comme une oxydation du nickel. La seule explication plausible est une modification importante de la conductivité électronique du film qui induirait un effet de charge. Les énergies de liaison inhabituelles relevées pour les niveaux 2p de l'aluminium oxydé à 76 eV au lieu des 75 eV généralement observés (cf. tableau A) confirment cette hypothèse.

### 3 | Interprétation

Ces deux études révèlent la diffusion d'oxygène dans NiAl et la possibilité de formation d'alumine par réaction entre l'aluminium de NiAl et l'oxygène diffusant, ceci sans affecter le nickel.

Cette diffusion d'oxygène du substrat vers le film intermétallique est à corrélérer avec la zone claire observée sur les micrographies transverses obtenues par MET d'un composite modèle (cf. chapitre I, figure 3).

Par simple identification, on peut suggérer que la zone brillante dans le film d'oxyde soit une zone de déplétion en oxygène ce qui explique le fort

<sup>30</sup> U. BARDI, A. ATREI & G. RIVIDA, Surf. Sci., 268, 87-97 (1992)

contraste. De même, la zone diffuse correspond à cette diffusion d'oxygène à l'intérieur du film intermétallique où il se combine à l'aluminium pour former un oxyde.

D'après les valeurs observées pour l'aluminium 2p oxydé (74,9 eV), on peut supposer que l'oxyde formé est de type  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, les énergies de liaison des autres types d'oxydes possibles lors de l'oxydation de NiAl (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cf. Partie I, chapitre I, § 5) sont nettement différentes comme on peut le voir sur le tableau A.

Pour résumer, il est démontré que l'interface NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le siège de phénomènes diffusionnels dont l'importance croît avec la température et qui sont augmentées lorsque le substrat est obtenu par PVD. Ce dernier point s'explique facilement par l'excès d'oxygène de l'oxyde d'aluminium pulvérisé.

#### NOTA BENE

Les spectres XPS montrent la formation d'un oxyde d'aluminium dans le film intermétallique. L'interprétation donnée attribue la provenance de l'oxygène à l'alumine du substrat. Cependant la réactivité de l'aluminium avec l'oxygène est telle que l'on pourrait penser qu'une partie de l'oxygène détecté et combiné à l'aluminium du film proviendrait non pas du substrat par diffusion mais de l'atmosphère régnant dans la chambre d'analyse. Le calcul qui suit apporte une réponse claire à ce problème.

La pression de travail à l'intérieur de l'enceinte XPS est de 10<sup>-9</sup> mbar et la pression partielle résiduelle en oxygène p(O<sub>2</sub>) est inférieure à 10<sup>-10</sup> mbar.

Sachant que pour un coefficient de collage de 1 et pour une pression partielle d'oxygène de 10<sup>-6</sup> mbar, il y a formation d'une monocouche d'oxygène par seconde<sup>31</sup>, le temps nécessaire pour former une monocouche avec les conditions expérimentales précitées est de 10000 secondes soit 3 heures.

Sachant que le temps nécessaire pour une prise de spectre complète (montée en température, temps de recuit, refroidissement et acquisition) est inférieur à 1 heure, la quantité d'oxygène adsorbée en surface est obligatoirement inférieure à 0,3 monocouche ce qui ne peut en aucun cas se comparer aux quantités effectivement détectées.

### Conclusion de la troisième partie

Cette étude de la stabilité thermochimique de l'interface NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur composites modèles plans permet de dégager deux résultats importants.

<sup>31</sup> Théorie cinétique des gaz

Le premier résultat, d'ordre chimique, est la mise en évidence de diffusion d'oxygène de l'alumine vers NiAl où il se combine avec l'aluminium pour former un oxyde tout en n'interagissant pas avec le nickel.

Ces conclusions sont conformes à celles de la partie précédente, ce qui permet de corréler les deux types d'études qui s'avèrent complémentaires.

Le deuxième résultat, d'ordre méthodologique, permet de confirmer la validité de cette méthode d'investigation pour les matériaux composites. Certes, l'étude de l'interface sur composites plans n'est pas intégralement transposable sur composites réels mais elle permet de dégager des résultats précis et fiables. Elle est surtout utile dans le cas de phénomènes très ténus comme c'est le cas pour la diffusion d'oxygène dans NiAl et qui ne sont pas visibles par les méthodes classiques (microsonde X) sur composites réels. De plus elle permet pour des couples très réactifs de connaître l'évolution de la réaction interfaciale en fonction du temps et de la température. En effet si ce type de composite est analysable par microsonde X car les zones de réaction ont des tailles suffisantes, ces investigations ne permettent de connaître que l'état final de l'interface.

*quatrième* partie



## Elaboration du composite final, évaluation qualitative de l'infiltration et interprétation des résultats obtenus

---

Une fois la matrice définie (NiAl-2,5 % at. Ti) et l'étude thermochimique de l'interface réalisée, il est nécessaire d'entrer dans le vif du sujet : le composite réel.

Le chapitre I détaille les qualités et les défauts des matériaux obtenus et met en évidence deux phénomènes importants : la croissance cristalline du renfort et la présence d'une densité de dislocations très importante dans la matrice.

Les chapitres II et III traitent naturellement ces deux phénomènes en s'attachant à expliquer les causes, à déterminer leurs effets et à trouver des solutions si cela s'avère nécessaire.

## Chapitre premier

# Le composite NiAl-2,5 % at. Ti-ALMAX™, résultats d'infiltration, étude qualitative

---

### Introduction

L'infiltration de la préforme par une matrice de NiAl pur s'avérant impossible, une modification de la composition de celle-ci s'est révélée nécessaire pour élaborer le matériau.

A cet effet, et grâce aux résultats de l'étude de mouillabilité, 2,5% at. de titane ont été ajoutés à l'aluminium de nickel pour promouvoir le mouillage matrice creuset et ainsi transmettre la pression de manière efficace.

### Section 1

#### Description du matériau obtenu et des infiltrations

Après démoulage, le composite se présente sous forme d'un barreau dense de 10 mm de diamètre et de 70 mm de long comme le montre la figure 1.

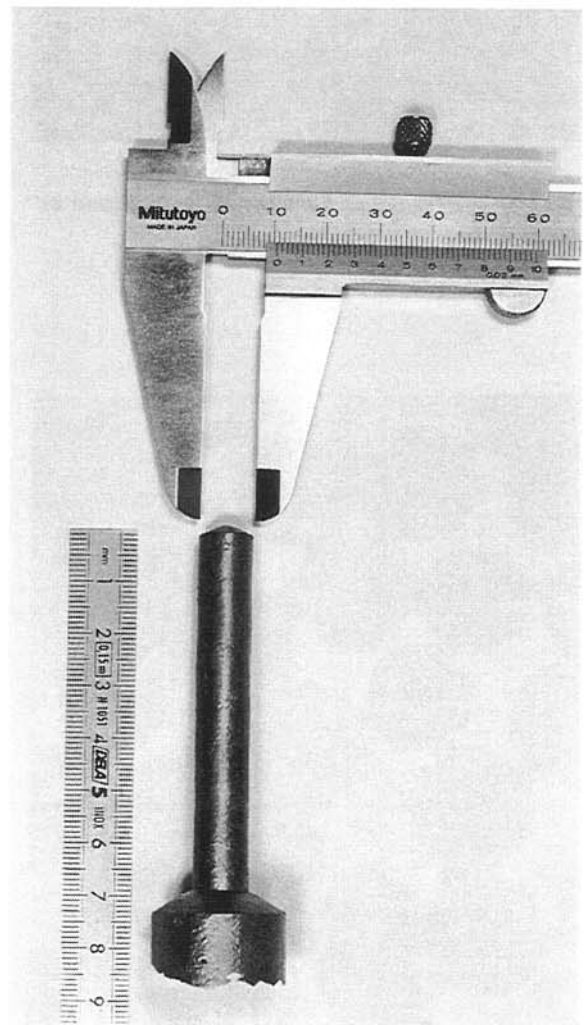


Figure 1 : Macrophotographie du matériau obtenu.

Pour connaître la qualité du matériau infiltré, le barreau est découpé et une section droite, observée par microscopie électronique en balayage, est présentée figure 2.

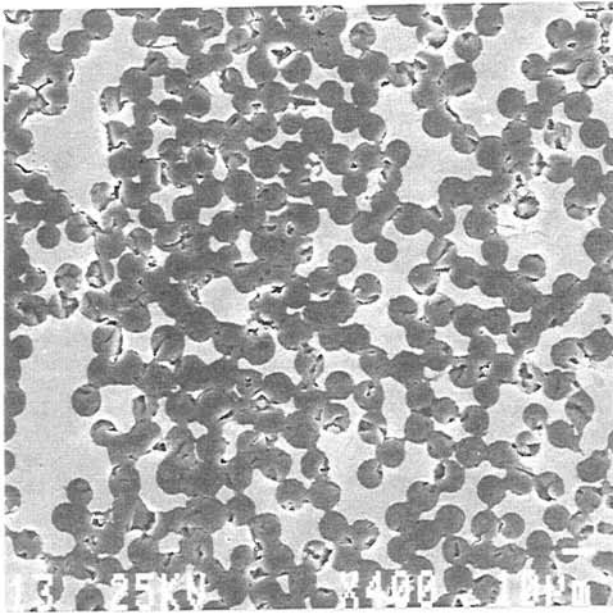


Figure 2 : Micrographie (MEB) d'une section droite et polie du composite observée à faible grossissement.

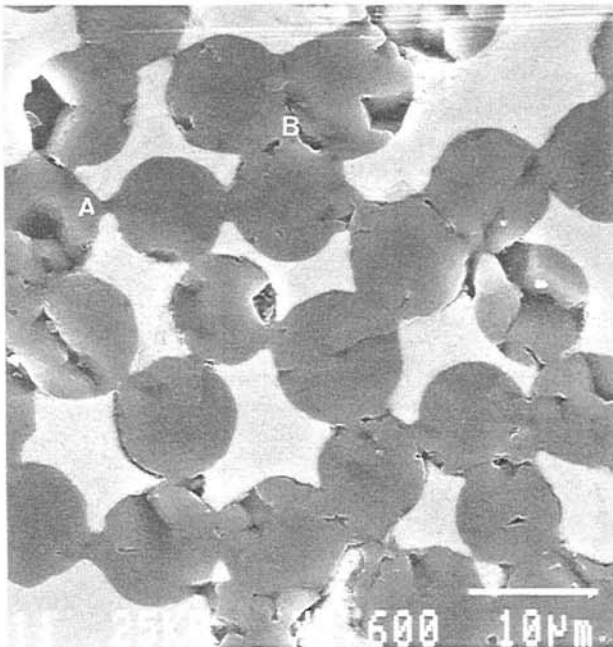


Figure 3 : Micrographie (MEB) d'une section droite et polie du composite observée à fort grossissement. La lettre (A) désigne un grain d'alumine introduit lors de la préparation de la préforme. La lettre (B) désigne un ensemble de plusieurs fibres agglomérées.

Deux remarques viennent immédiatement à l'esprit :

① la fraction volumique de fibres est élevée et la préforme est totalement infiltrée, la matrice est exempte de porosités et même les canaux les plus étroits sont totalement remplis de matrice.

② Néanmoins, il existe de nombreux contacts fibre-fibre et celles-ci accusent une croissance cristalline très importante comme on pouvait le présager.

Ces remarques deviennent encore plus flagrantes sur la micrographie du même barreau présenté à la figure 3.

Ce cliché montre une nouvelle fois que l'infiltration est excellente et que la matrice ne présente aucune trace de fissuration. Cette dernière remarque est importante car, dans ce type de matériaux (matrice fragile), les fortes contraintes résiduelles d'origine thermique entraînent généralement la fissuration de la matrice. En effet, si ces contraintes, dues au fort écart de coefficient de dilatation thermique entre la fibre et la matrice, sont supérieures à la limite de résistance à la rupture de la matrice, il y a fissuration de cette dernière. L'absence de fissuration peut être due à la ductilité importante de l'alliage au dessus de 400°C, ce qui autorise une relaxation des contraintes.

Un problème important est le soudage des fibres entre elles, deux causes principales peuvent être évoquées : d'une part la présence de grains d'alumine introduits lors de la fabrication de la préforme (A) et d'autre part l'agglomération des fibres entre elles (B). Cette dernière remarque implique une mauvaise préparation ou conception de la préforme ; soit les particules n'ont pas joué leur rôle et n'ont pas séparé les fibres, soit une quantité trop importante de particules s'est intercalée entre les fibres.

Une autre pierre d'achoppement est la croissance cristalline au sein des fibres puisqu'un grand nombre d'entre elles sont devenues monocristallines sur leur section.

Le phénomène crucial de la croissance cristalline des fibres sera abordé en détail dans le deuxième chapitre de cette partie. Les possibilités de s'affranchir de ce phénomène seront évaluées et discutées quant à leur faisabilité.

Pour l'heure, l'étude se focalisera sur la matrice et les modifications de ses caractéristiques induites par l'ajout du titane et surtout des fibres.

## Section 2

### Caractéristiques de la matrice

#### 1 | Composition

Une analyse par microsonde X d'une région de matrice jouxtant une fibre a été réalisée, elle est présentée à la figure 4.

Ce dosage montre que la composition de la matrice est très homogène, qu'elle est totalement exempte d'oxygène et que le titane ne ségrège pas autour du renfort. A ce sujet, on peut remarquer que le signal du titane est ténu et qu'il correspond à une quantité inférieure à 1% at. ce qui est plus faible que la quantité introduite (2,5 % at.).

Un profil en ligne d'une section de matériau est présenté à la figure 5.

Ce profil montre l'existence de deux zones distinctes : la fibre (F) dont la composition varie peu, la matrice (M) dont la composition est aussi constante et l'interface (I) très marquée. Cette étude de composition corrobore les études thermodynamiques du chapitre II et la partie II qui excluaient toute formation de composé de type TiO. Le signal du titane étant très faible et se confondant avec le bruit de fond, il ne figure pas sur le graphe.

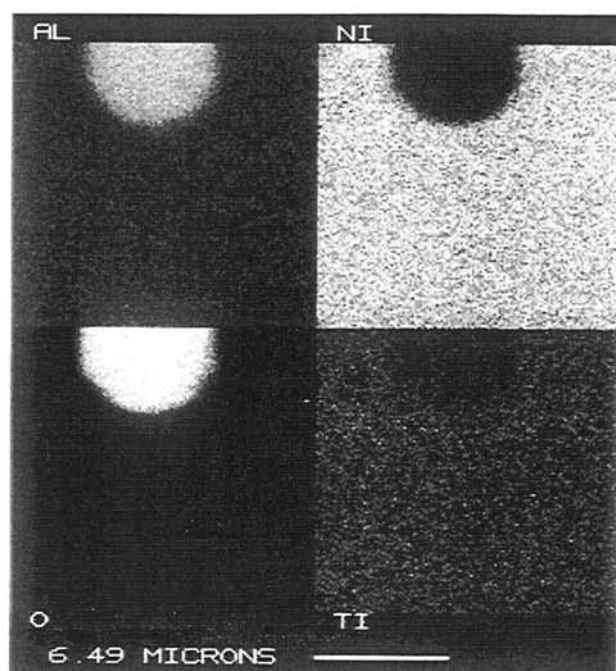


Figure 4 : Cartographie élémentaire obtenue en microsonde X du composite NiAl-2,5 % at. Ti-alumine.

La largeur de la zone interfaciale (de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$ ) peut paraître importante mais il faut savoir que le spot d'analyse de la microsonde est de 0,8  $\mu\text{m}$  ce qui peut entraîner des artefacts aux interfaces.

La faible teneur en titane de la matrice mérite réflexion. L'étude thermodynamique présentée au chapitre II de la partie II attribuait l'amélioration de mouillabilité alliage-creuset à la formation d'un carbure mouillable de type TiC. Une cartographie en microsonde X (présentée figure 6) d'une partie périphérique du barreau, met en exergue la présence d'inclusions de carbone (C) et de TiC (D).

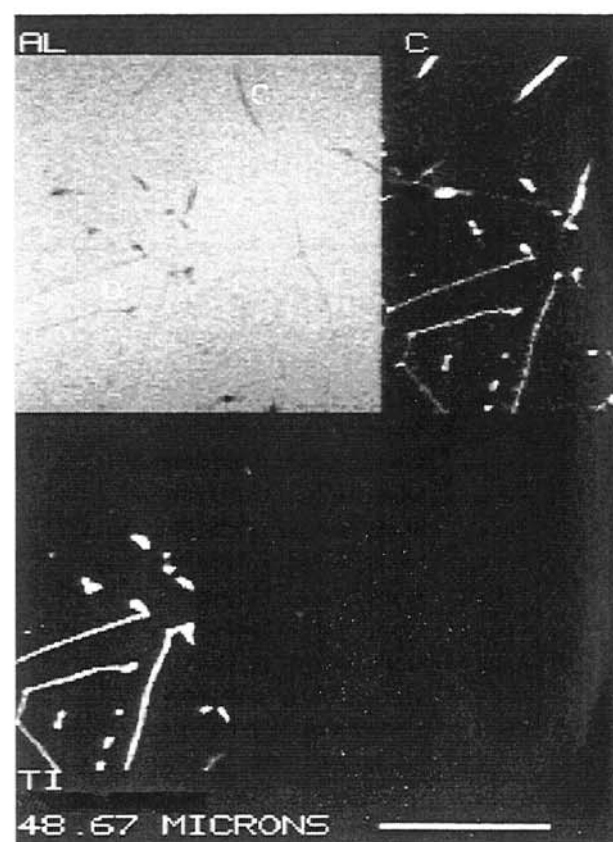


Figure 6 : Cartographie en microsonde X d'une partie périphérique du barreau.

Le titane de l'alliage réagit avec le carbone du creuset pour former un carbure dont une partie migre vers l'intérieur du barreau. Cette formation de carbure « pompe » le titane de l'alliage ce qui explique les faibles quantités détectées autour des fibres. Les inclusions de carbone provenant du creuset sont dues, comme dans le cas de NiAl pur, à la solubilité non négligeable du carbone dans l'alliage.

## 2 | Microstructure

La microstructure de NiAl monolithique, obtenu dans les mêmes conditions et présentée à la partie II, a profondément évolué. En effet, la taille de grain, précédemment de l'ordre de 0,5 mm, est devenue supérieure à plusieurs millimètres. La conséquence majeure est que, au niveau de la fibre, la matrice peut être considérée comme un

monocristal. Il n'y a donc pas de joint de grain de matrice au contact direct avec les fibres.

Cette augmentation importante de la taille des grains peut être due à la faible conductivité thermique de la fibre comparée à celle de NiAl. Le refroidissement du composite étant plus lent que celui de NiAl monolithique, la taille des grains de la matrice NiAl est supérieure à la taille des grains de NiAl seul.

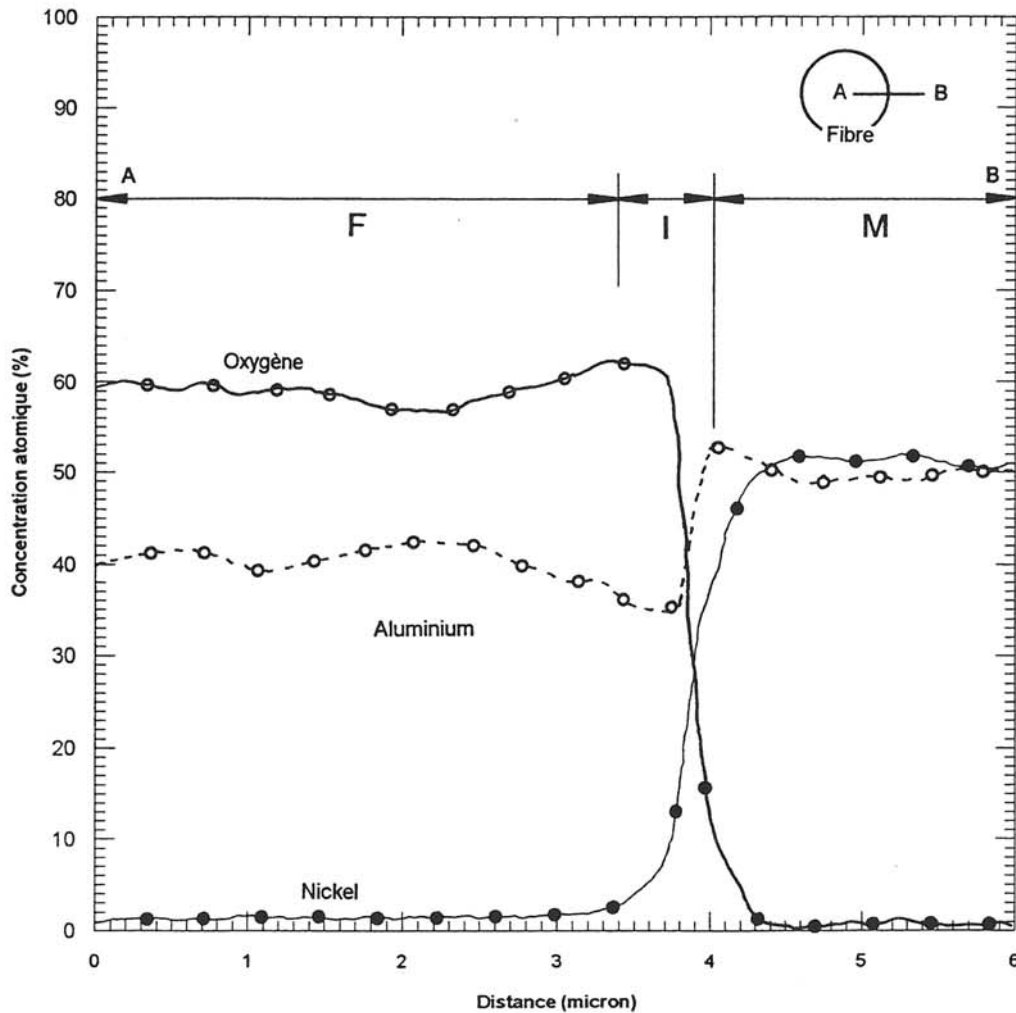


Figure 5 : Profil en ligne obtenu par microsonde X d'une portion de matériau représenté dans l'encart sur le graphe.

## Section 3

# Etude de l'interface par microscopie électronique en transmission

L'analyse de la zone interfaciale permettant d'évaluer les caractéristiques du matériau composite, des lames minces de composite NiAl-2,5 % at. Ti-ALMAX™ ont été préparées et observées en microscopie électronique en transmission (MET)<sup>1</sup>.

### 1 | Préparation

Pour éviter un déchaussement éventuel des fibres, des sections à 45° ont été découpées dans un barreau de composite. Ces disques sont ensuite amincis manuellement au papier abrasif jusqu'à une épaisseur inférieure à 40 µm, puis sont collés sur des grilles en cuivre adaptées au porte-objet du microscope. Ces fragments de composite sont ensuite amincis par bombardement ionique ce qui permet d'obtenir des lames minces directement observables en MET. Ces échantillons ont été observés sur un microscope Jeol 200 Cx.

### 2 | Observations

La micrographie présentée à la figure 7 est un cliché à faible grossissement, en fond clair, de deux fibres entourées de matrice. La forme elliptique des fibres est due au mode de préparation de l'échantillon. Ici encore la croissance cristalline des fibres est spectaculaire, celles-ci n'étant plus composées que de quelques grains. Les jonctions fibre-fibre sont assurées par les particules d'alumine de 1 µm introduite lors de la préparation de la préforme et parfaitement repérables dans le composite.

L'infiltration est totale même dans les interstices fibre-fibre les plus étroits (taille de pore inférieure à 1 micron). Les zones très claires à l'extérieur des fibres correspondent à des régions sans matrice, celle-ci étant partie lors de la préparation des

lames. L'interface fibre-matrice est très lisse, très nette et ne fait pas apparaître une quelconque trace d'attaque du renfort.

L'observation à plus fort grossissement et toujours en fond clair d'une zone équivalente du matériau est présentée figure 8. Cette micrographie montre la présence d'une forte densité de dislocations dans la matrice alors que la fibre reste exempte de tout défaut. Ces dislocations sont essentiellement d'origine thermique. Le refroidissement du matériau engendre de très fortes contraintes entre la fibre et la matrice, dues à la différence de coefficient de dilatation thermique. Ces contraintes peuvent être relaxées principalement au dessus de la température de transition (domaine plastique) par création de dislocations dans la zone interfaciale. Ceci permet d'expliquer en partie la non fissuration de la matrice remarquée dès les premières observations par MEB. Cette théorie sera développée plus longuement au chapitre III qui traite en détail des caractéristiques des dislocations observées dans la matrice.

<sup>1</sup> La théorie relative à la microscopie électronique en transmission et expliquant la formation des images est détaillée dans cette partie au chapitre III qui est entièrement consacré à l'utilisation de cette technique.

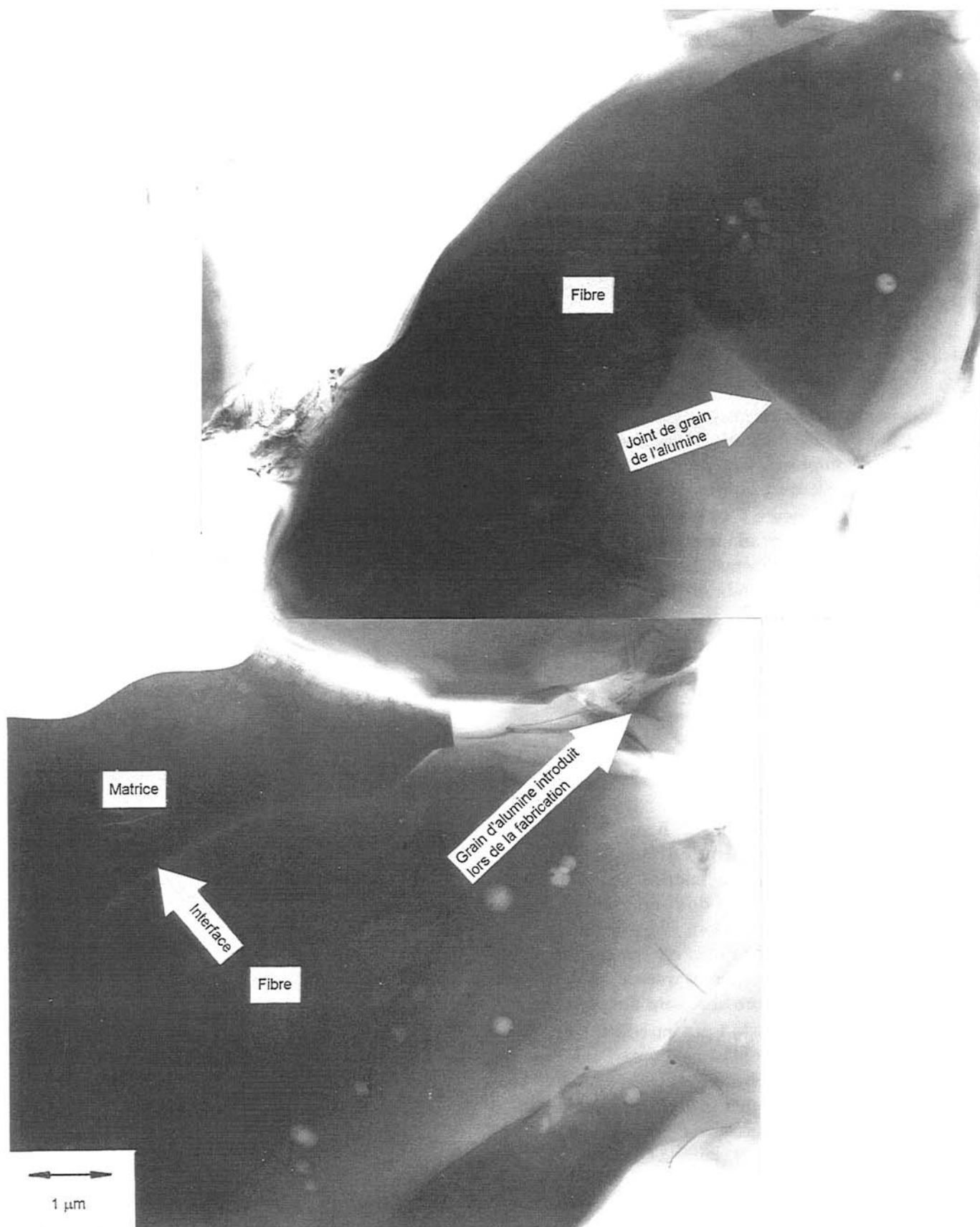


Figure 7 : Micrographie électronique en transmission, en fond clair, de deux fibres entourées de matrice.

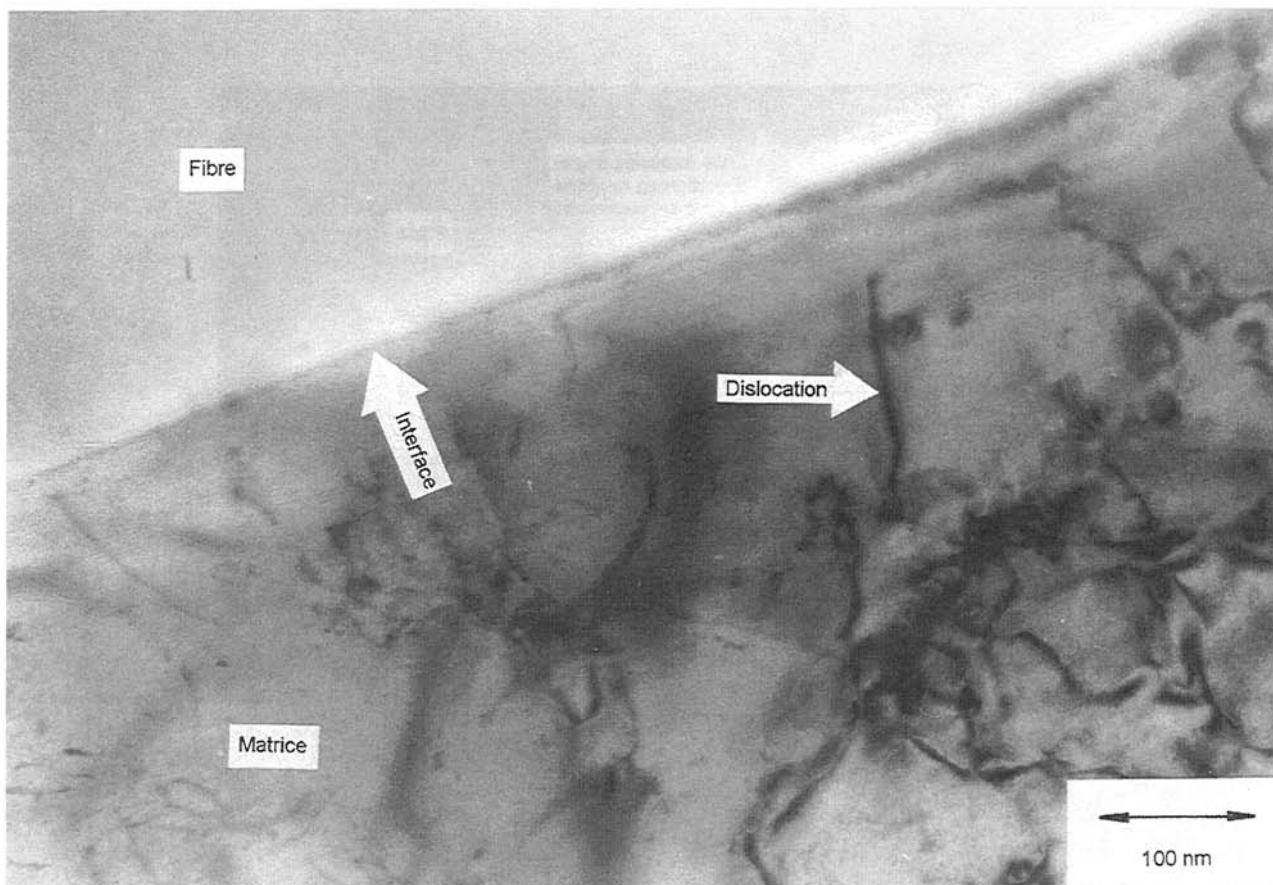


Figure 8 : Micrographie électronique en transmission, en fond clair, de l'interface fibre-matrice.

L'observation en champ sombre de la zone interfaciale fait apparaître d'autres types de défauts. De nombreux précipités, avec des orientations particulières et ayant une forme de bâtonnet sont dispersés dans la matrice, à l'extérieur de la zone interfaciale. Ces propriétés sont caractéristiques de précipités d'oxydes. Ceux-ci pourraient être des oxydes d'aluminium formés à partir de l'oxygène dissous, en très faible quantité, dans la matrice.

L'interface fibre-matrice est le siège d'une croissance de précipités cristallisés (E et F) dont l'origine et la composition n'ont pas encore été élucidées. Ceux-ci sont trop petits pour que la diffraction électronique permette leur identification incontestable et aucune étude thermodynamique ne prévoit la formation d'un composé quelconque à l'interface. Néanmoins, une explication envisageable est la création d'un composé après réaction de la matrice avec les impuretés contenues dans la fibre (0,5 % mass.) et qui auraient migré au cours de la croissance cristalline.

Enfin, la fibre présente, au voisinage de l'interface, une zone de contraste plus clair. En microscopie électronique en transmission, une différence de contraste est associée à une différence de composition et/ou d'épaisseur (voir N.B.). Dans ce cas la zone claire posséderait une masse atomique plus faible que celle de l'alumine, elle peut donc être associée à une déplétion de la fibre en oxygène.

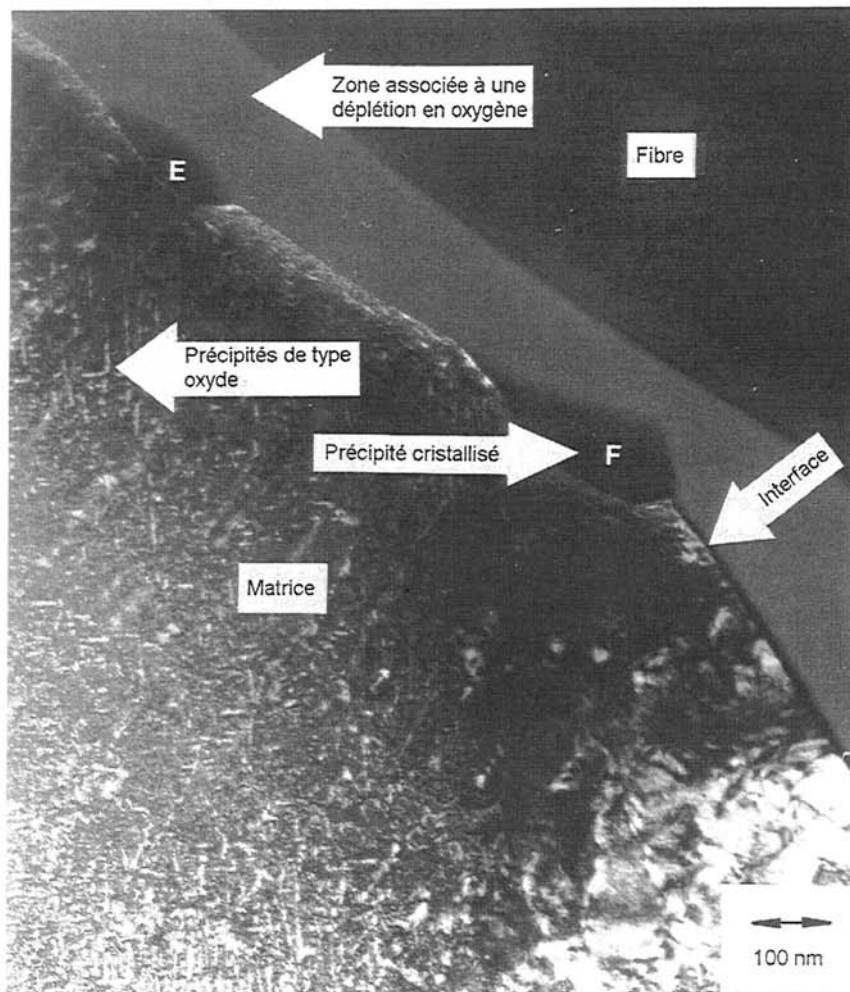
#### NOTA BENE

En microscopie électronique en transmission, l'intensité  $I$  du faisceau transmis est évalué par la formule :

$$I_{\text{transmis}} = I_0 e^{-\mu \rho t}$$

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire,  $\rho$  la masse spécifique et  $t$  l'épaisseur de la lame.





**Figure 9 :** Micrographie électronique en transmission, en champ sombre, de l'interface fibre-matrice.

Cette remarque est importante puisqu'elle permet de faire le lien avec la partie III du présent travail qui concernait l'étude de l'interface par XPS. On se souvient que l'étude par microscopie électronique en transmission d'un composite modèle sur substrats plans montrait la présence d'une zone claire dans l'alumine associée à une zone sombre dans la matrice. L'analyse par spectroscopie des-dits composites menait à la conclusion d'une diffusion très locale de l'oxygène à l'interface fibre-matrice.

La comparaison entre les clichés MET des matériaux modèles réalisés sur substrat plan et du matériau réel montre des similitudes très marquées, notamment en ce qui concerne les différences de contraste.

## Chapitre deuxième

# Evolution des caractéristiques de la fibre avec la température

---

Les micrographies présentées au chapitre précédent montraient une forte croissance cristalline de fibres. Pour comprendre ce phénomène et tenter d'y remédier, plusieurs types de manipulations et d'expériences ont été développées ci-après. Dans une première phase, des maintiens de la fibre en paliers, à température croissante sont effectués pour cerner le mode de croissance granulaire. A partir des résultats établis, l'influence de la vitesse de chauffage est déterminée pour essayer de résoudre le phénomène de grossissement des grains.

### Section 1

#### Maintiens à température constante

##### 1 | Résultats expérimentaux

La stabilité thermique des fibres ALMAX<sup>TM</sup> a été étudiée dans un premier temps en lui faisant subir des maintiens de une heure à différentes températures (de 1300°C à 1700°C). Les premiers maintiens ont été effectués dans un four classique sous air mais à partir de 1500°C, les préformes de fibres ont été chauffées sous argon directement dans l'appareillage d'élaboration du composite. Ces deux types d'atmosphère étant non réductrices, cette différence de conditions expérimentales n'a pas de conséquences notables sur l'évolution de la taille des grains<sup>2</sup>.

La première figure (figure 10) montre la fibre brute après désensivage à 900°C et servira de référence.

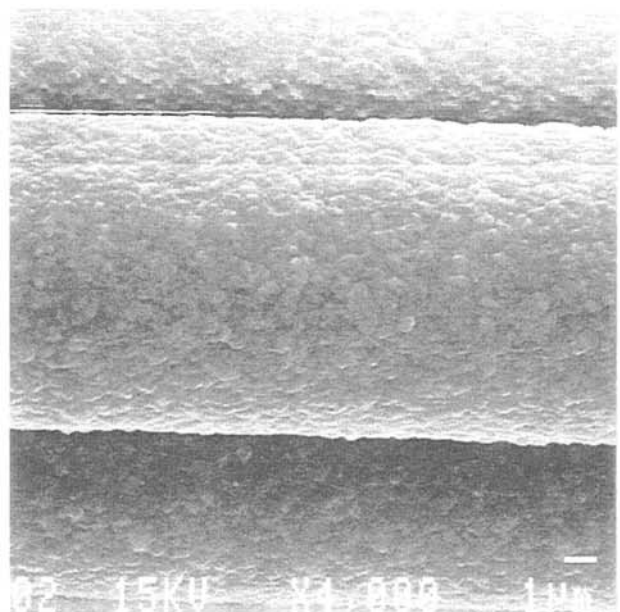


Figure 10 : Micrographie électronique en balayage des fibres brutes de désensivage.

<sup>2</sup> A.M. THOMSON & M.P. HARMER, J. Am. Ceram. Soc., 76 (9) 2248-56 (1993)

Son aspect est relativement lisse et la taille des grains est largement sub-micronique. La figure 11 montre la même fibre chauffée à 1300°C pendant une heure sous air.

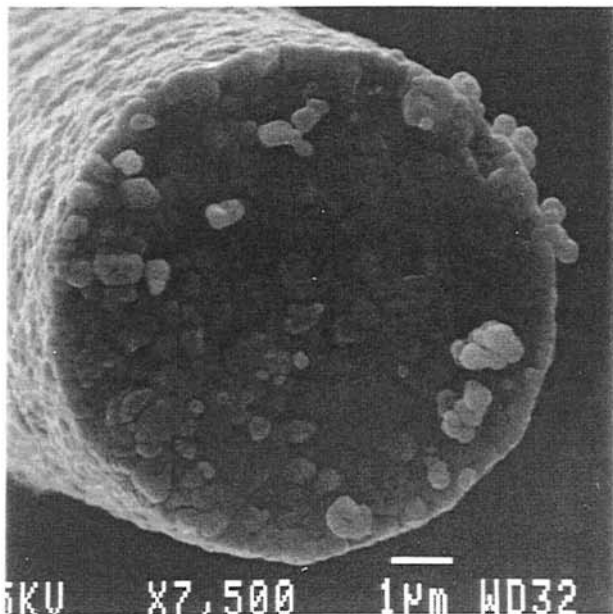


Figure 11 : Micrographie électronique en balayage d'une section de fibre après traitement à 1300°C pendant une heure sous air.

La microstructure et la morphologie de surface n'ont pas évolué ce qui est conforme aux données du fabricant. La figure 12 montre une section transverse de la fibre après traitement de une heure à 1400°C.

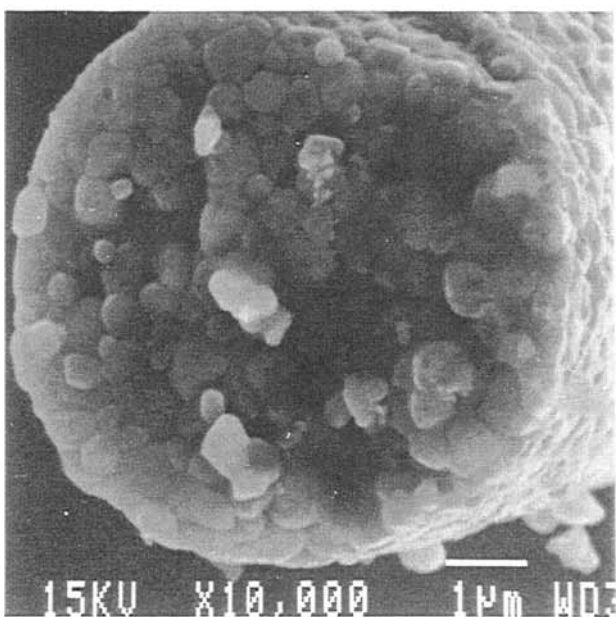


Figure 12 : Micrographie électronique en balayage d'une section de fibre après traitement à 1400°C pendant une heure sous air.

Une légère polygonalisation des joints de grains se dessine et le nombre de grains de petite taille diminue, ce qui indique que les processus de croissance granulaire débutent.

La figure 13 montre une section de fibres après traitement à 1500°C pendant une heure.

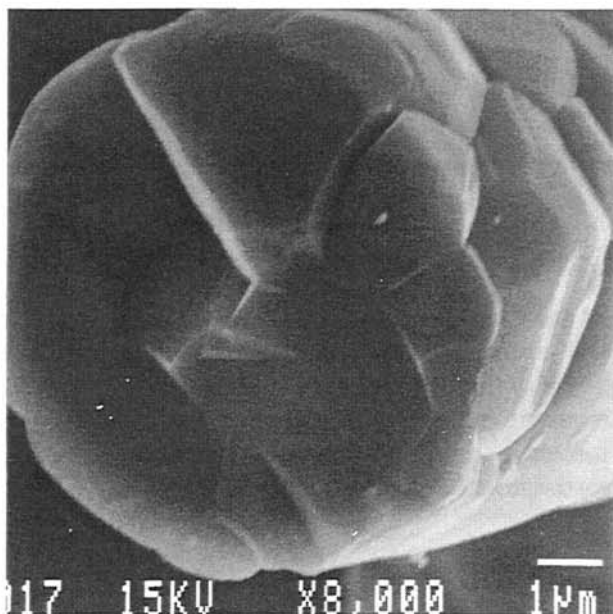


Figure 13 : Micrographie électronique en balayage d'une section de fibre après traitement à 1500°C pendant une heure sous argon.

L'évolution microstructurale est conséquente puisque les grains sont fortement polygonalisés et que leur taille rend la fibre mécaniquement inapte à jouer son rôle de renfort<sup>3</sup>.

Sur la figure 14, représentative de la microstructure de la fibre après traitement à 1600°C pendant une heure, on constate que la croissance granulaire se poursuit et que certaines fibres sont devenues totalement monocristalline sur leur section et possèdent la morphologie dite « bambou ».

<sup>3</sup> D. KOVAR & M.J. READEY, J. Am. Ceram. Soc., 77 (7) 1928-38 (1994)

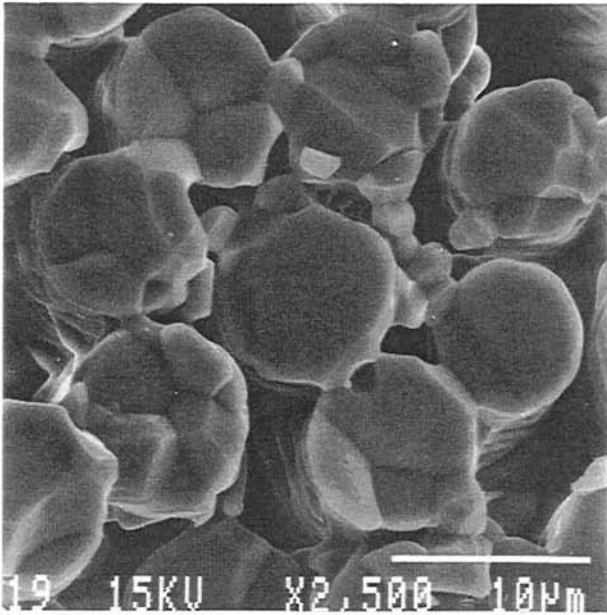


Figure 14 : Micrographie électronique en balayage d'une section de fibre après traitement à 1600°C pendant une heure sous argon.

Enfin la figure 15 montre l'aspect des fibres après traitement à 1750°C pendant 15 minutes.

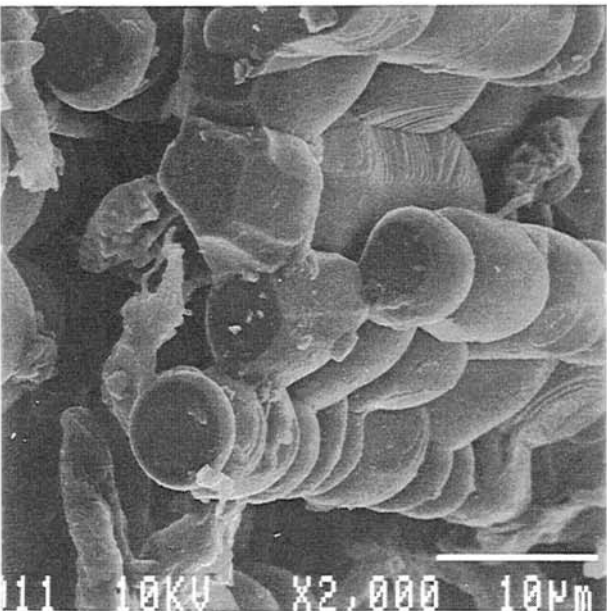


Figure 15 : Micrographie électronique en balayage d'une section de fibre après traitement à 1750°C pendant 15 minutes sous argon.

Les fibres autrefois cylindriques ont une tendance marquée à se sphéroïdiser en perles

monocristallines. Il est bien évident qu'à ce stade, le renforcement est devenu totalement inefficace.

La figure 16 résume l'évolution de la taille des grains des fibres en fonction de la température.

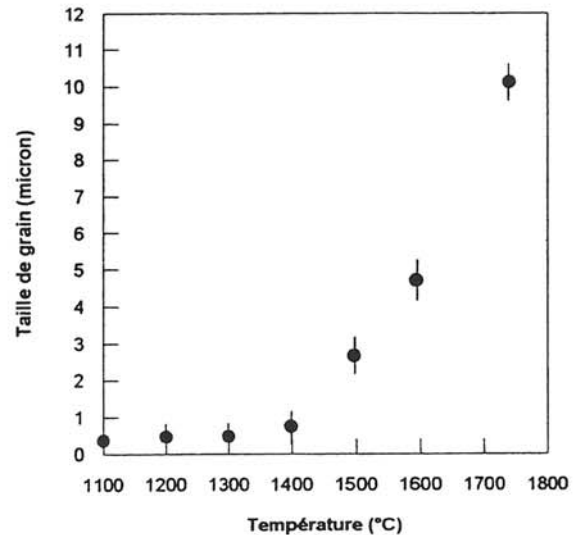


Figure 16 : Evolution de la taille de grain moyenne de la fibre en fonction de la température de recuit.

Pour des durées de maintien de 1 heure, on constate qu'à partir de 1400°C, la croissance des grains devient importante et mène à la destruction du renfort.

## 2 | Interprétation de la croissance granulaire

L'explication de la polygonalisation des grains qui engendre la discrétisation de la fibre nécessite quelques rappels sur la croissance des grains.

D'après Kingery<sup>4</sup>, la taille des grains d'une céramique à petits grains augmente quand celle-ci est maintenue à température élevée. Comme la taille moyenne des grains augmente, certains grains disparaissent au profit des autres. Une approche de la croissance des grains peut donc se faire par l'intermédiaire du taux de disparition de ceux-ci. La force motrice de ce processus est donc la différence d'énergie entre le matériau à grains fins et le matériau à gros grains, cette variation d'énergie provenant de la réduction des surfaces des joints de grains

<sup>4</sup> W.D. KINGERY « Introduction to ceramics », WILEY (1967)

Si tous les joints de grains ont une énergie identique, leurs angles de raccordement seront de 120°. Cette valeur ne se rencontre que pour les grains hexagonaux dont les joints sont des droites. Comme le montre la figure 17, les grains possédant moins de facettes ont des joints convexes par rapport au centre du grain.

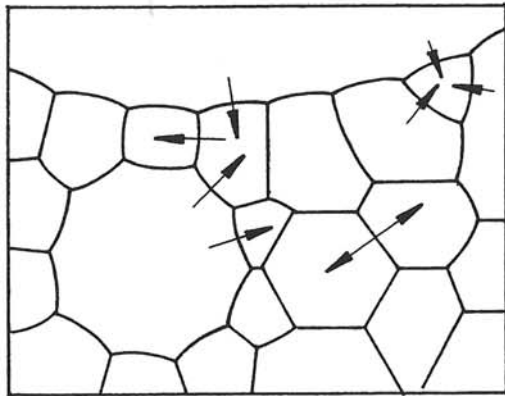


Figure 17 : Mécanisme de grossissement des grains dans une céramique dense et pure.

Ces joints de grains auront tendance à migrer vers leur centre de courbure pour minimiser leur énergie. Ceci aura pour effet de réduire la taille de ces grains au profit de ceux possédant plus de six facettes.

Quel que soit le grain, la force motrice de la croissance granulaire est proportionnelle au rayon de courbure d'un joint qui est lui-même proportionnel à la taille du grain. Par conséquent, la vitesse de croissance granulaire est inversement proportionnelle à la taille des grains (G) :

$$\frac{dG}{dt} = k \frac{1}{G}$$

Après intégration, on obtient l'équation générale :

$$G^2 - G_0^2 = 2kt$$

avec

$$k \propto \frac{e^{-\left(\frac{Q}{RT}\right)}}{RT}$$

$G_0$  étant la taille initiale des grains et  $Q$  l'énergie d'activation du système.

Cette loi parabolique caractérise en toute rigueur la croissance normale des grains dans une céramique dense et pure.

La fibre ALMAX™ possède une pureté supérieure à 99,5 %. Bien que cette valeur soit suffisante pour considérer les problèmes d'ordre chimique comme secondaires, la quantité d'impuretés présentes limite la mobilité des joints par effet de frottement ce qui nécessite l'emploi d'une autre loi de croissance.

A ce sujet de nombreux travaux portant sur la croissance granulaire de l'alumine ont montré que des quantités peu importantes d'impuretés (quelques centaines de ppm) suffisent pour modifier les cinétiques de croissance. Dans le cas de la fibre ALMAX™, la pureté donnée par le fabricant suggère que ce type de phénomène prend place et la loi de grossissement des grains est alors donnée par :

$$G^3 - G_0^3 = 3kt$$

Quand la taille des grains devient suffisante pour qu'elle soit égale à la taille de la fibre, la croissance granulaire est fortement ralentie. Les joints de grains auront alors tendance à former des surfaces planes perpendiculaires à l'axe de la fibre. La force motrice devient nulle et la croissance granulaire est stoppée. On obtient alors la structure dite « bambou » schématisée à la figure 18.

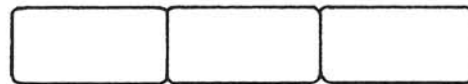


Figure 18 : Description schématisque de la structure « bambou ».

A ce stade, la morphologie de la fibre évolue, comme on peut le voir sur la dernière micrographie, vers une sphéroïdisation des cylindres. Le paragraphe suivant permet d'expliquer cette modification géométrique.

### 3 | Interprétation de la sphéroïdisation

Lorsque les fibres ont atteint une structure de type « bambou », leur morphologie peut encore évoluer en fonction de facteurs énergétiques et géométriques. Les grains cylindriques peuvent en effet prendre une forme de « tonneau » et même

dans certains cas se transformer en sphères totalement déconnectées les unes des autres<sup>5</sup>.

La figure 19 représente un modèle d'évolution microstructurale de la fibre. Au cours du chauffage, la forme des grains passe du cylindre de longueur « L » et de diamètre « d » (stade C) au tonneau de rayon de base « r » et d'angle au sommet « α » (stade T), puis à la sphère (stade S). L'angle « Ψ » est caractéristique de la réduction de taille du joint de grain.

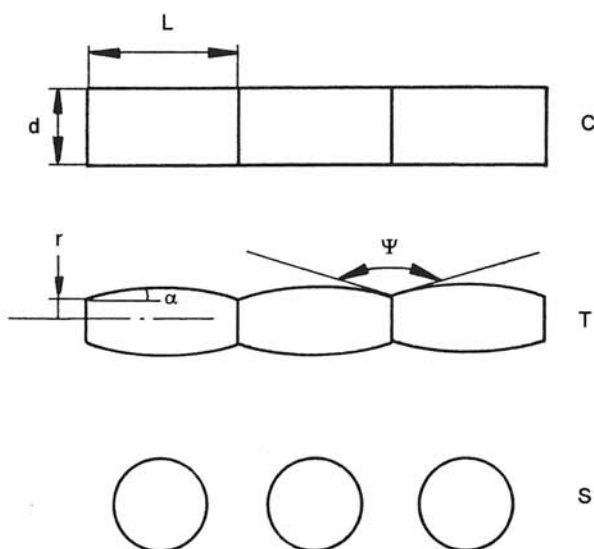


Figure 19 : Représentation schématique de l'évolution microstructurale de la fibre.

Cette modification de la forme des grains est décrite par la variation d'énergie de Helmholtz F du système:

$$F = A_g \sigma_{SV} + A_{jg} \sigma_{SS} \quad (1)$$

où  $A_g$  et  $A_{jg}$  sont les aires respectives des grains et des joints de grains,  $\sigma_{SV}$  est l'énergie de surface solide-gaz et  $\sigma_{SS}$  l'énergie de surface solide-solide.

Le calcul de cette fonction pour une configuration de type « tonneau » nécessite de poser deux conditions préalables : d'une part les tonneaux sont des volumes de révolution et donc symétriques par rapport à leur axe et d'autre part que chaque grain conserve sa masse au cours de l'évolution microstructurale.

Les énergies de surfaces sont liées entre elles par l'équation de Young :

$$\frac{\sigma_{SS}}{\sigma_{SV}} = 2 \cos \frac{\Psi_e}{2} \quad (2)$$

$\Psi_e$  étant l'angle de courbure d'équilibre. Il est défini à la figure 20 et représente la courbure des grains aux joints de grains.

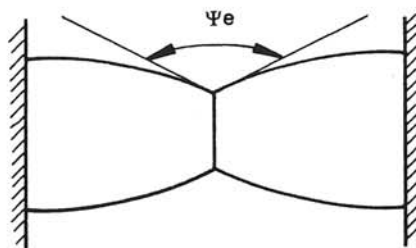


Figure 20 : Définition de l'angle de courbure d'équilibre.

Pour une température donnée,  $\Psi_e$  est une constante caractéristique d'un matériau céramique. Dans le cas de l'alumine, il se calcule à partir de la formule (2) avec des valeurs d'énergie de surface estimées<sup>6</sup> à  $\sigma_{SV} = 2,559 \cdot 10^{-3} T(K)$  J/m<sup>2</sup> et  $\sigma_{SS} = 1,913 \cdot 10^{-3} T(K)$  J/m<sup>2</sup>. A 1900 K on a alors  $\Psi_e = 140^\circ$ .

Le calcul développé ci-après consiste à déterminer l'énergie libre du grain en stade T par rapport à celle du grain en stade C et à en suivre l'évolution en fonction de la température à travers la variable  $\Psi$ .

Au stade T, la surface du grain  $A_g$  pouvant être assimilée à celle d'un tonneau on a :

$$A_g = \pi \frac{L^2}{\sin \alpha} \left[ 1 + \alpha \left( \frac{2r}{L} - \frac{1}{\tan \alpha} \right) \right]$$

où

$$\alpha = \frac{\pi - \Psi}{2}$$

De même, la surface du joint de grain est :

$$A_{jg} = \pi r^2$$

La valeur de r, rayon de base du tonneau, reste à déterminer et peut se calculer en résolvant l'équation de conservation des volumes :  $V_0$  (volume du cylindre initial) =  $V_1$  (volume du tonneau).

$$V_0 = \pi \frac{d^2}{4} L$$

<sup>5</sup> K.T. MILLER & F.F. LANGE, Acta Metall., vol. 37, N°5, p-1343-1347, 1989

<sup>6</sup> P. NIKOLOPOULOS, J. Mat. Sci., 20 (1985) 3993-4000

$$V_T = \pi L \left[ \frac{L^2}{6} + r^2 + \frac{L^2}{4} \left( \frac{2r}{L} - \frac{1}{\tan \alpha} \right) \frac{\alpha - \sin \alpha \cos \alpha}{\sin^2 \alpha} \right]$$

L'égalité des volumes mène à une équation du deuxième degré à une inconnue qui se résout facilement par la méthode du discriminant. On obtient alors :

$$r = -\frac{ML}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{L^2 \left[ \left( \frac{M}{2} \right)^2 + \frac{M}{\tan \alpha} - \frac{2}{3} \right] + d^2}$$

avec

$$M = \frac{\alpha - \sin \alpha \cos \alpha}{\sin^2 \alpha}$$

En substituant ces expressions dans l'équation de l'énergie libre de départ ① et en normant celle-ci en la rapportant à l'énergie libre du cylindre initial, on obtient :

$$\|F\| = \frac{F_T}{F_C} = \frac{\frac{L^2}{\sin \alpha} \left[ 1 + \alpha \left( \frac{2r}{L} - \frac{1}{\tan \alpha} \right) \right] + 2r^2 \cos \frac{\Psi_e}{2}}{d.L + \frac{d^2}{2} \cos \frac{\Psi_e}{2}}$$

Cette expression décrit l'énergie libre normalisée quand  $\Psi$  passe d'une valeur de  $180^\circ$  (configuration « tonneau » caractéristique d'une température de maintien de l'ordre de  $1600^\circ\text{C}$ ) à la valeur pour laquelle le joint de grain disparaît ( $r=0$ ). En dessous de cette valeur, les grains peuvent éventuellement continuer à faire chuter leur énergie en se sphéroïdisant. La norme de l'énergie libre  $F_S$  d'un grain sphérique dont le volume est identique à celui du cylindre initial est donné par la relation :

$$\|F_S\| = \frac{4 \left( \frac{3}{16} d^2 L \right)^{\frac{2}{3}}}{d.L + \frac{d^2}{2} \cos \frac{\Psi_e}{2}} \quad \text{③}$$

Cette valeur de l'énergie libre du grain correspond à l'énergie limite minimale du grain sphéroïdisé. Le graphe présenté à la figure 21 représente l'évolution de l'énergie du grain en fonction de  $\Psi$  qui est directement lié à la température de recuit.

Les courbes représentées en traits continus représentent l'évolution de l'énergie libre depuis le stade C ( $\Psi=180^\circ$ ) jusqu'à ce que les joints de grains disparaissent ( $r=0$ ). Au delà de ce point (courbe en traits pointillés), l'énergie libre décroît

pour atteindre la valeur limite calculée à l'équation ③.

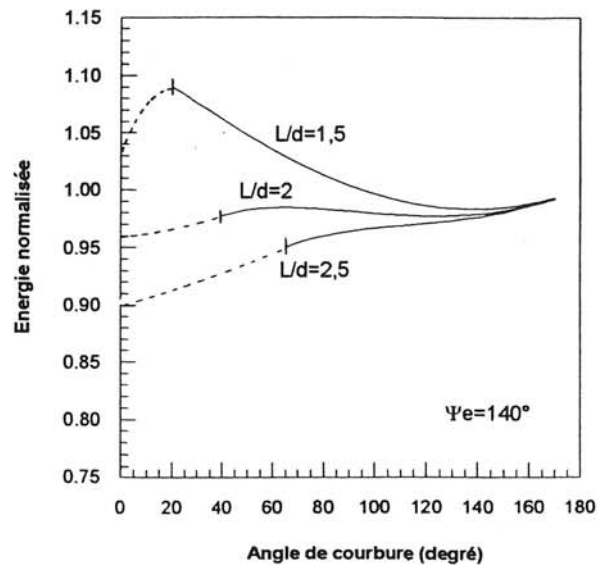


Figure 21 : Evolution de l'énergie libre du grain en fonction de l'angle de courbure et du rapport L/d.

Plusieurs courbes sont tracées et correspondent chacune à une géométrie particulière du grain cylindrique initial c'est-à-dire à une valeur de  $L/d$ . Toutes les courbes présentent évidemment un minimum de potentiel pour l'angle de courbure d'équilibre. Dans le cas de grains cylindriques pour lesquels le rapport  $L/d$  est égal à 2,5, il y a encore diminution de l'énergie du système, après la zone  $\Psi=\Psi_e$ , quand les grains se séparent. Dans le cas de la fibre ALMAX™, le rapport  $L/d$  est de l'ordre de 1 et on constate que pour des valeurs de  $L/d$  inférieures à 1,5 la courbe de l'énergie libre adopte la forme caractéristique d'une barrière de potentiel. Les grains ne réduisent pas leur énergie en diminuant  $\psi$  et la fibre ne se fragmente pas.

Cependant, ces calculs sont basés sur des recuits en atmosphère gazeuse ce qui est totalement différent du milieu dans lequel baignent les fibres lors de l'élaboration du composite. En effet, l'équation de Young liant les énergies de surface ne prend en compte que les énergies solide-solide et solide-vapeur. Dans le cas de l'élaboration par voie liquide, il faut tenir compte de l'énergie de surface solide-liquide et non plus solide-vapeur.

## 4 | Application à l'élaboration par voie liquide

L'équation de Young peut toujours s'appliquer en présence d'une phase liquide et devient :

$$\frac{\sigma_{SS}}{\sigma_{SL}} = 2 \cos \frac{\Psi_c}{2}$$

Grâce aux études de mouillabilité effectuées à la partie II, chapitre II et déjà repris dans la partie I lors des calculs de pression d'infiltration, la valeur de l'énergie de surface liquide-gaz est connue et est de l'ordre de  $1,450 \text{ J/m}^2$ . L'angle de mouillage NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de l'ordre de  $80^\circ$ , l'énergie de surface solide-vapeur étant égale à  $2,559-0,784 \cdot 10^{-3} T(\text{K}) \text{ J/m}^2$  (Référence 6).

A partir de l'équation du mouillage de Young :

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta$$

on peut connaître la valeur de  $\sigma_{SL}$  et en déduire l'angle de courbure d'équilibre qui est alors égal à  $115^\circ$  lorsque la fibre est au contact avec l'alliage liquide.

En reprenant la démarche du calcul précédent, l'évolution de l'énergie libre en fonction de l'angle de courbure se détermine facilement et est représentée à la figure 22.

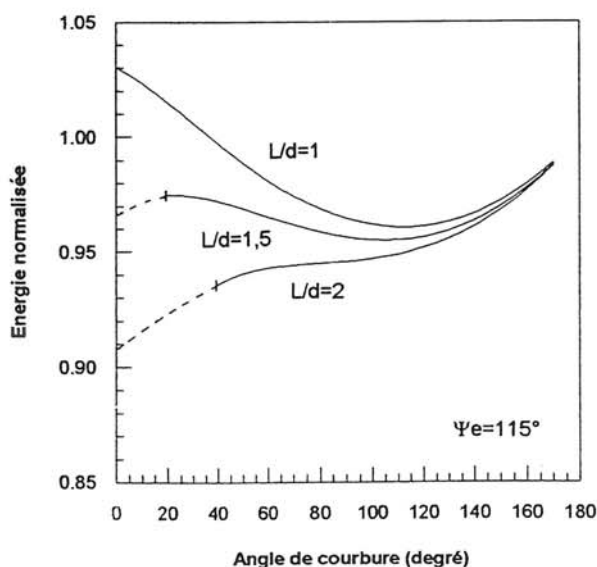


Figure 22 : Evolution de l'énergie libre du grain en fonction de l'angle de courbure et du rapport L/d.

Ces courbes sont du même type que celles présentées à la figure précédente avec cependant

une modification de la valeur L/d limite à partir de laquelle les grains commencent à se sphéroïdiser. Dans ce dernier cas, un rapport L/d inférieur à 2 est suffisant pour que les grains se séparent. Pour la fibre ALMAX™ (L/d=1) il n'y a aucun changement mais on peut noter toutefois que le milieu dans lequel baigne la fibre peut influencer sur son évolution microstructurale.

## Conclusion

La croissance des grains de la fibre correspond à une minimisation de l'énergie du système. La diffusion des espèces nécessaires à ce phénomène requiert une certaine quantité d'énergie fournie sous forme thermique pendant un certain temps. Pour réduire la croissance granulaire, il suffit donc soit de réduire l'apport d'énergie thermique, soit de réduire le temps pendant lequel la fibre reçoit cette énergie.

Pour fabriquer le composite, il est nécessaire d'infiltrer une préforme de fibres par l'intermétallique liquide. Les fibres sont alors soumises à une température de l'ordre de  $1700^\circ\text{C}$  qu'il n'est pas possible de diminuer. En revanche le temps pendant lequel la fibre est soumise à cette température peut diminuer.

La cinétique et le mode de croissance granulaire sont donc des données indispensables pour savoir s'il est envisageable de réaliser un matériau acceptable en réduisant la durée pendant laquelle la fibre est soumise à des températures déclenchant la croissance granulaire.

Plus prosaïquement, il s'agit de savoir s'il existe un temps limite de maintien à  $1700^\circ\text{C}$  en dessous duquel il n'y a pas croissance catastrophique de la taille des grains de la fibre. Ce temps sera appelé temps critique d'élaboration.

Une première série de traitements thermiques des fibres à différentes vitesses a tenté de cerner le problème. Des mèches de fibres (environ 3000 fibres) sont introduites dans un creuset cylindrique vertical qui est chauffé de manière identique à celui utilisé lors des infiltrations. La vitesse de chauffage est gérée par la puissance appliquée à l'ensemble. Une température de  $1680^\circ\text{C}$  peut ainsi être atteinte en 45 secondes si la puissance appliquée est maximale et jusqu'à 360 secondes pour la puissance la plus faible. La température de  $1680^\circ\text{C}$  a été choisie, car compte tenu de l'incertitude des températures dans le cas d'une coulée réelle ( $35^\circ\text{C}$ ), c'est la température la



plus basse pour laquelle on est sûr que l'alliage soit fondu.

L'évolution morphologique de la fibre est visualisée aux figures 23 et 24 qui montrent l'aspect micrographique pour les temps de montée en température les plus extrêmes soit 45 et 360 secondes.

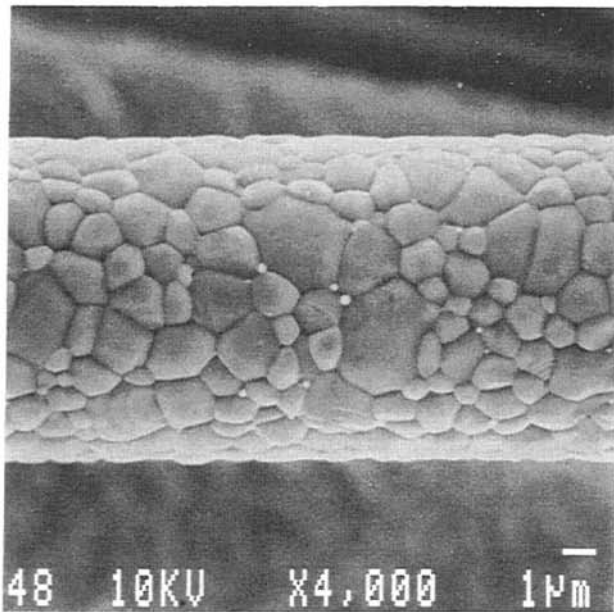


Figure 23 : Morphologie de la fibre après montée à 1680°C en 45 secondes.

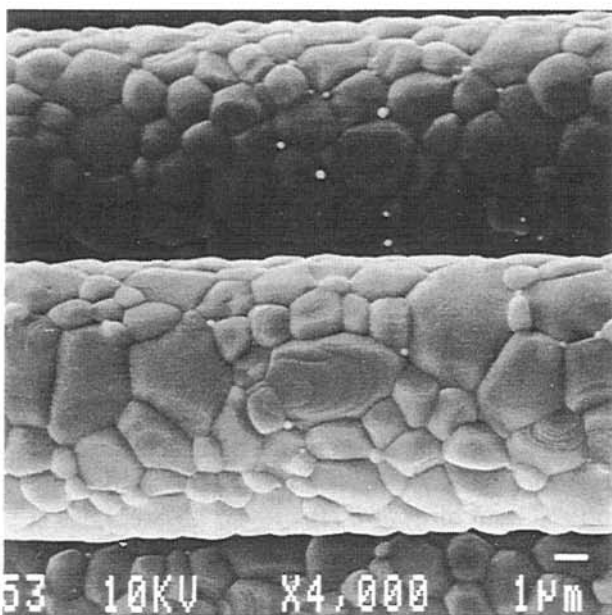


Figure 24 : Morphologie de la fibre après montée à 1680°C en 360 secondes.

La taille moyenne des grains de la fibre en fonction de la durée nécessaire pour atteindre 1680°C est reportée sur le graphe présenté à la figure 25.

La technique utilisée pour calculer la taille des grains est la méthode des intersections. Sur des micrographies comparables à celles présentées aux figures précédentes, trois droites sont tracées parallèlement à l'axe de la fibre. Les intersections entre les droites et les joints de grains sont comptées ce qui permet de remonter aisément à la taille moyenne des grains. Ces mesures sont effectuées à chaque fois sur au moins trois micrographies, la dispersion la plus importante étant inférieure à 15 %. Les barres d'erreur correspondant à ces valeurs sont reportées sur les graphes.

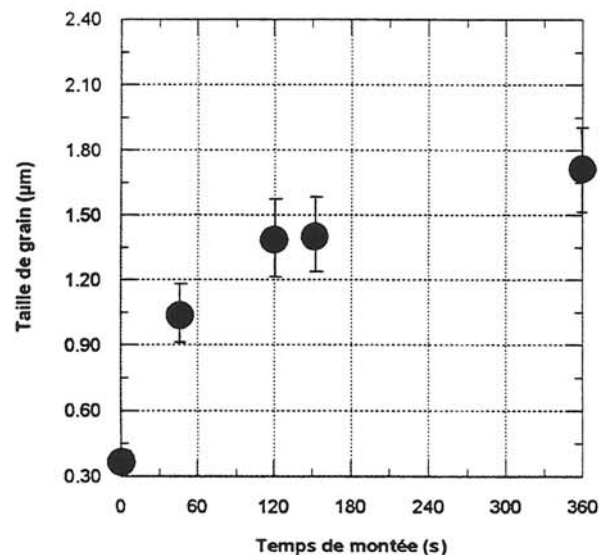


Figure 25 : Evolution de la taille moyenne des grains de la fibre en fonction du temps de montée à 1680°C.

La taille moyenne des grains pour une montée à 1680°C en 360 secondes est de 1,75 µm ce qui rend déjà la fibre impropre au renforcement. Si on chauffe la fibre à la même température en un temps plus court la taille de grain chute jusqu'à une valeur de 1,10 µm pour un temps de montée de 45 secondes. Cette taille de grains, nettement plus faible n'autorise toujours pas un renforcement efficace mais cette dernière manipulation permet de montrer que si l'on réduit la durée de maintien à 1680°C, on réduit la croissance cristalline. Cette remarque pose les

bases des deux sections suivantes qui déterminent la loi générale de croissance granulaire pour la fibre ALMAX™ à partir de résultats expérimentaux. Une fois cette loi connue, l'influence de la vitesse de chauffage sera modélisée et reliée à la taille des grains, ce qui permettra de déterminer par le calcul, le temps critique d'élaboration en dessous duquel il n'y a pas croissance catastrophique des grains de la fibre.

## Section 2 Détermination de la loi générale de croissance granulaire

La détermination de la loi générale de croissance granulaire pour la fibre ALMAX™ en fonction de la vitesse de montée cette fois doit permettre de connaître la cinétique et le mode de croissance des grains. C'est une étape indispensable avant de calculer l'évolution de la taille des grains en fonction de la vitesse de montée en température.

### 1 | Loi générale de croissance granulaire

L'expression de cette loi, déjà avancée dans la section précédente, s'écrit dans sa forme non intégrée :

$$G^m dG = K dt \quad \text{①}$$

La variable K englobant un certain nombre de paramètres tels que le volume molaire  $\Omega$ , l'énergie de surface  $\sigma_{SS}$ , le coefficient de diffusion D de l'espèce qui limite la diffusion et la température T. Après intégration à température constante et sachant que  $m = 2$  pour les alumines denses, cette loi peut s'écrire sous la forme :

$$G^3 - G_0^3 = K \cdot t = k_0 \frac{\sigma_{SS}}{T} e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \cdot t$$

Q étant l'énergie d'activation du système. Afin de déterminer sa valeur expérimentale, il faut isoler Q dans l'équation précédente.

$$\frac{KT}{\sigma_{SS}} = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

$\Leftrightarrow$

$$\ln \frac{KT}{\sigma_{SS}} = \ln k_0 - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Pour connaître l'énergie d'activation Q, il suffit donc de tracer la droite  $\ln(KT/\sigma_{SS})=f(1/T)$  et d'en déterminer le coefficient directeur. Pour ce faire, il est nécessaire de réaliser une série de manipulations qui seront décrites au paragraphe suivant.

### 2 | Détermination expérimentale de l'énergie d'activation

Le tracé de la courbe  $\ln(KT/\sigma_{SS})=f(1/T)$  nécessite d'effectuer des séries de recuit des fibres à différentes températures. La mesure de la taille de grain moyenne pour chaque température et durée de recuit permettra de calculer K par la relation  $K \cdot t = G^3 - G_0^3$ .

Enfin, les variations de l'énergie interfaciale  $\sigma_{SS}$  avec la température sont connues et données par :  $\sigma_{SS} = 1,913 - 0,611 \cdot 10^{-3} T \text{ J/m}^2$  (T en Kelvin)<sup>7</sup>.

La figure 26 représente le logarithme de  $KT/\sigma_{SS}$  en fonction de l'inverse de la température de recuit pour des maintiens de 1 heure.

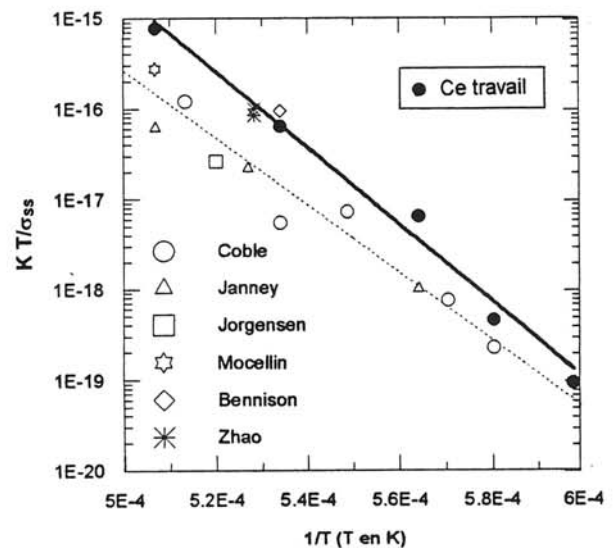


Figure 26 : Tracé de la courbe  $\ln(KT/\sigma_{SS})=f(1/T)$  permettant de déduire l'énergie d'activation pour l'alumine de la fibre ALMAX™.

<sup>7</sup> P. NIKOLOPOULOS, J. Mat. Sci., 20 (1985) 3993-4000

Outre les valeurs expérimentales obtenues lors de cette étude, on trouvera des valeurs de références de Coble<sup>8</sup>, Janney<sup>9</sup>, Jorgensen<sup>10</sup>, Mocellin<sup>11</sup>, Bennison<sup>12</sup> et Zhao<sup>13</sup>, issues de la bibliographie. Ces valeurs concernent des alumines plus ou moins denses et les seules valeurs caractéristiques d'une céramique complètement dense (comme celle de la fibre ALMAX<sup>TM</sup>) sont celles de Zhao et Bennison qui sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

La droite ajustant au mieux ces points expérimentaux est tracée sur le diagramme en trait plein et correspond à une valeur de l'énergie d'activation de 800 kJ/mol. Cette valeur est proche de 700 kJ/mol, énergie d'activation obtenue en ajustant de la même manière les points issus de la bibliographie (pointillés) et concernant les alumines moins denses et qui peuvent comporter des impuretés.

Ce calcul permet en outre de connaître la valeur numérique de la constante  $k_0$ . Celle-ci est l'ordonnée à l'origine de la droite tracée sur le diagramme et vaut  $1,2 \cdot 10^6 \text{ m}^5 \text{ Ks}^{-1} \text{ J}^{-1}$ . Cette valeur sera aussi utilisée ultérieurement lors du calcul de l'influence de la vitesse de montée en température sur la croissance granulaire.

### Section 3

## Détermination du temps critique d'élaboration

## Influence de la vitesse de chauffage

### 1 | Relation temps-température

Pour évaluer l'influence de la vitesse de chauffage, le premier travail consiste à déterminer la relation entre la température des fibres et le temps en prenant en compte le chauffage et le refroidissement des fibres. En fonction de la puissance appliquée lors du chauffage (de 5 à 25 kW) le temps nécessaire pour atteindre 1680°C varie. A partir de cette température, le chauffage est coupé. Le graphique présenté à la

figure 27 caractérise les différentes allures de chauffage et montre que les vitesses de refroidissement sont identiques quelle que soit la vitesse de montée.

L'étape suivante consiste à mettre en équation ces courbes expérimentales par ajustement numérique.

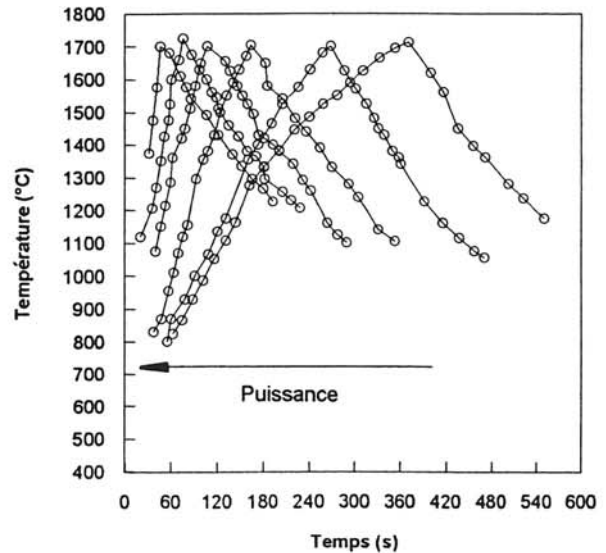


Figure 27 : Enregistrements des courbes de montées et descentes en température des fibres en fonction de la puissance appliquée.

#### a) Descente en température

La descente peut être correctement décrite par une loi générale de type :

$$T = B.e^{-A.t}$$

Les coefficients A et B sont déterminés pour chaque courbe (cf. figure 28) et reportées dans le tableau A. Les vitesses de descente étant très proches, on constate (tableau A) que le coefficient A ne varie que très peu ce qui souligne la bonne reproductibilité des conditions de traitement thermique obtenues avec cet appareillage.

<sup>8</sup> R.L. COBLE, J. Appl. Phys. 32 [5] p-793-799 (1961)

<sup>9</sup> M.A. JANNEY, J. Am. Ceram. Soc. 74 [7] p-1680 (1991)

<sup>10</sup> P.J. JORGENSEN & J.H. WESTBROOK, J. Am. Ceram. Soc. 47 [7] p-332-38 (1964)

<sup>11</sup> A. MOCELLIN & W.D. KINGERY, J. Am. Ceram. Soc. 56 [6] p-309-314 (1973)

<sup>12</sup> S.J. BENNISON & M.P. HARMER, J. Am. Ceram. Soc. 68 [1] p-622-624 (1985)

<sup>13</sup> J. ZHAO & M.P. HARMER, J. Am. Ceram. Soc. 70 [12] p-860-866 (1987)

Temps de montée	Loi de descente $T=f(t)$
45 secondes	$T=1887 \exp(-2,27 \cdot 10^{-3} t)$
75 secondes	$T=2040 \exp(-2,39 \cdot 10^{-3} t)$
106 secondes	$T=2247 \exp(-2,46 \cdot 10^{-3} t)$
163 secondes	$T=2461 \exp(-2,28 \cdot 10^{-3} t)$
267 secondes	$T=3255 \exp(-2,44 \cdot 10^{-3} t)$
360 secondes	$T=3743 \exp(-2,13 \cdot 10^{-3} t)$

Tableau A : Valeur des coefficients d'ajustement pour la loi de descente en température.

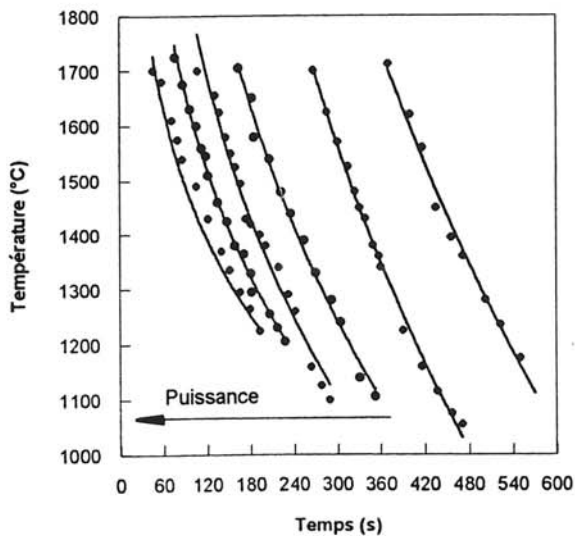


Figure 28 : Représentation des lois d'ajustement calculées pour les descentes en température.

### b) Montée en température

Pour la montée, la loi qui s'accorde le mieux avec les points expérimentaux est de type :

$$T = B' t^{A'}$$

Les coefficients  $A'$  et  $B'$  étant cette fois encore déterminés pour chaque courbe (cf. figure 29) et résumés dans le tableau B :

#### NOTA BENE

Pour toutes les courbes, on observe à 1200°C un décrochement dans l'alignement des points. Cet accident est dû au changement de gamme de lecture du pyromètre optique utilisé pour mesurer la température des fibres.

Temps de montée	Loi de montée $T=f(t)$
45 secondes	$T=202 t^{0,55}$
75 secondes	$T=215 t^{0,48}$
106 secondes	$T=199 t^{0,48}$
163 secondes	$T=116 t^{0,53}$
267 secondes	$T=116 t^{0,48}$
360 secondes	$T=135 t^{0,43}$

Tableau B : Valeurs des coefficients d'ajustement pour les lois de montée en température.

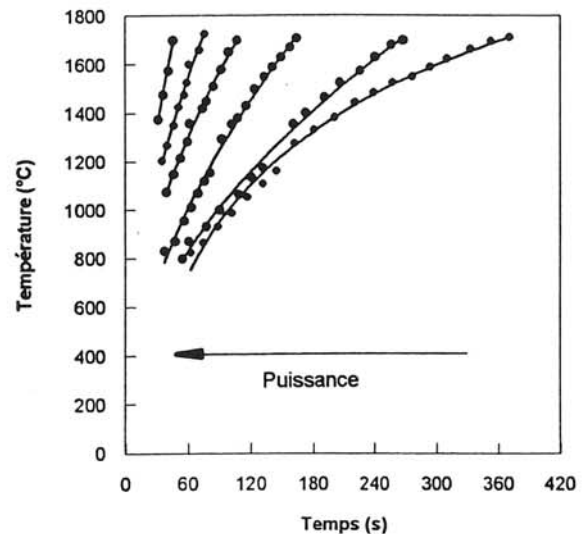


Figure 29 : Représentation des lois d'ajustement calculées pour les montées en température.

## 2 | Application à la loi de croissance granulaire

La loi de croissance granulaire générale (équation ①) permet de connaître la taille des grains en fonction de constantes maintenant connues, du temps et de la température, soit  $G=f(T,t)$ . Le paragraphe précédent avait pour objet de fixer la dépendance de ces deux variables entre elles, la taille des grains peut donc maintenant être connue à partir de la seule variable temps.

La valeur de  $K$  n'étant plus constante en fonction du temps, il faut intégrer à nouveau cette équation. Les lois de dépendance de la température vis à vis du temps étant différentes lors de la montée et de la descente en température, la séparation des calculs est nécessaire, la taille des grains est alors donnée par :

$$G^3 - G_0^3 = \int_{t_{1400}}^{t_{1680}} K(t).t.dt + \int_{t_{1680}}^{t_{1400}} K(t).t.dt$$

Le premier terme représente la montée en température et le deuxième la descente. Les bornes des intégrales correspondent au temps nécessaire pour atteindre la température notée en indice. A ce sujet, seules sont prises en compte les températures supérieures à 1400°C car la détermination de Q (cf. section 2) n'est rigoureusement valable qu'au dessus de cette température. De plus, en dessous de cette température la croissance granulaire n'est pas décelable.

En remplaçant les expressions par leurs valeurs, on obtient :

$$G^3 - G_0^3 = \int_{t_{1400}}^{t_{1680}} k_0 \frac{1,913 - 0,61110^{-3} \cdot (B' \cdot t^{A'})}{B' \cdot t^{A'}} \cdot e^{-\left(\frac{800}{R \cdot B' \cdot t^{A'}}\right)} \cdot t \cdot dt + \int_{t_{1680}}^{t_{1400}} k_0 \frac{1,913 - 0,61110^{-3} \cdot (B_e^{-At})}{B_e^{-At}} \cdot e^{-\left(\frac{800}{R \cdot B_e^{-At}}\right)} \cdot t \cdot dt$$

A, B, A' et B' étant différents pour chaque temps de montée choisi.

Ces intégrales ne se calculent pas de manière analytique, leurs valeurs ont donc été déterminées graphiquement. Les tailles des grains ainsi calculées sont reportées en fonction du temps de montée à 1680°C sur le graphe présenté à la figure 30. Les calculs ont bien sûr été faits pour des temps de montées correspondant à ceux des manipulations expérimentales et dont les résultats sont eux aussi reportés sur le graphe présenté à la figure 30. On constate un accord relativement bon entre les points expérimentaux et ceux issus de la modélisation. Sachant le modèle proche de la réalité, il est possible de l'extrapoler pour des temps inférieurs à 45 secondes sans risque d'erreurs majeures.

Une fois cette courbe connue, il reste à déterminer le temps critique pour lequel l'élaboration du matériau mène à une croissance granulaire compatible avec une tenue mécanique acceptable du renfort.

### 3 | Détermination du temps critique d'élaboration

La détermination du temps critique d'élaboration passe par la connaissance de la relation entre la résistance à la rupture de la fibre et la taille des grains qui la composent. Cette relation peut être déterminée à partir de la courbe d'évolution de la résistance à la rupture de la fibre en fonction de la température<sup>14</sup>. A partir de cette courbe et du graphe présenté à la figure 16 qui lie la taille des grains de la fibre à la température, la relation entre la résistance à la rupture des fibres et la taille moyenne des grains peut être facilement déduite. Cette dernière courbe est elle aussi dessinée sur le graphe présenté à la figure 30.

La taille de grain critique d'élaboration peut être déterminée à partir du graphe présenté à la figure 30 et de la loi des mélanges. En effet, en première approximation, la résistance à la rupture du composite est donnée par la relation :

$$\sigma_{\text{composite}}^R = (1 - V_f) \sigma_{\text{NiAl}}^R + V_f \sigma_{\text{fibre critique}}^R$$

Le cahier des charges prévoit une limite à la rupture minimale en température équivalente à celle des superalliages soit 600 MPa à 800°C. A cette température  $\sigma_{\text{NiAl}}^R$  peut être estimée à 150 MPa (cf. tableau A de la partie I),  $V_f$  est toujours égal à 44 %. Pour vérifier les spécifications du cahier des charges et en tenant compte de la dispersion des mesures,  $\sigma_{\text{fibre critique}}^R$  doit donc être supérieure ou égale à 1350 MPa. Cela correspond à une taille moyenne de grain de 0,6 micron et donc, en reportant cette valeur sur la courbe des temps de montée, à un temps critique de 14 secondes (cf. circuit tracé sur la figure 30).

Ce temps critique d'élaboration de 14 secondes ne paraît pas complètement irrationnel dans la mesure où les préformes peuvent être infiltrées en un temps bien plus court à condition de disposer de l'appareillage expérimental adéquat. Une possibilité est de maintenir les fibres à 1400°C, température pour laquelle il n'y a pas de croissance granulaire décelable, tout en fondant l'alliage dans un creuset séparé. Une fois la matrice liquide, celle-ci peut être injectée à grande vitesse dans la préforme.

<sup>14</sup> Données MITSUI Mining Company

Si tout ce processus peut s'effectuer en moins de 14 secondes, le problème crucial du refroidissement du matériau complet demeure. Pour que le renfort conserve une taille de grain raisonnable, il sera nécessaire de tremper le matériau pour que le temps global d'exposition des fibres à une température de plus de 1400°C soit inférieur au temps critique d'élaboration.

## Conclusion du deuxième chapitre

Cette étude de croissance cristalline a permis de connaître les modes de croissance granulaire de la fibre et d'évaluer leur impact sur ses

performances mécaniques et sur la méthode d'élaboration. Il résulte de la modélisation effectuée que des infiltrations à très grande vitesse avec trempe du matériau composite sont nécessaires pour que le renfort conserve des caractéristiques mécaniques en rapport avec le cahier des charges. Il est à noter que ce traitement thermique ne pourra qu'être bénéfique quant à la microstructure de la matrice mais dommageable quant aux contraintes résiduelles.

Cependant, il ressort aussi de cette étude que l'emploi d'un renfort monocristallin de faible diamètre, insensible aux températures élevées, permettrait à la fois d'élaborer un matériau dans de bonnes conditions tout en obtenant des performances accrues.

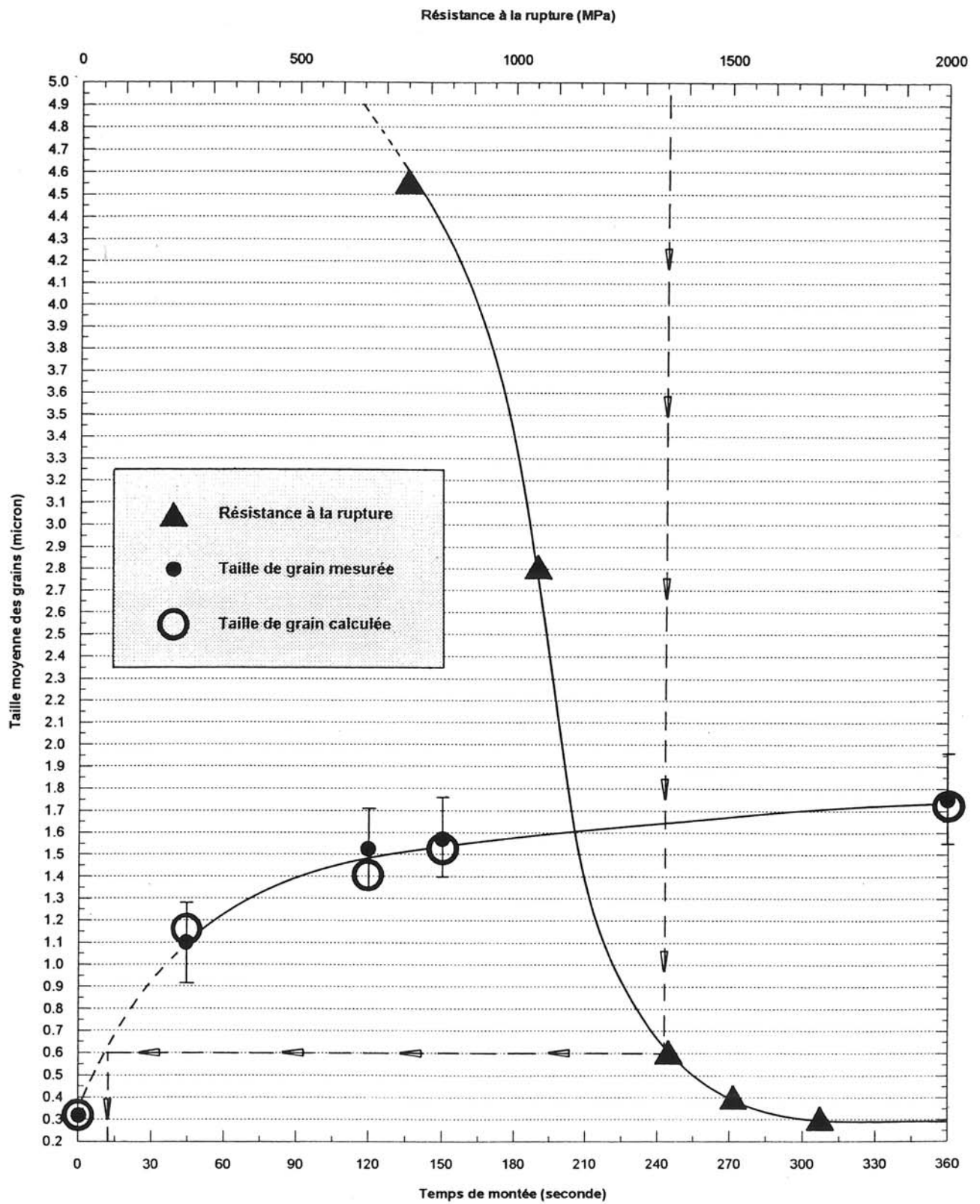


Figure 30 : Représentation graphique de l'évolution de la taille des grains en fonction de la vitesse de chauffage à 1680°C. Les points expérimentaux (●) et les points calculés (○) sont reportés, la courbe en pointillés étant l'extrapolation de la loi de croissance pour les très grandes vitesses de chauffage. Ce graphe visualise également l'évolution de la contrainte à la rupture de la fibre en fonction de la taille des grains (▲).

# Etude par microscopie électronique en faisceau faible de la microstructure de la matrice, rôle des dislocations dans la zone interfaciale

---

### Introduction

Au cours du premier chapitre de cette partie, des micrographies par microscopie électronique en transmission de l'interface ont été observées. L'une d'elle montrait en particulier une densité de dislocations importante dans la matrice. L'origine de ces dislocations est très probablement d'ordre thermique, leur rôle étant d'accommoder les contraintes issues de la différence de coefficient de dilatation thermique entre la fibre et la matrice.

Les dislocations dans les alliages intermétalliques en général et dans NiAl en particulier sont relativement bien connues et ont fait l'objet de nombreuses recherches<sup>15 16 17</sup>. Il est cependant

intéressant de comparer les résultats relatifs à NiAl monolithique et ce travail sur les composites.

A cet effet, des lames minces de composites sont préparées suivant les mêmes techniques que précédemment et étudiées par microscopie électronique en transmission suivant une technique particulière, dite du faisceau faible et plus connue sous sa dénomination anglo-saxonne : weak beam.

Cette méthode permet d'imager les dislocations et le plus souvent de les indexer sans ambiguïté.

L'étude d'un matériau par la technique du faisceau faible met à contribution la théorie de la microscopie électronique en transmission qu'elle interprète de manière détournée. Plus précisément, en microscopie classique, on place le cristal en position de Bragg pour avoir une diffraction aussi forte que possible, en microscopie en faisceau faible, on se place

---

<sup>15</sup> P. VEYSSIERE & J. DOUIN, « *Intermetallic compounds, principle and practice* », vol. 1, chap. 22, p-519, éd. par J.H. WESTBROOK & R.L. FLEISCHER, WILEY (1994)

<sup>16</sup> D.B. MIRACLE, « *Overview n°104, The physical and mechanical properties of NiAl* », Acta. Metall. Mater., vol 41, N°3, p-649 (1993)

---

<sup>17</sup> D.B. MIRACLE & R. DAROLIA, « *Intermetallic compounds, principle and practice* », vol. 2, chap. 3, p-53, éd. par J.H. WESTBROOK & R.L. FLEISCHER, WILEY (1994)



volontairement hors position de Bragg pour pouvoir imager le coeur des dislocations. Cette technique particulière nécessite un rappel sur la théorie de la microscopie électronique en transmission qui sera donné dans la première section. A partir de ces lois, le principe de la microscopie en faisceau faible sera défini plus clairement et son application au composite NiAl-ALMAX™ étudiée à la deuxième section.

## Section 1

### La microscopie électronique en transmission, méthode du faisceau faible

#### Mise au point théorique

#### 1 | La diffraction électronique

##### a) Approche géométrique

Les paragraphes ci-dessous ne sont qu'un résumé très édulcoré de la théorie cinématique permettant l'interprétation des clichés de microscopie électronique en transmission. De plus amples renseignements sont fournis dans l'ouvrage de référence de J.W. Edington<sup>18</sup> d'où sont tirées les quelques équations qui vont suivre.

#### NOTA BENE

Les traitements de texte, même les plus modernes, ne permettant pas de représenter facilement la flèche sur les vecteurs, ceux-ci sont représentés par convention dans une typographie différente :

$$\vec{b} = \mathbf{b}$$

Pour les mêmes raisons les indices négatifs des plans cristallographiques sont notés avec le signe - sous l'indice :

$$\bar{1} = \underline{1}$$

Pour les équations importantes qui, elles, peuvent être écrites avec un logiciel approprié, les flèches figurent effectivement sur les vecteurs.

<sup>18</sup> J.W. EDINGTON, « *Monographs in practical electron microscopy in material sciences* », Philips Technical Library (épuisé)

#### EXPRESSION DE L'ONDE DIFFUSÉE

En microscopie électronique en transmission, un faisceau d'électrons monochromatique est accéléré vers un spécimen préparé sous forme de lame mince. A la sortie de l'échantillon émergent deux types de faisceaux, le faisceau transmis et les faisceaux diffractés résultants des interactions électron-matière. Ces derniers sont focalisés par une lentille objectif pour former une figure de diffraction dans son plan focal image comme le montre la figure 31. Les amplitudes obtenues constituent la transformée de Fourier du réseau cristallin.

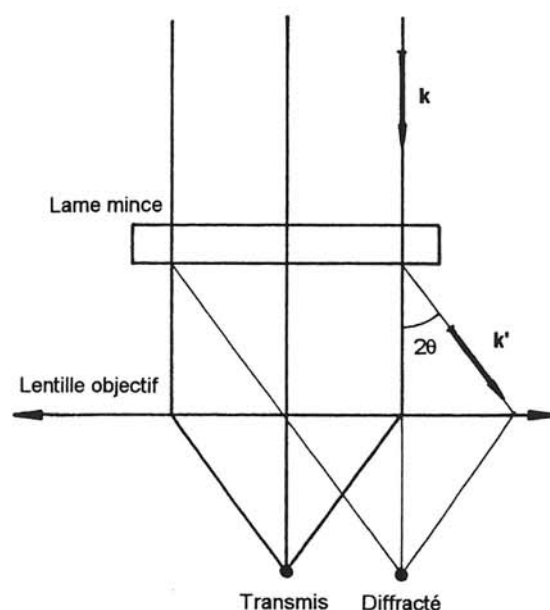


Figure 31 : Trajectoire des faisceaux à la sortie de l'échantillon.

La diffusion du faisceau incident par un atome est schématisée à la figure 32. Une onde incidente plane de type  $\Psi_i = \exp i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$  arrive sur l'atome. Il en résulte une onde diffusée sphérique de type  $\Psi_d = 1/r \cdot \exp i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$ , de même énergie que l'onde incidente (collision élastique) et qui se propage dans une direction déviée de  $2\theta$ .

Le rendement de chaque type d'atome pour la diffusion est décrit par le facteur de diffusion atomique « f » qui dépend principalement de l'angle de diffusion et du numéro atomique.

Ces phénomènes de diffusion individualisés pour chaque atome peuvent se généraliser à tous les atomes de la lame, on parle alors de diffusion par une collection d'atomes ou, plus communément, de diffraction.

Soit le même atome A. Sa position dans le réseau cristallin peut se repérer dans un système de coordonnées cartésiennes (cf. figure 33).

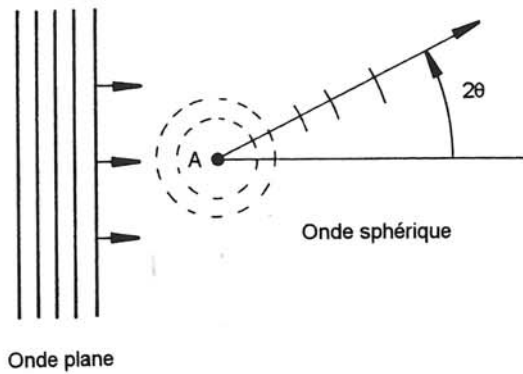


Figure 32 : Diffusion d'une onde plane par un atome A et formation d'une onde de diffusion sphérique se propageant dans une direction déviée de  $2\theta$  par rapport à la direction incidente.

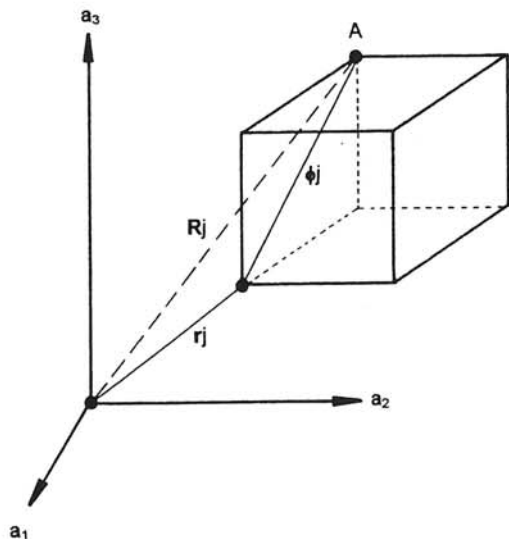


Figure 33 : Système de coordonnées permettant le repérage d'un atome dans le réseau cristallin.

Le vecteur  $\mathbf{R}_j$  repérant l'atome  $j$  peut se décomposer en  $\mathbf{r}_j$  repérant la maille et  $\phi_j$  repérant l'atome dans la maille. Lors de la diffusion du faisceau d'électrons incident (caractérisé par un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ ,  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ ) par l'atome A, il y a création d'une onde diffusée sphérique déphasée, déviée de  $2\theta$  et caractérisée par son vecteur d'onde  $\mathbf{k}'$ ,  $|\mathbf{k}'| = 2\pi/\lambda$  (cf. figure 34).

Soit  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ , en sommant sur tous les atomes du cristal, on obtient l'amplitude diffusée totale dans la direction  $\mathbf{q}$  :

$$\Phi_d = \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{r} \sum_{\text{atome}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \cdot f(\mathbf{q}) \cdot e^{-i\mathbf{q} \cdot \phi_j}$$

qui peut s'exprimer sous une forme plus utilisable :

$$\Phi_d = \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{r} \cdot G \cdot S$$

où  $G$  représente les caractéristiques de la maille et  $S$  celles du motif.

#### ETUDE DE $G$ : CONDITIONS DE BRAGG

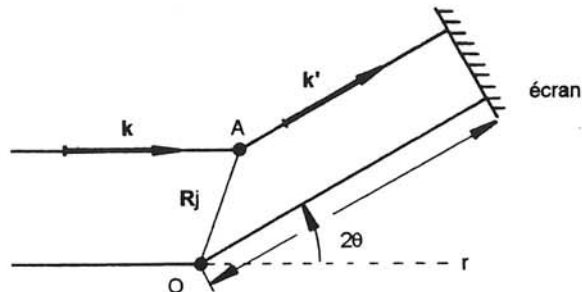


Figure 34 : Processus de diffusion électronique par deux atomes, formation d'interférences constructives.

$G$  sera maximum, donc l'intensité diffractée sera maximale si tous les termes sous l'exponentielle sont égaux à 1, c'est à dire si  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j = 2\pi$  quelque soit  $j$ . (5)

Comme  $\mathbf{r}_j$  est une combinaison de translations élémentaires du réseau, ceci ne sera réalisé que si  $\mathbf{q}$  est un vecteur du réseau réciproque, c'est à dire  $\mathbf{q} = \mathbf{g}$  où  $\mathbf{g}$ , par convention, désigne tout vecteur du réseau réciproque.

#### LE RÉSEAU RÉCIPROQUE

En pratique, il est plus simple de décrire la position d'un atome A par ses coordonnées cartésiennes que par un vecteur  $\mathbf{R}_j$ . La relation (5) s'écrit alors à l'aide des vecteurs de base  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  du repère :

$$\begin{aligned} \mathbf{q} \cdot \mathbf{a} &= 2\pi h \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{b} &= 2\pi k \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} &= 2\pi l \end{aligned}$$

où  $h, k$  et  $l$  sont des entiers.

Cet ensemble d'équations est connu sous le nom de conditions de « Laue ». Si ces conditions sont satisfaites, la diffraction est maximale. A titre de remarque, on signalera que la loi de Laue est équivalente à la loi de « Bragg » :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

La notion de réseau réciproque est très importante car celui-ci peut être utilisé en tant qu'outil, au même titre que la sphère d'Ewald pour simplifier considérablement l'interprétation de figures de diffraction.

Le réseau réciproque dérive directement des conditions de Laue et peut être défini par l'équation :

$$\mathbf{q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (6)$$

où  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  sont les vecteurs de base du réseau réciproque et sont définis par :

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 2\pi \text{ et } \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \dots = 0$$

Si on multiplie l'équation ⑥ par  $\mathbf{a}^*$ , on retrouve la première condition de Laue. Les conditions  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 2\pi$  et  $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0$ , etc. ont une explication pratique simple : ces produits scalaires signifient simplement que  $\mathbf{a}^*$  est perpendiculaire au plan (b,c), etc. et que  $|\mathbf{a}^*| = 2\pi/|\mathbf{a}|$ . La figure 35 illustre cette définition pour un réseau direct orthogonal.

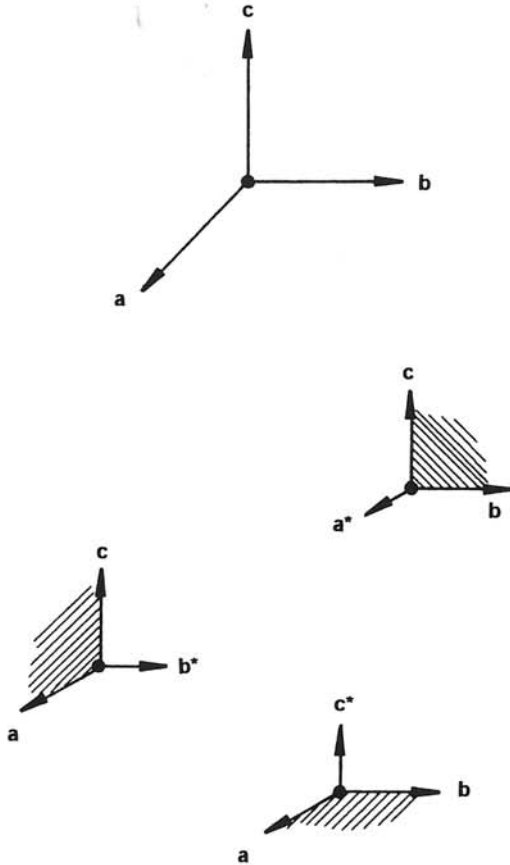


Figure 35 : Relations géométriques entre les vecteurs de base du réseau réciproque et ceux du réseau cristallin direct.

Le réseau réciproque possède deux propriétés fondamentales qui lui confère tout son intérêt :

- ① Le vecteur  $\mathbf{g}(hkl)$  décrivant la position d'un point G de coordonnées hkl dans le réseau réciproque est perpendiculaire au plan (hkl) du réseau direct.
- ② La norme de  $\mathbf{g}$  est égale à  $2\pi/d_{hkl}$  où  $d_{hkl}$  est la distance réticulaire de la famille de plans (hkl).

L'intensité diffractée par le cristal est donc maximale dans les directions définies par les conditions de Laue (ou de Bragg). La construction de la sphère d'Ewald permet de visualiser ces conditions. Considérons une sphère de rayon  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ , centrée en S et telle que  $SO = \mathbf{k}$ , O étant l'origine du réseau réciproque. Chaque fois qu'un noeud du réseau réciproque est sur la sphère d'Ewald, il y aura un maximum d'intensité dans la direction correspondante (cf. figure 36).

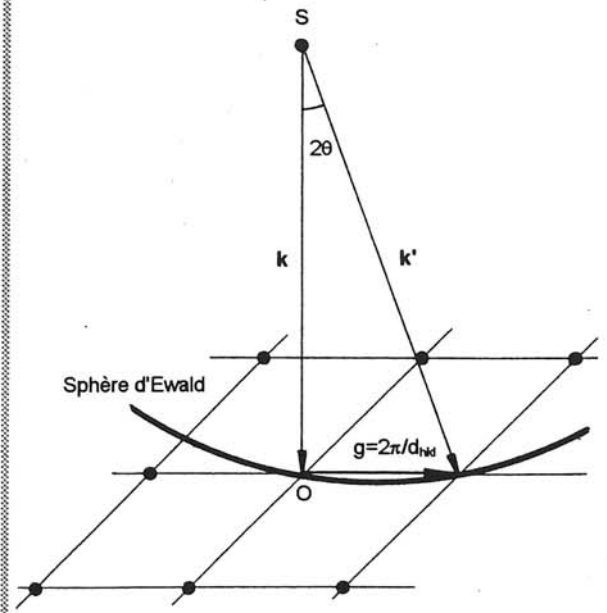


Figure 36 : Construction de la sphère d'Ewald schématisant les conditions de Bragg.

#### ÉCART À LA POSITION DE BRAGG

En position de Bragg, on a :  $\mathbf{g} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \Leftrightarrow \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$   
 Considérons un vecteur  $\mathbf{s}$  représentant l'écart à la position de Bragg, on a :  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g} + \mathbf{s}$   
 On constate donc visuellement sur la figure 37 que l'intensité des spots de diffraction est directement liée à l'écart à la position de Bragg.

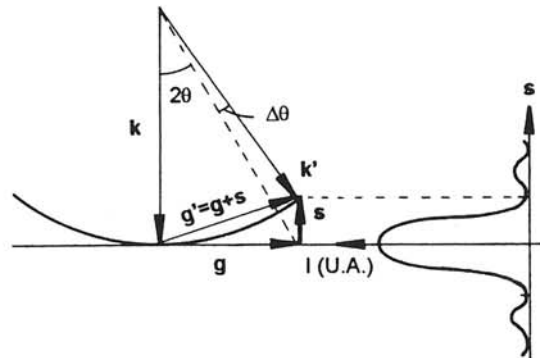


Figure 37 : Définition des vecteurs  $\mathbf{g}$  et  $\mathbf{s}$  et visualisation de l'intensité diffractée en fonction de l'écart à la position de Bragg.

Comme on vient de l'expliciter, la microscopie électronique en transmission permet de visualiser sur l'écran du microscope le réseau réciproque correspondant à la structure analysée et par là même de remonter à la structure du cristal. Grâce

à ce phénomène, la microscopie électronique en transmission permet de connaître les phases cristallisées en présence dans un matériau et donc de l'identifier.

La microscopie électronique en transmission permet aussi d'imager le cristal ce qui est expliqué dans le sous paragraphe suivant.

### b) Imagerie

La microscopie électronique en transmission permet l'obtention simultanée de deux types d'information complémentaires qui sont fournies par les propriétés de la lentille objectif. L'observation peut se faire dans le plan focal, on obtient alors le diagramme de diffraction décrit au paragraphe précédent ou dans le plan image comme le montre le schéma présenté figure 38.

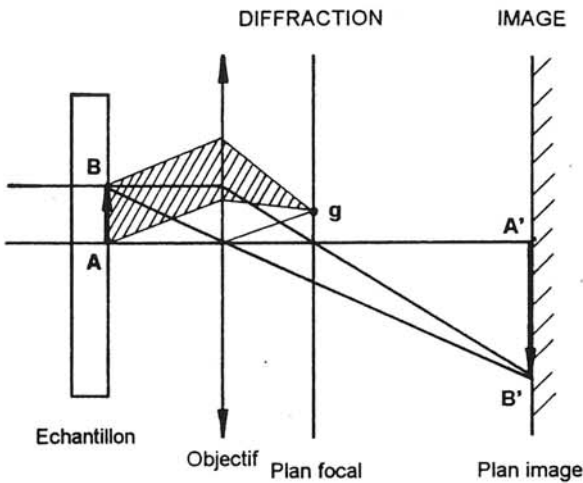


Figure 38 : Les deux mises au point possibles en MET.

Dans le cas d'un objet très mince (épaisseur < 500 Å pour une tension d'accélération du microscope de 200 kV) et faiblement absorbant, l'image obtenue en recomposant le faisceau transmis et tous les faisceaux diffractés ne présente pas de contrastes, elle restitue simplement le faisceau incident - cf. figure 39 (a) -.

Pour obtenir un contraste, on introduit un diaphragme dans le plan focal de l'objectif (diaphragme de contraste) qui sélectionne un ou plusieurs faisceaux à partir desquels sera formée l'image.

Deux types d'image peuvent alors être obtenues :

□ les micrographies en fond clair où seuls les électrons transmis participent à la formation de l'image - cf. figure 39 (b) -.

■ les micrographies en fond noir (ou champ sombre) pour lesquelles l'image est formée à partir d'un faisceau diffracté - cf. figure 39 (c) -. Dans ce cas, on incline le

faisceau incident par un jeu de déflexions électrostatiques pour que le faisceau diffracté soit dans l'axe du microscope. Ce type de micrographie, issue d'un faisceau d'énergie bien inférieure à celle du faisceau incident, permet d'obtenir des contrastes plus fins et d'imager ainsi des défauts plus ténus.

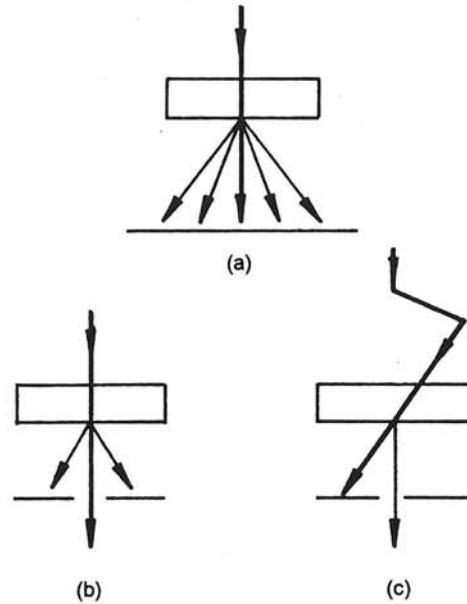


Figure 39 : Les différents modes d'obtention de l'image en MET.

Le passage entre le diagramme de diffraction et l'image peut s'exprimer sous forme de transformées de Fourier. Soit  $f(x,y)$ , la fonction de transmission de la lumière diffusée par l'échantillon. La formation du diagramme de diffraction peut s'exprimer en ces termes :

$$F(x/f\lambda, y/f\lambda) = T.F. [f(x,y)]$$

$f$  étant la distance focale de la lentille et  $\lambda$  la longueur d'onde des électrons incidents.

La formation de l'image est obtenue une nouvelle fois par transformée de Fourier du diagramme de diffraction :

$$\Psi(X,Y) = T.F. [F(x/f\lambda, y/f\lambda)]$$

## 2 | Application à l'étude des dislocations, le faisceau faible

La microscopie électronique en transmission classique est fréquemment utilisée pour l'étude des dislocations qu'elle permet de visualiser. Une technique dérivée, dite du faisceau faible permet en outre d'imager le coeur des dislocations et de les indexer. Cette technique sera décrite dans le sous-paragraphe b) après un cours rappel sur les dislocations.

### a) Dislocations-définitions

Une dislocation est un défaut cristallin linéaire qui est défini par sa ligne  $\mathbf{u}$ , par son vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$  (ce vecteur représente le défaut de fermeture d'un circuit qu'on aurait tracé autour de la dislocation dans un plan perpendiculaire à celle-ci), et par son plan de glissement qui contient les vecteurs  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{b}$ .

En général  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{b}$  ont une orientation relative quelconque mais il existe deux cas particuliers fréquents et importants. Les dislocations « vis » caractérisées par l'égalité  $\mathbf{b} \wedge \mathbf{u} = \mathbf{0}$  et les dislocations « coins » caractérisées par l'égalité  $\mathbf{b} \cdot \mathbf{u} = 0$ . Dans le premier cas, la ligne de la dislocation est parallèle au vecteur de Burgers, dans le deuxième cas, elle lui est perpendiculaire.

Un matériau cristallin métallique comporte un grand nombre de dislocations, mobiles les unes par rapport aux autres. Deux dislocations peuvent donc réagir entre elles pour donner naissance à une ou plusieurs autres dislocations.

La réaction entre deux dislocations  $\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$  obéissent à deux lois, l'une géométrique :

$$\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_3$$

et l'autre énergétique :

$$||\mathbf{b}_1||^2 + ||\mathbf{b}_2||^2 \geq ||\mathbf{b}_3||^2$$

### b) Etude des dislocations par MET en faisceau faible

En microscopie électronique en transmission, en champ clair comme en champ sombre, on recherche toujours à placer le cristal en position de Bragg - cf. figure 40 (a) -. Toute déformation du réseau cristallin modifie cette condition de sorte que la microscopie traditionnelle est sensible au champ de déformation à longue distance du défaut.

La microscopie par faisceau faible prend le contre pied de cette situation. En s'écartant volontairement de la position de Bragg ( $\mathbf{s}$  grand), la résolution est ainsi nettement améliorée (jusqu'à 10 Å). Seules les zones déformées, qui sont au voisinage du coeur de la dislocation, se trouvent en position de Bragg - cf. figure (b) -.

Cette méthode est donc sensible aux champs de contraintes locaux.

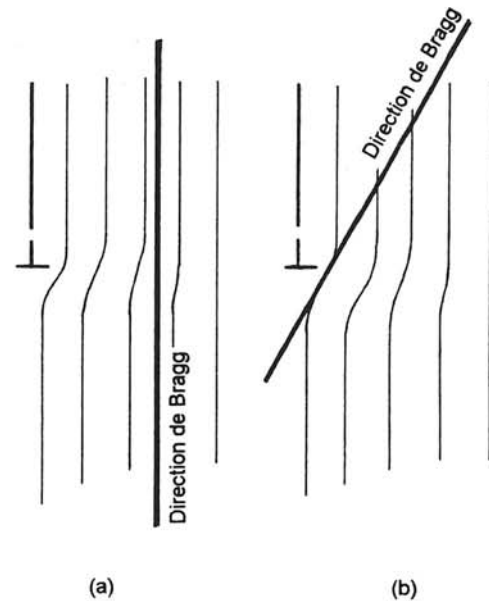


Figure 40 : Visualisation des parties du cristal en position de Bragg pour la microscopie classique (a) et en faisceaux faibles (b).

### c) Méthode de prise des clichés

L'étude des dislocations par MET nécessite l'utilisation de porte-échantillons double inclinaison permettant de connaître l'orientation en cours d'observation. La technique utilisée est celle prescrite par Edington<sup>19</sup>. Pour ce faire, un premier plan cristallographique simple doit être indexé sans ambiguïté par diffraction. Ensuite, à l'aide d'une projection stéréographique, les plans cristallographiques accessibles peuvent être indexés.

Ceci fait, les directions des vecteurs de Burgers appartenant à ce plan, peuvent être déterminées en utilisant les conditions d'extinction des dislocations. Celles-ci découlent directement de l'équation de l'onde diffractée.

Soit  $\psi(\mathbf{g})$ , l'amplitude de l'onde diffractée, dans l'approximation cinématique on a:

<sup>19</sup> J.W. EDINGTON, « *Monographs in practical electron microscopy in material sciences* », Philips Technical Library (épuisé)

$$\Psi(\vec{g}) = \frac{i\pi}{\xi_g \text{ lame}} \int e^{-2i\pi\vec{g}\cdot(\vec{r}+\vec{s})} dz$$

Pour une dislocation vis, le champ de déplacement  $\mathbf{r}$  est par définition proportionnel à  $\mathbf{b}/2\pi$ . Pour  $\mathbf{s}$  petit ( $\approx 0,2 \text{ nm}^{-1}$ ), en première approximation il vient :

$$\Psi(\vec{g}) = k \cdot \int e^{-i\vec{g}\cdot\vec{b}} dz$$

Ce qui peut se traduire simplement par le fait que l'onde diffractée s'annule lorsque le produit scalaire  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}$  s'annule. L'onde associée à l'image ne diffracte pas et la dislocation reste invisible.

Pour une dislocation coin, le champ de déplacement  $\mathbf{r}$  est aussi fonction de  $\mathbf{b}\wedge\mathbf{u}$ . Cette fois, l'onde diffractée s'annule si à la fois  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}=0$  et  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}\wedge\mathbf{u}=0$ .

Cependant, le terme  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}\wedge\mathbf{u}$  est du deuxième ordre par rapport au terme  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}$ . On peut montrer que lorsque  $\mathbf{s}$  est suffisamment grand, la seule condition  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}=0$  entraîne l'extinction totale des dislocations ayant le vecteur de Burgers correspondant.

Ceci explique donc la marche à suivre pour la détermination des vecteurs de Burgers. Pour chaque plan cristallin indexé, on prend des images à partir de plusieurs vecteurs  $\mathbf{g}$ . En comparant ces micrographies entre elles, les conditions d'extinction des dislocations sont observées et à partir des produits  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}=0$ , les composantes des vecteurs de Burgers sont déterminées.

Les lignes de dislocations sont elles aussi obtenues par un processus déductif. En déterminant la direction de la projection de la dislocation pour plusieurs orientations d'observation, on peut déterminer la direction réelle, dans le cristal, d'une dislocation. A partir de trois axes de zones et de trois directions projetées et à l'aide d'une projection stéréographique et d'une abaque de Wulff, la direction réelle de la ligne de la dislocation est déterminée par l'intersection, sur la projection stéréographique, des trois directions projetées.

## Section 2

### Application au composite NiAl-ALMAX<sup>TM</sup>

#### 1 | Indexation des dislocations sur des micrographies en faisceau faible d'une partie de l'interface fibre-matrice

La figure 41 est une micrographie d'une partie de la matrice jouxtant l'interface. Les dislocations sont imagées à partir d'une onde  $\mathbf{g}=[200]$  appartenant au plan (001).

Une zone particulièrement riche en informations a été agrandie. Elle est présentée figure 42 et montre la présence de deux familles de dislocations, celle dont la ligne apparente est sensiblement parallèle à l'interface et celle dont la ligne apparente lui est approximativement perpendiculaire

A partir des techniques d'indexation précédemment explicitées, les dislocations de cette zone de matériau et de toute la matrice enrobant la fibre ont pu être indexées. Un schéma agrandi du réseau de dislocations est dessiné figure 43, les différents vecteurs de Burgers indexés  $\mathbf{y}$  sont indiqués.

Tous les clichés obtenus pour tous les vecteurs  $\mathbf{g}$  et tous les plans cristallins indexés ne sont pas montrés. Néanmoins, tous les vecteurs de Burgers des dislocations recensées dans le matériau, et toutes les lignes correspondantes (si elles ont pu être déterminées) sont rassemblées dans le tableau C.

$\mathbf{b}$	$\mathbf{u}$	Plan contenant la dislocation
[110]	[110]	(110)
[110]	$\epsilon(110)$	(110)
[111]		(110)
[001]	[110]	(110)

Tableau C : Résumé des différentes dislocations présentes dans le matériau.

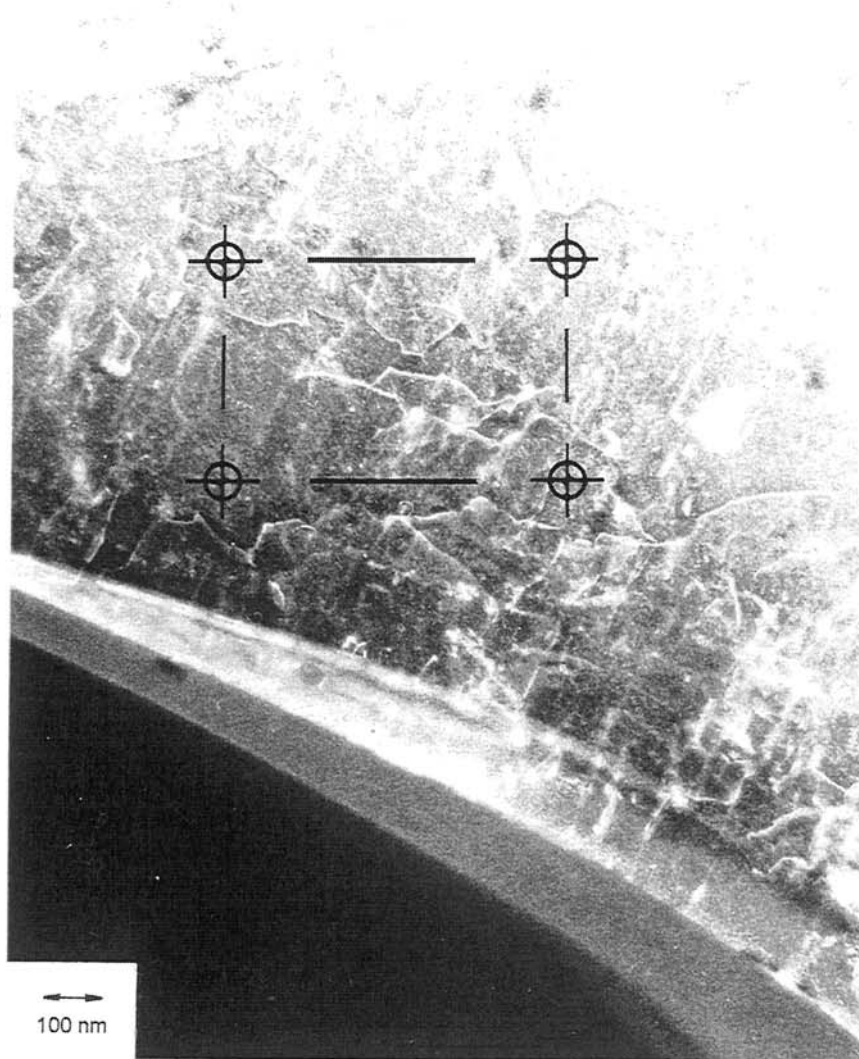


Figure 41 : Micrographie en faisceau faible de la matrice aux abords de l'interface.

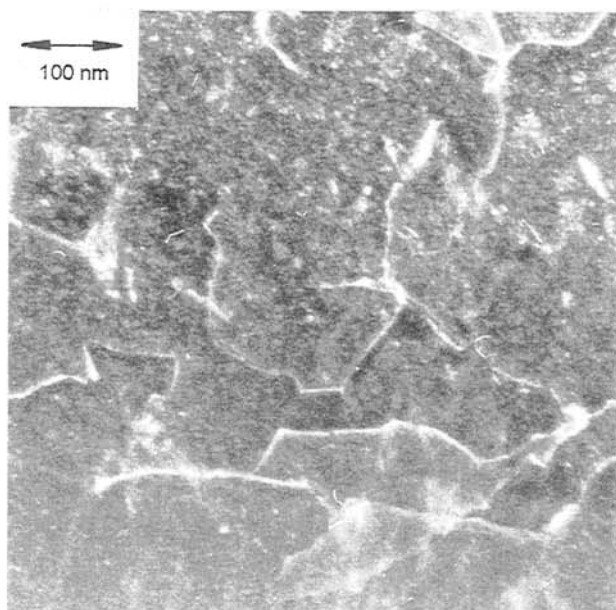


Figure 42 : Région agrandie du cliché présenté à la figure 41.

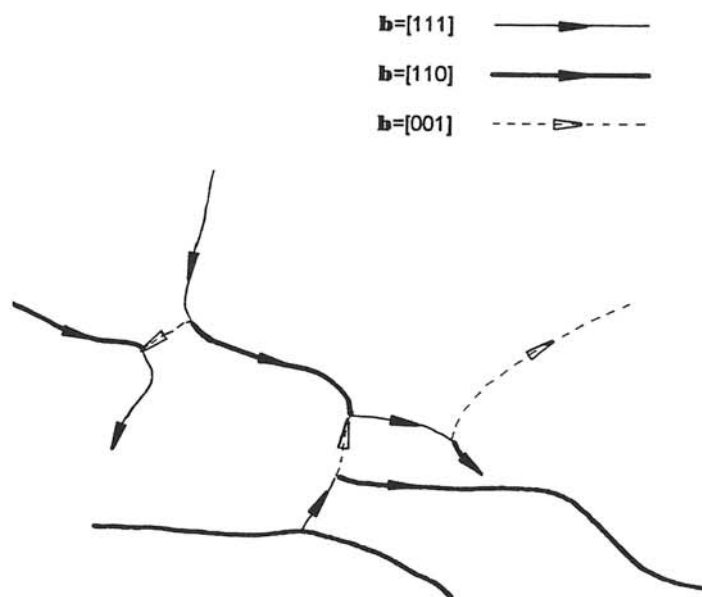


Figure 43 : Schéma renseignant les dislocations mises en évidence sur les clichés précédents.

## 2 | Rappels bibliographiques

La direction de sollicitation affecte les modes d'existence des dislocations dans un grain. On peut séparer le cas des monocristaux « mous » (direction de sollicitation  $\langle 100 \rangle$ ) et les monocristaux « durs » sollicités dans toutes les autres directions.

### a) Les monocristaux « mous »

Ces cristaux possèdent à l'ambiante une limite d'élasticité de l'ordre de 300 MPa et un allongement à la rupture compris entre 0,5 et 2,5 %. Dès 400°C, la ductilité augmente et l'allongement à la rupture peut même atteindre 190 % à 700°C<sup>20</sup>.

Quelle que soit la température, les systèmes de glissement observés dans les monocristaux mous montrent l'activité du vecteur de Burgers  $\langle 100 \rangle$  exclusivement, les plans de glissement associés étant généralement  $\{110\}$ <sup>22</sup>.

### b) Les monocristaux « durs »

La déformation des monocristaux durs nécessite des contraintes bien plus importantes que celles des monocristaux mous, la limite d'élasticité étant de l'ordre de 1200 MPa à température ambiante<sup>23</sup>. Ces monocristaux ont des modes de rupture fragile de l'ambiante jusqu'à 400°C mais tolèrent une déformation plastique au delà de cette température, l'allongement à la rupture pouvant aller jusqu'à 90 % à 900°C<sup>24</sup>.

En dessous de 400°C le vecteur de Burgers dominant est  $\langle 111 \rangle$ . A partir de cette température il y a apparition de dislocations de vecteur de Burgers de type  $\langle 110 \rangle$  qui contribue à faire chuter la contrainte d'écoulement. Les plans de glissement associés à ces deux dislocations étant dans tous les cas  $\{112\}$  et  $\{110\}$ <sup>25</sup>.

<sup>20</sup> D.F. LAHRMANN, R. DAROLIA & al., « High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV », éd. par L. JOHNSON, J.O. STIEGLER & D.P. POPE, MRS Proc. vol 213 p-603 (1991)

<sup>21</sup> R.R. BOWMAN & R. DAROLIA, HITEMP review, NASA Conf. Pub. 10039, 47-1 (1989)

<sup>22</sup> D.F. LAHRMANN, R. DAROLIA & al., « High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV », éd. par L. JOHNSON, J.O. STIEGLER & D.P. POPE, MRS Proc. vol 213 p-255 (1991)

<sup>23</sup> P. VEYSSIERE, « Les alliages intermétalliques », rapport de fin de contrat SGDN N°25/SGDN/STS/VST/2/OR 23/12/91

<sup>24</sup> R.D. FIELD, D.F. LAHRMANN & R. DAROLIA Acta. Metall. Mater. 39, 2951 (1991)

<sup>25</sup> D.B. MIRACLE Overview n°104, Acta. Metall. Mater. vol.41 N°3 p-649 (1993)

## c) Dissociation-décomposition

L'énergie des dislocations non coins de type  $\langle 110 \rangle$  glissant sur les plans  $\{110\}$  est suffisamment faible pour que la décomposition en deux  $\langle 100 \rangle$  ne soit pas possible. Cependant, les dislocations coins  $\langle 110 \rangle \{110\}$  peuvent se décomposer en deux  $\langle 100 \rangle \{110\}$  sans changement d'énergie.

Il a été montré qu'un domaine d'instabilité existe pour les dislocations coins de type  $\langle 111 \rangle \{110\}$ . Celles-ci peuvent se décomposer pour former  $\langle 110 \rangle + \langle 100 \rangle$  ou trois  $\langle 100 \rangle$ .

A partir de 400°C, la déformation est contrôlée par le mouvement des dislocations  $\langle 110 \rangle$  qui peuvent se dissocier par montée en deux partielles de type  $1/2 \langle 111 \rangle$  dans les plans  $\{110\}$ .

## 3 | Interprétation

Les micrographies électroniques en faisceau faible ont montré la présence de plusieurs familles de dislocations dans la matrice autour de la fibre.

L'indexation précédente identifie quatre types de vecteurs de Burgers :  $\mathbf{b}=[110]$ ,  $\mathbf{b}=[\bar{1}10]$ ,  $\mathbf{b}=[111]$  et  $\mathbf{b}=[001]$ . Le rôle de chacune de ces dislocations va être explicité en fonction de l'accommodation des contraintes résiduelles d'origine thermique.

Avant tout, il convient de rappeler les différentes contraintes existant dans la matrice aux abords de l'interface. On se rappellera le graphe montrant l'évolution des contraintes présenté au chapitre III de la partie I et répété figure 44.

Les contraintes axiales et circonférentielles présentent une très forte discontinuité à l'interface fibre-matrice alors que les contraintes radiales évoluent de manière progressive. Ces discontinuités provoquent la mise en tension axiale et circonférentielle de la matrice et peuvent être accommodées par des dislocations dont le vecteur de Burgers appartient à la liste précédente.



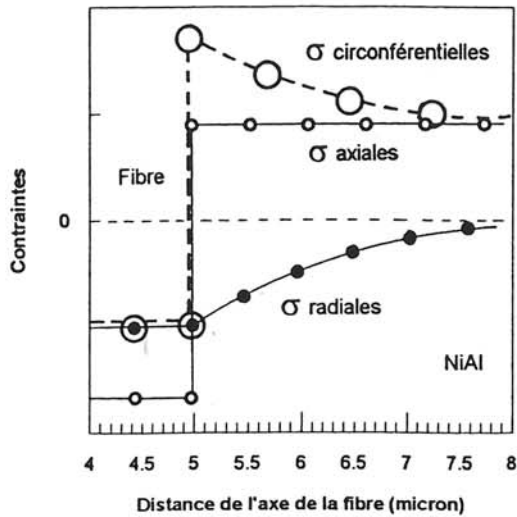


Figure 44 : Représentation modélisée des contraintes d'origine thermique à l'interface fibre-matrice.

a) Vecteurs  $\mathbf{b}=[110]$  et  $\mathbf{b}=[001]$  ;  
accommodation des contraintes  
circonférentielles et radiales

Ces vecteurs de Burgers ont été indexés sur le cliché présenté au paragraphe 1 et correspondent à une ligne de dislocation apparente parallèle à l'interface dans la région d'observation considérée. Si on représente une projection de la fibre entière sur le plan de coupe (cf. figure 45), on remarque que la ligne observée n'est en fait parallèle à l'interface que dans la région d'observation, sa direction réelle étant celle du grand axe de l'ellipse formée par la découpe particulière des fibres.

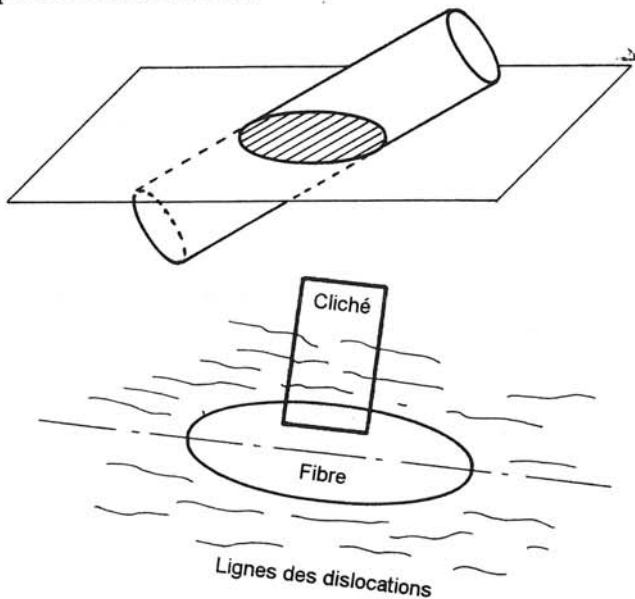


Figure 45 : Projection de la section de la fibre sur le plan de coupe montrant la ligne des dislocations  $\mathbf{b}=[110]$  dans la région d'observation.

La ligne de dislocation apparente «  $\mathbf{u}_a$  », est la projection sur le plan de coupe de la ligne de dislocation réelle qui est parallèle à l'axe de la fibre. Pour visualiser ceci de façon claire, il faut faire appel à deux représentations schématiques la première relative à la configuration dans l'axe de la fibre (cf. figure 46), et la deuxième (cf. figure 47) à la configuration projetée et observée au microscope.

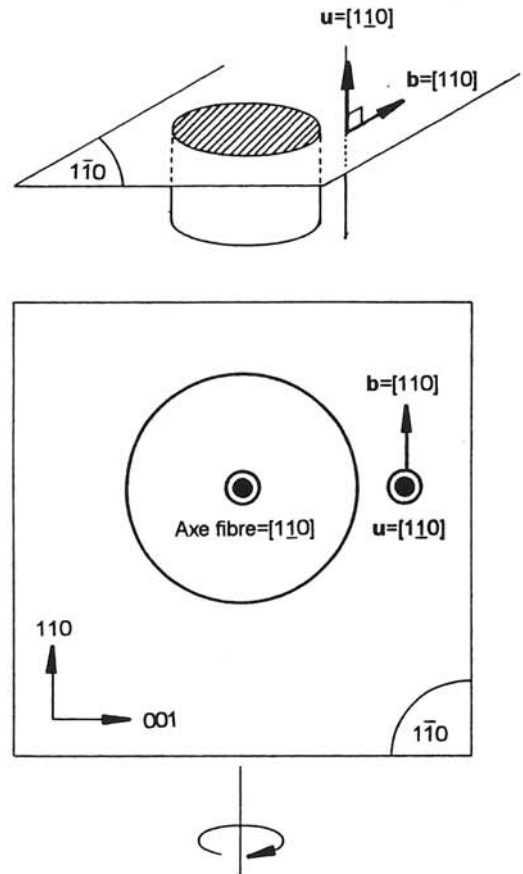


Figure 46 : Représentation schématique non projetée d'une fibre et des dislocations  $\mathbf{b}=[110]$ .

Si on tourne le plan de coupe dans le sens de rotation indiqué (cf. figure 46), on obtient la configuration du cliché présenté au paragraphe 1.

Le premier type de dislocation ( $\mathbf{b}=[110]$  avec  $\mathbf{u}=[1\bar{1}0]$ ) ainsi que leur localisation par rapport à la fibre sont maintenant connus.

Ces dislocations étant de type purement coin, leur naissance provoquera l'apparition de demi-plans supplémentaires à proximité de l'interface. Ces

demi-plans pourront accommoder l'expansion de la matrice suivant le périmètre de la fibre. La présence de ces demi-plans, visualisés à la figure 48, permet d'accommoder une partie des contraintes circonférentielles.

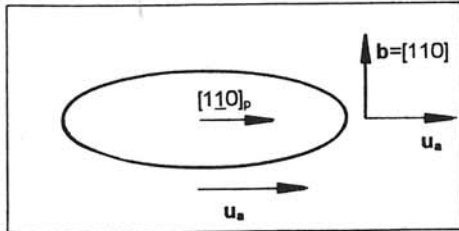


Figure 47 : Représentation schématique de la fibre projetée sur le plan de coupe et correspondant à l'observation microscopique.

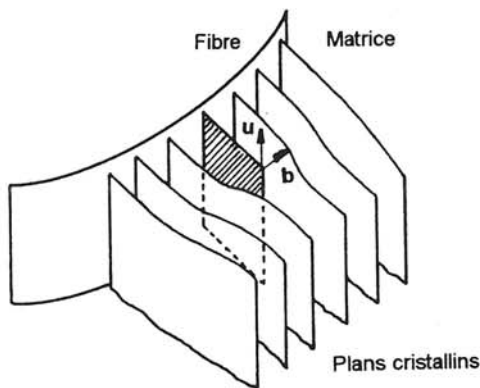
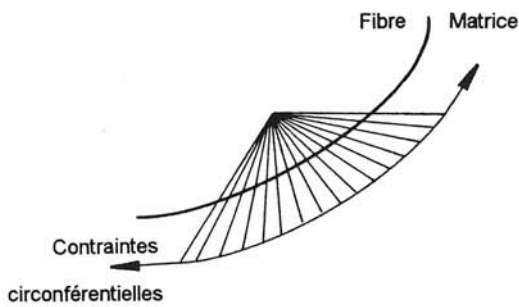


Figure 48 : Schématisation des demi-plans supplémentaires créés pour accommoder les contraintes circonférentielles.

Ce qui est vrai pour le vecteur  $\mathbf{b}=[110]$ , l'est aussi pour le vecteur  $\mathbf{b}=[001]$  qui lui est perpendiculaire. La ligne reste la même et ces dislocations permettent elles aussi d'accommoder les contraintes circonférentielles mais sur une portion différente du périmètre de la fibre (cf. figure 49). Tout le périmètre de la fibre peut alors être décrit par une combinaison de ces deux types de dislocation.

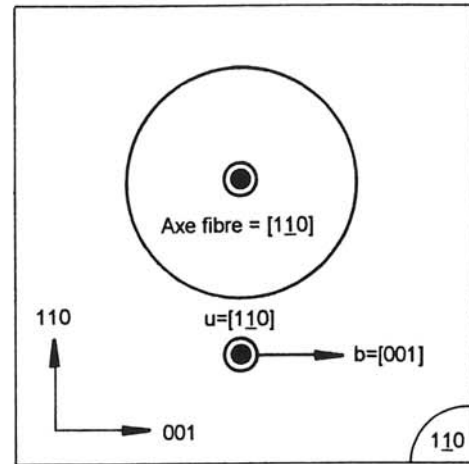


Figure 49 : Représentation schématique non projetée d'une fibre et des dislocations  $\mathbf{b}=[001]$ .

Les contraintes circonférentielles peuvent donc être accommodées par les systèmes de dislocations suivants :

$$\mathbf{b}=[110] ; \mathbf{u}=[1\bar{1}0] \text{ glissant sur le plan } (110)$$

et

$$\mathbf{b}=[001] ; \mathbf{u}=[110] \text{ glissant sur le plan } (110)$$

#### b) Vecteur $\mathbf{b}=[110]$ , accommodation des contraintes axiales

Les dislocations de vecteur de Burgers  $\mathbf{b}=[110]$  n'ont pas été mises en évidence sur la partie indexée du cliché présenté au paragraphe 1. Dans la région observée, elles peuvent se confondre avec celles de la famille précédente. Cependant ces dislocations ont été rencontrées lors de l'observation de la périphérie complète de la fibre (cf. figure 50). On s'aperçoit qu'elles ne sont pas rectilignes et parallèles au grand axe de l'ellipse mais que ces dislocations forment des boucles entourant la fibre. Pour cette raison, la ligne de la dislocation ne peut pas être définie de manière plus précise que par son appartenance au plan  $(110)$  - cf. figure 51 -.

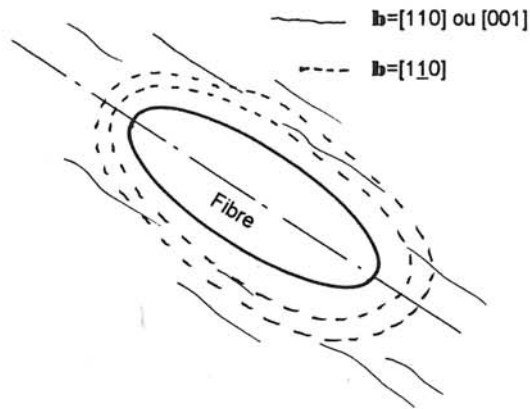


Figure 50 : Différenciation de la famille de dislocations  $\mathbf{b}=[110]$  ou  $\mathbf{b}=[001]$  et de la famille  $\mathbf{b}=[1\bar{1}0]$ .

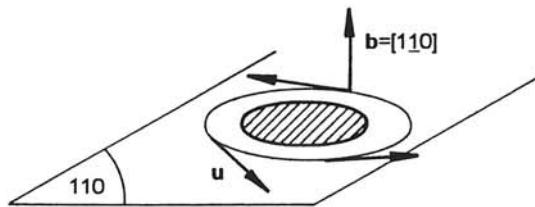


Figure 51 : Projection de la section de la fibre dans le plan de coupe montrant la ligne des dislocations  $\mathbf{b}=[1\bar{1}0]$  dans la région d'observation.

Ces dislocations étant de type purement coin, leur naissance provoquera l'apparition de plans supplémentaires complets autour de la fibre qui pourront accommoder l'expansion de la matrice parallèlement à l'axe de la fibre. Ces plans supplémentaires, visualisés sur la figure 52 permettent donc d'accommoder les contraintes axiales.

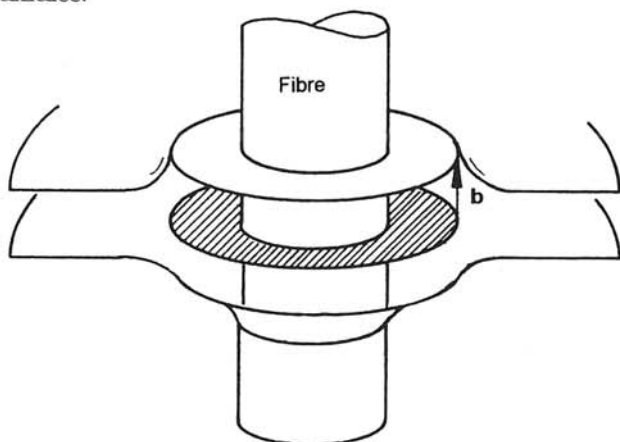


Figure 52 : Schématisation de la création de demi-plans supplémentaires permettant d'accommoder les contraintes axiales.

### c) Vecteur $\mathbf{b}=[111]$

La présence de dislocations de vecteur de Burgers  $\mathbf{b}=[111]$  peut être liée à deux phénomènes distincts. Le premier est la température : au cours du refroidissement, l'alliage intermétallique accommode les contraintes principalement par création de dislocations ayant un vecteur de Burgers  $[110]$  ou  $[1\bar{1}0]$ . Cependant, en dessous de la température de transition, ces systèmes ne sont plus actifs et les contraintes thermiques augmentent encore. La seule possibilité d'accommoder encore les contraintes est d'engendrer de nouvelles dislocations de type  $\mathbf{b}=[111]$  ou  $\mathbf{b}=[001]$  qui sont mobiles à basses températures.

Les dislocations  $\mathbf{b}=[001]$  peuvent glisser à basses températures dans des plans  $(110)$  qui sont perpendiculaires à la fibre.

Lors de leur déplacement, ces dislocations peuvent rencontrer des dislocations de vecteur de Burgers  $\mathbf{b}=[110]$  et de ligne  $\mathbf{u}=[1\bar{1}0]$  qui lui sont perpendiculaires comme le montre la figure 53.

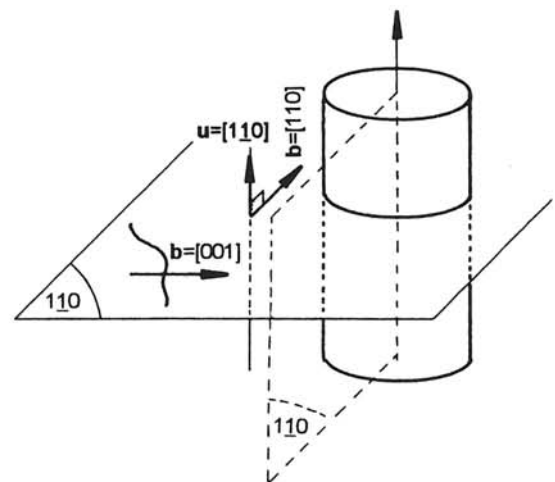


Figure 53 : Schématisation de la localisation des dislocations  $\mathbf{b}=[001]$  et  $\mathbf{b}=[110]$ .

Il peut alors y avoir réaction et formation d'une troisième dislocation de vecteur de Burgers  $\mathbf{b}=[111]$  comme le montre la figure 54.

Cette nouvelle configuration, qui n'est pas énergétiquement plus stable que la précédente permet d'augmenter la mobilité du réseau de dislocations. En effet, on transforme ainsi des dislocations de vecteur de Burgers  $\mathbf{b}=[110]$  qui

sont immobiles en dessous de la température de transition en dislocations qui elles sont mobiles ce qui permet de continuer à accommoder les contraintes résiduelles.

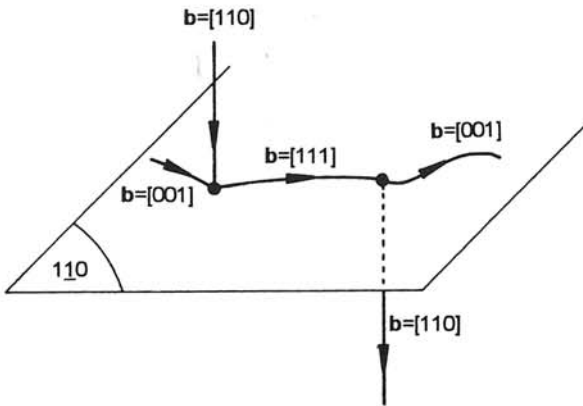


Figure 54 : Schématisation de la création des dislocations  $\mathbf{b}=[111]$ .

#### NOTA BENE

L'énergie d'une dislocation est proportionnelle à la norme au carré du vecteur de Burgers. La configuration initiale a une énergie totale proportionnelle à  $\|\mathbf{b}_1\|^2 + \|\mathbf{b}_2\|^2$  avec  $\mathbf{b}_1=[110]$  et  $\mathbf{b}_2=[001]$  soit  $E_{\text{init}} \propto 3$ . L'énergie de la configuration résultante est proportionnelle à  $\|\mathbf{b}_3\|^2$  avec  $\mathbf{b}_3=[111]$  soit  $E_{\text{résult}} \propto 3$ .

$E_{\text{init}}$  est donc égal à  $E_{\text{résult}}$  ce qui signifie que le système ne gagne pas d'énergie mais qu'il n'en perd pas non plus. La création des dislocations  $\mathbf{b}=[111]$  est donc possible.

## Conclusion du troisième chapitre

Les contraintes résiduelles d'origine thermique dans les matériaux composites à matrice métallique et intermétallique est un problème récurrent mais qui n'est généralement traité que par des approches purement macroscopiques (calculs de champs de contraintes, interpositions d'interphases à rigidité variable ...). Ce chapitre a présenté une approche microstructurale qui tente de cerner les modes de relaxation des contraintes dans le matériau après élaboration. Les raisons d'une telle approche reposent sur deux faits :

- ① les coefficients de dilatation thermique entre la fibre et la matrice présentent une différence de l'ordre

de  $5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  ce qui provoque l'apparition de contraintes importantes à l'interface.

- ② Le matériau résultant n'est pas fissuré.

Cette absence de fissuration, a priori étonnante, est due à la création de nombreuses dislocations (le plus souvent de type coin) qui relaxent les contraintes par le biais de création de demi-plans cristallins supplémentaires dans la zone interfaciale. Les contraintes circonférentielles sont ainsi accommodées par la création de demi-plans supplémentaires s'insérant radialement par rapport à la fibre, les contraintes axiales par création de plans formant des boucles autour de la fibre.

# Synthèse

---

La thèse touche maintenant à sa fin, le temps est donc venu de synthétiser les résultats issus de ces travaux. Comme le lecteur a pu le constater, le sujet était vaste et cette thèse n'apporte que quelques contributions à l'étude des phénomènes régissant l'élaboration et le comportement du matériau composite NiAl-ALMAX™.

Il y a trois ans, lors de la définition du sujet, les grands projets européens aéronautiques et spatiaux étaient encore à l'ordre du jour et le matériau NiAl-alumine, dont l'utilisation était jugée indispensable, n'existait en Europe que sur le papier.

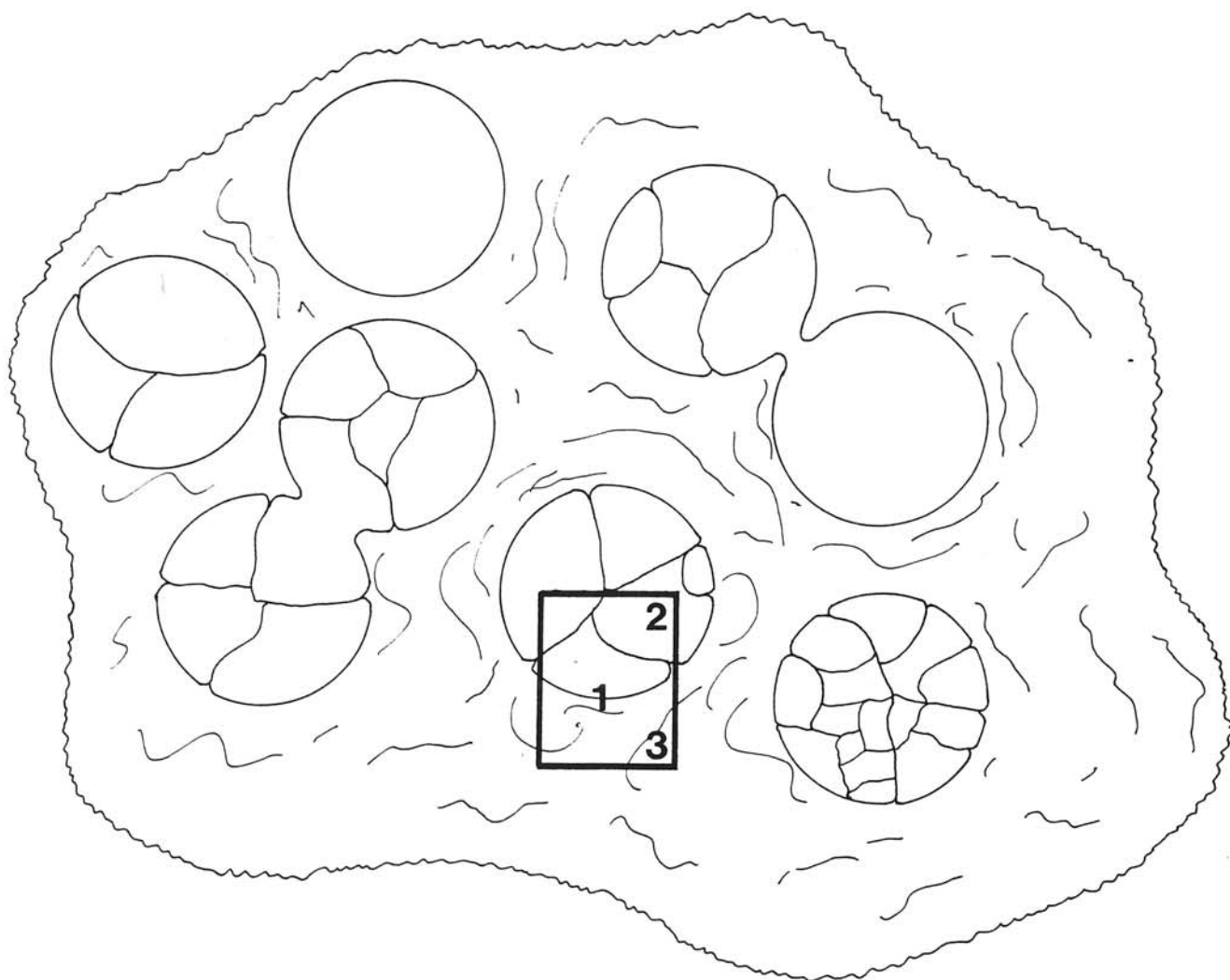
Aujourd'hui, ce matériau composite existe. Certes, les pièces de structure en composite sont encore loin d'être produites mais la méthode de fabrication, applicable à une production de petite série et le savoir faire correspondant existent. De même, un grand nombre de variables importantes relatives à l'élaboration et permettant de prévoir certains aspects du comportement futur du matériau ont été définies et comprises.

Au sujet de l'élaboration tout d'abord. La méthode d'infiltration liquide à vitesse élevée sous pression de gaz a été choisie et l'appareillage nécessaire a été réalisé puis mis au point à l'ICMCB. Des procédures relatives à la réalisation des préformes et à leur infiltration ont été définies à partir de la bibliographie existante et de modèles analytiques adaptés. Il est ainsi possible de déterminer la correspondance entre les pressions et les vitesses d'infiltration en fonction de la porosité de la préforme. De même, la composition de l'alliage a été optimisée par ajout de 2,5 % atomique de titane de manière à obtenir un matériau final aussi homogène que possible.

La modification de la composition de l'alliage de départ découle d'une étude complète de la mouillabilité des systèmes NiAl-alumine et NiAl-carbone en fonction d'additions de titane. Cette étude, outre sa conséquence sur la composition de la matrice, a permis de cerner et de quantifier les phénomènes thermochimiques présents à l'interface fibre-matrice.

Cette remarque introduit logiquement la notion très importante d'interface dans les matériaux composites. La figure schématique présentée ci-dessous simplifie à l'extrême un composite mais permet de montrer quel fut le raisonnement qui a présidé au choix des études développées.

La zone interfaciale ① est le siège des événements les plus importants quant aux caractéristiques du matériau, c'est pourquoi son étude est primordiale et prioritaire.



Les travaux déjà cités portant sur la mouillabilité NiAl-alumine font apparaître une dissolution du renfort par l'aluminium contenu dans la matrice. Ce phénomène, dont l'importance croît avec les ajouts de titane est suffisamment important pour nécessiter une étude chimique fine.

Outre les phénomènes chimiques interfaciaux et les angles de raccordement NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiAlTi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qu'elle a permis de déterminer, cette étude donne accès au travail d'adhésion fibre-matrice. L'intensité de la liaison fibre-matrice étant une donnée déterminante pour prévoir le comportement d'un composite, on conçoit aisément les bénéfices tirés d'une telle étude. Effectivement, le travail d'adhésion NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de l'ordre de 1700 mJ/m<sup>2</sup> ce qui le situe nettement au dessus du travail d'adhésion de composites tels que carbone-aluminium pour lesquels  $W_a$  est de l'ordre de 1300 mJ/m<sup>2</sup>. Cette constatation va à l'encontre des idées reçues puisque le choix du renfort a aussi été dicté par des considérations relatives à une liaison interfaciale faible. Une étude mécanique devrait donc être menée pour déterminer in-situ (test de push-out par exemple) l'intensité de la liaison fibre matrice et la corrélérer aux valeurs citées précédemment afin d'évaluer la capacité des fibres à renforcer le matériau.

Les phénomènes de dissolution du renfort ont pu aussi être appréhendés par une étude chimique fine de la zone interfaciale. Ces travaux utilisent les spectroscopies de photoélectrons X et d'électrons Auger et ont nécessité l'emploi de composites modèles plans. L'usage de tels matériaux a été motivé par les modes d'utilisation des techniques d'analyse elles-mêmes. Néanmoins, la validité de tels composites a été, du moins en partie, prouvée par les similitudes observées par MET sur des composites modèles et réels mais aussi par d'autres correspondances entre composites réels et modèles pour des couples fibre-matrice différents. Ces études spectroscopiques ont permis de confirmer la diffusion d'oxygène très localisée et variable avec la température. Outre la confirmation qu'elle apporte aux expériences de mouillabilité (avec lesquelles elles pourraient être plus souvent couplées), les études spectroscopiques permettent d'avoir accès à la cinétique des réactions interfaciales puisque les recuits peuvent être modulés à volonté. Enfin, et ce n'est pas l'avantage le plus minime, ces expériences permettent de déterminer rapidement et facilement l'évolution des espèces chimiques présentes à l'interface et ceci pour n'importe quel type de couple fibre-matrice. En effet de nombreuses expérimentations antérieures ont porté sur la détermination d'interphases artificielles destinées à éliminer tel ou tel problème. Grâce à ces techniques, une sélection souple et rapide des différents produits envisagés peut être faite avec une bonne fiabilité.

La zone interfaciale étant maintenant relativement bien connue, nous allons nous en écarter légèrement du côté fibre comme du côté matrice. La méthode d'élaboration utilisée étant particulièrement violente et faisant appel à des températures excessivement élevées, il est normal de s'intéresser à l'influence de celles-ci sur les composants du matériau.

Nous commencerons par la fibre (zone ②) qui est le siège d'une croissance cristalline aussi spectaculaire que néfaste et conduisant à un renforcement totalement inefficace. Pour pallier ce grave problème, une seule solution s'impose à l'heure actuelle : infiltrer en un temps très court et obligatoirement inférieur au temps critique d'élaboration. Ce type d'infiltration à grande vitesse est envisageable puisqu'elle ne dépend que de la géométrie du dispositif de coulée. En effet, les calculs de vitesse d'infiltration (loi de Darcy) montrent que la durée de l'infiltration proprement dite est nettement inférieure à 1 seconde. Si le problème de l'infiltration à très grande vitesse semble soluble, il faut aussi songer au refroidissement du matériau complet qui doit se faire lui aussi à très grande vitesse ce qui semble beaucoup plus complexe.

Nous pouvons néanmoins remarquer que l'utilisation d'un renfort monocristallin et de faible diamètre résoudrait à la fois tous les problèmes. La balle est maintenant dans le camp des fabricants de fibres ...

Les conséquences de la température sur le renfort sont à présent connues et il nous reste à résumer l'influence de celle-ci sur les caractéristiques de la matrice (zone ③). L'étude de la

microstructure de la zone interfaciale a été motivée par deux observations expérimentales complémentaires :

- la présence d'une densité de dislocation anormalement élevée à l'interface fibre-matrice,
- la non fissuration de la matrice ce qui va une fois de plus à l'encontre des idées reçues quand on considère la différence importante de coefficient de dilatation thermique entre la fibre et la matrice.

La microstructure de la zone interfaciale a été analysée par microscopie électronique en transmission en utilisant la technique du faisceau faible. L'indexation des dislocations observées a permis de montrer que la matrice relaxe les contraintes d'origine thermique par création de demi-plans supplémentaires autour de la fibre dans les directions correspondant aux contraintes les plus importantes.

Ainsi s'achève ce travail. Il nous reste à parler de l'avenir qui semble bien morose pour ce type de matériaux. En effet, les grands projets européens étant à présent abandonnés, le seul domaine d'application pour le composite NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être les composants de réacteurs. Dans ce cas, le renforcement le plus intéressant et le plus compatible avec la méthode d'élaboration serait un renforcement de type whiskers qui possèdent des caractéristiques mécaniques exceptionnelles et sont insensibles à la croissance cristalline. Ce type de renforcement, s'il est bien contrôlé, permettrait d'augmenter la tenue du matériau au fluage (principal problème des ailettes de turbo réacteur) tout en maîtrisant la dilatation thermique et en bénéficiant de tous les avantages inhérents à NiAl.



# Références

---

## A

- ALMAN D.E. & STOLOFF N.S. Proc. Am. Soc. Compos. Tech. Conf. 6<sup>th</sup> (1991) 390  
ALMAN D.E. & STOLOFF N.S., « *Low density, high temperature powder metallurgy alloys* », éd. par FRAZIER, KOCZAK & LEE, The Mineral Metals and Materials Society (1991)  
ALMAN D.E. & STOLOFF N.S., sept. (1988), Research summary 14  
ALMAN D.E. & STOLOFF N.S., The international journal of powder metallurgy, vol. 27, N°1, (1991), American Powder Metallurgy Institute  
ALNOT M., WEBER B., EHRHARDT J.J. & CASSUTO A., Appl. Surf. Sci., 2 (1979) 578  
ANTON D.L. & SHAH D.M., MRS Symp. proc., vol. 273, (1992), 157  
AYUSHINA G.D., LEWIN E.S. & GEL'D P.V., Russ. J. Phys. Chem. 43 (1969) 1548

## B

- BAKER I. & MUNROE P.R., « *High Temperature Aluminides and Intermetallics* », éd. par S.H. WHANG, C.T. LIU, D.P. POPE & J.O. STIEGLER, The Mineral, Metal et Material Society  
BARDI U., ATREI A. & RIVIDA G., Surf. Sci., 268, (1992) 87-97  
BENNISON S.J. & HARMER M.P., J. Am. Ceram. Soc. 68 [1] (1985) 622-624  
BILBA K., These, Université de Bordeaux I (1993)  
BOURREAU S., DEA « Sciences et génie des matériaux » INPG (1995)  
BOWMAN R.R. & DAROLIA R., HITEMP review, NASA Conf. Pub. 10039, (1989) 47  
BOWMAN R.R. & NOEBE R.D., MRS symp. proc., vol. 194, (1990), 323  
BOWMAN R.R. & NOEBE R.D., MRS symp. proc., vol. 273, (1992), 145  
BRIGGS D. & SEAH M.P., « *Practical surface analysis by Auger and XPS* », WILEY (1984)  
BRUMM M.W. & GRABKE H.J., Corrosion Science, vol 33, N° 11, (1992) 1677  
BRUNAT W. & TRAN MINH DUC, « *Les nouvelles techniques de micro et nanoanalyse* », éd. par RUSTE & BRESSE, ANRT  
BUSECK Z., Hulnicke Actuality, 20 (1979) 100

## C

- CHAMPION J.A., KEENE B.J. & ALLEN S., J. Mater. Sci. 8 (1973) 423  
CHANG Y.K., FITZNER K. & ZHANG M.X., Progress in Mater. Sci. 32 (1988) 97  
COBLE R.L., J. Appl. Phys. 32 [5] (1961) 793-799

## D

- DANIS M., LGM, IUT A, Bordeaux, Discussion scientifique (1995)  
DAROLIA R., LAHRMAN D.F., FIELD R.D. & DOBBS J.O., "Ordered Intermetallics, Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour" éd. par C.T. LIU, R.W. CAHN & G. SAUTHOFF, Kluwers academic Publishers (1992)  
DELLA MARTINA F. Thèse, Université de Bordeaux I (1993)  
DORLOT J.M., BAÏLON J.P., MAZOUNAVE J., « *Des matériaux* », éditions de l'Ecole Polytechnique de Montréal (1986)  
DUPIN N., Thèse INP Grenoble (1995)

## E-F

- EDINGTON J.W., « *Monographs in practical electron microscopy in material sciences* », Philips Technical Library (épuisé)  
EUSTATHOPOULOS N., LTPCM, ENSEEG, Grenoble, discussion scientifique (1995)  
FIELD R.D., LAHRMANN D.F. & DAROLIA R., Acta. Metall. Mater. 39 (1991) 2951

## G

- GLEASON N.R. & STRONGLIN D.R., Surf. Sci., 295 (1993) 306-318  
GROTTEPAIN G., HUBERT A.M.E, BORBIER E. & GILLMAN G., Inst. Phys.Conf. Ser., N°35, Chapter I (1986)  
GUHA S., MUNROE P.R. & BAKER I., MRS Symp. Proc., vol. 133 (1989) 633  
GWYER A.G.C., Z. Anorg. Chem. 57 (1908) 113

## H-I

- HILLEBRECHT & al., Phys. Rev. B27 (1982) 2179  
HOLLINGER G., « Spectrométrie des vibrations et des particules », Techniques de l'ingénieur,(1986) 2625  
IMMADUDDIN S. LAD R.J., Surf. Sci., 290 (1993) 35-44  
ISERN H. & CASTRO G.R., Surf. Sci., 211/212 (1989) 865

## J

- JANAF, « Thermochemical tables Vol. 14 », 3<sup>rd</sup> edition (1985)  
JANNEY M.A., J. Am. Ceram. Soc. 74 [7] (1991) 1680  
JENG S.M., YANG J.M. & AMATO R.A., MRS Symp. Proc. vol. 273, (1992)  
JORGENSEN P.J. & WESTBROOK J.H., J. Am. Ceram. Soc, 47 [7] (1964) 332-38

## K

- KASZTELAN S. & al, Appl. Catal. 7 (1983) 91  
KINGERY W.D. « Introduction to ceramics », WILEY (1967)  
KOVAR D. & READEY M.J., J. Am. Ceram. Soc., 77 (7) (1994) 1928-38  
KUBASCHEWSKI O.K. & ALCOCK C.B., « Metallurgical Thermochemistry », 5<sup>ème</sup> édition, Pergamon Press

## L

- LAEGRID N.& WEKNER G.K., J. Appl. Phys., 32 (1961) 817  
LAHRMANN D.F., DAROLIA R. & al., « High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV », éd. par L. JOHNSON, J.O. STIEGLER & D.P. POPE, MRS Proc. vol 213 (1991) 603  
LAHRMANN D.F., DAROLIA R. & al., « High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV », éd. par L. JOHNSON, J.O. STIEGLER & D.P. POPE, MRS Proc. vol 213 (1991) 255  
LANDRY K., Thèse INP Grenoble (1995)  
LAURENT V., Thèse INP Grenoble (1988)  
LORENTZ P. & al, J. Electron. Spectr. Relat. Phenom., 16 (1979) 267

## M

- MARTINEAU P., Thèse de l'Université de Bordeaux I (1983)  
MERLIN V. & EUSTATHOPOULOS N., J. Mater. Sci. 30 (1995) 3619-3624  
MERLIN V., Thèse INP Grenoble (1992)  
MIRACLE D.B. & DAROLIA R., « Intermetallic compounds, principle and practice », vol. 2, chap. 3, p-53, éd. par J.H. WESTBROOK & R.L. FLEISCHER, WILEY (1994)  
MIRACLE D.B., « Overview n°104, The physical and mechanical properties of NiAl », Acta. Metall. Mater., vol 41, N°3 (1993) 649  
MISRA A.K., NASA contractor report 4171, NASA Lewis research center  
MOCELLIN A. & KINGERY W.D., J. Am. Ceram. Soc. 56 [6] p-309-314 (1973)  
MORTENSEN A. & Al., « Cast reinforced matrix composites » éd. par FISHMAN & HINGRE, Metal Park OH, ASM international, (1988), p-7  
MORTENSEN A., MASUR L., CORNIE J.A. & FLEMINGS M.C., Metall. Trans. A, Vol. 20 A, (November 1989), 2535  
MOULDER J.F., STICKLE W.F., SOBOL P.E. & BOMBEN K.D., « Handbook of X-Ray electron spectroscopy », Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, (1992)

## N

- NAIDICH Y.V., « *The wettability of solids by liquid metals* », Progress in surface and membrane science (1981) 14
- NARDO M., Mémoire du diplôme d'ingénieur CNAM, Bordeaux, (1992)
- NASLAIN R., « *Introduction aux matériaux composites* », éditions du CNRS (1979)
- NG R.T. & al, J. Phys. Chem., 80 (1976) 2095
- NIKOLOPOULOS P., J. Mat. Sci., 20 (1985) 3993-4000
- NOEBE R.D. & LERCH B.A., Script. Metall. et Mat. vol. 27 (1992) 1161
- NOEBE R.D. & al, Mat. Sci. Eng A 141 (1991) 79
- NOURBAKHS S. & MARGOLIN H., Metall. Trans. A, vol. 22 A december 1991 3059
- NOURBAKHS S. & MARGOLIN H., Metall. Sci. Eng. A144, 133 (1991) 141
- NOURBAKHS S. & MARGOLIN H., Metall. Trans. A vol. 20 A october 1989

## P-Q-R

- PANKRATZ L.B., « *Thermodynamic of elements and oxydes* », (1985) 260
- PETZOW G. & EFFENBERG G., « *Ternary Alloys-NiAlO* », vol. 7, VCH, 434
- PETZOW G. & EFFENBERG G., « *Ternary Alloys-NiAlC* », vol. 3, VCH, 519
- RIGNEY J.D. & LEWANDOWSKY J.J., Mat. Sci. Eng A149 (1992) 143

## S

- SAUTHOFF G., « *High Temperature Aluminide and Intermetallics* », éd. par YANG, C.T. LIU & D.P. POPE, The Mineral Metal & Material Society
- SHUNK F.A., « *Constitution of binary alloys, second supplement* », p-550, McGraw-Hill (1969)
- SILVAIN J.F., BARBIER E., LEPETITCORPS Y., ALNOT M. & EHRHARDT J.J., Surface & Coating Technology, 61 (1993) 245
- SINGLETON M.F., MURRAY J.L. & NASH P., « *Binary Alloy Phase and Diagrams* » éd. par T.B. MASSALSKI, ASM International, The Material Information Society
- SMIALEK J.L., Metall. Trans. A 9A (1978) 309
- STEINER P. & HÜFNER S., Acta Metall., 29 (1981) 1885-1898

## T-U

- TAYLOR A. & DOYLE N.J., J. Appl. Crystallogr. G (1972) 201
- TAYLOR, J. Vac. Sci. Techn., 20 (1982) 751
- THOMSON A.M. & HARMER M.P., J. Am. Ceram. Soc., 76 (9) (1993) 2248-56

## V

- VEDULA K. & KHADKIKAR P.S., « *High Temperature Aluminides & Intermetallics* », éd. par YANG, C.T. LIU & D.P. POPE The Mineral Metal & Material Society
- VEYSSIERE P. & DOUIN J., « *Intermetallic compounds, principle and practice* », vol. 1, chap. 22, p-519, éd. par J.H. WESTBROOK & R.L. FLEISCHER, WILEY (1994)
- VEYSSIERE P., « *Les alliages intermétalliques* », rapport de fin de contrat SGDN N° 25/SGDN/STS/VST/2/OR 23/12/91
- VOLMER M., « *Kenetik der Phasenbildung* » (Steinkopf, Dresden, 1939)

## W-X-Y-Z

- WASILEWSKI R.J., Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966) 455
- WESTBROOK J.H. & FLEISCHER R.L., « *Intermetallic compounds, principles and practice* », Vol. 2, WILEY
- ZHAO J. & HARMER M.P., J. Am. Ceram. Soc. 70 [12] (1987) 860-866

# Sommaire

---

Avertissement

Sommaire

Avant-propos.- Au sujet des matériaux composites à matrice non organique.....	I
Le concept de composite.....	I
1   Propriétés générales des matériaux composites fibreux.....	I
a) Phénomènes interfaciaux	I
b) Caractéristiques mécaniques des matériaux composites	I
c) Tenue à la fatigue	II
d) Ténacité	II
e) Emploi en température	II
2   Renfort fibreux, comportement mécanique et effet de taille.....	II
a) Comportement mécanique des renforts	III
b) Effet du volume sur $\sigma^R$	IV
c) Effet de la longueur sur $\sigma^R$	IV
3   Les interfaces dans les matériaux composites.....	IV
a) Les interfaces fibre-matrice	IV
b) La liaison fibre-matrice	V
4   Les composites à matrice métallique.....	V
a) Intérêt des composites à matrice métallique	V
b) Caractéristiques mécaniques	VI
COMPOSITES « FRACILES-DUCTILES »	VI
MODULE D'YOUNG LONGITUDINAL	VI
RESISTANCE A LA RUPTURE LONGITUDINALE	VI
5   Les composites à matrice fragile.....	VII
a) L'intérêt du renforcement des matériaux fragiles.	VII
b) Les composites « fragiles-fragiles », composites inverses	VII
c) Loi de comportement	VII
CALCUL DE LA RESISTANCE A LA RUPTURE LONGITUDINALE	VII
Liaison fibre-matrice forte	VII
Liaison fibre-matrice faible	VIII
Conclusion.....	VIII
Introduction générale.....	1
Première partie.- Le composite à matrice intermétallique NiAl-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , critères de choix, performances de l'existant et méthodes d'élaboration.....	6

Chapitre premier.- Choix, propriétés et couplage des constituants intrinsèques du composite NiAl-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	7
Section 1.- Choix de la matrice-généralités.....	7
Section 2.- NiAl.....	8
1   Les propriétés physiques	8
a) Généralités	8
b) Diagramme de phase	8
c) Structure cristalline	9
d) Résistance à l'oxydation	9
e) Conductivité thermique	10
2   Les propriétés mécaniques	10
a) Monocristaux, polycristaux	11
b) NiAl polycristallin, limite d'élasticité, rigidité, ténacité, dureté	12
c) Effets d'alliage	12
d) Alliages à haute teneur en fer	13
e) Mécanismes de ductilité	13
A L'AMBIANTE	13
EFFETS DE LA TEMPERATURE	13
f) Mécanismes de rupture	13
Conclusion	13
Section 3.- Le renfort ALMAX™.....	14
1   Critères de choix	14
2   Caractéristiques générales	14
a) Caractéristiques	14
b) Mode d'élaboration	15
Section 4.- Etude de la compatibilité physico-chimique et thermomécanique du couple fibre-matrice	15
1   Compatibilité thermo-chimique NiAl-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15
a) Etude de la formation de produits de réaction	15
b) Dissolution d'un élément du renfort dans la matrice	16
CALCUL DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE DE L'EQUILIBRE Ni-NiO A 1900 K	16
CALCUL DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE DE L'EQUILIBRE AL-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A 1900 K.	16
c) Interprétation-conclusion	16
2   Etude du couplage thermomécanique fibre-matrice	17
<b>FICHE TECHNIQUE - FICHE TECHNIQUE - FICHE TECHNIQUE</b>	19
Chapitre deuxième.- Evaluation des performances des matériaux existants.....	21
Section 1.- Etude des résultats obtenus par métallurgie des poudres.....	21
1   Pressage isostatique à chaud	21
2   Pressage unidirectionnel	22
3   Voie feuillets-poudres	23
4   Synthèse réactive	24
Section 2.- Les techniques « voie liquide ».....	24
Conclusion, effet majeur	25

Chapitre troisième.- Description détaillée de la technique d'élaboration utilisée.....	27
Section 1.- La préforme fibreuse.....	27
Section 2.- Calculs de la pression requise pour l'infiltration.....	28
1   Les hypothèses de résolution	29
2   Calcul de la pression statique d'infiltration (pression capillaire)	29
a) Calcul géométrique du diamètre hydraulique	30
b) Calcul de la pression requise pour l'écoulement de la matrice dans les pores	30
c) Calcul de la pression requise pour le mouillage total du périmètre des fibres.	31
d) Détermination de la pression capillaire par porosimétrie mercure	31
e) Discussion des résultats obtenus	32
f) Conclusion	32
3   Calcul de la pression dynamique (vitesse d'imprégnation)	33
a) Conditions initiales	33
b) Conditions d'infiltration	33
c) Expression de la loi de Darcy à l'instant t	33
d) Résolution et application numérique	34
4   Conception et dimensionnement de l'enceinte	35
a) Tenue mécanique de l'enceinte	35
b) Plans de définition	35
Conclusion de la première partie	35
Deuxième partie.- Elaboration du matériau composite NiAl-ALMAX.....	38
Chapitre premier.- Mise en oeuvre de la voie liquide.....	39
Section 1.- Technique d'élaboration.....	39
1   Appareillage expérimental	39
2   Mesure de pression et de température	42
a) Pression	42
b) Température	42
3   Déroulement des opérations d'infiltration	42
a) Préparation des matériaux	42
b) Mise en oeuvre	43
c) Infiltration	43
Section 2.- Premiers résultats.....	43
1   Le matériau NiAl - ALMAX™	43
2   Caractérisation	43
3   Discussion-conclusion	44
Chapitre deuxième.- Etude de la mouillabilité de la fibre et du creuset par la matrice liquide.....	47
Introduction.- Rôle du mouillage dans les composites	47
Section 1.- Grandeurs caractéristiques-dispositif expérimental.....	47
1   Mouillage - adhésion	47
2   Méthode de la goutte posée	48
3   Installation expérimentale	48

Section 2.- Etude du mouillage NiAl-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	49
1   Matériaux	49
2   Mode opératoire	49
3   Résultats expérimentaux	49
4   Interprétation thermodynamique	50
a) Dissolution de surface du substrat	50
b) Désoxydation de l'alliage	52
5   Interprétation phénoménologique	53
Section 3.- Etude du mouillage NiAlTi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	54
1   Matériaux-atmosphère	54
2   Résultats expérimentaux	54
3   Interprétation thermodynamique	55
a) Conditions de formation de l'oxyde TiO	55
b) Conditions de formation de l'oxyde Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56
c) Modélisation de la solution ternaire Ni-Al-Ti	56
Conclusion	58
Section 4.- Etude du mouillage de NiAlTi-graphite.....	58
1   But de l'étude	58
2   Résultats expérimentaux	58
3   Interprétation	59
Conclusion	59
Conclusion de la deuxième partie	60
Troisième partie.- Etude de la stabilité thermochimique de l'interface NiAl-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur composites modèles plans.....	64
Introduction	65
Chapitre premier.- Etude de la morphologie de l'interface par microscopie électronique en transmission.....	67
Section 1.- Préparation des composites modèles.....	67
1   Elaboration	67
2   Caractérisation des dépôts	68
a) Analyse du film intermétallique	68
b) Analyse cristallographique	68
c) Profil Auger	68
Section 2.- Caractérisation microstructurale de l'interface.....	69
1   Préparation des échantillons	69
2   Observations microscopiques	70
3   Interprétation	70
Conclusion	72

Chapitre deuxième.- Etude de l'interface par spectroscopie de photoélectrons X.....	73
Section 1.- Descriptif de la technique et des appareillages.....	73
1   Rappels théoriques et pratiques sur la méthode d'analyse	73
a) But	73
b) Principes de base	73
c) Aspects énergétiques	74
d) Principe de la mesure-niveau de référence	74
e) Aspects pratiques	75
f) Instrumentation	75
2   Montages expérimentaux utilisés	75
Section 2.- Résultats de l'étude en profondeur.....	76
1   Technique de prise des spectres	76
2   Résultats - interprétation	76
a) Description détaillée des spectres Al <sub>2p</sub> et Ni <sub>3p</sub>	76
b) Description détaillée des spectres Ni <sub>2p</sub>	77
c) Description détaillée des spectres O <sub>1s</sub>	78
Section 3.- Résultats de l'étude en température.....	81
1   Technique de prise des spectres	81
2   Résultats	81
3   Interprétation	84
Conclusion de la deuxième partie	84
Quatrième partie.- Elaboration du composite final, évaluation qualitative de l'infiltration et interprétation des résultats obtenus.....	88
Chapitre premier.- Le composite NiAl-2,5 % at. Ti-ALMAX™, résultats d'infiltration, étude qualitative.....	89
Introduction	89
Section 1.- Description du matériau obtenu et des infiltrations.....	89
Section 2.- Caractéristiques de la matrice.....	91
1   Composition	91
2   Microstructure	92
Section 3.- Etude de l'interface par microscopie électronique en transmission.....	93
1   Préparation	93
2   Observations	93
Chapitre deuxième.- Evolution des caractéristiques de la fibre avec la température.....	97
Section 1.- Maintien à température constante.....	97
1   Résultats expérimentaux	97
2   Interprétation de la croissance granulaire	99
3   Interprétation de la sphéroïdisation	100
4   Application à l'élaboration par voie liquide	102
Conclusion	103



Section 2.- Détermination de la loi générale de croissance granulaire.....	104
1   Loi générale de croissance granulaire	105
2   Détermination expérimentale de l'énergie d'activation	105
Section 3.- Détermination du temps critique d'élaboration	
Influence de la vitesse de chauffage.....	106
1   Relation temps-température	106
a) Descente en température	106
b) Montée en température	107
2   Application à la loi de croissance granulaire	107
3   Détermination du temps critique d'élaboration	108
Conclusion du deuxième chapitre	108
Chapitre troisième.- Etude par microscopie électronique en faisceaux faibles de la microstructure de la matrice, rôle des dislocations dans la zone interfaciale.....	111
Introduction	
Section 1.- La microscopie électronique en transmission, méthode du faisceau faible	
Mise au point théorique.....	112
1   La diffraction électronique	112
a) Approche géométrique	112
b) Imagerie	115
2   Application à l'étude des dislocations, le faisceau faible	115
a) Dislocations-définitions	116
b) Etude des dislocations par MET en faisceau faible	116
c) Méthode de prise des clichés	116
Section 2.- Application au composite NiAl-ALMAX™.....	117
1   Indexation des dislocations sur des micrographies en faisceau faible d'une partie de l'interface fibre-matrice	118
2   Rappels bibliographiques	118
a) Les monocristaux « mous »	118
b) Les monocristaux « durs »	119
c) Dissociation-décomposition	119
3   Interprétation	119
a) Vecteurs $\mathbf{h}=[110]$ et $\mathbf{h}=[001]$ ; accommodation des contraintes circonférentielles	120
b) Vecteur $\mathbf{h}=[1\bar{1}0]$ , accommodation des contraintes axiales	121
c) Vecteur $\mathbf{h}=[111]$	122
Conclusion du troisième chapitre	123
Conclusion générale	125
Références	129

## RESUME

Les industries aéronautiques tentent de mettre au point de nouvelles structures plus résistantes et surtout réutilisables en vue d'accélérer la conquête de l'espace. A cet effet, le matériau composite à matrice intermétallique NiAl renforcée par des fibres longues d'alumine semble prometteur et adapté à ces applications. Les travaux présentés concernent à la fois l'élaboration du composite par infiltration liquide sous pression de gaz et l'étude du couplage fibre-matrice (F/M), phénomène prépondérant qui gouverne les caractéristiques macroscopiques du matériau. Le couplage a été étudié par le biais de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie de photo-électrons X; une approche thermodynamique du couplage a été obtenue au travers de l'étude de mouillabilité du renfort par la matrice.

Ces différentes caractérisations des interfaces et interphases sont corrélées les unes avec les autres pour permettre une compréhension globale des phénomènes de couplage à l'interface F/M.

## MOTS-CLES

- Composite
- Intermétallique
- Couplage fibre-matrice
- Microscopie électronique en transmission
- Spectroscopie
- Croissance granulaire
- Dislocation
- Mouillabilité

## ABSTRACT

Aeronautic industries attempt to elaborate stiffer and re-usable structures for space conquest. In order to achieve these objectives, a new metal matrix composite with a NiAl matrix reinforced with long continuous alumina fibers has been proposed. The work presented in this thesis present two different aspects : (1) elaboration of the composite with a special and new liquid infiltration route using an inert gas pressure, and (2) the study of the fiber/matrix (F/M) coupling which governs predominantly the macroscopic behaviour of that kind of material. The F/M coupling has been studied by transmission electron microscopy and X-ray photo-electron spectroscopy. A thermodynamic approach has been done through the wetting study of the solid fiber by the liquid matrix.

The studies of F/M interfaces and reaction zones are correlated with a global understanding approach of the F/M coupling phenomena.

## KEY WORDS

- Composite
- Intermetallic
- Fiber-matrix coupling
- Transmission electron microscopy
- Spectroscopy
- Grain growth
- Dislocation
- Wettability