

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



UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI OUZOU

FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION  
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

# Mémoire

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

Option : Sciences Des Matériaux

Présenter par :

Mr.KHADRAOUI Chérif

**Thème :**

*Frittage et oxydation de  
l'intermétallique  $Ni_3Al$*

*Devant le jury composé de :*

<i>Monsieur OULD OUALI Mohand</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>Monsieur HALEM Nacer</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Monsieur AZEM Saïd</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examineur</i>
<i>Monsieur CHAOUCHI Ahcène</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examineur</i>

## **REMERCIEMENT**

Je tiens d'abord à remercier « DIEU » qui m'a donné le courage, la volonté et les moyens de mener à terme mon travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon promoteur Mr HALEM Nacer qui a entouré ce travail. Aucun mot ne saurait exprimer ma très haute considération et ma grande admiration pour ses précieux conseils, sa façon d'encadrer et de définir les grandes lignes à suivre.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur *OULD OUALI Mohand* professeur à UMMTO pour avoir accepté d'évaluer ce travail, et qui nous fait honneur de présider le jury.

Nos vifs remerciements vont également à Monsieur *AZEM Saïd* professeur à UMMTO et Monsieur *CHAOUCHI Ahcène* professeur à UMMTO, pour avoir acceptés d'examiner ce travail et de prendre part au jury. A tous les professeurs qui ont contribué à ma formation.

J'aimerais ensuite adresser toute ma gratitude aux membres du laboratoire SDM de génie mécanique Pour m'avoir accueilli dans le laboratoire dès le début de mon mémoire, tout en me laissant une grande liberté dans mes investigations.

Je tiens aussi à remercier le personnel de la bibliothèque du département de génie mécanique, ainsi que le personnel de l'administration.

Enfin, à tous ceux et celles qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail, nous disons merci.

## **Dédicaces**

Je dédie ce travail à mes très chers parents, « votre courage, vos sacrifices ont été pour moi le meilleur soutien durant ce long parcours, veuillez trouver dans ce travail une grande reconnaissance ».

Pour ce que vous avez entrepris à mon égard, et un fruit de toutes vos prières et vos efforts.

A mes chers frère et sœurs, à tous mes amis, mes collègues, toute ma famille.....

# Sommaire

---

## INTRODUCTION

Introduction	1
--------------	---

## CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

I.1.étude théorique de phénomène de frittage	3
I.1.1. définition et généralités sur le frittage	3
I.1.2. Différentes étapes de frittage	3
I.1.3. le frittage en phase solide	5
I.1.3.1. description générale de phénomène de frittage	5
I.3.3.2. Aspect thermodynamique de frittage	5
I.3.3.3. Aspect Cinétique de frittage	6
I.3.3.4. Mécanismes de transport de masse	8
I.1.4. le frittage en phase liquide	10
I.1.4.1. les différentes étapes du frittage e phase liquide	10
I.1.5. Forces motrices du frittage	14
I.1.6. les paramètres influençant le frittage	15
I.1.7.Les techniques de frittage	20
I.2. étude bibliographique de frittage de nickel	30
I.2.1. généralités sur le frittage	30
I.2.2. étude métallurgique de la poudre de nickel	30
I.2.3. croissance des grains du nickel au cours de frittage	31
I.2.4. la densification et la variation de la densité au cours de frittage	32
I.2.5. la variation de la dureté de nickel	33
I.2.6. la croissance des grains au cours de frittage par la méthode SPS	34
I.2.7. Evaluation des mécanismes de frittage	35
I.3. frittage de l'intermétallique Ni <sub>3</sub> Al	39
I.3.1. les différentes étapes de processus de frittage réactif de l'intermétallique Ni <sub>3</sub> Al	39

# Sommaire

---

I.3.2. Frittage réactifs de Ni <sub>3</sub> Al sous charge	39
I.3.3. frittage de Ni <sub>3</sub> Al dopé 0.1% bore	40
I.3.4. le frittage isostatique à chaud de l'intermétallique Ni <sub>3</sub> Al	40
I.3.5. le frittage de l'intermétallique Ni <sub>3</sub> Al par la méthode SHS.	41
I.4. Etude théorique de l'oxydation	42
I.4.1. définition de l'oxydation	42
I.4.2. cinétique de l'oxydation-mécanismes et modèles	42
I.4.3. porosité de produit formé. Critère de pilling-Bedworth	45
I.4.4. mécanismes élémentaires d'une oxydation gazeuse	46
I.5. oxydation de nickel	49
I.5.1. diffusion dans l'oxyde NiO	51
I.5.2. coefficient de diffusion le long des courts circuits dans NiO	52
I.5.3. coefficient de diffusion de nickel en surface	53
I.5.4. revue des cinétiques d'oxydation du nickel	53
I.5.5. revue bibliographique des cinétiques de croissance des couches d'oxyde	54
I.5.6. microstructures des couches d'oxyde formées	56
I.6. Oxydation de Ni <sub>3</sub> Al	61
I.6.1. oxydation à haute température de Ni <sub>3</sub> Al à 1000 ; 1100 ; 1200°C	61
I.6.2. mécanismes d'oxydation de Ni <sub>3</sub> Al entre 500-700°C	66

## CHAPITRE 2 : MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. poudres métalliques	68
II.1. préparation des échantillons	69
II.2. Dilatométrie	69
II.3. frittage	70
II.4. oxydation	70
II.5. méthodes de caractérisation	70

# Sommaire

---

## CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES POUDRES

III.1. analyse cristallographique	73
III.2. microscopie électronique à balayage	74
III.3. mesure de la surface spécifique	76
III.4. Conclusion	

## CHAPITRE 4 : ELABORATION DU NICKEL PUR ET DE L'ALLIAGE Ni-13%Al EN MASSE

IV.1. Dilatométrie à température variable	77
IV.2. analyse thermique différentielle	79
IV.3. Elaboration et caractérisation des frittés	79
IV.4. discussion- conclusion	82

## CHAPITRE 5 : OXYDATION DE L'ALLIAGE Ni-13% Al EN MASSE

V.1. cinétique d'oxydation	85
V.2. caractérisation des produits d'oxydations	86
V.3. exploitation cinétique	92
V.4. Discussion	94

## CONCLUSION

Conclusion générale	95
---------------------	----

# Sommaire

---

## ANNEXES

Annexe 1. Organigramme d'élaboration de l'alliage Ni-13%Al en masse

Annexe 2. Fiches JSPDS.

Annexe 3. Mesure des densités

Annexe 4. Mesure des surfaces Spécifique (BET)

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

# Introduction

# Introduction

Les matériaux à base de nickel contenant de l'aluminium sont utilisés à haute température dans des environnements agressifs (corrosion, irradiation...). Le choix de l'aluminium comme élément additif est motivé par l'introduction d'un élément susceptible de conduire à l'obtention d'un alliage réfractaire. L'aluminium est caractérisé par une grande affinité vis-à-vis de l'oxygène. Cependant il est pratiquement inaltérable à l'air. Ceci tient à la formation d'une couche protectrice d'alumine  $Al_2O_3$  qui présente une bonne résistance à la corrosion et constitue un bon isolant électrique.

Notre choix s'est porté sur un alliage composé à base de nickel et 13% d'aluminium en masse, qui donne la formation de la phase  $Ni_3Al$  selon le diagramme binaire Ni-Al, qui est un superalliage qui présente un intérêt particulier dans les usages à haute température en raison de sa grande résistance à l'oxydation avec la formation d'une couche d'oxyde d'alumine alpha  $\alpha-Al_2O_3$ , couche très protectrice et plus performante que les oxydes :  $NiO$  et  $Cr_2O_3$ . L'état de surface apparaît comme un paramètre très important. susceptible d'affecter le mécanisme de réaction et de modifier la cinétique d'oxydation. Dans le cas des matériaux frittés, l'état de surface sera lié à la porosité du matériau donc à la densification.

Il ressort de la bibliographie que  $Ni_3Al$  a été étudié à l'état massif, mais peu concernant les frittés. Alors, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la microstructure et l'addition de 13% en masse d'aluminium sur l'oxydation du nickel fritté. Selon le diagramme binaire Ni-Al, la teneur en Al de 13% prévoit la phase  $Ni_3Al$ .

Ce travail comporte essentiellement deux grandes parties :

- ❖ La première, consiste à élaborer des frittés de  $Ni_3Al$  destinés à l'oxydation, à étudier les mécanismes de densification et regroupe les résultats obtenus par dilatométrie à température variable et par analyse thermique différentielle qui ont permis de mettre en évidence un frittage en phase liquide réactif extrêmement rapide de type SHS, avec la formation instantanée de la phase  $Ni_3Al$ .
- ❖ La seconde partie est consacrée à l'oxydation isotherme entre 1100 et 1350°C des frittés de forme cubique (4mm d'arrête) sous flux d'oxygène pendant 24 heures. L'allure des

courbes paraboliques est corrélée aux observations morphologiques et microstructurales pour en déduire le régime cinétique diffusionnel qui contrôle la vitesse de la réaction.

Ce mémoire est organisé en cinq chapitres :

- ❖ Le premier présente un rappel théorique et bibliographique sur la théorie du frittage et de la cinétique hétérogène ainsi que les résultats obtenus antérieurement à notre travail
- ❖ Le deuxième chapitre donne un aperçu sur la partie expérimentale et les techniques d'analyses mises en œuvre dans le cadre de ce travail
- ❖ Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des poudres de départ par : diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et des mesures du diamètre moyen des grains par la méthode BET.
- ❖ L'élaboration des alliages (Ni-13%Al) par frittage naturel destinés aux tests d'oxydation qui fera l'objet du chapitre suivant, est décrite dans le chapitre quatre.
- ❖ Le cinquième chapitre, présente les résultats concernant la formation de couches minces obtenues lors de l'oxydation de l'alliage (Ni-13%Al) frittés.

Enfin, ce mémoire se termine par la présentation de nos conclusions sur l'ensemble de ce travail.

# Chapitre I :

# Bibliographie

## I.1. Etude théorique de phénomène de frittage.

### I.1.1. Définition et généralités sur le frittage :

Le frittage est un processus de traitement thermique conduisant à la consolidation d'un agglomérat de poudre qui s'effectue grâce à la formation de liaison entre les grains.

Le frittage est généralement décrit grâce à la porosité  $p$  ou encore la densité relative  $d_r$  (appelé aussi taux de densification) :

$$p = \frac{V_P}{V} ; d_r = 1 - P$$

Où  $V_p$  correspond au volume des pores,  $V$  est le volume total.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue essentiellement deux types de frittage [1] :

- Le frittage en phase solide : tous les constituants restent solides au cours du traitement thermique. La densification est réalisée grâce à la diffusion des espèces. On peut par ailleurs ajouter des additifs qui permettent d'accélérer la densification (sans création de phase liquide). Ce frittage peut être monophasé ou polyphasé.
- Le frittage en phase liquide : il y a création d'une phase liquide en quantité juste suffisante pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et les amener au contact les uns des autres. Ce frittage est également polyphasé.

Le frittage commence généralement vers des températures de l'ordre de 0,5 à 0,8 fois la température de fusion du matériau.

### I.1.2. différentes étapes de frittage :

Si un matériau, constitué de grains au contact, est porté à température suffisante pour le frittage, sa densité relative va évoluer selon une courbe similaire à celle présentée sur la figure I.1. On distingue alors trois stades d'évolution au cours du processus [2] :

- Le début de frittage est caractérisé par la formation de ponts entre les grains. On a création de joints de grains. Le matériau acquiert une certaine cohésion sans réelle croissance de taille des grains. Ce stade est accompagné d'une faible diminution de l'aire de surface spécifique (faible augmentation de la densité).
- La seconde étape consiste en l'élimination de la porosité ouverte. Elle est accompagnée d'une forte hausse de la densité. On notera par ailleurs qu'au début de cette étape la densité

relative est de l'ordre de 0,65, les grains ont perdu leur identité et forment une structure tridimensionnelle traversée par une porosité ouverte sous forme de canaux cylindrique.

- En fin de frittage (densité relative de l'ordre de 0,9 à 0,95), les porosités sont réduites à des sphères est souvent lente et difficile car les gaz piégés à l'intérieur du solide doivent être évacués par diffusion à travers le volume. Cette étape est par ailleurs généralement accompagnée d'une forte croissance granulaire.

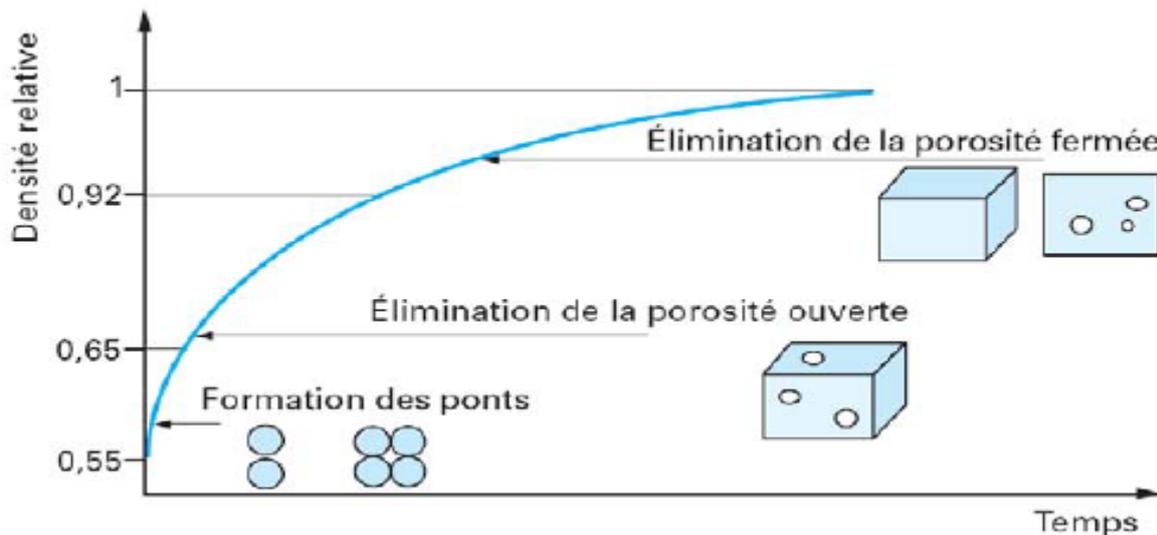


Figure I. 1 : Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification lors d'un frittage isotherme [3].

Remarque :

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

Le schéma suivant résume les différents types de frittage.

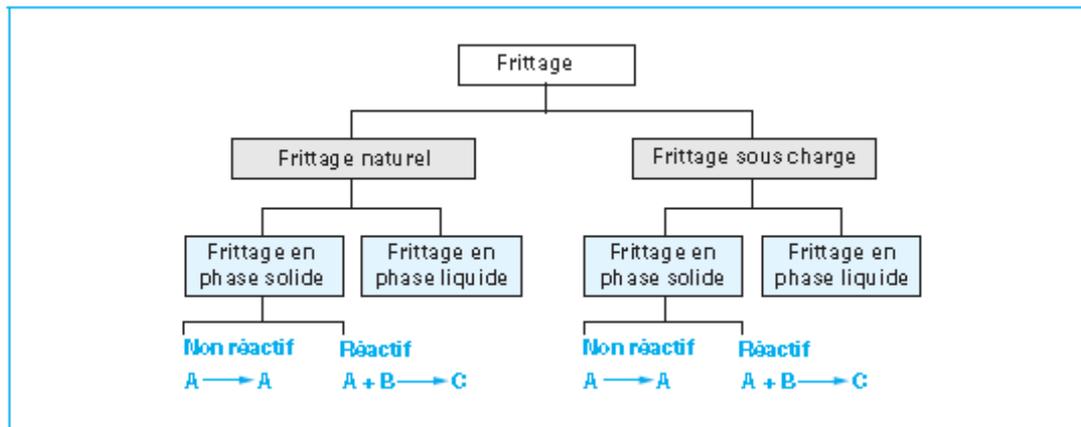


Figure I. 2 : différents types de frittage. [3]

## I.1.3 Le frittage en phase solide :

### I.1.3.1 Description générale du phénomène

Deux aspects doivent être réunis pour permettre le frittage d'un matériau :

- 1) la faisabilité théorique se traduit d'un point de vue thermodynamique par la perte énergie du système au cours du procédé.
- 2) La nécessité d'une cinétique de frittage. Ces deux aspects seront présentés dans la suite de ce paragraphe.

### I.1.3.2 Aspect thermodynamique du frittage

La variation d'énergie libre du système au cours du frittage sans contrainte est donnée par la relation suivante [4] :

$$\Delta G = \gamma_{SV} * \Delta A_{SG} + \gamma_{SS} * \Delta A_{SS} \quad (1.1)$$

Avec  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SS}$  les énergies superficielles des interfaces solide-gaz (pores) et solide-solide (joint de grain).  $\Delta A_{SG}$  et  $\Delta A_{SS}$  Sont les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide au cours de frittage.

En règle générale, les énergies d'interfaces solide-solide sont plus faible que les énergies d'interfaces solide-gaz. Au cours du frittage, le système va donc évoluer dans le sens d'une réduction de son enthalpie libre grâce à la diminution de l'aire des interfaces solide-gaz. Pour cela, deux phénomènes vont entrer en compétition :

- La diminution est réalisée au profit de la création d'interfaces solide-solide moins énergétique. On a alors  $\Delta A_{SV} < 0$ ,  $\Delta A_{SS} > 0$  et  $\Delta A_{SV} + \Delta A_{SS} = 0$ . cette évolution est traduite par la soudure des grains (création de joints de grains), d'où une augmentation de la cohésion du matériau. Cette voie correspond au frittage. Dans certains cas cette évolution est accompagnée d'une densification du matériau.
- La diminution de l'aire des interfaces solides- gaz est réalisé grâce au grossissement moyen des grains (et donc la diminution du nombre de grains). On a  $\Delta A_{SV} + \Delta A_{SS} < 0$ . La cohésion du matériau n'est alors pas améliorer. On parle de murissement d'Ostwald.

Il s'agit ainsi de favoriser le premier phénomène dans la mesure où l'on souhaite densifier le matériau. On notera cependant que les joints de grains alors formés représentent encore un excès d'énergie qui peut être éliminé via le grossissement des grains (déplacement des joints de grains). Ce phénomène est bien souvent observable lors de l'élimination de la porosité fermée en fin de frittage ou la taille des grains va augmenter.

Cette approche thermodynamique rend compte de conditions nécessaires pour le frittage. Il doit exister par ailleurs une énergie motrice qui fera évoluer le système dans le sens d'une réduction de son énergie superficielle.

### I.1.3.3 Aspect cinétique du frittage

Le transfert de matière lors du frittage voit son origine dans l'influence des courbures du matériau. En effet, si l'on considère une surface courbe, le potentiel chimique d'un constituant  $i$  en un point A de cette surface sera différent de celui du même constituant d'une surface plane figure 3. On aura alors, [5] :

$$\mu_i^A = \mu_i^\infty + \gamma V_i \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.2)$$

Avec  $\mu_i^A$  et  $\mu_i^\infty$  les potentiels chimiques du constituant  $i$  sous une surface courbe et sous une surface plane,  $\gamma$  la tension inter faciale en A,  $V_i$  le volume partiel du constituant  $i$  et  $r_1$  et  $r_2$  les rayons de courbure principaux en A (ici  $r_1 = r_2 = r$ ). Ces rayons sont par convention positifs si la surface est convexe et négatif si la surface est concave.

De même, selon l'équation de Laplace, une surface incurvée est soumise à des contraintes du type [3] :

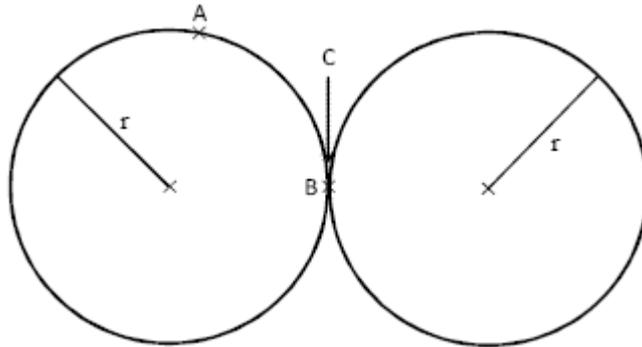
$$\sigma = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.3)$$

Lors de la formation du joint du grain, si l'on considère deux grains de forme sphérique (figure I. 3), en utilisant ces expressions, on met en évidence l'existence de gradient de potentiel chimique et de contrainte sur une faible distance, entre les sphères et le tore cylindrique liant les deux :

$$\mu_i^A > \mu_i^B > \mu_i^C$$

$$\sigma_A > \sigma_B > \sigma_C$$

Ces gradients seront à l'origine de transfert de matière par diffusion vers la surface de joint de grain torique en tension.



**Figure I.3 Aspect géométrique de frittage**

Ainsi au contact de deux particules, ou plus il y aura,

1. naissance d'une force motrice pour réduire la contrainte et l'aire de surface par l'accroissement de rayon de courbure au point de contact.
2. la diffusion des atomes vers la région de contact, conduit à la formation d'un pont entre les particules.
3. après la formation de pont, les atomes continue de diffuser à la région de pont, qui induit à la croissance de rayon de courbure, et par conséquence ralentir le processus de frittage, de faite que les forces motrices sont atténuées. Pendant l'étape intermédiaire de frittage les pores changent de forme de cylindres interconnectés à la forme sphérique et leur volume diminue. La porosité et la croissance des grains pendant l'étape finale de frittage peuvent ralentir la vitesse de densification, surtout lorsque ces pores contient des gaz piégés.

#### I.1.3.4. Mécanismes de transport de masse (frittage en phase solide) :

Deux grandes classes de mécanismes sont différenciées selon que la source de matière pour le transport de masse provient de la surface des grains (transport surfacique) ou des joints de grains (transport volumique) [2]

##### A- Cas ou la source de matière provient de la surface de grains (Transport superficiel) :

Dans ce cas on trouve différents chemins de diffusion, (figure I.4)

1-Mécanisme d'évaporation-condensation : Le flux de matière est réalisé à travers la phase gazeuse. On a alors sublimation de la matière au-dessus des grains, diffusion vers la surface du pont suivi de la condensation sur le pont. On parle alors de régime d'évaporation-condensation (chemin 1).

2-Mécanisme de diffusion superficielle : La diffusion de la matière est réalisée en phase solide. Le chemin de diffusion peut être concentré à la surface des grains (chemin 2) ou la diffusion peut se propager par l'intérieur des grains (chemin 3).

Dans le cas de mécanisme de transport à partir de la surface des grains, le matériau va subir une consolidation par la formation de ponts entre les grains. Néanmoins, le joint de grains grandit sans variation de la distance entre les grains, on observe alors aucun retrait et donc aucune densification.

Le mécanisme de transport en surface est le plus répandu aux basses températures, comprises entre 600-700°C pour le Nickel [6.7].

##### B- cas ou la source de matière provient des joints de grains ou des défauts dans le volume (dislocation par exemple) :

Dans ce cas on trouve deux chemins de diffusion, (figure I.4)

1-Diffusion en volume : Contrairement à la diffusion en surface, la diffusion s'effectue dans le volume. Le chemin de diffusion est situé à l'intérieur des grains. Le flux de matière ne pénètre plus par la surface de grain mais par la surface totale du pont de raccordement. (chemin 4).

2- diffusion aux joints de grains : les lacunes vont diffuser en volume et en sens inverse et cela en présence d'un gradient de lacune entre les ponts et les joints de grains. (chemin 5).

3- écoulement plastique est le glissement et la montée des dislocations dues aux contraintes, il est important pendant l'étape de chauffe.

4- écoulement visqueux : il apparait lorsque la viscosité de matériau est fonction de la température, il se manifeste dans le cas de frittage en phase liquide, ou lorsque un liquide est présent aux joint des grains.

La diffusion en joint de grain est la plus répandue dans la plus part des poly cristallin car elle est plus énergétiquement favorable que la diffusion à travers le réseau.

Dans le cas de ces mécanismes de transport faisant intervenir une source de matière au niveau des joints de grains ou des défauts dans le volume (dislocation par exemple) impliquant la nécessité d'un retrait pour assurer la cohésion de l'ensemble (figure I.4). On a alors à la fois consolidation de la pièce (par création des joints de grains) et densification.

Remarque :

Bien souvent, le frittage d'un matériau va faire intervenir plusieurs mécanismes de diffusion en parallèle. Il conviendra alors de favoriser les chemins de diffusion appropriés suivant la microstructure et les propriétés de matériau désirées, grâce aux paramètres opératoires (taille des particules, température de frittage,...)

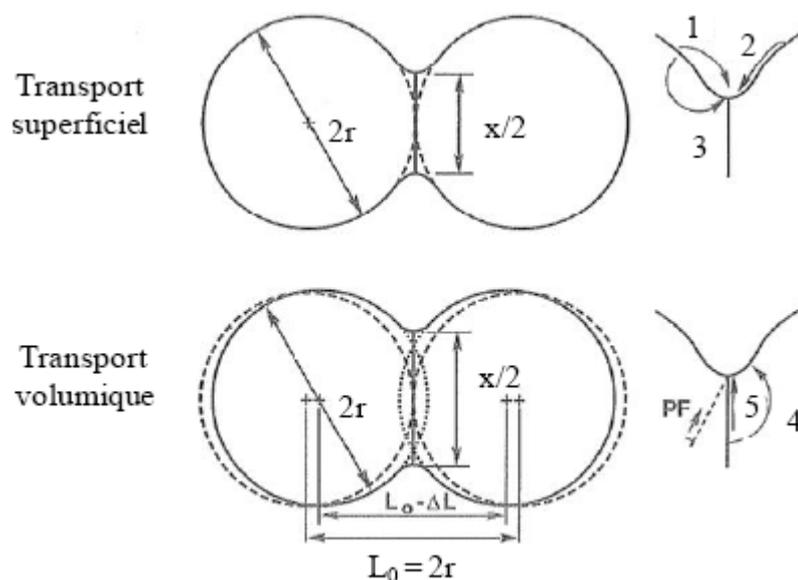


Figure I.4 : Mécanisme de transport de matière [2].

### I.1.4. Frittage en phase liquide :

Le frittage réalisé grâce à l'action d'un liquide est appelé frittage en phase liquide. [3]. Celui-ci peut apparaître par fusion non congruente d'un produit pur ou grâce à l'introduction d'un ajout. Ce dernier peut consister en un composé à bas point de fusion ou bien en un constituant susceptible de réagir avec le composé à fritté (par exemple : formation d'un eutectique).

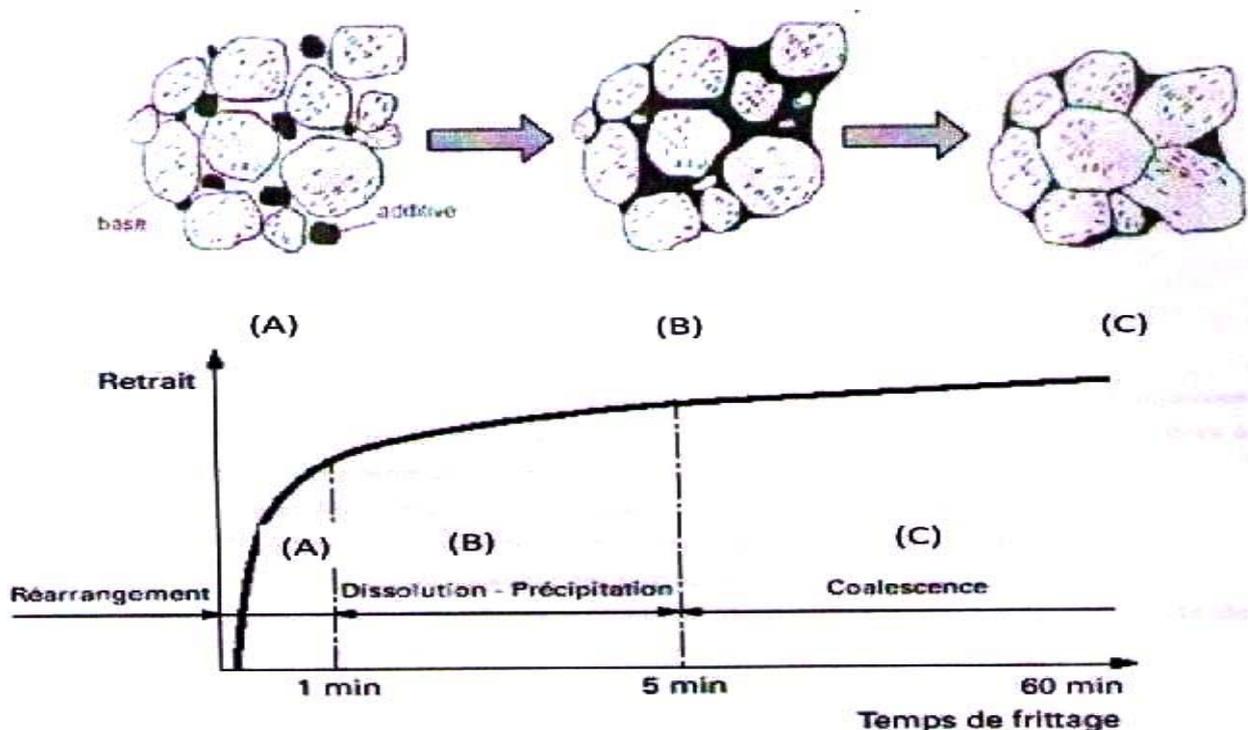
Néanmoins de grandes vitesses de densification et de faible porosité résiduelles sont accessibles pour des températures inférieures à celle requises lors de frittage en phase solide.

La densification pour le frittage en phase liquide doit satisfaire plusieurs exigences :

- Un bon mouillage des particules par le liquide.
- Une quantité suffisante de ce liquide mouillant.
- Une forte solubilité du solide dans le liquide et le plus souvent une faible solubilité de liquide dans le solide.

#### I.1.4.1. Les différentes étapes du frittage en phase liquide :

Lors de frittage en phase liquide on peut distinguer trois étapes de densification (figure I.5) :



I.5 : Différentes étapes de frittage

**A. le réarrangement des particules :**

Elle est caractérisée par l'augmentation très rapide à la fois de la densité apparente et du retrait ; (augmentation de la compacité) due à l'apparition de la phase liquide, qui va se répartir dans le matériau et permettre le glissement des particules les unes sur les autres, et aussi un éventuel effondrement des ponts entre les particules sous l'effet des forces capillaires.

Cette étape sera d'autant plus rapide que la viscosité de la phase secondaire liquide, est faible et que sa mouillabilité est importante.

Le mouillage du solide par la phase secondaire liquide constitue un des facteurs les plus importants lors du procédé. Au point de contact entre le solide, le liquide et le gaz. (Figure I.6), en équilibre local, les tensions de surface solide-gaz, solide-liquide, liquide-gaz. ( $\gamma_{SG}, \gamma_{SL}, \gamma_{LG}$ ) Respectivement [9] :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (1.4)$$

Avec  $\theta$  : angle de raccordement

Si  $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$ , le liquide va mouiller la surface du solide afin de diminuer  $\gamma_{SG}$  ( $\theta < 90^\circ$ ).

Au contraire, si  $\theta > 90^\circ$ , on dit que le liquide est non mouillant. Ce cas peut conduire à la création d'îlots de liquide entre les particules solides. Celles-ci vont avoir tendance à se séparer et induire un gonflement de la pièce (figure I.7).

On notera par ailleurs que la mouillabilité d'un solide par un liquide est fonction de nombreux paramètres parmi lesquels la présence de défauts de surface ou encore la température.

Dans le cas d'un liquide mouillant (figure I.7), il y a création de force capillaire venant rapprocher les particules dans le matériau. L'arrangement des particules est ainsi amélioré.

Ces forces capillaires voient leur origine dans l'existence d'une différence de pression au niveau des courbures du liquide, dont la valeur est donnée par [3] :

$$\Delta P = \gamma_{LG} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.5)$$

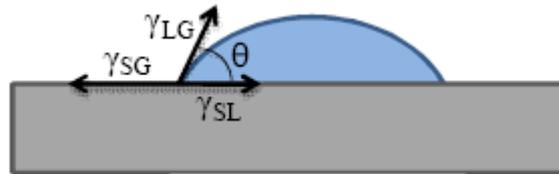


Figure I.6 : Mouillage d'un solide par un liquide.

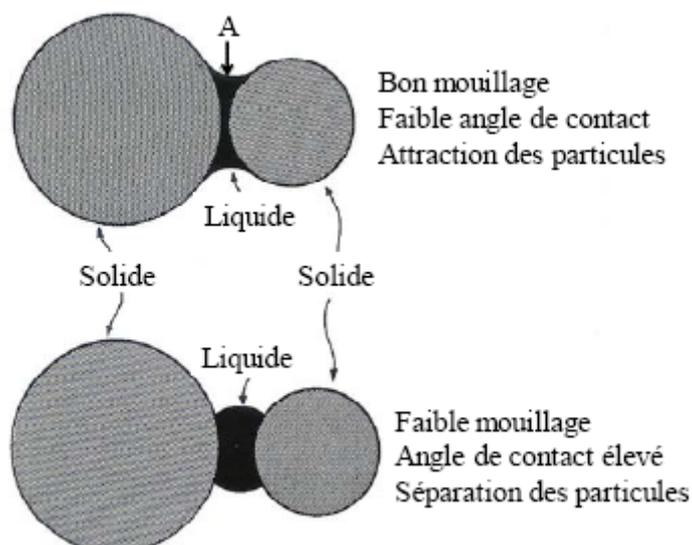


Figure I.7 Influence de la mouillabilité d'un solide sur la répartition d'un liquide entre deux particules [10].

Suite à ce réarrangement, deux autres étapes sont observées au cours du frittage en phase liquide [11].

### B. Dissolution-Précipitation :

A l'issue du réarrangement granulaire, les particules en contact sont séparées par un mince film liquide. La densification est réalisée grâce à un mécanisme de dissolution-précipitation au cours duquel une partie solide va se dissoudre dans la phase liquide. La solubilité du solide étant restreinte au niveau des interfaces solide-gaz (figure 1.7, point A), en raison du changement de courbure local, le solide précipite à ce niveau. On a alors modification de la forme des grains dans le sens de leur rapprochement.

Un phénomène de dissolution-précipitation tend alors à faire disparaître la courbure des interfaces solide-liquide, qui consiste à : (figure I.8).

- ❖ Une dissolution des grains à l'interface solide-liquide
- ❖ Au transfert des espèces dissoutes dans le liquide par diffusion
- ❖ Leurs précipitations sur les surfaces libres.

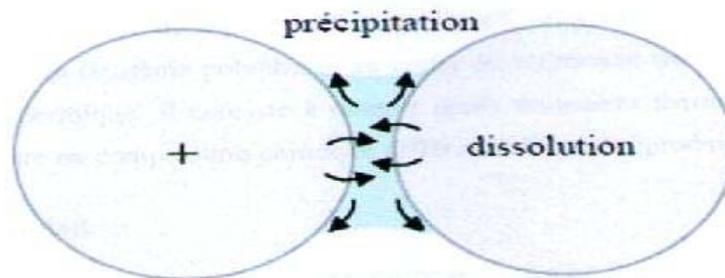


Figure I.8. Mécanisme de dissolution-précipitation. [8]

### C. Coalescence des grains :

On se retrouve dans un cas analogue au frittage en phase solide ou un grossissement des grains est observé.

C'est la phase la plus lente et la plus longue à cause de la dissolution des petites particules et à leurs précipitation sur les plus grosses en formant ainsi des gros grains (Mûrissement d'Ostwald).

Donc un grossissement granulaire peut alors être engendré par cette dissolution complète des petits grains (figure I.9) :

- ❖ Elimination des pores résiduels par diffusion vers la surface
- ❖ Croissance des grains par dissolution-précipitation (mûrissement d'Ostwald)

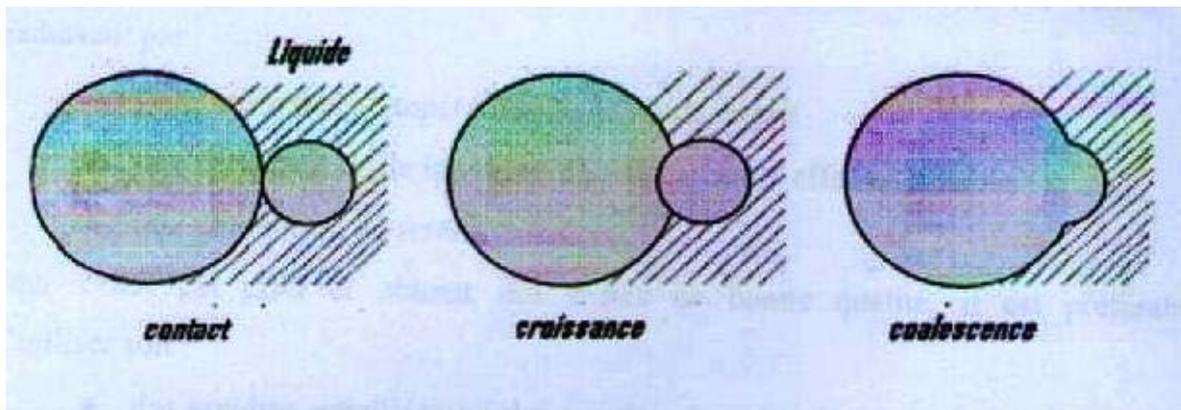


Figure I.9 Coalescence des grains [8]

### I.1.5. Forces motrices du frittage :

En effet pour aller de l'état initial, agglomérats de poudre présentant des contacts ponctuels entre particule à un état final, matériau dense plus ou moins poreux, il doit y avoir un transport d'atomes ou d'ions par diffusion, qui aboutissent à une diminution de l'enthalpie libre globale  $\Delta G$ .

Plusieurs forces motrices peuvent être mises en jeu tout au long du processus de frittage sous l'influence de la température et du temps.

Elles sont au nombre de trois types de forces motrices ou d'énergies motrices. [12.13]

#### a- Energie de surface :

La principale force motrice qui intervient pendant le frittage est liée à l'énergie de surface.

#### b- Force motrice liée à l'existence de tensions dérivant de la courbure de la surface.

Ces défauts sont essentiellement des lacunes, conséquences de la création des défauts de Schottky par agitation thermique. Ce gradient de lacunes permet un transport de matière lors du frittage.

#### c- Force motrice due aux équilibres entre phase.

La pression d'une surface convexe est plus élevée que la pression d'une surface concave, ce qui induit à un transport en phase vapeur par évaporation des bosses et dépôt solide au fond des cavités lors de frittage. (Figure I.10/11).

Ces trois principaux types d'énergies motrice intervenant au cours du frittage (séparément ou simultanément), nous permette d'expliquer les différents mécanismes de frittage en phase solide.

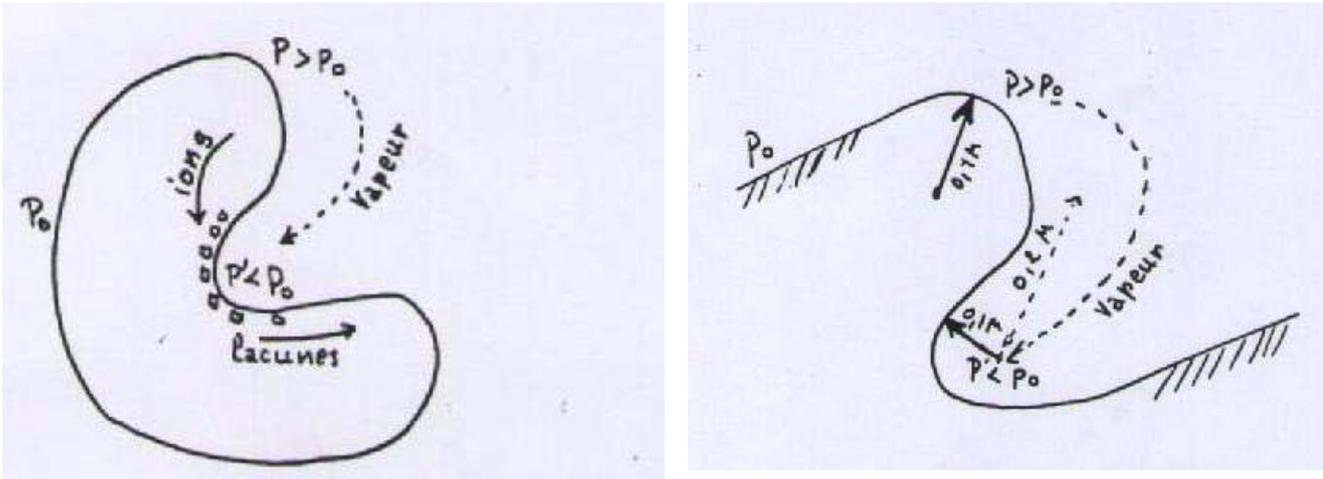


Figure I.10 et I.11, la différence de pression entre une surface convexe et une surface concave.

## I.1.6. Les paramètres influençant sur le frittage :

### I.1.6.1. influence de la granulométrie.

Les phénomènes de diffusion lors de frittage sont très sensibles à la taille des particules. Cette influence peut être traduite par la loi de croissance des ponts entre deux particules pour un phénomène de diffusion i [5] :

$$\left(\frac{x}{d}\right)^n = \frac{B}{d^m} t \quad (1.6)$$

$x$  et  $d$  sont respectivement les rayons du pont et des sphères (figure I.4).  $B$ ,  $m$  et  $n$  sont des constantes associées au mécanisme d'élaboration du pont (tableau I.1).

Mechanism	n	m	B
Viscous flow	2	1	$3\gamma/\eta$
Plastic flow	2	1	$9\pi\gamma b D_v/kT$
Evaporation-condensation	3	2	$(3P\gamma/\rho^2)(\pi/2)^{1/2}(M/kT)^{3/2}$
Volume diffusion	5	3	$80D_v\gamma\Omega/kT$
Grain boundary diffusion	6	4	$20\delta D_b\gamma\Omega/kT$
Surface diffusion	7	4	$56D_s\gamma\Omega^{4/3}/kT$

$\gamma$  = surface energy

$\eta$  = viscosity

$b$  = Burgers vector

$k$  = Boltzmann's constant

$T$  = absolute temperature

$\rho$  = theoretical density

$\delta$  = grain boundary width

$D_v$  = volume diffusivity

$D_s$  = surface diffusivity

$D_b$  = grain boundary diffusivity

$P$  = vapor pressure

$M$  = molecular weight

$\Omega$  = atomic volume

Tableau I.1 : valeur des exposants m et n de la loi de croissance des grains [5].

Pour un temps de frittage donné, la croissance des ponts sera ainsi d'autant plus grande que le rayon des grains sera faible. De cette loi de croissance, on peut à titre d'exemple, exprimer les temps nécessaires pour l'obtention d'un même degré d'avancement pour deux poudres de granulométries différentes  $R_1$  et  $R_2$  (à température égale). On obtient ainsi la loi d'échelle d'Herring [14] :

$$t_2 = t_1 \left( \frac{R_2}{R_1} \right)^m \quad (1.7)$$

Par ailleurs, une relation entre les deux températures  $T_1$  et  $T_2$  nécessaire pour atteindre un même état relatif pour deux poudres de granulométries  $R_1$  et  $R_2$  a été exprimée [2] :

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{k \cdot m}{Q} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \quad (1.8)$$

Où  $Q$  est l'énergie d'activation liée à la densification et  $k$  est la constante de Boltzmann.

Ainsi si  $R_1 < R_2$ , la température nécessaire au frittage est réduite. L'utilisation de nano poudres devrait permettre de diminuer fortement les températures nécessaires de frittage comparativement à des poudres de taille micronique.

Remarque : il est reconnu que les faibles granulométries favorisent les mécanismes de diffusion superficielle et de diffusion aux joints de grains, les aires de surfaces et de zones de contacts étant plus importantes.

L'équation de retrait pendant le frittage est :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{\frac{\pi}{2}} = \frac{B_1 t}{2^n d^m} \quad (1.9)$$

$\Delta L$  : est la variation de la distance entre les centres des particules.

$L_0$  : est la distance initiale entre les centre des particules voir figure (I.4).

$B_1$  : Constante qui dépend exponentiellement avec la température.  $B_1 = B \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ .

L'équation de retrait est uniquement valable pour les mécanismes de transport volumique.

L'arrondissement des pores, la densification et la croissance des grains aient lieu pendant l'étape intermédiaire de frittage. La valeur de la densité est donnée par cette équation :

$$\rho_s = \rho_i + B_2 \ln\left(\frac{t}{t_i}\right) \quad (1.10)$$

$\rho_s$  : Est la densité relative,  $\rho_i$  est la densité au début de l'étape intermédiaire de frittage,  $t_i$  est le temps nécessaire pour l'établissement de l'étape intermédiaire.

Les mécanismes de transport volumique réduit le volume des pores par la création des lacunes à la surface des pores et la diffusion de ces lacunes vers les joint des grains.

La vitesse de densification par les mécanismes de transport volumique est donnée par cette équation :

$$\frac{d\rho_s}{dt} = \frac{u \gamma \Omega D_v}{KTG^3} \quad (1.11)$$

Ou,  $u$  est une constante géométrique approximativement égale à 5, et  $G$  est la taille de grain.

La vitesse de densification est inversement proportionnelle à  $G^3$ .

La densification peut être ralentie ou arrêter par les gaz piégés dans les pores lorsque l'énergie de surface des pores est égale à la pression de gaz piégé,  $4\gamma = p_g d_p$ .

Pour atteindre une densité maximale on utilise des techniques différentes de frittage que la technique conventionnelle comme le pressage à chaud.

Les joints de grain ont un effet important sur le frittage ; une croissance limitée des grains favorise la densification.

L'évolution de la taille des grains en fonction de temps est évaluée par l'équation ci-dessous :

$$G^g = G_0^g + K t \quad (1.12)$$

G est la taille de grain,  $G_0$  est la taille initiale de grain,

K est paramétré thermique similaire à  $B_1$  et  $B_2$ ,

g est un exposant de croissance de grain.

### 1.1.6.2. Influence de la température.

L'influence de la température est facilement mise en évidence. La diffusion étant un phénomène thermiquement activé, cette influence est directement traduite par le coefficient de diffusion des espèces considérées.

$$D_i = D_{oi} e^{(-E_i/RT)} \quad (1.13)$$

Le coefficient  $D_{oi}$  et  $E_i$  sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation du mécanisme i considéré. Une augmentation de température conduit ainsi naturellement à une augmentation des mobilités des espèces.

Par ailleurs, les énergies d'activation des diffusions superficielles ( $E_s$ ) sont en général plus faible que celles des diffusions en volume ( $E_v$ ). Si l'on trace l'évolution de la vitesse des ponts en fonction de  $1/T$  (équation 1.6), on obtient une évolution analogue à celle présentée sur la figure 1.10. La diffusion superficielle est ainsi favorisée aux basses températures. Si l'on souhaite éviter ces diffusions conduisant à une simple consolidation, il est préférable de privilégier des vitesses de montée en température rapides afin de se retrouver dans le domaine de diffusion en volume ou la densification va avoir lieu.

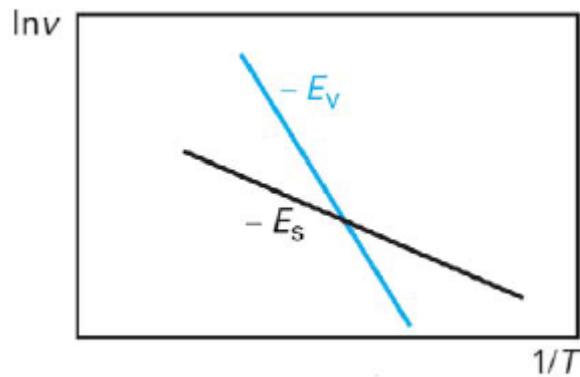


Figure I.12. Évolution générale du logarithme de la vitesse de frittage en fonction de l'inverse de la température pour des mécanismes de diffusion superficielle et volumique.

### I.1.6.3. Influence des impuretés et des ajouts sur frittage.

L'ajout d'espèces solubles dans le matériau est susceptible de modifier les vitesses de diffusion par la création de défauts dans le réseau (exemple : lacunes). Il est possible d'augmenter la vitesse de frittage grâce à l'utilisation d'agents solubles qui vont améliorer la cinétique de diffusion de l'espèce limitante.

De plus, lorsque le matériau contient des impuretés ou agents de frittage insoluble, ceux-ci forment une seconde phase dans les joints de grains. Lorsque les grains grossissent, les déplacements des joints de grains sont freinés par ces précipités.

Tant que la force qui tend à déplacer les joints du grain (elle diminue quand  $r$  augmente) est plus grande que la force de freinage des précipités, il y a grossissement,

Lorsque les grains atteignent une taille limite estimée par [15] :

$$r_{lim} \cong \frac{a}{v_f} \quad (1.14)$$

Où «  $a$  » est le diamètre des inclusions et  $v_f$  est leur fraction volumique), la force de freinage contrebalance la force motrice des joints de grains. Le grossissement s'arrête.

### I.1.7. Les Techniques de Frittage.

Le frittage traditionnel est généralement réalisé par chauffage et sans application de contraintes mécaniques, On parle alors de frittage naturel ou frittage libre. Malheureusement, la densification de certains matériaux par ce procédé est difficile, en raison des faibles cinétiques de diffusion, ou encore de la prédominance de mécanismes de grossissement de grains. Il est ainsi apparu de nombreux procédés dans le but d'accélérer ces cinétiques, et de limiter la croissance granulaire.

La plus part de ces procédés implique l'application de contraintes mécaniques au cours du traitement thermique. Parmi ces procédés, nous citerons plus particulièrement :

- Le pressage à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP) ou le matériau est placé dans une enceinte où il est pressé de manière uni axiale au cours du frittage.
- La compaction isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP) et le frittage sous pression de gaz (Gaz Pressure sintering, GPS), Lors de ces procédés, la contrainte mécanique est appliquée de manière isotrope par l'intermédiaire d'un gaz. Dans le procédé HIP. L'échantillon est encapsulé préalablement au traitement et la contrainte est transmise par l'intermédiaire de cette enveloppe tandis que le procédé GPS implique l'application directe de la contrainte par le gaz environnant.
- Le frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS) est la technique qui connaît le plus grand essor actuellement. Ce procédé se distingue du pressage à chaud par la source de chaleur utilisée (figure I.13). Le chauffage est réalisé par l'application d'un courant électrique (Continu, pulsé ou alternatif) à travers l'enceinte de pressage et parfois à travers l'échantillon. De très importantes vitesses de montée en température (jusqu'à 1000°C/min et plus) sont ainsi atteintes par effet joule.

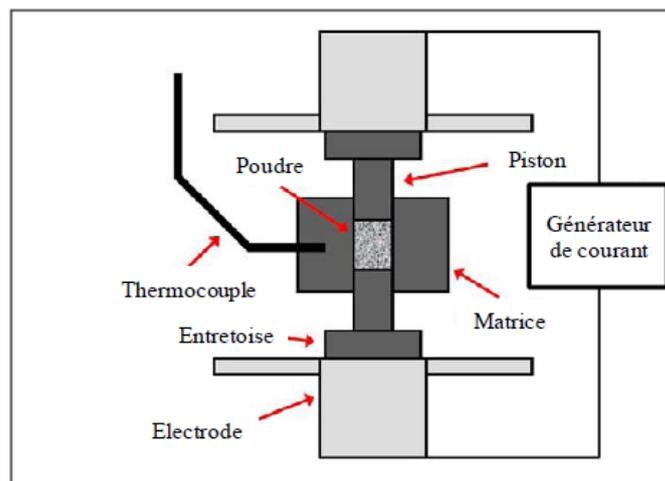


Figure I.13. Schéma d'une enceinte de frittage SPS.

- Le procédé SHS :

Généralités sur le procédé SHS.

I- Description phénoménologique de la réaction SHS :

Une réaction de type SHS se produit dans certains mélanges de poudres comprimés et portés à une température favorable au déclenchement d'une réaction chimique de synthèse entre les éléments en présence. Le principe du procédé est basé sur le caractère exothermique et l'auto-propagation de la réaction chimique. Il s'agit donc d'agir par un apport local d'énergie (chauffage d'une extrémité de l'échantillon) et laisser la réaction s'emballer, ce qui constitue le principal avantage du procédé.

Vu la nature pulvérulente des réactifs et le court de conversion, la compréhension du processus chimique gouvernant la réaction de synthèse est une difficulté majeure dans l'étude de procédé. Jusqu'à un temps récent, la plupart des chemins réactionnels suggérés ont été inspirés des analyses thermiques et chimiques des réactions [18]. Ces dernières années, l'utilisation de la diffraction des rayons X en temps réel couplée à la mesure de température par caméra infrarouge a permis de suivre les réaction pendant leur déroulement [19.20.21].

Comme nous l'avons mentionné plus haut, une réaction SHS est initiée par chauffage local de l'échantillon jusqu'à une température suffisante pour que l'enthalpie de formation du produit soit atteinte. La réaction a lieu avec dégagement d'une grande quantité de chaleur. Celle-ci fait augmenter considérablement la température au voisinage de la zone brûlée et enclenche de nouveau la réaction. Cette dernière se propage alors sous forme de front de combustion (flamme solide) qui consomme rapidement l'échantillon.

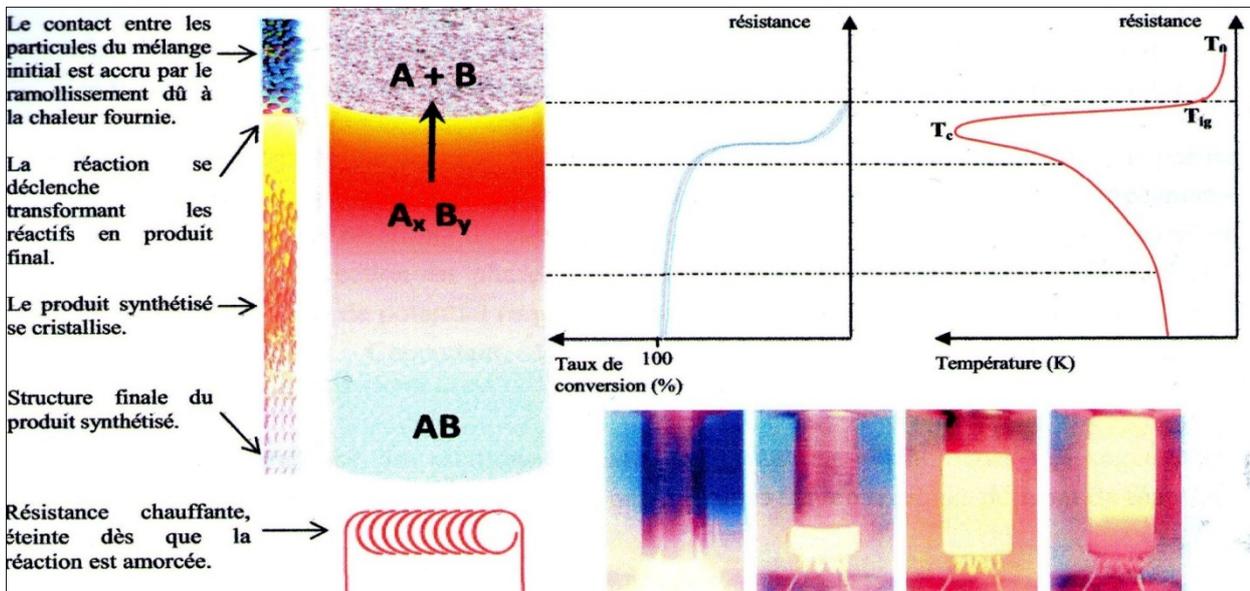


Figure I.14 Schématisation du procédé SHS et profils de la température et de l'avancement de la réaction

A la température d'amorçage de la réaction, appelée température d'ignition, l'énergie fournie provoque un désordre et une diffusion des atomes vers les particules de l'élément de nature différente.

La réaction de synthèse se fait par diffusion à l'état solide ou liquide et/ ou par dissolution-précipitation. La chaleur libérée engendre des élévations de température de l'ordre de 1500 à 400°C [17] qui font brûler toutes les impuretés et entretenir la réaction. Selon la nature des réactifs, le front de réaction est d'une épaisseur comprise entre 0.1 et 5 mm et se déplace avec une vitesse de 0.5 à 15 cm/s, alors que la durée de conversion des réactifs en un point de l'échantillon est toujours inférieure à la seconde.

Globalement, la réaction peut être décrite par trois phénomènes : échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement, le transport de chaleur au sein de l'échantillon et la cinétique chimique en phase hétérogène.

- La chaleur échangée entre l'échantillon et son milieu environnant peut transiter par conduction, convection ou rayonnement. Vu que la conduction est prépondérante, on cherche à minimiser le contact entre l'échantillon et le port échantillon. De plus, les échanges par convection sont généralement inférieurs aux échanges par rayonnement lorsque la température dépasse 400°C. ce qui revient à ne considérer, pour les études de modélisation, que les échanges par rayonnement [17].
- le transport de chaleur dans l'échantillon est décrit par deux équations de chaleur (pour les réactifs et les produits) dont les paramètres sont la capacité calorifique à pression constante  $C_p$ , la densité  $\rho$  et sa conductivité thermique  $\lambda$ . L'enthalpie de formation du produit  $\Delta_f H^0$  et l'avancement de la réaction  $\alpha$  régissent l'exothermicité de la réaction  $\partial \alpha / \partial t$ .
- Le troisième phénomène est la cinétique en phase hétérogène. Elle est régie par les différents paramètres qui influent sur l'avancement de la réaction. Outre le mécanisme prépondérant de la réaction, d'autres phénomènes de transport de matière (diffusion en phase liquides, convection en phase liquide, évaporation-condensation, mouillage réactif, etc.) et des barrières de potentiel (impuretés et oxydes ralentissant la réaction) peuvent avoir lieu simultanément. Cependant, la cinétique chimique obéit souvent à l'équation d'Arrhenius [22, 23,24].

Signification	Formulation mathématique	Termes de l'équation	Remarque
Condition de l'autopropagation de la réaction (formulations empiriques indépendantes)	$\frac{\Delta_f H^\circ(298,15 \text{ K})}{C_p(298,15 \text{ K})} \geq 2000 \text{ K}$	$\Delta_f H^\circ(298,15 \text{ K})$ : Enthalpie standard de formation du produit. $C_p(T)$ : Capacité calorifique à pression constante.	Relation applicable uniquement lorsque la température initiale est de 298,15 K.
	$T_{ad} \geq 1800 \text{ K}$	$T_{ad}$ : température adiabatique de la réaction.	
Energie reçue de la résistance chauffante (rayonnement). Pertes thermiques radiales (rayonnement). Pertes thermiques axiales (rayonnement).	$\frac{\partial T}{\partial z} = \epsilon \sigma (T_{rés}^4 - T^4)$ $\frac{\partial T}{\partial r} = \epsilon \sigma (T_{\infty}^4 - T^4)$ $\frac{\partial T}{\partial z} = \epsilon \sigma (T_{\infty}^4 - T^4)$	$\epsilon$ : Emissivité thermique du matériau rayonnant. $\sigma$ : Constante de Stefan-Boltzmann. $T_{rés}$ : Température à la surface de la résistance. $T_{\infty}$ : Température en un point du milieu ambiant. $T$ : Température à la surface de l'échantillon.	Système en coordonnées cylindriques.
Conduction dans le front de réaction  Conduction dans le reste de l'échantillon	$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \rho \frac{\Delta_f H^\circ}{M} \frac{\partial \alpha}{\partial t}$ $\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \rho \frac{\Delta_f H^\circ}{M} \frac{\partial \alpha}{\partial t}$	$\rho$ : Densité de l'échantillon. $x_i$ : Coordonnée cylindrique ( $x_1 = r$ , $x_2 = \theta$ et $x_3 = z$ ). $\lambda$ : Conductivité thermique de la zone considérée (réactifs et produits). $M$ : Masse. $t$ : Temps.	Applicable pour les zones des produits et des réactifs
Avancement de la réaction.	$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k_0 (1 - \alpha)^m \exp(-z/RT)$	$k_0$ , $\epsilon$ et $m$ : Constantes.	Modèle d'Arrhenius.

**Le tableau I.2** les relations globales traduisant les phénomènes qui régissent la propagation de la réaction SHS.

Température maximale.	1500 - 4000°C
Vitesse de propagation.	0,1 - 15cm.s <sup>-1</sup>
Vitesse de chauffage.	1 000- 1 000 000 K <sup>-1</sup>
Puissance initiale d'amorçage.	40 -500 W
Durée de l'impulsion d'amorçage.	0,05 – 10 s
Gas dégagées et impuretés brûlées.	Oxygène, azote et matières organiques.

**Le tableau I.3** certaines caractéristiques du front de réaction.

## II. influence des paramètres initiaux sur la réaction SHS :

Les paramètres influents sur la réaction SHS sont la granulométrie des réactifs, la densité initiale des mélanges compactés, la conductivité thermique des réactifs et des produits, la vitesse de chauffe, les impuretés et l'atmosphère de synthèse, les pressions partielles des gaz réactifs, le mode d'amorçage, etc. nous résumerons dans ce qui suit les principaux résultats rapportés dans la littérature.

- **Granulométrie des réactifs** : la taille des particules de poudres réactives est le paramètre primordial dans l'ignition et la propagation du front de réaction. Les études menées pour différents systèmes montrent que la réaction est d'autant plus rapide et complète lorsque les réactifs ont de faibles granulométries. Cependant, il existe souvent un intervalle de granulométrie permettant une densification optimale des réactifs et par conséquent une meilleure réactivité. L'épaisseur de la zone réactionnelle décroît lorsque les granulométries sont faibles alors que la vitesse de propagation du front augmente [1]. Une relation entre la vitesse de propagation du front et les principaux paramètres influents est donnée par Massino à la référence [24]. Généralement, pour que la réaction s'instaure et s'auto propage, la taille des particules doit se situer dans l'intervalle 0,1-100  $\mu\text{m}$ .
- **Densité des compactés de réactifs** : la densité à verts influe considérablement sur la conductivité thermique du mélange comprimé. Le compactage engendre en effet un contact accru entre les particules, donc une plus grande conductivité thermique. Lorsque cette dernière est assez élevée, elle favorise une dissipation de chaleur trop rapide au risque de voir la réaction s'arrêter par insuffisance d'énergie. Une faible conductivité peut empêcher la chaleur de se propager, ce qui stoppe la réaction.
- **Pression des réactifs gazeux** : il est difficile de cerner et de modéliser l'influence des pressions partielles de gaz sur la propagation de la réaction. Cependant, des résultats expérimentaux montrent que la réactivité des systèmes est d'autant plus élevée lorsque la pression des gaz est élevée (cas du l'hydrure de niobium [24])
- **Mode d'amorçage** : les différents modes d'amorçage ont une influence sur l'homogénéité du produit. L'amorçage se fait par résistance chauffante, laser, atmosphère chauffante, micro-ondes, etc. un chauffage par flux uniforme dans toutes les directions de l'espace ou par micro-ondes permettrait d'obtenir de meilleures densités et une bonne homogénéité.

Selon les réactions, le front de combustion se déplace différemment dans l'échantillon. Généralement, le déplacement suit une vitesse uniforme, c'est la propagation stable (cas du carbure de titane). Dans certains cas, le front est « pulsé » : il se déplace suivant deux vitesses (cas de carbure de silicium). Le dernier mode est dit « spin » et suit un mouvement hélicoïdal d'un point chaud en surface de l'échantillon (cas des SHS avec gaz réactifs : oxydation, nitruration, hydruration). La figure I.15 schématise, pour les trois modes, les positions du front de réaction à intervalles de temps réguliers.

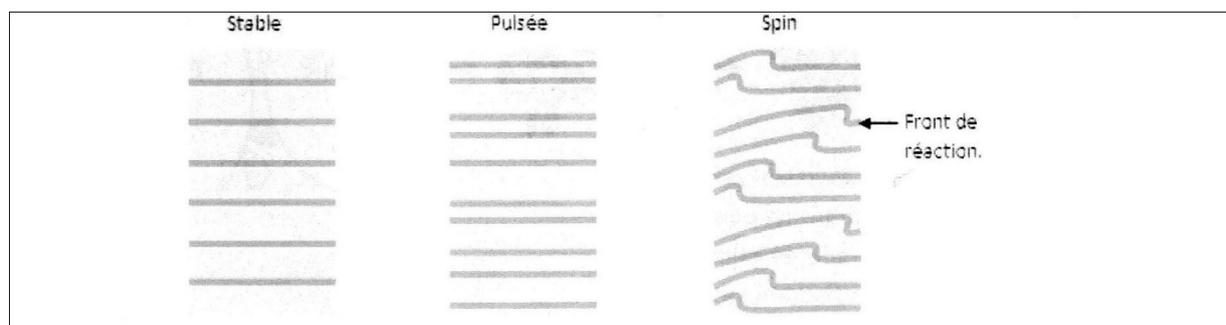


Figure I.15 modes de propagation du front de réaction, positions à intervalles de temps réguliers.

### III. techniques associées au procédé SHS :

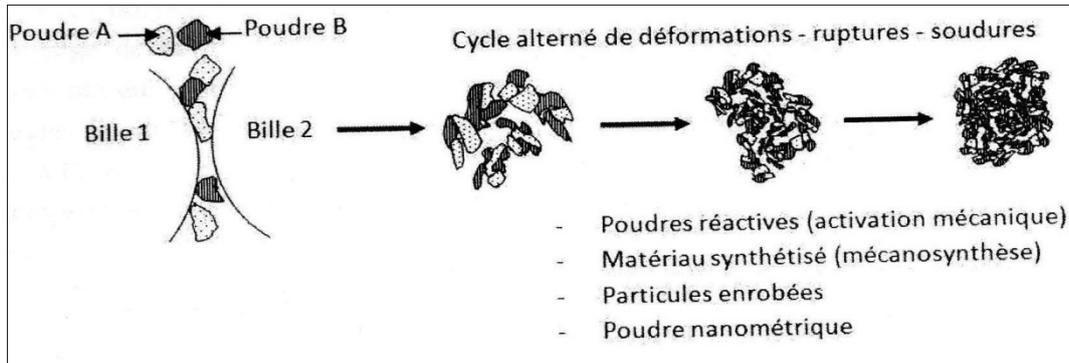
La nature chimique des réactifs ainsi que les paramètres influents sur la réaction ne permettent pas souvent d'amorcer la réaction à des températures suffisamment réduites. Pour satisfaire les critères d'autopropagation et d'obtenir des produits purs, homogènes et denses. Plusieurs techniques ont été proposées et appliquées pour améliorer le procédé SHS.

#### A) Broyage à haute énergie et activation mécanique des réactifs

Lorsque la fréquence des chocs augmente, les déformation-ruptures-soudures alternées des particules engendrent une diminution de leurs tailles. Le rapport fréquence de rupture et de collage détermine la taille finale des particules. Des particules dures donc fragiles, subissent davantage de fractures que de collages. Il s'ensuit une diminution rapide de leurs tailles à l'inverse de particules ductiles qui s'agglutinent et forment des agrégats. La taille des particules atteint par ailleurs une valeur minimale qui dépend de la contrainte mécanique engendrée par les chocs. C'est ainsi que l'on produit des particules de tailles nanométriques.

Les déformations répétées engendrent la formation de défauts et de dislocation dans le réseau cristallin. Les particules deviennent de plus en plus dures, de surface spécifique élevée et instables chimiquement. Les poudres cobroyées peuvent ainsi réagir in-situ pour former un produit final (mécano synthèse) ou atteindre un état ou un apport en énergie relativement faible les ferait réagir (activation mécanique) [26]. En absence de réactivité des poudres cobroyées et lorsque celles-ci présentent une différence de dureté notable, les particules ductiles se déforment plastiquement et couvrent les particules dures (enrobage par broyage).

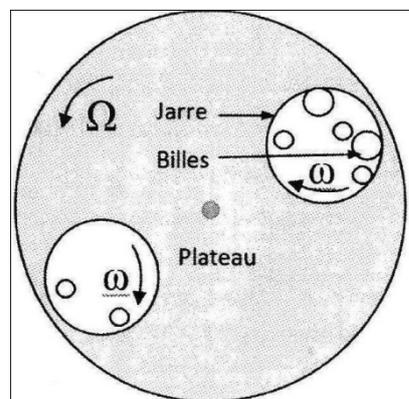
La figure I.16, illustre les différentes situations induites par le broyage à haute énergie.



**Figure I.16 : état des poudres métalliques lors des différentes étapes du broyage à haute énergie.**

Il existe plusieurs types de broyeurs pour les poudres céramiques et métalliques. Les plus utilisées actuellement sont de deux types :

- Le broyeur planétaire, constitué d'un disque tournant (appelé plateau) et de jarres-solidaires au plateau-tournant en sens inverse (**fig. I.17**). Les vitesses de rotation du plateau (disque) et des jarres sont généralement liées. Le broyage se fait par chocs (présence de billes dans les jarres) ou par frottements.
- Le vibro-broyeur, pour lequel le mouvement de l'enceinte de broyage et des billes est vibratoire et aléatoire dans toutes les directions de l'espace. Le broyage se fait par chocs alternés et frottements.



**Figure I.17: schéma de principe d'un broyeur planétaire.**

Le procédé MASHS (Mechanically Activated Self-propagating High-temperature Synthesis) permet de produire des matériaux nanostructure et dense à partir de poudre élémentaires, en deux étapes principales : la première est une activation mécanique des réactifs, réalisée dans un broyeur planétaire, développé par Gaffet et al [27], permettant de contrôler l'intensité et la fréquence des chocs en sélectionnant indépendamment la vitesse du plateau et celle des jarres. Le broyage est, généralement, de courte durée (moins de 10 heures). La deuxième est un amorçage de la réaction SHS dans le mélange

activé, préalablement compacté. Plusieurs matériaux ont été synthétisés par une équipe de professeurs français qui ont suivi les évolutions structurales in-situ en utilisant la diffraction des rayons X en temps réel (source synchro) couplée à l'acquisition des températures par caméra infrarouge [19,20,25,28] une nette diminution de la température d'ignition de la réaction est généralement observée, ce qui n'est pas sans intérêt industriel.

### b) le procédé MAFAPS

Le procédé MAFAPS (Mechanically Activated Field-Activated Pressure Assisted Synthesis), développée conséquemment à MASHS qui n'élimine pas la porosité dans le produit, utilise des mélanges de poudres activées. Comme le nom l'indique, la synthèse et la consolidation sont réalisées en une seule étape, amorcées et assistées par un champ électrique et une pression. Ce qui permet de produire des matériaux nanométrique très denses. Comme le MASHS, l'activation mécanique est réalisée dans un broyeur planétaire pendant de courtes durées. Le mélange activé est ensuite comprimé à froid et mis dans une matrice en graphite déposée dans une atmosphère d'argon. La réaction est enclenchée par effet joule (passage d'un courant de forte intensité : 1250-1500 A).

Simultanément, une pression mécanique est appliquée sur la matrice de manière à densifier le matériau en cours de synthèse (fig. I.18). Cette technique a été appliquée avec succès au cas FeAl [29]. Le matériau synthétisé présente une bonne distribution nanométrique mais conserve un état de contraintes résiduelles induites par la pression uni axiale appliquée en cours de réaction.

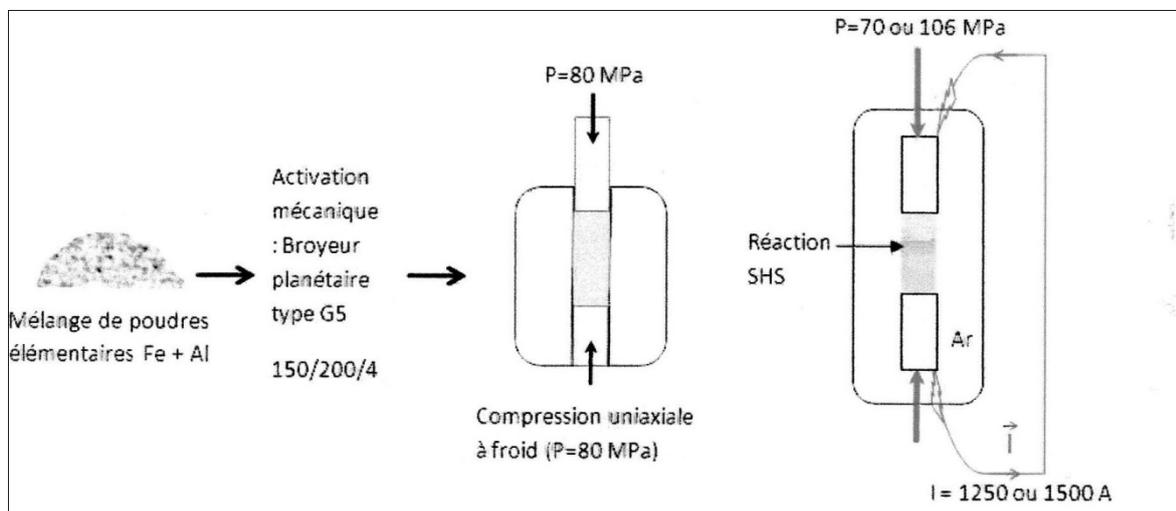


Figure I.18 : schéma de principe du procédé MAFAPAS [40].

### C) le SHS sous champ ou procédé FACS

Cette technique, appelée FACS pour Field-Assisted Combustion Synthesis, Consiste à aider la réaction à s'amorcer et se propager. Un compacté de poudres, éventuellement conducteur, est placé entre deux électrodes en graphite et subit un échauffement par passage du courant électrique (fig. I.19). Si l'intensité

du courant est trop élevée, l'échauffement est important dans tout l'échantillon, ce qui risque de provoquer une explosion thermique. Dans le cas contraire, la réaction risque de ne pas s'enclencher et nécessite l'utilisation d'une source de chaleur. La facilité de faire varier le courant permet le contrôle et l'optimisation des paramètres de la réaction. L'aspect le plus important du procédé réside dans la formation de lignes de concentration du courant qui provoquent une dissipation de l'énergie électrique dans cette zone engendrant ainsi une importante augmentation de la température et, par conséquent, la fusion d'un réactif (cas du SiC et de ses composites) [17].

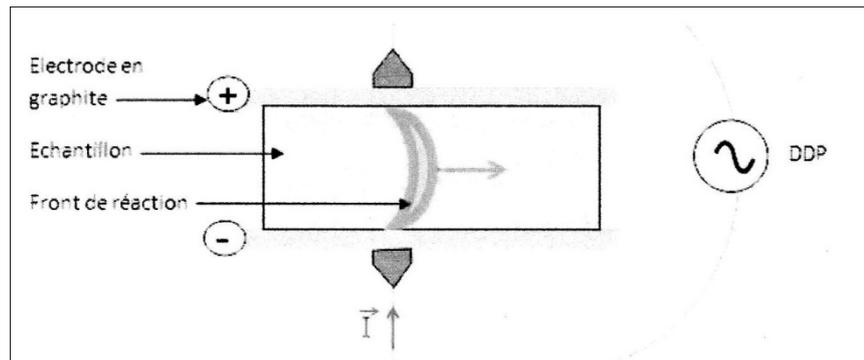


Figure I.19 Principe du procédé FACS.

#### D) le forgeage

Le procédé SHS-forgeage permet de densifier le matériau synthétisé par SHS en utilisant une pression extérieure et la chaleur dégagée par la réaction. Lors du passage de front. La zone réactionnelle subit le plus de pression suite à l'augmentation de la température et devient ainsi facile à densifier pendant la cristallisation.

Cependant, les pertes de chaleur par conduction à la surface de l'échantillon, au contact du module, ne favorisent pas une réaction complète avec une vitesse de densification uniforme dans tout le volume. Il s'en suit une apparition de fissures aux surfaces des échantillons. Pour éviter cette inhomogénéité, l'utilisation de moule à forte isolation thermique devient nécessaire.

En outre, une opération de dégazage des comprimés crus est souvent indispensable. En effet, la pression appliquée empêche souvent les produits brûlés de quitter les zones poreuses en un court temps et ralentit ainsi le processus de fermeture de la porosité. Ceci ajouté aux impuretés que les gaz peuvent constituer dans la microstructure. Cette technique a été appliquée avec succès au cas du FeAl [30] ou une structure plus homogène, présentant moins de porosité et à meilleures propriétés mécaniques a été obtenue.

## E)- Le SHS centrifugation

C'est la technique utilisée industriellement dans la fabrication des tubes et tuyauteries résistants à l'oxydation et à la corrosion à haute température. Pour cela, un tube d'acier est revêtu d'une couche anticorrosion synthétisée par SHS. Le tube d'acier est fixé sur un dispositif lui communiquant un mouvement de rotation à grande vitesse. La surface intérieure du tube est initialement couverte de poudres d'oxyde de fer  $Fe_2O_3$  et d'aluminium. Lorsque le mouvement est enclenché, la réaction est amorcée à l'extrémité du tube au moyen d'un chalumeau oxyacétylénique. La réaction thermique ( $Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$ ) forme le fer qui adhère à l'acier de tube (**fig.I.20**) Et la couche d'alumine, très résistante à la corrosion, couvre la surface intérieure du tube. Les produits de la réaction sont densifiés par la force de centrifugation.

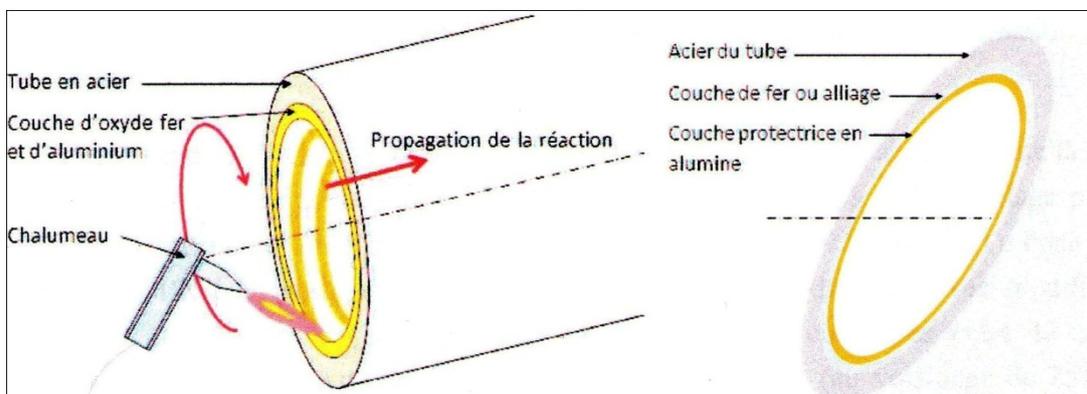


Figure I.20 : schéma d'élaboration par SHS centrifugation.

## I.2. Etude bibliographique de frittage de nickel:

### I.2.1. Généralités sur le frittage :

Le procédé de frittage a été étudié d'une manière approfondie à partir de début de 20<sup>ème</sup> siècle.

Des modèles théoriques de phénomène de frittage ont été proposés par plusieurs auteurs comme, KUCZYNSKI, COBLE, BERG, JOHNSON, et autres ouvrant la voie à la théorie d'aujourd'hui. [32.33].

Beaucoup de livres sont disponibles sur la théorie de frittage [2.31.3].

GERMAN, a défini le frittage comme étant le phénomène de rapprochement des particules par Diffusion des atomes afin de réduire leur aire de surface. [2.31].

Le frittage dit conventionnel ou normal, est effectué par le pressage (compactage) et le chauffage

D'une poudre à une température inférieure à la température de fusion de la poudre, pour que les atomes diffusent.

La diffusion est un phénomène activé thermiquement, qui nécessite un seuil d'énergie pour qu'il puisse avoir lieu.

Ce seuil d'énergie peut être évalué par la loi d'Arrhenius (équation 1.13).

Le mécanisme de diffusion en surface est le plus dominant au cours de frittage conventionnel de nickel pour une température inférieure à 600°C. Néanmoins le matériau ne se densifiera pas. [35.36.37].

Au-dessus de 600°C, la densification de nickel progresse, à travers le mécanisme de diffusion en volume. [35.36.37].

### I.2.2. Etude métallurgique de la poudre de nickel :

Le nickel a été l'objet d'une étude approfondie pour comprendre le phénomène de frittage. [36.38.39.40].

La couche de NiO qui existe sur la surface de la poudre de nickel doit être éliminée par un traitement thermique ou par un gaz tel que l'hydrogène, pour que le matériau commence à se densifier. [41.32.43].

Après l'élimination de la couche de NiO, la densification aura lieu par les différents mécanismes de diffusion. [42.2.31]. (voir figure I.4).

Les énergies d'activation pour les différents mécanismes de diffusion sont données dans le **tableau I.2.** [31.36.37].

	Q (kJ/mol) German	Q (kJ/mol) Ashby
Surface Diffusion	164	199
Grain Boundary Diffusion	108	115
Volume Diffusion	298	271

**Tableau I.4. Energie d'activation des différents mécanismes de diffusion.**

Le mécanisme de densification pendant le frittage de nickel est dépendant de la taille initiale des particules de la poudre. [41.39.43].

Pour une taille des particules mesurant entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ , les deux mécanismes de diffusion en surface et en joint de grain sont les plus répandues.

Durant la phase initiale de frittage, les chemins des défauts (ex, dislocation) favorise la densification de la poudre de nickel, constituée de particules large. [43]. En plus l'énergie d'activation de frittage de nickel est aussi dépendante de la taille des particules de nickel. [44].

L'énergie d'activation de nickel dont la taille des particules est de l'ordre  $10^{-9}$  (nano) est trouvée égale à 66.2  $\pm 3$  KJ. [44].

### **I.2.3. Croissance des grains du nickel au cours de frittage :**

L'évolution de la taille des grains en fonction de temps est évaluée par l'équation (1.12):

Pendant le frittage, la densification et la croissance des grains se manifestent simultanément, l'exposant  $g=3$ . [2.31].

Pendant une croissance régulière des grains,  $g=2$ , ce qui veut dire que la croissance des grains est plus rapide, car beaucoup de mécanismes y participent. [45.46.47.48.49].

Pendant le frittage de nickel dont la taille des particules est de l'ordre  $10^{-9}$ , la valeur de  $g$  est égale à 3 ou plus, indiquant une croissance lente des grains. [50].

Pendant le refroidissement (recuit), une bonne cinétique de croissance des grains est uniquement observée pour une pureté optimale de la poudre, car les impuretés s'attachent aux joint des grains et ainsi ralenti la croissance. [31.47.48.39].

Pendant le refroidissement de nickel, pour une température inférieure à 850°C, il n'y a pas une croissance significative des grains. Une croissance normale ( $g=2$ ) n'est observée qu'entre 850°C et 1025°C, au-dessus de 1025°C la taille des grains reste inchangée. [51].

Pendant la croissance des grains de nickel pure, le caractère des joints des grains change d'une manière qui a diminué l'énergie totale des joints de grains. [52.53.54].

#### I.2.4. La densification et la variation de la densité au cours de frittage.

La vitesse de densification pendant la durée de chauffage est lente par rapport à la phase de préchauffage. [35-55]. Voir figure I.21.

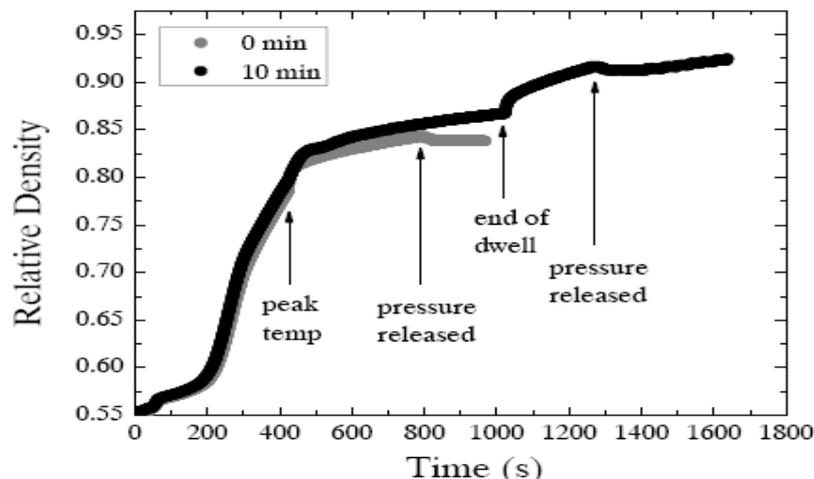
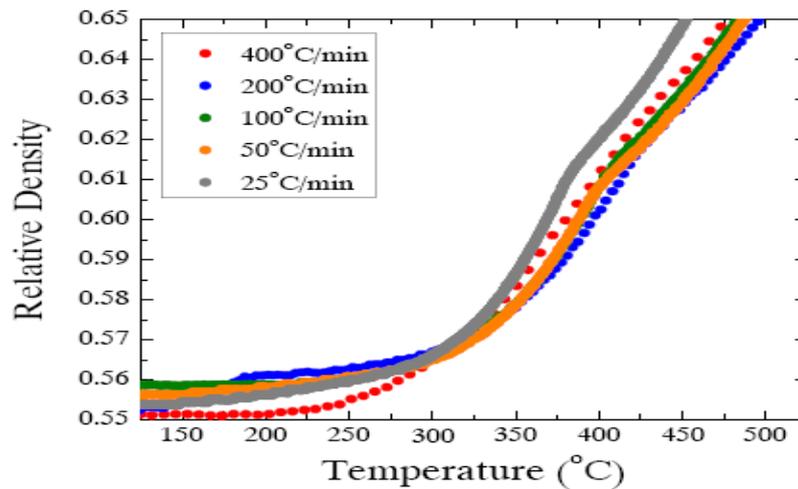


Figure I.21. La variation de la densité lors de frittage de nickel par la méthode SPS.

Echantillons élaborés à 650°C pour 0 et 10 mins avec une charge de 61.9 Mpa.

La densification est un phénomène activé thermiquement, qui débute durant le frittage de nickel par la méthode dite SPS à une température égale à 300°C. Voir figure 1.22.

La figure ci-dessous montre la variation de la densité en fonction de la température au cours de frittage de nickel par la méthode SPS, à des différentes vitesses de chauffes.



**Figure 1.22. La variation de la densité en fonction de la température.**

La méthode de frittage influe sur le moment de début de la densification, par exemple le début de densification de la poudre de nickel élaborée par la méthode dite conventionnel, ne débute qu'à une température égale à 600°C, ou la diffusion en volume domine la diffusion en surface. [42].

La densification peut se manifester par l'application d'une charge (pression), à travers le réarrangement des particules et l'écoulement visqueux. [2.31.34]

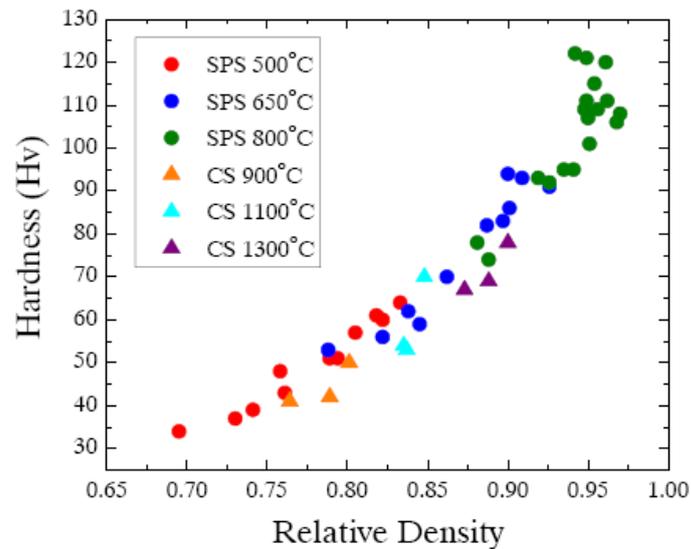
Lorsque le frittage de nickel est effectué sous un air d'argon, les pores peuvent piégés de gaz et ainsi arrêté la densification, ou bien par la formation d'un gaz durant le frittage, le CO<sub>2</sub> peut se former par l'oxygène produit par la dissociation de NiO et le Carbone présent dans la poudre de nickel. [42].

### **I.2.5. La variation de la dureté de nickel.**

La dureté croit indépendamment de la méthode de frittage, mais elle est fonction de la taille des grains, augmente en augmentant la taille des grains et diminue en diminuant la taille des grains. [57].

Le fait de la croissance de la dureté en fonction de la taille des grains, peut être expliqué par l'étude de l'effet de la densité sur la dureté. **Voir figure I.23.**

Cette figure montre la croissance de la dureté en fonction de la densité.



**Figure I.23. La dureté en fonction de la densité de nickel produit par la méthode conventionnel et SPS.**

La mesure de la dureté est utilisée comme indicateur des propriétés mécaniques de matériau. [57]. Il a été montré que la contrainte élastique et de compression et le module de Young croît linéairement avec la densité relative. [58].

### I.2.6. La croissance des grains au cours de frittage par la méthode SPS.

La méthode SPS est supposé produire des fritté dense avec une croissance minimales des grains. [59.60.61.41.62].

Si la croissance des grains est conséquente, l'équation de la croissance des grains est : [43.49.63.64] :

$$G^g = K t \quad (1.15)$$

PANIGRAHI, B. B, a développé cette formule pour obtenir [44] :

$$\ln G = \frac{1}{g} \ln t + \frac{1}{g} \ln K \quad (1.16)$$

En représentant  $\ln$  (taille des grains) en fonction de  $\ln$  (temps) on peut déterminer la valeur de  $g$  à partir de la pente.

Les auteurs [46.47.48.2.64], ont trouvé une valeur de  $g = 2.6$ , dans le cas de frittage de nickel par la méthode SPS, qui ont considéré acceptable, puisque elle est entre la valeur 2 qui correspond à une croissance normale des grains et la valeur 3 qui correspond à l'état où la croissance de grain est en compétition avec la densification.

Ce qui les a poussés à conclure qu'ils peuvent accélérer la vitesse de croissance des grains au cours de frittage par la méthode SPS.

Z.H. ZHANG et al, [35] ont peut vérifier cette hypothèse en accélérant la croissance de grains pendant le frittage de cuivre par la méthode SPS.

### I.2.7. Evaluation des mécanismes de frittage :

a- Energie d'activation de frittage :

Il existe beaucoup de méthode pour calculer l'énergie d'activation, [65.66.40.67.68], on se propose de donner deux techniques pour calculer l'énergie d'activation au cours de frittage de nickel par la méthode SPS. [68.69].

La première méthode consiste à calculer Q (l'énergie d'activation en utilisant les données de la variation de la densité en fonction de la température pour des différentes vitesses de chauffe et en utilisant cette équation :

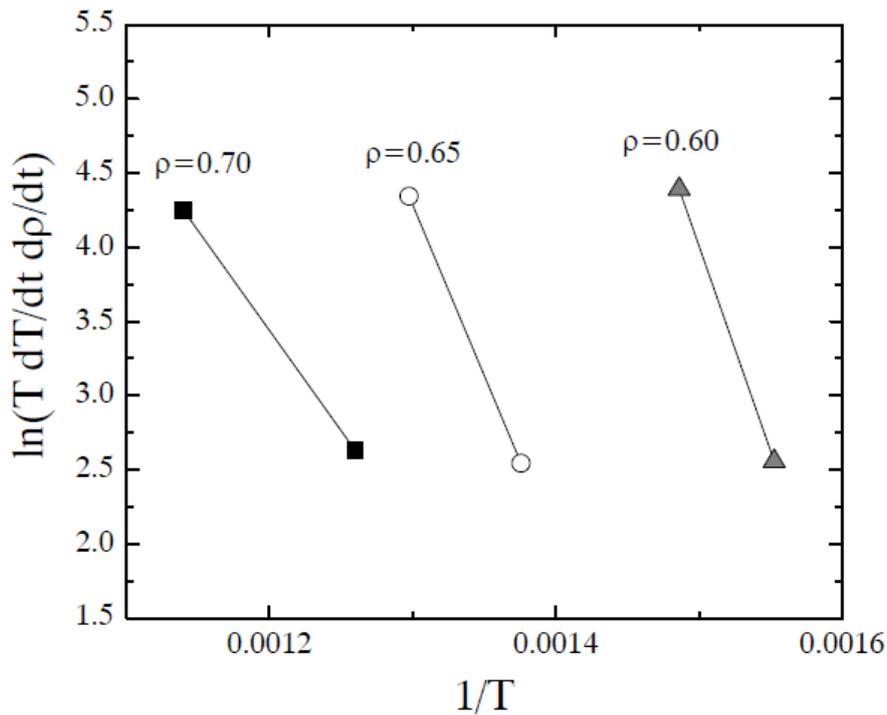
$$\ln\left(T \frac{dT}{dt} \frac{d\rho_s}{dT}\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho_s)] + \ln A + d \ln d \quad (1.17)$$

Ou :  $dT/dt$  est la vitesse de chauffe, A : Cte de matériau, d : taille des particules [68].

Pour une densité spécifique on peut calculer la valeur de Q, à partir de la pente de la ligne représentant

La variation de  $\ln\left(T \frac{dT}{dt} \frac{d\rho_s}{dT}\right)$  en fonction de  $1/T$ , ou la pente est égale à  $-\frac{Q}{R}$ . Voir figure I.24

Cette figure montre  $\ln\left(T \frac{dT}{dt} \frac{d\rho_s}{dT}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , pour des valeurs de densité fixe.



**Figure I.24. Diagramme d'Arrhenius pour calculer les énergies d'activation apparentes pendant le frittage de nickel par la méthode, SPS à différentes vitesses de chauffe.**

Les valeurs de  $Q$  calculées par SHAO, W.Q et al [68], en utilisant cette méthode ont montrés que l'énergie d'activation change en fonction de la densité, l'auteur énonce que pour des faibles valeurs de densité la densification se fait par le mécanisme de diffusion en volume, et au fur et à mesure que la densité augmente, les autres mécanismes interviennent spécialement la diffusion en joint des grains qui joue un rôle principale dans la densification, et ça est prouvé par la diminution de la valeur de  $Q$ . [68]. Les valeurs de  $Q$  sont : 230, 190, 110 KJ/mol pour les valeurs de densité suivantes 0.6, 0.65, 0.7, respectivement.

La deuxième méthode pour calculer l'énergie d'activation été énoncé par PARVANTHEESWARA RAO et al, [69]. En utilisant cette équation :

$$\frac{1}{t} = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.18)$$

Où  $K_0$  est la constante de vitesse, [59]. En traçant la figure qui représente la variation de  $\ln\left(\frac{1}{t}\right)$  en fonction de  $\ln\left(\frac{1}{\rho}\right)$  à une valeur de densité spécifique.

Paravatheeswara Rao [69] a développé cette équation pour qu'elle devienne :

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) = \ln K_0 - \frac{Q}{RT} \quad (1.19)$$

D'où la pente de la figure est égale  $-\frac{Q}{R}$ .

Les valeurs théoriques des énergies d'activation des différents mécanismes sont données dans le tableau I.4 [36.37.31].

Le mécanisme le plus dominant au cours de frittage de nickel de la taille  $10^{-9}$ , par SPS est la diffusion en joint de grains. [41].

B- l'écoulement plastique :

Pour le cas de frittage avec application d'une charge (pression), l'écoulement plastique est le mécanisme qui amène au début de la densification. [2.31].

L'écoulement plastique apparaît dès que la valeur de la pression appliquée est supérieure à la limite élastique, [2.31.70.57]. Cependant  $\sigma_e$  change en fonction de la température, comme le prouve l'étude réalisée par JENKIS, W.D. voir la figure  $\sigma_e = f(T)$ .

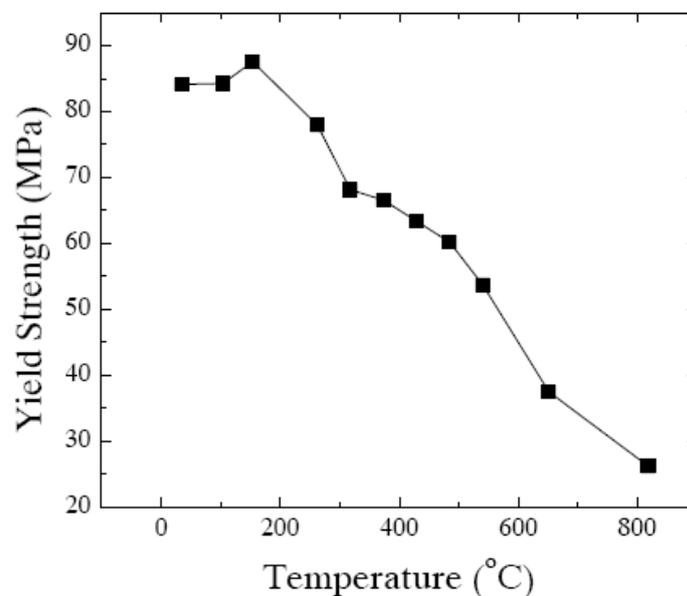


Figure I.25. La variation de la limite élastique de NICKEL en fonction de la température.

L'écoulement plastique est le processus dominant initialement pendant le frittage avec l'application d'une charge, mais il s'atténue lorsque les dislocations sont supprimées de la structure et que l'aire de contact augmente entre les particules. [2.31].

La densification est initialement contrôlée par le mécanisme de l'écoulement visqueux. [34].

Les mécanismes d'écoulement visqueux et plastique engendrent des déformations de matériau sous l'effet de la pression appliquée à haute température. La première est due à la diminution de la viscosité et la deuxième à la diminution de la contrainte élastique. [2.71].

On a constaté un conflit dans les résultats des mécanismes de frittage par SPS donnée par la littérature, et cela est dû à la non existence d'un modèle fiable qui peut refléter la méthode SPS.

D'où on peut conclure que différents mécanismes peuvent exister en même temps pendant SPS, et contribuer à la densification. [56.42.2.31].

### I.3. Frittage de l'intermétallique $Ni_3Al$ :

**Introduction :** l'intermétallique  $Ni_3Al$ , a une propriété très attractive, qui le qualifie comme élément de base pour les structure qui travaille sous haute température. La limite élastique de cet alliage, croit avec la température au lieu de diminuer, [72.73]. Les aluminés ont une bonne résistance à l'oxydation. [74.75]. à cause de sa mauvaise ductilité de l'intermétallique  $Ni_3Al$  à des températures ambiants, on lui ajoute une petite quantité de bore pour améliorer sa ductilité. [76.77].

L'intermétallique  $Ni_3Al$ , est difficile à élaborer par les méthodes de frittage conventionnelle qui produit des déformations plastique.

Pour la fabrication de  $Ni_3Al$ , on utilise les processus de métallurgie des poudre, comme le frittage réactif [78] ou Par la méthode SHS. [80.81].

L'intermétallique  $Ni_3Al$ , a été élaboré avec une densité égale à 97%, en optimisant les paramètres qui influe sur le frittage, tel que la taille des particules, la vitesse de chauffe, l'atmosphère. [78.79].

C.NISHIMURA et al, on peut obtenir une densité de  $Ni_3Al$ , égale à 99.3 %, par l'application d'une charge égale à 50 Mpa, pendant le frittage. [82].

#### I.3.1. Les différentes étapes de processus de frittage réactif de l'intermétallique $Ni_3Al$ :

Les travaux de CHEN-TI HI et al qui ont abouti à la formation de  $Ni_3Al$ , à partir des poudres de nickel et d'aluminium ont montré l'existence de deux étapes, [83] :

Première étape : elle consiste à un préchauffage des poudres Ni et Al jusqu'à une température égale à 650°C, afin d'initialiser la réaction entre Ni et Al, et l'apparition de la première phase liquide transitoire, suivi d'un refroidissement pour éliminer tout porosité, et qui aboutira à la formation de la phase  $Ni_2Al_3$ , qui est fragile, sa température de fusion est égale à 1350°C, et qui joue un rôle important, elle évite le développement des fissure pendant le processus de l'élimination des pores.

Deuxième étape : elle consiste à un frittage de matériau obtenu précédemment ( $Ni_2Al_3$ ), à une température égale à 1200°C, afin de former une seconde phase liquide transitoire de  $Ni_2Al_3$ , et éliminer tout microfissure, ou porosité produite précédemment, et aussi bien la transformation du matériau à  $Ni_3Al$ .

#### I.3.2.Frittage réactif de $Ni_3Al$ sous charge :

C.NISHIMURA et al [82] ont effectué un frittage réactif sous compression uni axiale de 0 à 120 Mpa, en utilisant des poudres élémentaires de composition stœchiométrique préchauffées à 620°C sous vide de  $7.10^{-3}$  Pa. Ils ont montré que la contrainte de compression et le flux thermique influe tous deux le processus de réaction, et par conséquent la structure et la densité des produits du frittage.

Sans compression les produits du frittage ont une densité relative allant jusqu'à 98% et sont principalement composés de  $Ni_3Al$  avec une distribution uniforme de pores fins et de grosses cavités de retrait localisées au centre. La densité à cru a un effet faible sur la densification. Il n'y a pas effet de la contrainte de compression lorsqu'elle est appliquée à des échantillons après l'établissement de la réaction d'auto entretien. Lorsqu'une céramique crue est auto- déclenchée sous une contrainte de compression pré chargée (50 Mpa), on obtient un produit très dense (densité relative atteignant 99.3 %). de plus, le produit, qui est composé de  $Ni_3Al$ , NiAl et Ni ne contient pas de grandes cavités de retrait.

### I.3.3. Frittage réactif de $Ni_3Al$ dopé 0.1 % bore :

Les travaux de HWANG. K.S et al [84] ont abouti à la formation de  $Ni_3Al$  dopé avec du bore par frittage-réaction à partir de poudres élémentaires de nickel et d'aluminium. Les résultats montrent que la plus haute densité de frittage a été obtenue pour des comprimés de poudre ayant une densité de départ de 5,2 g/cm<sup>3</sup> et constitués de poudre fine de Ni et de 25 à 27% d'Al, avec des vitesses de chauffage élevées. L'addition de 0,1 % en masse de bore réduit la densité de  $Ni_3Al$  à 96 %. Pour un matériau non dopé à 93 %. Des échantillons avec 24 % Al, donnent des meilleur résultats de la ductilité, quand une vitesse de chauffe égale 10 K/Min est appliquée.

Ils ont constaté l'existence d'une réaction exothermique qui se passe dans l'intervalle de température 540°C à 640°C. Et plus la densité à cru est grande plus la température d'initiation de la réaction est basse.

Quand une faible vitesse de chauffe est appliquée, on constate la formation de  $Ni_3Al$  en deux étapes :

-la première étape permet la formation de  $Ni_2Al_3$ .

-la deuxième étape permet la transformation de  $Ni_2Al_3$  vers  $Ni_3Al$ .

Quand la phase  $Ni_2Al_3$  est formée, elle joue le rôle d'une barrière freinant les quantités restantes de Ni et Al de se réagir quand la température atteint un niveau qui permet le début de la deuxième réaction. Par conséquent des faibles densités sont obtenues lors de l'application de faible vitesse de chauffe.

### I.3.4. Le frittage iso statique à chaud de l'intermétallique $Ni_3Al$ :

P.PEREZ et al [85] ont élaboré l'intermétallique  $Ni_3Al$ , par le frittage iso statique à chaud, en utilisant des différentes tailles de particules à des températures égale à 1100°C et 1200°C, sous une charge de 150 Mpa et ils ont obtenu les résultats suivants :

La dureté, les propriétés mécaniques dépendent de la taille des particules et de la température de frittage.

Les matériaux obtenus à partir des poudres dont la taille des particules est faible ont des bonnes propriétés mécaniques.

L'utilisation d'une température égale à 1100°C lors de frittage est avéré la plus adéquate.

L'utilisation de la température 1200°C induit à l'augmentation de la taille des grains et une diminution des propriétés mécaniques de matériau.

### **I.3.5. Le frittage de l'intermétallique par la méthode SHS « self propagating high température synthesis »**

LEBRAT et al [86] ont élaboré l'intermétallique Ni<sub>3</sub>Al, avec une taille des particules de l'aluminium inférieur à 10 µm par la méthode SHS et ils ont arrivés aux résultats suivants :

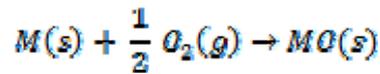
Une grande densité à cru et un préchauffage mène à une réaction complète des poudres de Ni et Al.

Une porosité de Ni<sub>3</sub>Al qui varie entre 5 et 10% et des traces de NiAl.

## I.4. Etude théorique de l'oxydation.

### I.4.1 Définition de l'oxydation:

L'oxydation à haute température désigne la réaction d'un métal avec l'oxygène, lorsque la température dépasse 300 à 400 °C. Il se forme alors un oxyde suivant la réaction ci-dessous :



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

### I.4.2. Cinétique de l'oxydation-Mécanismes et modèles.

L'oxydation d'un solide métallique par un gaz à température variable, souvent élevée mais pouvant aussi être voisine de la température ambiante ordinaire constitue un cas particulier de réaction hétérogène.

#### A. Expression de la vitesse de l'oxydation

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

Dans ce qui suit nous nous placerons dans le cas où cette couche est établie.

On caractérisera l'avancement de la réaction par l'épaisseur «  $y$  » de la couche de produits de l'oxydation formés et sa vitesse  $V_T$  donnée par la dérivée  $\frac{dy}{dt}$ .

On utilise encore pour caractériser l'avancement d'une réaction d'oxydation, la variation de masse «  $\Delta m$  » de l'échantillon par unité de surface.

Notons que la variation de masse n'est pas forcément positive, l'oxydation pouvant dans certain cas se traduire par le dégagement d'un produit gazeux, (oxydation d'un carbure par l'oxygène...).

La vitesse de croissance de la couche d'oxyde par unité de surface est :

$$\frac{dw}{dt} = nK_w^n (K_w t)^{n-1} \quad (1.32)$$

L'équation précédant est analysée en fonction de la valeur de l'exposant « n ». Pour la plus part des types de cinétiques observées l'interprétation physique de la valeur de n est comme suit :

- ❖  $n = 1$ , on a une cinétique linéaire, et une croissance non continue et poreuse avec fissuration de l'oxyde.  $\Delta < 1$ . La couche est non protectrice et la diffusion de l'oxygène se fait à travers les pores, et fissures.
- ❖  $n = \frac{1}{2}$ , la cinétique est parabolique, et une croissance continue, et adhérente de la couche d'oxyde, par le mécanisme de diffusion, ou des cations métallique ( $M^{z+}$ ) traversent la couche d'oxyde pour réagir avec l'oxygène à l'interface oxyde gaz.  $\Delta > 1$ , la couche est protectrice.
- ❖  $n = \frac{1}{3}$ , la cinétique est cubique, et une croissance continue et non poreuse et adhérente de la couche d'oxyde.  $\Delta > 1$ , la couche est protectrice.

En général, la cinétique de croissance d'un oxyde peut être différente de celle citée précédemment. Alors l'exposant « n » peut prendre d'autres valeurs. Qui doit être déterminé expérimentalement.

## B. Etude Expérimentale d'une cinétique d'oxydation

**B.1. Epaisseur de la couche d'oxyde :** pour fixer un ordre de grandeur des phénomènes à étudier et en excluant les phénomènes de germination, une classification est adoptée qui fait apparaître une valeur critique de 50 à 100 Å qui correspond à deux groupes de théories cinétiques et qu'on appelle usuellement :

- Le domaine des couches minces (<100 Å) ou le champ électrique joue un rôle important. Et correspond à la théorie de MOTT et CABRERA.
- Le domaine des couches épaisses dont la théorie peut être faite en négligeant ce champ et en considérant que les phénomènes de diffusion résultent uniquement de gradient de concentration. (théorie de C. Wagner)

## B.2. les lois cinétiques expérimentales de l'oxydation :

Les lois cinétiques d'oxydation sont représentées par la relation :

Epaisseur de la couche d'oxyde = f (temps).  $Y=f(t)$

➤ cas des films « épais » :

Deux types fondamentaux de lois sont observés :

\* La loi linéaire :  $y = k t$

\* La loi parabolique :  $y^2 = k t$

Ils correspondent aux cas où la couche d'oxyde est poreuse ou compacte.

➤ cas des couches minces :

On retrouve dans ce cas les régimes linéaires et paraboliques, mais il apparaît aussi des régimes de type :

\* Régime cubique :  $y^3 = k t$  (rare).

\* Régime logarithmique :  $y = a \ln (k t + 1)$  (fréquent).

\* Régime anti logarithmique :  $y = \frac{1}{a - b \ln t}$  (assez fréquent).

Il faut cependant noter que ces lois simples sont souvent perturbées par des phénomènes secondaires en particulier des ruptures ou des décollements de la couche d'oxyde. On observe alors un point anguleux dans la courbe, un régime linéaire succédant à un régime parabolique.

Les courbes cinétiques correspondant à ces différents régimes sont représentées sur la figure (I.26)

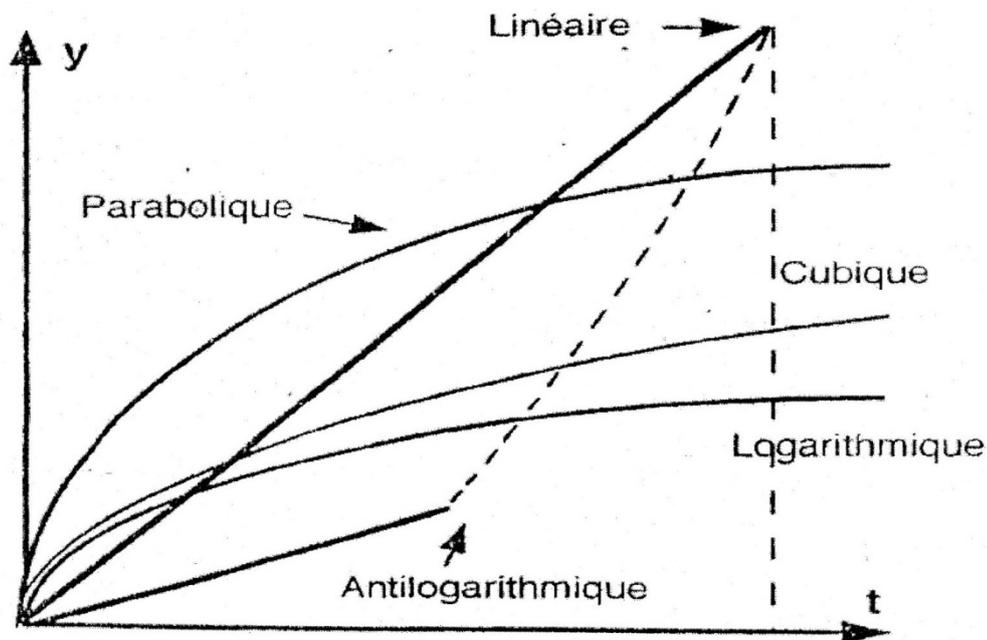


Figure I.26. Divers cinétiques d'oxydation.

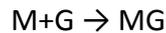
Dans l'hypothèse où la réaction est activée thermiquement, la constante de vitesse ( $k$ ) varie avec la température selon l'équation d'Arrhenius :

$$k = a \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.20)$$

Ou a : constant  
 E : énergie d'activation  
 R : constante des gaz parfaits  
 T : la température (K)

#### I.4.3. porosité de produit formé. Critère de PILLING-BEDWORTH.

La couche de produits de corrosion peut être compacte ou poreuse. Le critère de PILLING-BEDWORTH permet, en principe, de prévoir le phénomène. Si nous considérons en effet une réaction du type ci-dessus [87] :



On appellera  $\Delta$  le facteur de PILLING-BEDWORTH ou le facteur de recouvrement qui est défini comme suit :

$$\Delta = \frac{\text{volume molaire du produit d'oxydation}}{\text{volume molaire du métal}}$$

Deux cas sont alors possible :

- ❖ Si  $\Delta > 1$  la couche formé MG, (d'oxyde) sera sous compression et aura donc des chances d'être compacte (couche couvrante)
- ❖ Si  $\Delta < 1$  la couche formée sera sous tension et aura tendance à se fissurer.

Les valeurs des facteurs de recouvrement des oxydes NiO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont respectivement 1.65 et 1.28 [88].

#### I.4.4. Mécanismes élémentaires d'une oxydation gazeuse.

Considérant une réaction hétérogène gaz-solide du type :



La réaction peut être réversible, nous ferons abstraction des tout premiers stades et nous supposons la couche MG (d'oxyde) établie.

Les processus élémentaires sont alors les suivants (figure 1.27) : [89]

- Diffusion en phase gazeuse libre et dans les pores du gaz G.
- Adsorption de G sur la couche compacte
- Demi-réaction externe avec la création ou consommation de particules diffusantes
- diffusion dans MG de ces particules par l'intermédiaire soit de « défauts ponctuel », soit de « court circuits de diffusion ».
- Demi-réaction interne
- Dissolution du gaz G dans le métal (éventuellement)
- Diffusion dans le métal de M (pour approvisionner la réaction interne) et éventuellement de G et annihilation des lacunes métalliques ainsi créées au cours de l'échantillon.

Des modèles moléculaires sont proposés pour les demi-réactions d'interface interne et externe [90]. Ils permettent de décrire les réactions gaz-métal à partir d'un seul processus élémentaire, le saut d'une particule.

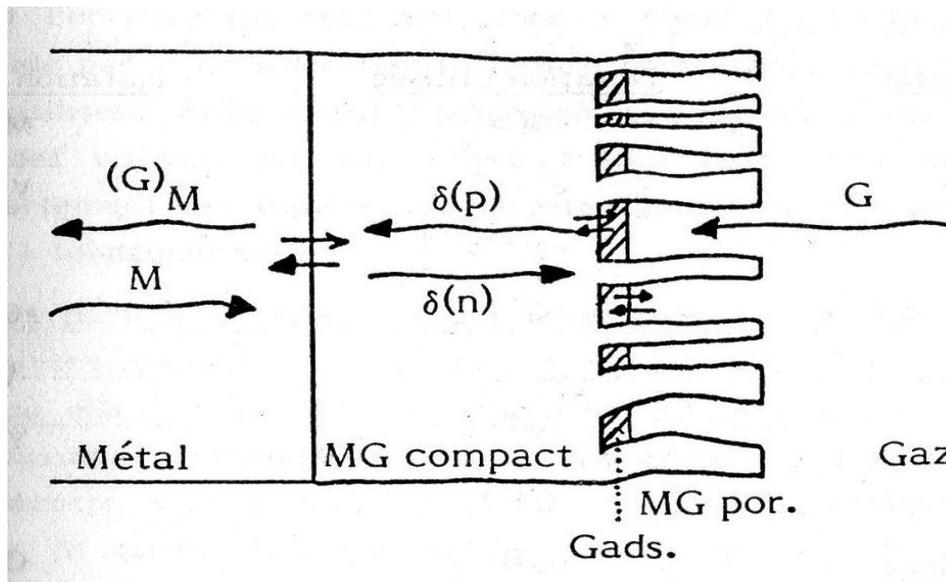


Figure I.27. Processus élémentaire d'une oxydation gazeuse.

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

On représente le processus d'oxydation qui ne fait intervenir que la fixation du gaz sur un solide en 4 étapes (figure I.28) :

- 1- Adsorption des atomes d'oxygènes sur la surface de métal.
- 2- La nucléation et la croissance des grains sur les sites adéquats, jusqu' à ce qu'une fine couche d'oxyde se forme couvrant toute la surface de métal.
- 3- La croissance de la couche d'oxyde. Le métal qui s'oxyde libère des électrons qui traversent la couche d'oxyde pour réagir avec l'oxygène.
- 4- La continuité de la croissance de la couche d'oxyde, cause des défauts tel que : la porosité, la cavitation, fissuration, par conséquence la couche d'oxyde n'est plus protectrice et le métal s'oxyde par différents mécanismes.

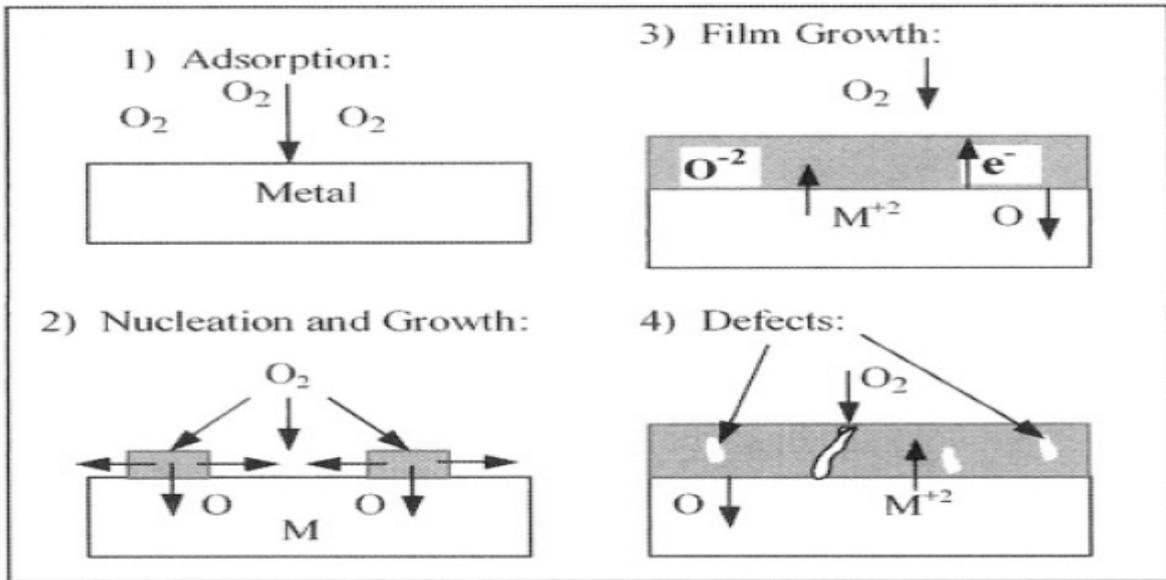


Figure I.28. Modèle de processus de formation d'un oxyde. [91]

## I.5. Oxydation De nickel:

### Introduction :

L'oxydation haute température du nickel donne un seul oxyde NiO de structure de type NaCl. Il est généralement admis que la croissance de cet oxyde est contrôlée par la diffusion cationique. Pour cette raison, une première partie de la revue bibliographique concernera les phénomènes de diffusion qui peuvent avoir lieu dans cette couche d'oxyde. Cependant, la connaissance des phénomènes dits diffusionnels peut être insuffisant à la compréhension des microstructures et des cinétiques de croissance des couches d'oxydes formées. Une revue des principaux mécanismes d'oxydation de nickel proposés dans la littérature est donc entreprise.

Une revue bibliographique des phénomènes de diffusion est présentée ici, en parallèle, à l'étude des défauts ponctuels des deux réseaux cationique et anionique. Les cinétiques et microstructures des couches d'oxyde pourront être analysées à partir des données de diffusions afin de mieux appréhender les mécanismes de croissance des couches.

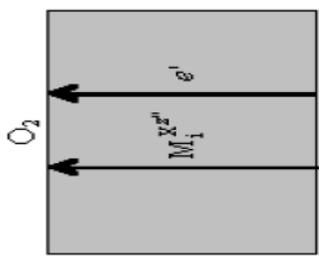
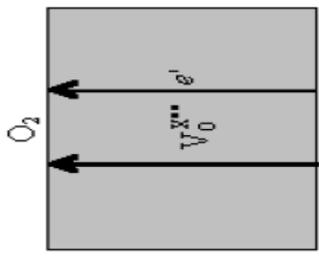
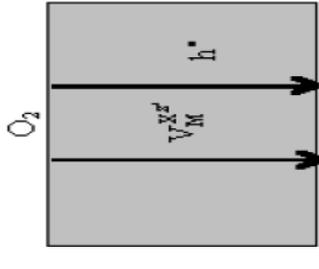
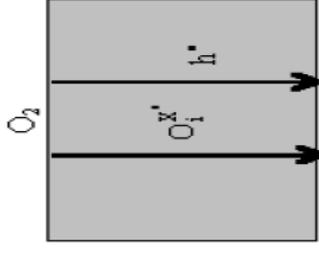
Oxyde de type n		Oxyde de type p	
<p><b>M<sub>1+s</sub>O</b></p> <p>Défauts du sous-réseau cationique :</p> <p>Cations interstitiels</p> <p>Croissance cationique contrôlée par la diffusion des cations interstitiels</p> <p><i>Interface externe MO/O<sub>2</sub></i>: Création du réseau de l'oxyde</p> <p><math>\frac{z}{2}O_2 + ze + M_1^z \rightarrow zO_0^x + M_M^x</math></p>  <p><i>Interface interne MO/M</i>: Consommation du réseau métal</p> <p><math>M_M^M \rightarrow M_1^z + ze'</math></p>	<p><b>MO<sub>1-s</sub></b></p> <p>Défauts du sous-réseau anionique :</p> <p>Lacunes anioniques</p> <p>Croissance anionique contrôlée par la diffusion des lacunes anioniques</p> <p><i>Interface externe MO/O<sub>2</sub></i>: Consommation des lacunes anioniques</p> <p><math>\frac{z}{2}O_2 + 2ze + zV_0^{x''} \rightarrow zO_0^x</math></p>  <p><i>Interface interne MO/M</i>: Consommation du réseau métal</p> <p>Création du réseau de l'oxyde</p> <p><math>M_M^M \rightarrow zV_0^{x''} + 2ze + M_M^x</math></p>	<p><b>M<sub>1-s</sub>O</b></p> <p>Défauts du sous-réseau cationique :</p> <p>Lacunes cationiques</p> <p>Croissance cationique contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques</p> <p><i>Interface externe MO/O<sub>2</sub></i>: Création du réseau de l'oxyde</p> <p><math>\frac{z}{2}O_2 \rightarrow zO_0^x + V_M^{x'} + zh^*</math></p>  <p><i>Interface interne MO/M</i>: Consommation du réseau métal</p> <p><math>M_M^M + V_M^{x'} + zh^* \rightarrow M_M^x</math></p>	<p><b>MO<sub>1+s</sub></b></p> <p>Défauts du sous-réseau anionique :</p> <p>Anions interstitiels</p> <p>Croissance anionique contrôlée par la diffusion des anions interstitiels</p> <p><i>Interface externe MO/O<sub>2</sub></i>: Création du réseau de l'oxyde</p> <p><math>\frac{z}{2}O_2 \rightarrow zO_1^{x''} + 2zh^*</math></p>  <p><i>Interface interne MO/M</i>: Consommation du réseau métal</p> <p>Création du réseau de l'oxyde</p> <p><math>M_M^M + zO_1^{x''} + 2zh^* \rightarrow M_M^x + zO_0^x</math></p>

Figure I.29. Mécanismes généraux de la croissance de la couche d'oxyde à haute température suivants la nature des défauts majoritaires de cet oxyde.

### I.5.1. Diffusion dans l'oxyde NiO :

De nombreuses études ont été publiées sur l'autodiffusion du Nickel et l'oxygène dans NiO, ainsi que des phénomènes de courts circuits de diffusion (joints de grains et dislocation).

#### A. Autodiffusion de nickel et l'oxygène dans NiO :

Plusieurs méthodes permettent d'évaluer les coefficients d'autodiffusion :

- Mesure de la conductivité électrique du matériau. Cette méthode permet d'accéder au coefficient de diffusion chimique, lorsque le matériau n'est plus à l'équilibre thermodynamique mais, il est soumis à un gradient de potentiel chimique, en utilisant des modèles permettent de déterminer le coefficient d'autodiffusion. [92]
- L'étude du comportement du matériau en fluage permet de déterminer le coefficient de diffusion des défauts minoritaires car le fluage est contrôlé par la diffusion des défauts les plus lents. Cette technique est largement explicitée par casting et al [93]

On remarque que les coefficients d'autodiffusion de nickel et L'oxygène dans NiO dépendent de la pression partielle de l'oxygène, la température, la nature et la concentration des défauts.

NiO est un semi conducteur de type P. il est admis que les défauts majoritaires dans cet oxyde sont ceux du sous réseau cationique tel qu'il est possible d'écrire  $Ni_{1-y}O$  avec y l'écart de la stochimétrie.

Y dépend de la température suivant la relation (1.37), [94] :

$$y = k \exp\left(\frac{-80 \text{ (kj. mol}^{-1}\text{)}}{RT}\right) \text{ pour } P_{O_2} = 1 \text{ atm} \quad (1.37)$$

En théorie, [94]. La concentration en lacune cationique (défauts majoritaires) est fonction de la pression partielle de l'oxygène suivant la relation (1.38) ci-dessous :

$$[V_{Ni}^{\alpha'}] = C P_{O_2}^{1/2(\alpha+1)} \quad (1.38)$$

Où  $\alpha$  est la charge des lacunes cationiques.

La détermination exacte de la dépendance de la concentration en défauts avec la pression partielle de l'oxygène est fondamentale pour déterminer la nature des défauts responsable de la diffusion à travers la couche d'oxyde soumis à un gradient  $P_{O_x}$ .

FUEKI et al. Montre que le coefficient d'autodiffusion de nickel est indépendant de la pression partielle pour des basses pressions proches de celle de dissociation de NiO et inférieur à  $10^{-6}$  atm [95].

Pour des pressions partielle élevée, le coefficient de diffusion est proportionnel à  $P_{O_2}^{1/6}$  pour les basses températures, et à  $P_{O_2}^{1/3.5}$  pour les hautes températures. [95].

### I.5.2. Coefficients de diffusion le long des courts circuits dans NiO :

La théorie d'oxydation de WAGNER suppose que la diffusion volumique des défauts ponctuels limite la croissance des couches d'oxyde, or d'autres mécanismes de transport sont possible, tel que la diffusion en joints de grains, ou le long des dislocations de l'oxyde, ou bien la diffusion surfacique.

#### A. Coefficient de diffusion de Nickel et de l'oxygène aux joints de grains :

SMETZLER et al [100]. Ont défini un coefficient de diffusion effectif pour déterminer les processus de transport en volume et le long de joint de grain à travers la couche d'oxyde.

$$D^{eff} = (1 - f)D^{vol} + f D^{Jdg} \quad (1.39)$$

Le coefficient de diffusion dans les joints de grains est plus élevé, ces résultats sont en bon accord avec ceux de MOYA et al [101] et MOSSA et al [102] qui montre que le coefficient de diffusion cationique le long de joint de grain est 5 à 6 ordres de grandeurs supérieur à celui de la diffusion en volume.

Les valeurs de diffusion de l'oxygène en volume sont déterminées par DUBOIS et al [103] et en joint de grain par ATKINSON [104]. Les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène aux joint de grains sont approximativement égale aux ceux du coefficient d'autodiffusion du nickel dans NiO.

#### B. Coefficient de diffusion de nickel et l'oxygène le long des dislocations :

ATKINSON et al [105] ont évalué le coefficient de diffusion de nickel le long des dislocations dans l'intervalle des températures 522-800°C et pour une pression partielle de l'oxygène = 1 atm par cette équation (1.40) :

$$D^d (Cm^2.s^{-1}) = 0.26 \exp\left(\frac{-192.3 (KJ.mol^{-1})}{RT}\right) \quad (1.40)$$

LESAGE et al [106] ont trouvé un coefficient de diffusion le long des joints de grain dans le même ordre de celui d'ATKINSON,  $D^d = (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 7,9 \times 10^{-10}$ , pour une température égale à 807°C.

### I.5.3. Coefficient de diffusion de nickel en surface :

DHALENNE et al [107].ont Déterminé le coefficient de diffusion de nickel en surface dans la couche d'oxyde NiO . les valeurs trouvées entre 1300 et 1750°C sont dans le prolongement des coefficients de diffusion du nickel le long des joints de grains.

### I.5.4. Revue des cinétiques d'oxydation du nickel :

L'étude cinétique de l'oxydation du nickel fait abstraction des phénomènes de germination, ainsi les études portent sur des couches d'oxyde continues plus ou moins poreuses.

La cinétique d'oxydation haute température de nickel qui peut généralement être considéré comme parabolique en première approximation ,reste difficile à prévoir du fait des variations aux lois cinétiques théoriques qui sont observées.

Ces variations qui sont observée avec la température, la pression partielle de l'oxygène, l'épaisseur de la couche d'oxyde, la préparation de surface, l'orientation cristalline du nickel, et l'effet des éléments d'addition.

La Théorie de WAGNER énonce que lorsque une couche d'oxyde compacte et unique croit sur un métal pur et que la croissance de cette couche d'oxyde est contrôlée par la diffusion des cations et/ou des anions au travers de cette couche, la cinétique de croissance obéit à une loi parabolique.

Cette théorie donne une description quantitative de la vitesse de croissance des couches d'oxyde compactes en fonction de la différence de potentiel électrochimique entre l'interface métal/oxyde et l'interface oxyde/gaz. Ainsi le modèle de WAGNER conduit dans sa forme la plus simple à une loi de vitesse qui peut s'exprimer par cette équation (1.41) :

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{K_p}{2\Delta m} \quad (1.41)$$

$\Delta(m)$  : Gain de masse / unité de surface.

$K_p$  : Constante parabolique, proportionnelle au coefficient d'autodiffusion des cations et anions qui diffusent à travers la couche d'oxyde.

L'équation de vitesse au-dessus conduit à une loi cinétique parabolique et la plus employée, (1.42).

$$(\Delta m)^2 = K_p t \quad (1.42)$$

### A. Équations de vitesse complétées :

En réalité très peu de métaux purs (et encore moins d'alliages) ont une cinétique d'oxydation qui peut être décrite par l'équation précédente. En effet il existe une période transitoire pour laquelle la cinétique d'oxydation est plus rapide que celle de régime parabolique. La prise en compte de ce régime transitoire conduit à deux équations (1.43, 1.44) :

$$\Delta m^2 - \Delta m_t^2 = K_p (t - t_t) \quad (1.43)$$

$$(\Delta m - \Delta m_t)^2 = k_p (t - t_t) \quad (1.44)$$

La première (1.43) traduit la croissance d'une couche d'oxyde formé pendant le régime transitoire et qui correspond à un gain de masse initial  $\Delta m_t$  pendant un temps  $t_t$ .

Cette première couche d'oxyde formée est protectrice, et limite la cinétique de croissance de la couche qui croît pendant la période parabolique (pour des temps  $< t_t$ ).

La deuxième équation (1.44) correspond à la croissance de la couche qui croît pendant la période parabolique.

### B. Détermination expérimentale des constants paraboliques d'oxydation $K_p$ :

La plus part des auteurs déterminent le constantes paraboliques en calculant la pente de la courbe qui représente la fonction,  $\Delta m^2 = f(t)$ . cependant, lorsque la période transitoire conduit à la formation d'un oxyde non protecteur, ce qui est généralement le cas, l'équation de vitesse est donnée par l'équation (1.44).

La détermination de la constante parabolique d'oxydation est meilleure à partir de la courbe du type

$\Delta m^2 = f(\sqrt{t})$  Plutôt qu'à partir du tracé généralement utilisé  $\Delta m^2 = f(t)$ . [108].

### I.5.5. Revue bibliographique des cinétiques de croissance des couches d'oxyde :

Les valeurs des constantes paraboliques  $K_p$  reportées dans la littérature ont été déterminées suivant différentes conditions expérimentales. La comparaison des valeurs des constantes paraboliques  $K_p$ , peut être résumée suivant trois domaines de température :

#### A. pour les hautes températures (supérieur à 1000°C) :

On suppose que la diffusion des lacunes cationique limite la cinétique de croissance des couches d'oxyde.

La comparaison des énergies d'activation des constantes  $K_p$  à celle de l'autodiffusion de nickel dans NiO a montré un intervalle de variation des énergies d'activation entre 180-240 KJ/mol et 150-250 KJ/mol pour les températures supérieures à 1000°C. À partir de telles comparaisons, il est possible d'affirmer que la cinétique de croissance de NiO est contrôlée pour les hautes températures par la diffusion des lacunes cationiques en volume [95.109.110].

BAUR et al [111], établissent que les vitesses d'oxydation mesurées entre 1000°C et 1200 °C sont indépendantes de la pression partielle de l'oxygène quand celle-ci est > à 1 atm. En revanche pour des pressions inférieures,  $K_p$  est proportionnel à  $p_{O_2}^{1/4}$ .

#### B. pour les températures intermédiaires (600 < T < 1000°C) :

Les valeurs de  $K_p$  sont plus dispersées pour les températures intermédiaires. La pureté du matériau a un effet important sur la croissance des couches d'oxyde en effet, les impuretés modifient la concentration en lacune ce qui peut induire une modification des cinétiques de croissance des couches d'oxyde [110].

De même façon, la préparation de surface du matériau (polissage mécanique, chimique, électrochimique, recuit et déformation à froid) peuvent modifier considérablement les cinétiques de croissance, ainsi un polissage mécanique grossier induit une augmentation de la cinétique de croissance des couches par rapport à celle obtenue sur un matériau recuit [1112].

De plus l'orientation cristallographique du nickel joue un rôle prépondérant sur la cinétique de l'oxydation. L'oxydation de monocristaux de nickel orientés (1 0 0) est plus rapide que celles de monocristaux d'orientation (1 1 0), (1 1 1) et (1 1 2) [113-114].

L'énergie d'activation pour les températures intermédiaires est comprise entre 80 et 100 KJ/mol. Cette valeur est plus faible que celle des hautes températures et indique que les cinétiques de croissance des couches d'oxyde pour les températures intermédiaires sont plus rapides que celles prévues à partir des données de la diffusion en volume [115].

La diffusion en volume de nickel n'est donc pas le seul phénomène qui contrôle la cinétique pour les températures intermédiaires. La plus part des auteurs attribuent l'augmentation de la cinétique de croissance à une participation importante de la diffusion des cations le long des courts circuits de diffusion.

Ainsi, la diffusion de nickel aux joints de grain ou le long des dislocations est souvent invoquée. En outre, la diminution des valeurs de  $K_p$  avec le temps a été souvent observée [116.117.118.119]. Le modèle prenant en compte la diffusion en joint de grain permet d'expliquer le ralentissement de la cinétique si l'on suppose que la densité des courts circuits de diffusion diminuer avec le temps du fait d'une compétition entre la croissance des grains et celle de la couche d'oxyde.

RHINES et al [119.120], observent que le volume des grains est directement proportionnel au temps, et donc, que la prise de masse est proportionnelle à la racine cubique de temps. La cinétique d'oxydation du nickel entre 800-1000°C est de type cubique.

#### C. pour les températures les plus basses (T<600°C) :

La littérature des cinétiques d'oxydation du nickel pour les températures basses (<600°C), sont peu nombreuses.

Dans une première étape, la cinétique suit une loi logarithmique puis devient parabolique. La cinétique serait alors contrôlée par la diffusion aux joints de grains, et l'augmentation de la taille de grain au cours de l'oxydation pourrait expliquer la diminution de la constante  $K_p$ . [121].

### **I.5.6. Microstructures des couches d'oxyde formées.**

#### A. pour les hautes températures :

La morphologie de surface des couches d'oxyde est caractérisée par des grains plus ou moins facettés dont la taille augmente avec la durée de l'oxydation [122].

La microstructure est généralement simple, même si certaines fois, une fine couche interne poreuse peut être observée dans le cas de l'oxydation de nickel à basse pureté [108]. Ou haute pureté [124].

La couche d'oxyde est relativement plane, alors que l'interface interne peut être plus ou moins creusée aux joints de grains de l'oxyde.

La taille de grain de l'oxyde est plus petite quand l'échantillon a subi un polissage mécanique avant d'oxydations.

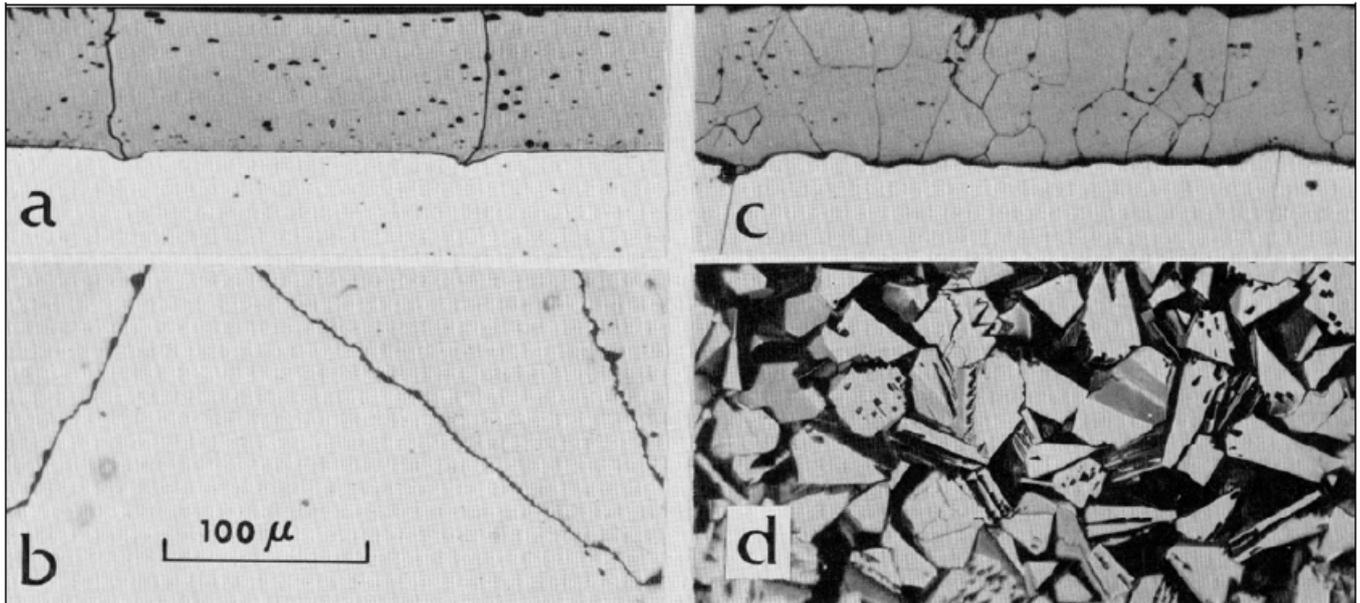


Figure. I.30 :a et b : Microstructures d'une couche d'oxyde obtenue à 1270 °C pendant 20 heures sur un échantillon de nickel recuit. C et d : microstructure de l'oxyde obtenu suivant les mêmes conditions de température et de durée sur un échantillon poli mécaniquement avant oxydation [67].

A 1100°C, pour une pression partielle d'oxygène égale à  $3 \cdot 10^{-4}$  atm, la croissance de whiskers et de plaquettes à la surface de la couche d'oxyde peut être observée [125].

Dans les mêmes conditions d'oxydation, mais avec une atmosphère exempte de trace de vapeur d'eau, des trous et des pyramides sont observés à la place des whiskers [125].

En outre, à 1100°C, la cinétique d'oxydation de nickel sous vapeur d'eau est fortement ralentie et semble suivre une cinétique linéaire puis pseudo-parabolique [126].

## B. pour les températures intermédiaires :

B.1 : Principales morphologies de surface et microstructures observées :

Pour les températures inférieures à 1000°C, la morphologie de surface peut être caractérisée par de petits grains sous forme de cristallites ou sous forme de cellules.

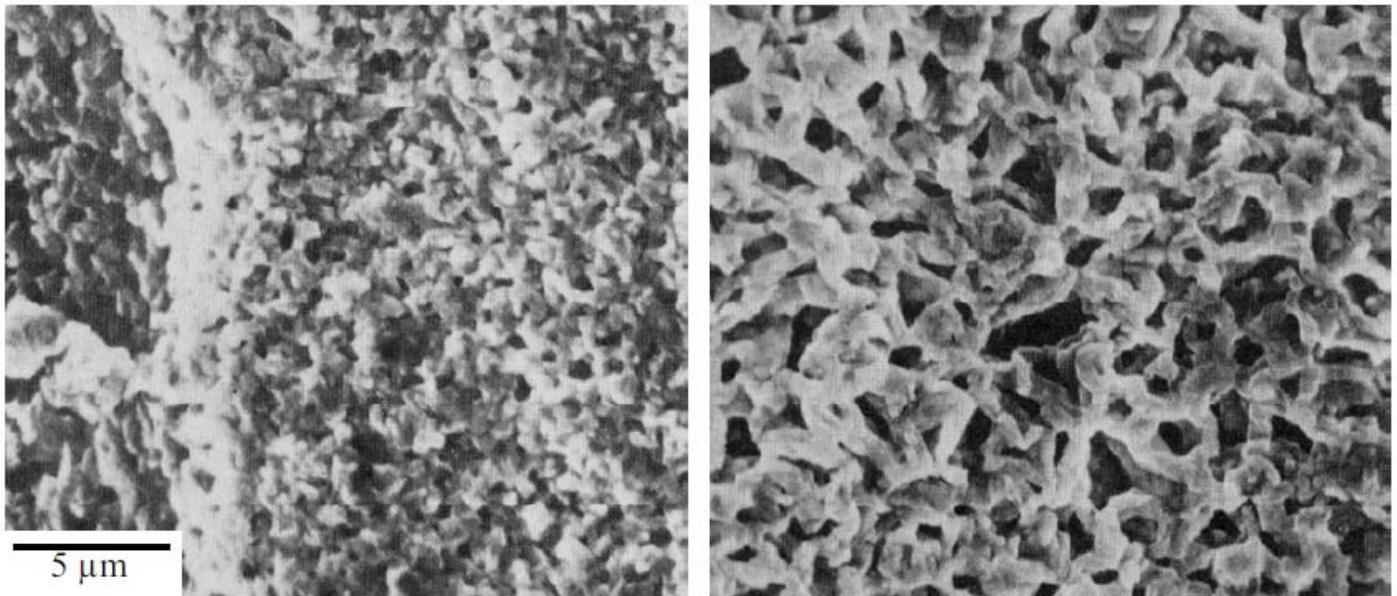


Figure. I.31 : Morphologies de surface d'une couche d'oxyde obtenue à 700°C, pendant 20 heures sur un échantillon de nickel (à gauche) ou poli mécaniquement avant oxydation (à droite) [67].

La microstructure « cellulaire » présente une forte porosité ouverte et de nombreuses rides [124]. Cette microstructure est obtenue pour une épaisseur d'oxyde de 3 μm.

CAPLAN et al [122] observent la même microstructure pour des épaisseurs plus importantes. Cette microstructure est supposée se développer par un mécanisme de diffusion aux joints de grains.

La formation des plaquettes peut être observée à la surface des couches d'oxyde [123]. Ainsi aux températures inférieures à 1200°C, PAIDASSI et al [127], observent des excroissances d'un ou plusieurs micromètres de hauteur. Ces plaquettes en forme de demi-lune sont étudiées en détail par DUFOUR et al [128.129].

Les plaquettes ne sont pas observées dans le cas de nickel très pur, en revanche, pour une pureté inférieure, la germination des plaquettes se fait sur une première couche d'oxyde. Leurs dimension augmentent alors jusqu'à atteindre une taille critique pour laquelle, les plaquettes sont englouties par le reste d'oxyde qui croît autour d'elles [128].

Des plaquettes peuvent être aussi obtenues par l'oxydation de  $Ni_3Al$  à 635°C [130].

B.2 : Évolution de morphologies de surface et des microstructures avec les conditions expérimentales :

## 1- effet de l'orientation du substrat et de la préparation de surface :

L'oxydation des échantillons polis mécaniquement conduit à la croissance de grains de plus petites taille que ceux obtenus dans le cas d'échantillon recuits [112.122.123.131.132].

L'effet de l'orientation du substrat sur les morphologies et microstructures des couches d'oxygène n'est pas confirmé pour les hautes températures, il est très fortement marqué pour les températures intermédiaire [112.122]. Cet effet disparaît lorsque l'échantillon a subi un polissage mécanique avant d'être oxydé [133].

L'épaisseur de la couche de l'oxyde dépend fortement de l'orientation du grain de nickel sous-jacent.

KHOI et al [134] étudient les relations d'orientations qui peuvent exister entre le métal et l'oxyde. Une étude de la microstructure de films NiO de 0.3 à 1.5  $\mu\text{m}$  formé sur des microstructures orientées (1 0 0), (1 1 1), (1 1 0) dans l'intervalle de températures compris entre 500-800°C est étudié par microscopie électronique à transmission et DRX, révèle que l'oxyde est poly cristallin. Mais texturé {1 0 0} ou {1 1 1}.

Quand l'épaisseur de l'oxyde est supérieure au micromètre, des relations d'épitaxie existent entre l'oxyde et le métal. A la surface de nickel orienté (1 0 0), (1 1 1) croît un oxyde ayant une microstructure duplex dont la couche interne est composée de cristallites équiaxe alors que la couche externe est composée de grains colonnaires. A la surface de nickel orienté (1 1 0) la microstructure est simplex. Le rapport des épaisseurs de couches externe sur interne est compris entre 0.8-3.2 pour le nickel orienté (1 0 0) et entre 1.2-2 pour le nickel orienté (1 1 1).

CATHCART et al [140.135] confirment ces résultats, l'orientation (3 1 1)<sub>Ni</sub> donne un oxyde orienté (1 1 0).

Entre 600 et 800°C, CZERWINSKI et al [114.136] affinent les résultats de KHOI et al en montrant que l'oxyde initial qui se développe sur le nickel est en relation d'épitaxie avec les substrat (1 0 0)<sub>Ni</sub> // (1 0 0)<sub>NiO</sub> et (1 1 1)<sub>Ni</sub> // (1 1 1)<sub>NiO</sub>.

L'étude par MEB de la structure de l'interface Ni/NiO obtenue après oxydation de nickel de haute pureté montre que le nickel et l'oxyde sont reliés par des relations d'orientations [137.138.139].

## 2- effet de la pression partielle d'oxygène.

RAYNAULD et al [123] n'ont pas observé d'effets majeurs de la pression partielle d'oxygène sur la microstructure des couches obtenue à des températures comprise entre 800-1200°C.

Cependant la réduction de la pression partielle d'oxygène conduit à une diminution de la taille des grains des couches d'oxydes. Cette diminution est proportionnelle à l'épaisseur de la couche [110].

### 3- contrainte intrinsèque dans les couches d'oxyde NiO :

STRINGER [141] et KOFSTAD [142] résument les différents phénomènes qui pouvant être à l'origine de la génération des contraintes durant la croissance de la couche d'oxyde :

- lorsque la valeur de coefficient de PILLING et BEDWORTH [143] est inférieur à 1 (le volume de l'oxyde est inférieur au volume de métal consommé).

La couche d'oxyde est alors soumise à une contrainte de traction et le métal sous-jacent à une contrainte de compression.

- Lorsque  $\Delta > 1$ , l'oxyde est soumis à une contrainte de compression et le métal à une contrainte de traction.

Pour le système Ni/NiO,  $\Delta$  est compris entre 1.65 et 1.7 suivant les auteurs.

Pour une couche d'oxyde épaisse, il y aura création de fissures qui indique que l'état de contrainte dans la couche d'oxyde augmente, la formation de ces fissures peut permettre la croissance d'un nouvel oxyde dans la couche (grâce au transport de l'oxygène à travers ces défauts) entraînant l'augmentation des contraintes [124.142].

## I.6. Oxydation de **Ni<sub>3</sub>Al**:

### I.6.1. Oxydation à haute température de **Ni<sub>3</sub>Al** à (1000.1100.1200°C). Par les auteurs S.C.CHOI et al. [145].

#### Introduction :

L'oxydation de l'intermétallique **Ni<sub>3</sub>Al** a fait l'objet de cette étude à une température supérieur à 1000°C. **Ni<sub>3</sub>Al** a montré une cinétique d'oxydation parabolique lorsqu'il a été soumis à l'oxydation isotherme entre 1000-1200°C. Une fissuration de la couche d'oxyde a été constatée à une température égale à 1300°C. L'oxydation de **Ni<sub>3</sub>Al** induit à la formation de la phase **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** sous forme  $\theta - Al_2O_3$  qui a la forme de whiskers. A T°=1100°C les auteurs ont observé une transformation graduelle de la phase métastable initiale  $\theta - Al_2O_3$  à la phase stable  $\alpha - Al_2O_3$  après 20 heures d'oxydation.

Après l'oxydation de **Ni<sub>3</sub>Al** à 1200°C pendant plusieurs heures les auteurs constatent la formation d'une couche épaisse de  $\alpha - Al_2O_3$  (grain colonnaire) au-dessous de la couche mince extérieur  $\alpha - Al_2O_3$ .

**Ni<sub>3</sub>Al** a la structure de NaCl ou les atomes d'aluminium occupent les sommets et les atomes de nickel occupent le centre des faces. **Ni<sub>3</sub>Al** a une grande capacité de résistance à l'oxydation et la corrosion à cause de sa capacité de former la couche  $\alpha - Al_2O_3$ , qui protège le métal des attaques corrosifs.

KUENZLY et al [146] ont étudié l'oxydation de **Ni<sub>3</sub>Al** (Ni-31%Al) en air à 900°C, les couches formées consistent en une couche extérieur de l'oxyde NiO, une couche interne de spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et une couche intérieur de  $\alpha - Al_2O_3$ . En revanche seulement la couche  $\alpha - Al_2O_3$  qui se forme pendant l'oxydation **Ni<sub>3</sub>Al** à 1200°C qui est peu adhérente à cause de la formation des pores à l'interface métal/oxyde.

DOYCHAK et al [147] étudie la couche formée pendant l'oxydation de **Ni<sub>3</sub>Al**+Zr (Ni-12.7% Al- 0.1 % Zr) en masse, et ont constaté la formation d'une couche duplex qui se compose d'une couche supérieur de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et une autre intérieur de  $\alpha - Al_2O_3$ .

Une couche protectrice contre l'oxydation doit être stable, compact, adhérente, sans pores ou fissures, et doit avoir une vitesse de croissance lente. La phase  $\alpha - Al_2O_3$  a une vitesse de croissance très lente à cause de la faible présence des défauts en sa structure [148]. Cependant elle est susceptible de se fissurer pendant une oxydation cyclique à cause de la contrainte de croissance qui progresse au cours de la croissance isotherme de la couche et de la contrainte thermique qui augmente à cause de la différence des coefficients de dilatation(expansion) thermique entre le substrat et la couche [149].

SCHUMANN et al [150], ont constaté après l'oxydation de monocristal **Ni<sub>3</sub>Al** (Ni-12.7% Al) en masse pendant 50 heures à 950°C, en air que les couches formées sont **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO, ils suggèrent que le spinelle a été formé pendant une réaction entre l'oxyde NiO et  $\gamma - Al_2O_3$  en état solide. Au même moment ou la transformation de la phase de  $\gamma - Al_2O_3$  vers  $\alpha - Al_2O_3$  ait lieu.

PINT et al [151], confirme que la croissance de  $\theta - Al_2O_3$  se fait par le processus de diffusion cationique.

### Objectifs de l'étude :

Présenter les changements de morphologie de la couche en fonction de la température.

Présenter les mécanismes d'oxydation et de la microstructure de la couche d'oxyde.

Une attention particulière sera attribuée à la transformation de l'état métastable  $\theta - Al_2O_3$  à l'état  $\alpha - Al_2O_3$ , pendant l'oxydation à haute température (plus 1000°C).

### RESULTATS ET DISCUSSION :

#### A- L'oxydation à 1000°C :

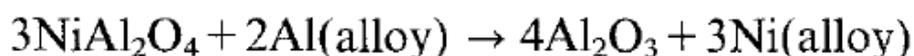
La cinétique d'oxydation de  $Ni_3Al$  est trouvée de type parabolique avec un petit gain de masse, voir fig. 1.26. La valeur de l'énergie d'activation est trouvée égale à 45.9 Kcal/mol qui ne diffère pas trop de la valeur trouvées par KUENZLY et al [146] et al qui ont trouvé la valeur d'énergie d'activation  $Ni_3Al$  égale à 46.8 et 45.8 Kcal/mol pour l'intervalle de température compris entre 1000-1200°C.

L'oxydation cyclique de  $Ni_3Al$  pendant 56 heures, et l'analyse de la couche d'oxyde révèle 3 types de couches : NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, et  $\theta - Al_2O_3$ . Après une long période d'oxydation, au-dessus de la couche NiO l'aluminium s'oxyde pour donner la phase  $Al_2O_3$  qui va réagir avec NiO pour donner le spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, qui se forme par la contre diffusion des cations. La diffusion des cations est plus lente à travers NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qu'à travers NiO ou la croissance est contrôlée par la diffusion des cations  $Ni^{2+}$ . La vitesse d'oxydation à 1000°C est assez faible à cause de la formation de  $\theta - Al_2O_3$ , et le spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui sera transformé à  $\theta - Al_2O_3$ .

#### B- L'oxydation à 1100°C :

L'oxydation de  $Ni_3Al$  à 1100°C donne lieu à la formation des oxydes suivant sous forme colonnaire, NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $\theta - Al_2O_3$ . Après 30 minutes d'oxydation on observe la formation des whiskers qui croissent vers l'extérieur grâce à la diffusion cationique et le mécanisme de diffusion en surface [152.153].

Après 20 heures d'oxydation, on constate la transformation des whiskers,  $\theta - Al_2O_3$  vers,  $\alpha - Al_2O_3$ , et aussi la transformation de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> restant à  $Al_2O_3$ . Suivant cette réaction qui se produit à l'interface alliage oxyde [154].



Après 60 heures, ils ont constaté que la majorité de la couche d'oxyde est composé de  $\alpha - Al_2O_3$ . la formation des pores sur le substrat à cause de l'effet Kirkendall, la croissance de  $Al_2O_3$  se fait par la consommation de l'aluminium de l'alliage à côté de l'interface alliage-oxyde [155].

L'étude de TANGUCHI et al [156] a révélé un enrichissement en nickel et appauvrissement en aluminium au niveau des pores, ce qui est dû à l'oxydation sélective (préférentielle) de l'aluminium. (Al a une grande affinité à l'oxygène que le nickel, ce qui explique que dans l'oxydation d'alliage NiAl, l'aluminium réagit beaucoup plus avec l'oxygène que le nickel).

Le nombre et la taille des pores augmentent en fonction de la température, dans cette étude il a été constaté qu'après 60 heures d'oxydation à 1100°C, la taille des pores varie entre 3 et 5 µm alors que leurs tailles étaient entre 6 et 9 µm à 1200°C.

C- l'oxydation à 1200°C :

Lors de l'oxydation de Ni<sub>3</sub>Al, les auteurs ont constaté la formation des films d'oxyde  $\alpha - Al_2O_3$ , l'absence des whiskers indique que la couche s'est transformée à  $\alpha - Al_2O_3$  très rapidement, les pores sont facilement distingués (large). Le coefficient d'expansion de l'oxyde est inférieur à celui de l'alliage Ni<sub>3</sub>Al, ce qui induit à l'apparition des contraintes de compression dans l'oxyde.

#### Mécanismes d'oxydation de l'alliage Ni<sub>3</sub>Al :

Le réseau de la phase  $\theta - Al_2O_3$ , présente des lacunes cationiques. Sa croissance se fait par le transport d'aluminium à travers les processus de la diffusion cationique et le mécanisme de la diffusion en surface [148.157.151.158].

Pendant l'oxydation de Ni<sub>3</sub>Al à 1100°C, ils ont observé la transformation de la phase  $\theta - Al_2O_3$  vers la phase  $\alpha - Al_2O_3$ . La croissance de  $\alpha - Al_2O_3$  se fait par la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur le long des joints des grains. [159.160.161].

pendant l'oxydation de Ni<sub>3</sub>Al à 1200°C, La couche est majoritairement constituée de  $\alpha - Al_2O_3$ , l'oxyde croît par la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur à travers les courts circuits et les joints de grains. A partir de ces résultats, les mécanismes d'oxydation de Ni<sub>3</sub>Al peuvent être schématisés comme suit : voir figure 1.32.

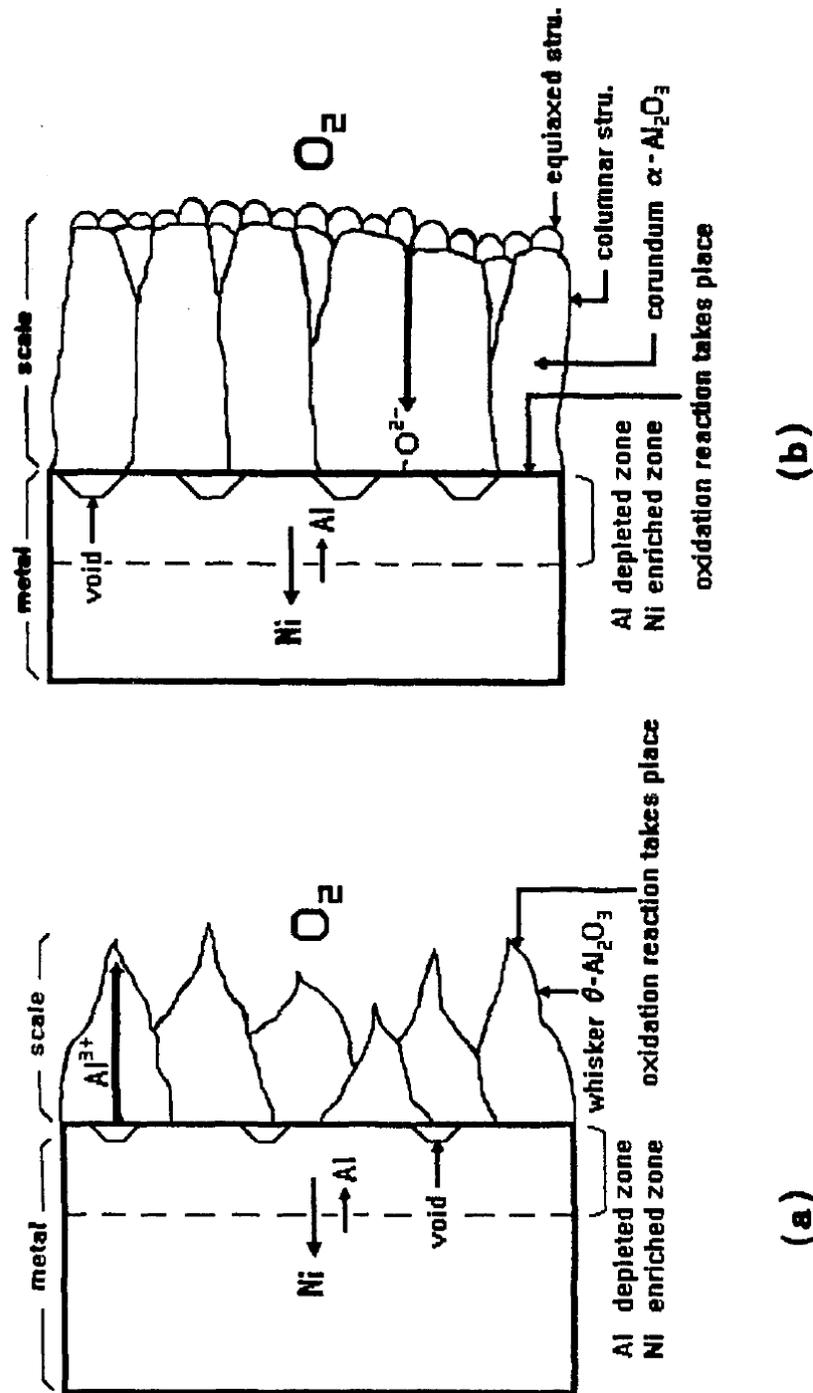


Figure I.32. Mécanismes d'oxydations de  $Ni_3Al$  au moment de la formation de  $Al_2O_3$  :

(a) formation de  $\theta - Al_2O_3$ , (b) formation de  $\alpha - Al_2O_3$ .

Quand l'alliage est couvert par une couche de  $Al_2O_3$ . Il y a aura un appauvrissement en aluminium dans la zone à coté de l'interface alliage oxyde, ce qui induit a un enrichissement de nickel dans cette zone [162]. Ce

résultat est déduit par analogie aux travaux de WAGNER sur Cu-Pt et Cu-Pd [163]. Le gradient de concentration ainsi créé amène que l'aluminium diffuse de l'intérieur de l'alliage vers la surface, pendant que le nickel diffuse vers l'intérieur.

JANSSEN [164] a obtenu une valeur approximative de ration  $\frac{D_{Ni}}{D_{Al}}$  à partir de l'expérience de l'oxydation de  $Ni_3Al$  à 1000°C qui était supérieur à 1, que veut dire, que l'aluminium diffuse lentement que le nickel ainsi il y' aura un flux lacunaire de l'intérieur vers la surface de l'alliage [146]

Les pores (KIRKENDALL) apparaissent dans l'interface alliage-oxyde. Créés par le courant lacunaire généré par l'inégalité de transfert de masse dans la zone de diffusion.

Les contraintes qui existaient sous la couche d'oxyde vont contribuer au développement des pores.

La vitesse d'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'aluminium à travers les défauts de réseau ou par la diffusion en surface. Les whiskers  $\theta - Al_2O_3$  présentent des lacunes cationiques ce qui induit à la formation de l'oxyde à l'interface oxyde-gaz pendant l'oxydation à 1000°C et aussi pendant les étapes initiales de l'oxydation à 1100°C.

Quand la phase colonnaire  $\alpha - Al_2O_3$  se forme, la vitesse d'oxydation sera contrôlée par la diffusion d'ions d'oxygène vers l'intérieur à travers les joints de grains.

### I.6.2. Mécanismes d'oxydation de Ni<sub>3</sub>Al entre 500-700°C. Par les auteurs M. HAERING et al. [165].

#### Résumé :

L'oxydation de Ni<sub>3</sub>Al monocristallin a été étudiée à haute et basse pression dans l'intervalle de température compris entre 500-700°C afin de connaître l'effet des conditions initiales. Les auteurs ont fait subir aux échantillons un recuit à basse pression avant de les oxyder à haute pression. Le recuit à basse pression induit la formation de la phase  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Des particules de NiO croissent sur la couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en augmentant la pression.

Les deux oxydes (NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) croissent par la diffusion des cations métallique vers l'avant jusqu'à ce que NiO couvre tout l'oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le monocristallin Ni<sub>3</sub>Al a montré une cinétique d'oxydation de type parabolique. Il a été constaté une différence dans la croissance des épaisseurs des échantillons qui ont subi un recuit pendant l'oxydation à la même température et la même durée. Cela est attribué à la différence des épaisseurs initiales des échantillons qui sont constitués de NiO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorphe.

#### Introduction :

L'oxydation de l'alliage NiAl à basse pression induit la formation de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formation de NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> n'est possible qu'à haute pression, [151-166]. Les études ont montré la formation d'une couche continue de  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 6 minutes d'oxydation à 950°C [150].

L'oxydation de Ni<sub>3</sub>Al pendant 15 Minutes à 700°C induit la formation d'une couche composée des oxydes NiO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les analyses ont montré l'existence de la phase  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [167].

La cinétique d'oxydation de Ni<sub>3</sub>Al est trouvée de type parabolique entre 600-700°C et les valeurs des constantes parabolique trouvées sont :

$$600^{\circ}\text{C} \quad K_p = 59.2 \frac{\text{nm}^2}{\text{s}}$$

$$700^{\circ}\text{C} \quad K_p = 962.0 \frac{\text{nm}^2}{\text{s}} \quad t < 4\text{h}$$

$$700^{\circ}\text{C} \quad K_p = 59.2 \frac{\text{nm}^2}{\text{s}} \quad t > 4\text{h}$$

A- l'oxydation de Ni<sub>3</sub>Al à basse pression :

Les échantillons « recuits » pendant 6 et 7 minutes à basse pression ensuite oxydés à (700°C) pendant 60 minutes à haute pression ont montré une structure constituée de grains de petite taille qui croissent en fonction de temps d'oxydation, leur nombre augmente en réduisant le temps de recuit à basse pression. Après l'augmentation de la pression partielle de l'oxygène, NiO devient plus stable et croît. Simultanément le transport de l'oxygène se fait à travers la couche de  $Al_2O_3$ , ce qui induit à la croissance de  $Al_2O_3$ . Les contraintes qui sont dues à la croissance de l'oxyde sont atténuées par la diffusion de nickel vers l'intérieur. Après une longue période de recuit à haute pression, l'oxyde NiO croît latéralement jusqu'à ce qu'il couvre toute la couche  $\gamma - Al_2O_3$ .

B- oxydation à l'air :

Les couches NiO et  $Al_2O_3$  sont formées sur la surface de  $Ni_3Al$ . NiO croît par la diffusion de nickel vers l'intérieur,  $Al_2O_3$  croît par la diffusion des cations vers l'extérieur à haute pression partielle de l'oxygène. Simultanément, l'oxygène est transporté le long des joints de grains de la couche NiO vers l'alliage et réagit avec l'aluminium pour former  $Al_2O_3$ .

La vitesse d'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'oxygène vers l'interface oxyde-métal et la nucléation (la croissance) de  $Al_2O_3$ .

A cause de la faible vitesse de croissance de  $Al_2O_3$ , il sera couvert par l'oxyde NiO qui croît plus rapidement, et cela est dû à la diminution de la pression partielle de l'oxygène à l'interface  $Al_2O_3/NiO$ .

$Al_2O_3$  Croît sous faible pression partielle de l'oxygène par le mécanisme de diffusion de l'oxygène vers l'intérieur, la diffusion de l'oxygène à travers la couche  $Al_2O_3$  est faible [36].

Les analyses ont montré la formation d'une couche épaisse constituée de NiO sur  $Al_2O_3$  qui correspond à la même couche trouvée pendant l'oxydation sans recuit. Ce qui prouve que la couche NiO est constituée d'un cristal continu attaché à l'alliage par l'oxyde  $Al_2O_3$ .

La vitesse d'oxydation de  $Al_2O_3$  augmente en augmentant la pression partielle de l'oxygène. Il y aura appauvrissement de l'aluminium dans la zone sous la couche  $Al_2O_3$  qui peut être expliqué par la croissance de  $Al_2O_3$  à travers la diffusion de l'aluminium vers l'avant [168].

A cause de la grande différence de taille des particules NiO on peut prévoir des différences dans les valeurs mesurées de la couche. La taille des particules est dépendante de temps de recuit. Les valeurs des tailles des particules sont trouvées entre 750-200nm, après oxydation pendant 15 minutes.

Chapitre 2 :  
Matières premières  
& techniques  
expérimentales

## II- Poudres Métalliques :

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

Les poudres de nickel et d'aluminium sont commercialisées par la société Cerac. Leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs analyses sont données par le fournisseur. Voir tableaux 1 et 2

Matériau	Nickel (Ni)	Aluminium (Al)
Numéro atomique (Z)	28	13
Masse Atomique (g)	58.70	27
Structure cristalline (20°C)	cfc	cfc
Masse volumique : 20°C (g/Cm <sup>3</sup> )	8.89	2.70
Température de fusion (°C)	1453	660
Coefficient linéaire dilatation (10 <sup>-6</sup> °C)	13.3	23.8
Rayon atomique (Å)	1.24	1.43

**Tableau 2.1.** Caractéristiques physico-chimiques du Ni et Al [39].

Poudre	Ni	Al
Pureté (% massique)	99.99	99.50
Diamètre moyen (µm)	2.32	15.60
Impuretés (% massique)	Sn = 0.03 Zn = 0.01	Ca < 0.01 Cr < 0.01 Cu < 0.01 Fe = 0.01 Ga = 0.01 Mg < 0.01 Mn = 0.01 Ni = 0.01 Si = 0.1 Ti = 0.05 V = 0.02 Zn = 0.02

**Tableau 2.2.** Composition chimique de la poudre de nickel et de l'aluminium donnée par le fabricant.

## II.1. Préparation des échantillons.

Les mélanges de poudres (Ni-13%Al) en masse ont été réalisés pendant 3 heures dans un turbula. Les agglomérés de densité en cru d'environ 70% de la densité théorique ont été obtenus par compression isostatique à froid sous 200 MPa pendant 2 minutes. Le barreau compacté obtenu est découpé en pastille (D= 13mm et hauteur= 6mm), pour les différents traitements thermiques et caractérisations. Le retrait des agglomérés a été suivi sous argon U dynamique (3.5l/h) à l'aide d'un dilatomètre de type Setaram TMA92 à température variable, avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de 5°C/min jusqu'à 750°C.

Une analyse thermique (ATD) a été réalisée sur le mélange jusqu'à 800°C sous flux d'argon U (3.5l/h) à raison de 10°C/min. Le frittage des pastilles sous vide dynamique, a été réalisé pendant 1 heure à la température de 750°C, avec une vitesse de chauffe et refroidissement égale à 20°C/min. Enfin, diverses techniques de caractérisations (DRX, mesures : de densité et de microdureté Vickers, et des observations microscopiques) ont été mises en œuvre pour caractériser les frittés. L'oxydation en régime isotherme a été effectuée sur des échantillons cubiques (4mm d'arrête) entre 1100 et 1350°C, sous flux d'oxygène pendant 24 heures, sur des surfaces polies jusqu'à 1µm. L'évolution de la masse a été suivie à l'aide d'une thermobalance Setaram B85. Les échantillons ont été caractérisés après oxydation par diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage et microanalyse.

## II.2. Dilatométrie :

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

- Un four vertical pouvant atteindre 1600°C refroidi par eau
- Un circuit de gaz neutre (Argon), permettant la protection du four et de l'échantillon
- Un capteur de températures placé dans la chambre d'analyse du four
- Un contrôleur CS92, couplé à un micro-ordinateur pour le traitement des données.

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

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

$l_0$ : Longueur initiale de l'échantillon.

$\Delta l$ : Variation de longueur proportionnelle à la température.

T : température.

La variation de longueur des pastilles en cru est effectuée sous argon U de pureté 99.995% dynamique à raison de 3.5l/h, afin d'éviter l'oxydation des échantillons. Après avoir placé l'échantillon et le palpeur dans le four, on fait un vide primaire et un balayage d'argon, ensuite on porte l'ensemble à la température de consigne (T = 1400°C). La Dilatométrie à température variable a été réalisée avec la même vitesse de chauffage et de refroidissement et égale à 5°C/min.

### II.3. Le frittage :

Les différents pastilles frittés de nickel pur et de l'alliage (Ni-13%Al) en masse ont été élaborés respectivement selon l'organigramme décrit **en annexe 1**.

Le frittage de toutes les pastilles a été réalisé sous vide primaire pendant une heure dans un four vertical à l'aide d'une pompe à palettes de type Leybold-Heraeus. Il est équipé d'éléments chauffants permettant d'atteindre une température de 1200°C. Un programmeur-régulateur Eurotherme assure le contrôle de la température par l'intermédiaire de thermocouple Pt/Pt-Rh10%. Le frittage est alors effectué sur des pastilles de nickel pur et des alliages (Ni-13%Al) en masse, avec une vitesse de chauffage jusqu'à la température de consigne identique à celle de refroidissement et égale à 20°C/min.

### II.4. L'oxydation :

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

L'oxydation des frittés a été effectuée en régime isotherme, et cela entre 1200 et 1400 °C pour notre alliage (Ni-13% Al) sous une atmosphère oxydante d'oxygène.

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

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

### II.5. Méthodes de caractérisations.

#### 1. Diffraction des rayons X (DRX)

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

#### 2. Analyse thermique différentielle (ATD)

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

Le microanalyseur utilisé est de type Setaram Labsys TM, piloté par un ordinateur. Il mesure la différence de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon et celle du témoin (alumine

alpha calcinée). En pratique la différence de flux de chaleur entre l'échantillon à analyser et le témoin.

Les mesures ont été réalisées sous argon U dynamique à raison de 3.5l/h sur des mélanges de poudres (Ni-13%Al) en masse.

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

### 3. Mesure de la densité apparente ( $\rho_a$ ) :

Les densités en cru des pastilles et des frittés ont été mesurés par la méthode géométrique vu la forme simple de nos échantillons (pastille cylindrique  $D = 13\text{mm}$ )

Les mesures ont été réalisées sur des pastilles en crue et des frittés de nickel pur et des alliages (Ni-13% Al) en masse, en effectuant au moins trois mesures pour chacune d'entre elles afin de vérifier la reproductibilité des résultats. La méthode est décrite en **annexe 3**.

### 4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

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

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

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

### 5. Microscopie optique (MO) :

Nous avons utilisé un microscope métallographique de type Axioplan Carl Zeiss, équipé d'un appareil photographique et d'un polariseur de lumière. Il est équipé également de quatre objectifs (X10, X20, X50, X100) qui nous permettent d'observer la microstructure des métaux frittés.

### 6. Surface spécifique (BET) :

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

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

Après avoir dégazé l'échantillon par chauffage sous balayage d'argon, la mesure de l'adsorption est effectuée à la température de l'azote liquide. Le principe est de maintenir

une basse pression constante dans la cellule de mesure au moyen d'un piston mobile qui permet de réduire le volume de gaz adsorbé et donc à la surface spécifique de la poudre, qui est directement indiquée par un compteur digital.

### 7. Microdureté Vickers ( $H_v$ ) :

La microdureté des échantillons frittés, de nickel pur et des alliages (Ni-13%Al) en masse, a été mesuré par indentation Vickers ( $H_v$ ) à l'aide d'un microduremètre Shimadzu type M, équipé d'un pénétrateur en diamant à base carrée, sur des sections transversales polies préalablement incluses dans une résine thermodurcissable.

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

$$H_v = 1.8544 \frac{m}{d^2} \quad (2.1)$$

M : charge appliquée (kg)

D : valeur moyenne de la diagonale (mm)

# Chapitre 3 :

## Caractérisation des poudres

# CARACTERISATION DES POUDRES

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

## III.1. Analyse cristallographique :

L'identification des phases par diffraction des rayons X a été effectuée sur quelques milligrammes de poudre de nickel et d'aluminium, qui sont représentées respectivement sur **les figures III.1, 2**.

Les spectres obtenus ne décèlent respectivement, que les raies propres du nickel de structure cristallographique cubique de paramètre de maille  $a = 3.5238 \text{ \AA}$  (fiche JCPDS, n°04-0850) et d'aluminium de structure cristalline cubique à faces centrées de paramètre de maille  $a = 4.0494 \text{ \AA}$  (fiche JCPDS n°04-787), les fiches JCPDS sont données **en annexe 2**.

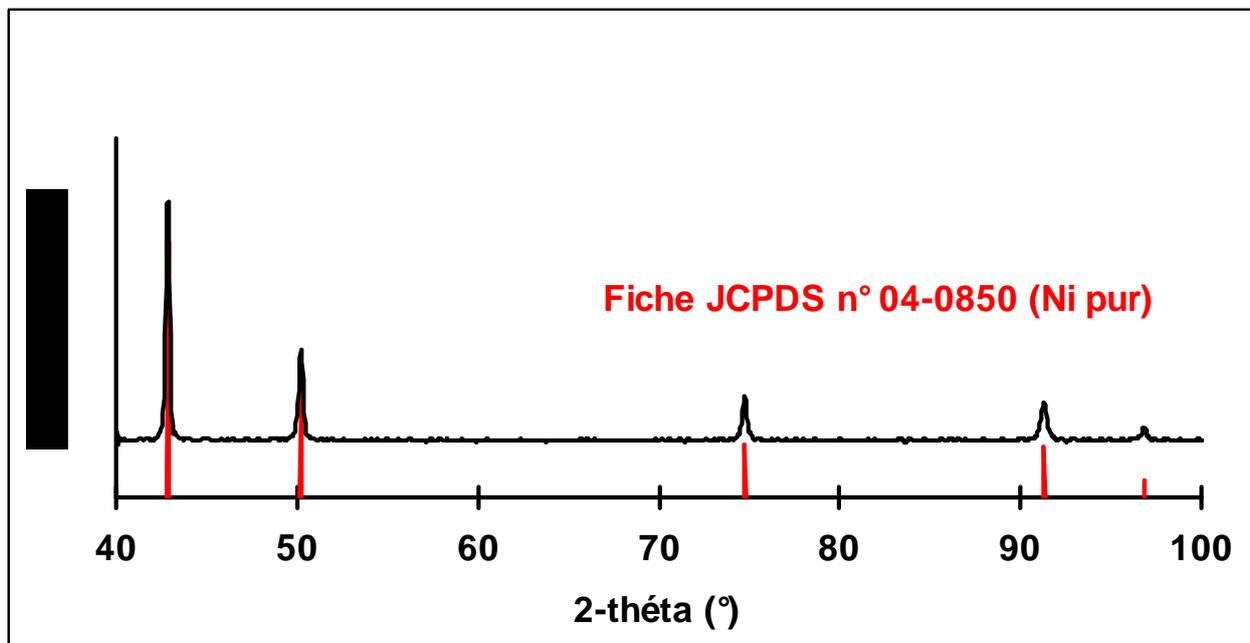


Figure III.1 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de nickel pur.

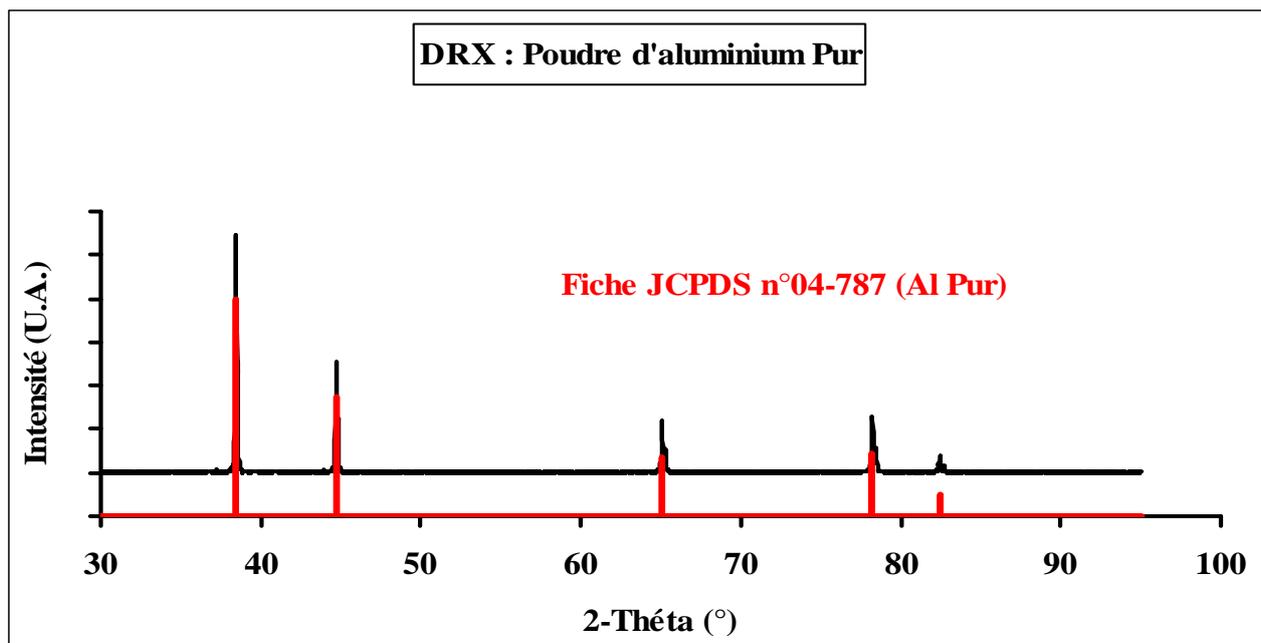


Figure III.2 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de l'aluminium pur.

### III.2. Microscopie électronique à balayage :

Les micrographies obtenues par microscope électronique à balayage sur les différentes poudres, sont illustrées sur les figures III.3, 4.

Pour le nickel pur, on observe les particules élémentaires très fines dont la taille moyenne apparait voisine de 2µm et présente un aspect sphéroïdal avec un état de surface grumeleux.

Quant à la poudre d'aluminium, présente des grains plus grossiers dont la taille moyenne est de l'ordre de 15µm et de forme irrégulière.

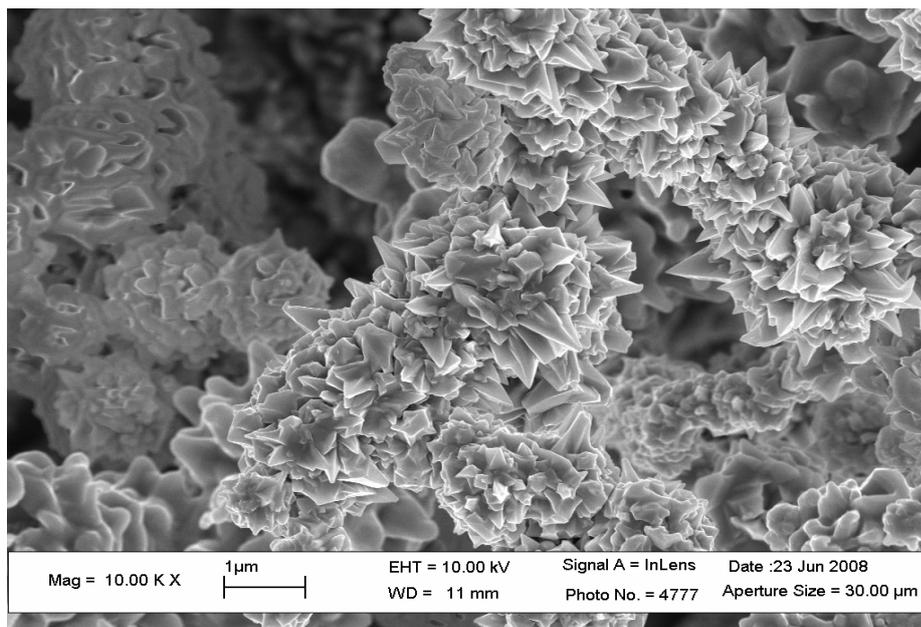


Figure III.3. Aspect de la poudre de nickel pur (MEB)

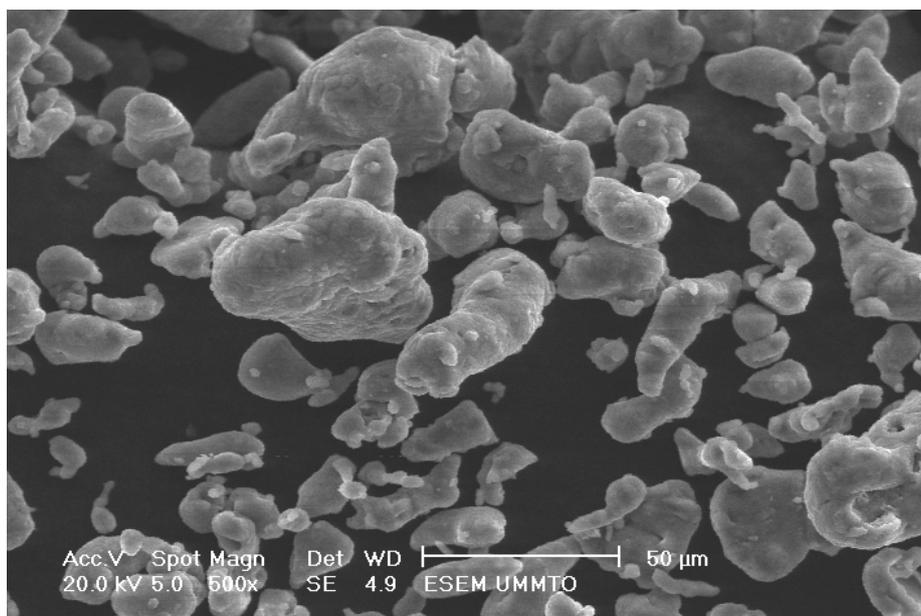


Figure III.4. Aspect de la poudre d'aluminium pur (MEB)

### III.3. Mesure de la surface spécifique :

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

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

$\rho$  : Masse volumique de la poudre pure

$d$  : diamètre moyen des grains

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Poudre	Nickel	Aluminium
Surface spécifique ( $m^2/g$ )	3.4	15
Diamètre moyen calcule (micromètre)	2	15
Diamètre moyen Fournisseur (micromètre)	2.32	15.60
Masse volumique poudre pure ( $g/cm^3$ )	8.89	2.7

Tableau III.1. Surface Spécifique et diamètre moyen des grains de nickel et de l'aluminium.

## **III.4. Conclusion :**

Les poudres de nickel et d'aluminium employées dans ce travail sont pratiquement pures dans la limite de détection du diffractomètre Siemens D5000 utilisé.

Les diamètres moyens des grains de nos deux poudres de nickel et d'aluminium calculés par la méthode BET sont pratiquement en accord avec ceux du fournisseur.

Chapitre 4 :  
Elaboration de  
nickel pur et de  
l'alliage Ni-13%Al  
en masse

Ce chapitre est axé essentiellement sur l'élaboration des frittés de nickel pur et de l'alliage (Ni-13%Al) en masse par frittage classique.

En parallèle, nous allons étudier l'influence de l'ajout d'aluminium sur les processus physico-chimiques de densification du nickel par dilatométrie à température variable qui est complétée par une analyse thermique différentielle, avant d'aborder l'oxydation.

Les échantillons frittés destinés aux tests d'oxydation seront caractérisés par : diffraction des rayons X (DRX), mesures de densité apparente ( $\rho_a$ ) et de microdureté Vickers ( $H_v$ ), microscopie optique (MO) et microscopie électronique à balayage (MEB).

## IV-1 Dilatométrie à température variable

Les évolutions dimensionnelles  $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)$  en fonction de la température du nickel pur et de l'alliage (Ni – 13%Al) en masse sont représentées respectivement sur les figures 4.1 et 4.2.

### I-1. Nickel pur

La courbe de retrait à température variable du nickel pur est classique [1-8] : voir figure 4.1

- ❖ De l'ambiante jusqu'à 500°C, on constate une légère dilatation
- ❖ à T = 500°C, le retrait débute qui se termine vers 1350°C
- ❖ pendant le retrait [500-1350°C] la courbe a une allure hyperbolique qui présente un point d'inflexion qui se situe vers 800°C
- ❖ Au refroidissement la courbe est pratiquement linéaire
- ❖ le retrait global est de l'ordre 14%.

### I-2. L'alliage (Ni-13%Al)

L'ajout de 13% en masse d'aluminium, engendre des modifications significatives de la courbe anisotherme par rapport au nickel pur. Voir figure 4.2

- ❖ De la température ambiante jusqu' à 200°C, l'alliage (Ni-13%Al) se dilate de la même manière que le nickel pur
- ❖ Dans le domaine [200 et 550°C], on observe une expansion continue qui s'étale jusqu'à 550°C, qui est de l'ordre de 1%
- ❖ Au-delà de T = 550°C, débute apparemment le retrait de l'alliage (Ni-13%Al) en masse, avec un retrait brusque à cette même température
- ❖ Enfin, au refroidissement la courbe est pratiquement linéaire et identique à celle du nickel pur
- ❖ Notons que la diminution de retrait total due à l'ajout de 13% d'aluminium est de l'ordre de 8%.

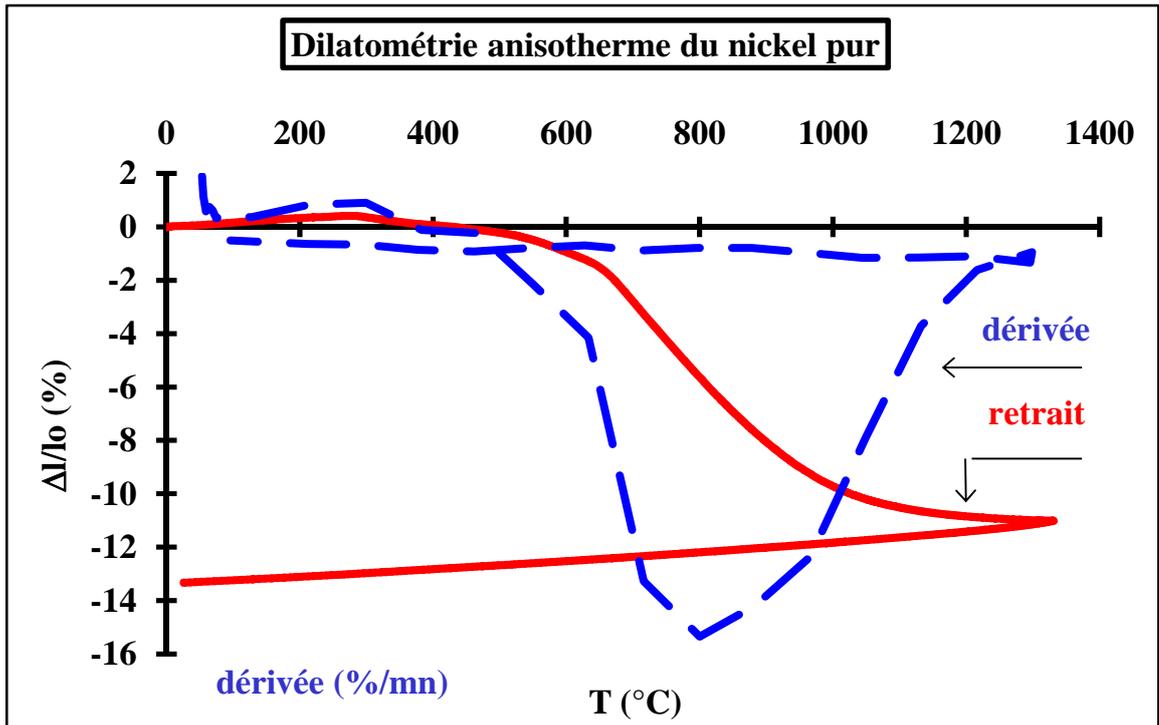


Figure 4.1 : Dilatométrie à température variable de nickel pur.

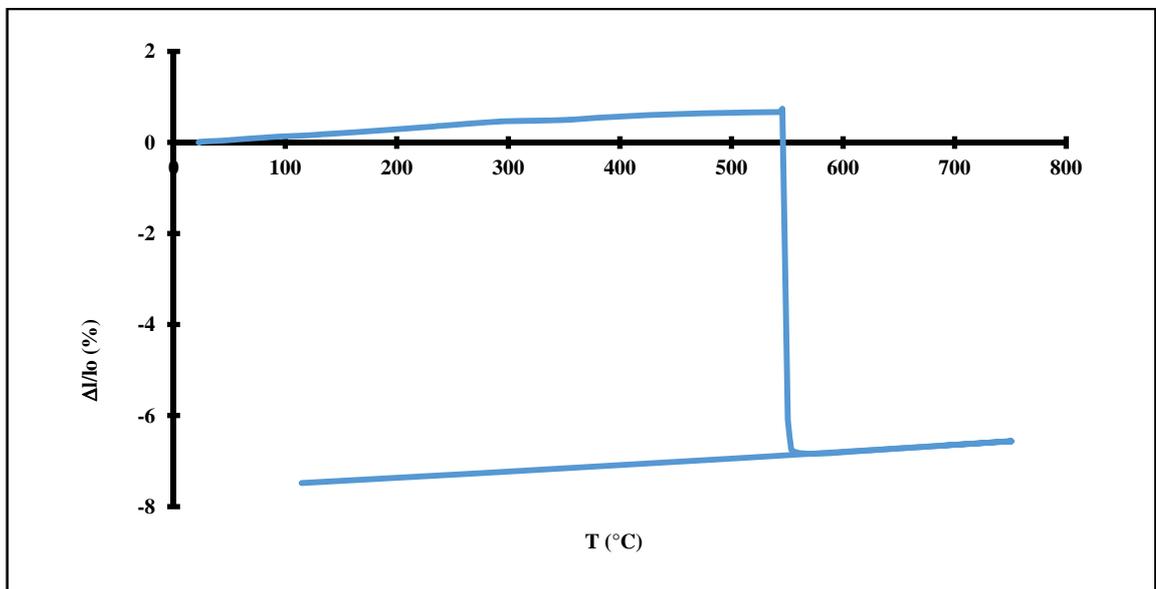


Figure 4.2. Dilatométrie à température variable de l'alliage (Ni-13%Al) en masse.

## IV-2 Analyse thermique différentielle (ATD)

Une analyse thermique différentielle (ATD) a été réalisée sur le mélange de poudre de l'alliage (Ni-13%Al) en masse jusqu'à 800°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous flux d'argon avec un débit égale à (3.5l/h).

Le thermogramme du mélange de poudre (Ni-13%Al) en masse (figure 4.3), a révélé la présence d'un pic exothermique très énergétique, traduisant la violence de la réaction correspondante à la composition stoechiométrique du composé  $Ni_3Al$ . Toutefois, précédant cette réaction, on observe un petit pic endothermique qui pourrait correspondre à la formation d'une phase d'aluminium fondue mais plus probablement à celle du liquide eutectique ( $T = 640^\circ C$ ).

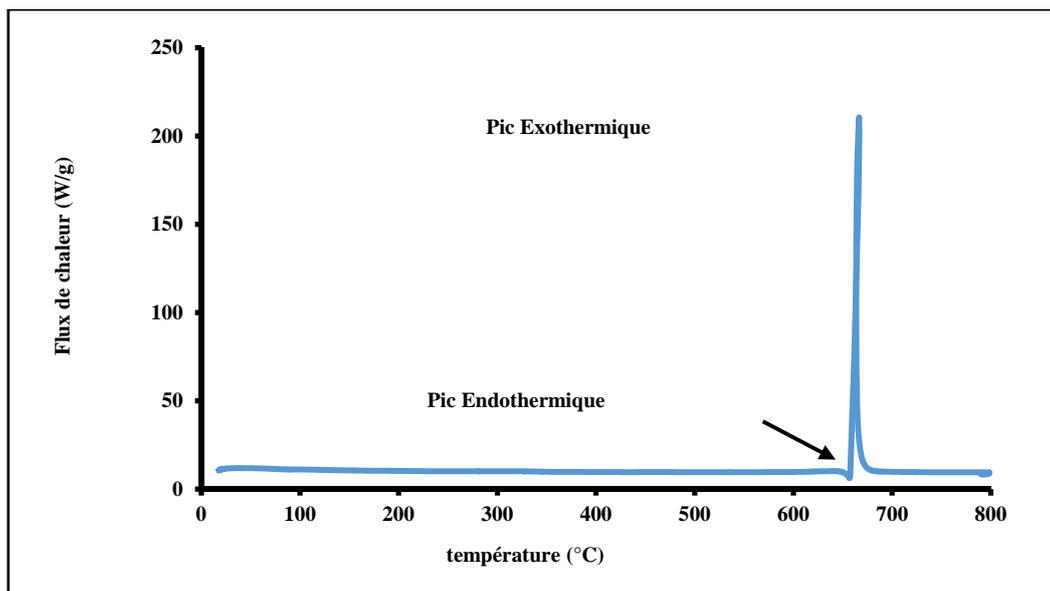


Figure 4.3. Courbe ATD du mélange de poudres (Ni-13%Al) en masse.

## IV.3 Elaboration et caractérisation des frittés

Le retrait des agglomérés (Ni-13%Al) a été suivi sous argon U dynamique avec un débit de 3.5l/h à l'aide d'un dilatomètre de type Setaram TMA92 à température variable, avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de 5°C/min jusqu'à 750°C.

Le frittage de nos matériaux (Ni-13%Al) a été réalisé sous vide, pendant 1 heure, à la température de 750°C, avec une vitesse de chauffage et de refroidissement égale à 20°C par minute.

Diverses techniques de caractérisations (DRX, mesures de densité et de microdureté Vickers, et des observations microstructurales ont été mises en œuvre pour caractériser les frittés.

Les figures 4.4 et 4.5 représentent les diffractogrammes respectives du nickel pur et de l'alliage (Ni-13%Al) en masse. Dans le cas de nickel pur fritté, évidemment on ne révèle que les raies propres du nickel pur (fiche JCPDS n°04-850 donnée en annexe 2).

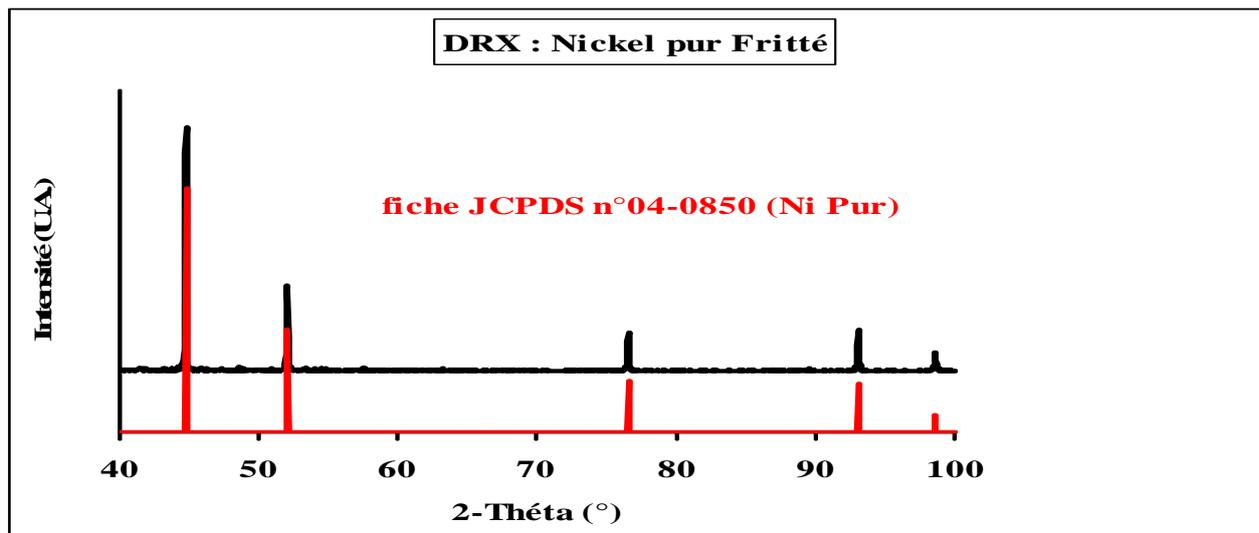
Le diffractogramme de l'alliage (Ni-13%Al) fritté (figure 4.5), fait apparaître uniquement le composé monophasé  $Ni_3Al$ . L'ajout d'aluminium donne naissance à une nouvelle phase  $Ni_3Al$ , correspondant à la fiche JCPDS n°09-97 donnée en annexe 2.

Les valeurs des densités relatives, des microduretés Vickers et des paramètres de maille, sont rassemblées dans le tableau 4.1 suivant :

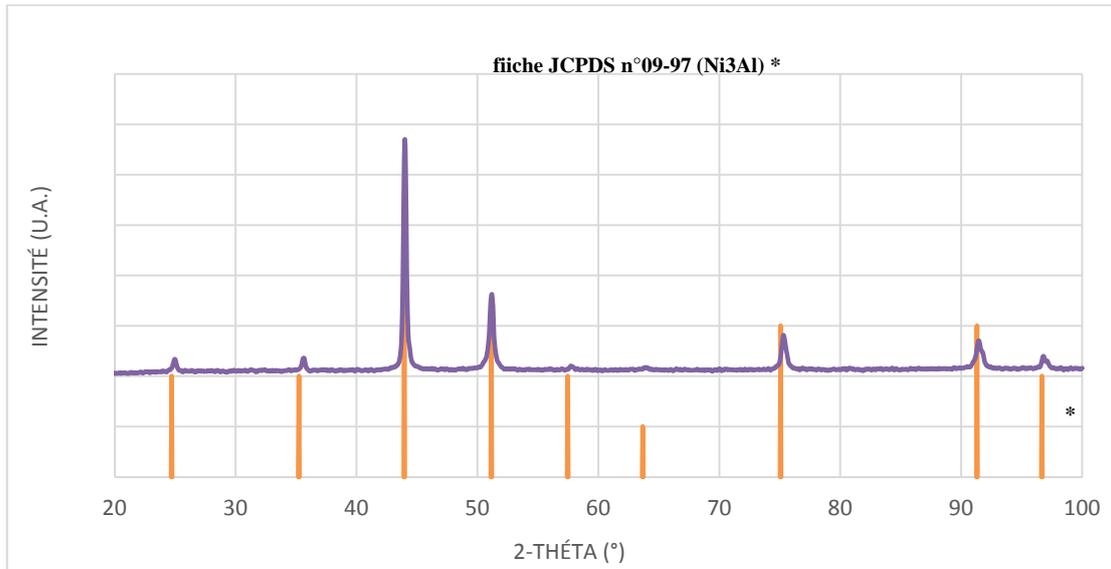
Frittés	Densités relatives (%)	Microdureté Vickers ( $Hv_{0.3}$ )	Paramètre maille (Å)
Ni pur	$96 \pm 1$	$101 \pm 3$	3.5238 (annexe 2)
$Ni_3Al$	92	240 [78]	3.5720 [79]

**Tableau 4.1.** Densité et microduretés Vickers ( $Hv_{0.3}$ ) des frittés du nickel et de l'alliage (Ni-13%Al).

On constate que l'ajout de l'aluminium au nickel diminue le taux de densification de 4% de l'alliage (Ni-13%Al) en masse par rapport au nickel pur. On constate que la dureté a doublé.

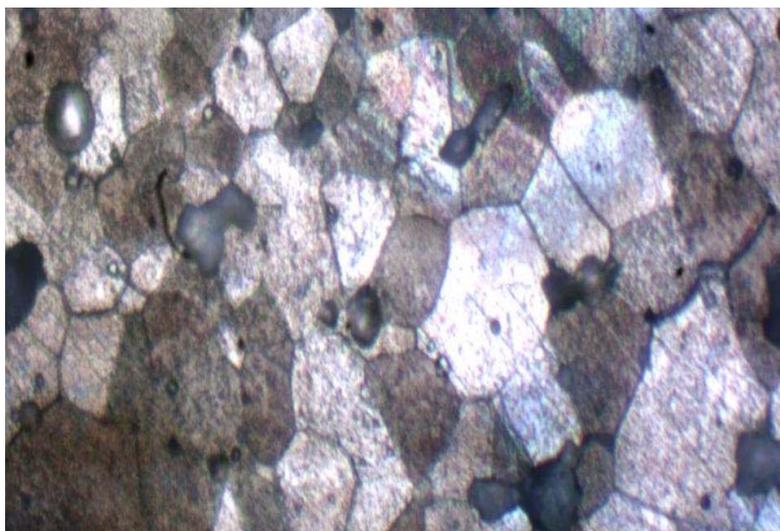


**Figure 4.4.** Diffractogramme de nickel pur fritté.



**Figure 4.5.** Spectre de DRX de l'alliage fritté (Ni<sub>3</sub>Al).

Les observations morphologique par microscopie optique des frittés de nickel pur et de l'alliage (Ni-13%Al) en masse représentées par les figures 4.6 et 4.7, après polissage et attaque chimique, par une solution acide de composition volumique (50% eau distillé + 50% acide nitrique HNO<sub>3</sub>), révèlent la présence d'une très faible porosité et des grains de formes géométriques très diverses du nickel pur. Pour l'intermétallique (Ni<sub>3</sub>Al) fritté, on décèle la présence des pores et des grains de formes plus ou moins arrondies. Les observations microstructurales semblent au moins qualitativement cohérente avec les valeurs des densités relativement mesurées (Tableau 4.1).



**Figure 4.6.** Microstructure du Ni<sub>3</sub>Al.

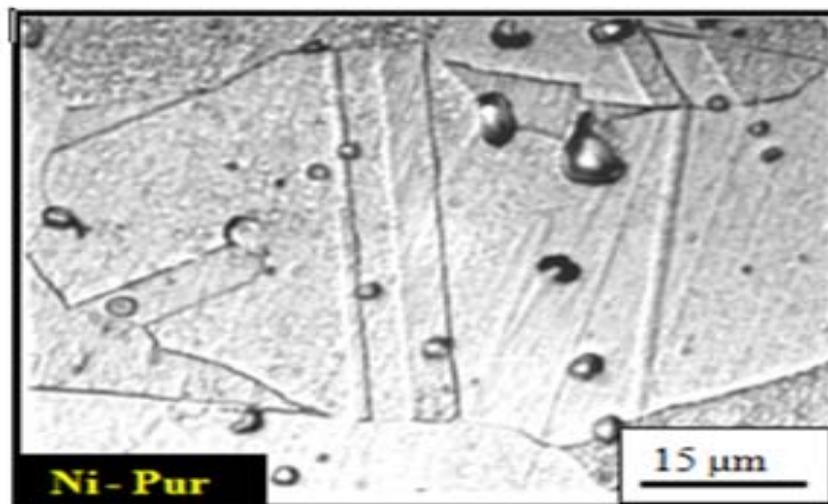


Figure 4.7. Microstructure de nickel pur fritté (M.O).

#### IV.4 discussion- Conclusion

##### ❖ Nickel pur

Les résultats de l'étude dilatométrique en fonction de la température, montre que les étapes principales du frittage de nickel pur sont les mêmes que celles décrites dans la littérature [5-6], et typique d'un frittage purement en phase solide. La courbe d'allure hyperbolique présente un point d'inflexion aux alentours de 800°C, correspondant à la vitesse maximale de retrait qui suit un régime continu traduisant l'activation des mécanismes de densification classique liés à des flux de matière vers les cous formés au niveau des contacts entre les grains de nickel. A cette température l'élimination de la porosité ouverte est très importante et se fait au fur et à mesure que la dimension des ponts entre les grains augmente. Cette vitesse élevée est due à l'élimination rapide des lacunes par diffusion en volume et aux joints de grains. A partir de 1000°C, la vitesse de retrait a tendance à diminuer (changement de pente de la courbe). Cette étape, correspondant à l'élimination de la porosité fermée, qui est plus lente car la porosité résiduelle est beaucoup plus difficile à éliminer. La valeur du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) déterminée au refroidissement entre l'ambiante et 1200°C est de l'ordre de  $15,50 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ , semble en accord avec les données de la littérature ( $13,40 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$  [43] et  $13,20 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$  [48]). Le taux de densification du fritté est aussi en corrélation avec la microstructure.

### ❖ Alliage (Ni-13% Al)

L'évolution du retrait linéaire  $\frac{\Delta l}{l_0}$  (%) du mélange Ni-13%Al présente un retrait brusque d'amplitude de l'ordre de 8%, se manifeste vers 550°C, avec un coefficient de dilatation moyen dans le domaine de température [20 à 550°C] de l'ordre de  $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ C}^{-1}$ , au refroidissement. Il n'est procédé d'aucun gonflement préalable et il est suivi par un régime d'expansion thermique tout à fait comparable à celui qui accompagne le stade du chauffage initial. La courbe de densification est caractéristique d'un frittage en phase liquide. Le retrait qui survient très brutalement est très certainement lié à l'effet de cette phase qui se propage à très grande vitesse en laissant derrière elle le composé solide  $\text{Ni}_3\text{Al}$  tout en provoquant le rapprochement des grains de Ni et d'Al au moment où ils entrent en réaction. Sans doute des problèmes d'homogénéité, de porosités peuvent subsister au sein du composé, preuve donnée par la micrographique (figure 4.7).

Le thermo gramme du mélange de poudre (Ni-13%Al) en masse (figure 4.3), révèle la présence d'un pic exothermique très énergétique, traduisant la violente réaction correspondant à la composition stœchiométrique du composé  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Toutefois, précédant cette réaction, on observe un petit pic endothermique attribué à la phase liquide de l'eutectique à  $T=640^\circ\text{C}$ . En effet, certains auteurs considèrent que la diffusion à l'état solide de l'aluminium dans le nickel ou dans le fer est déjà amorcée avant même que sa température de fusion soit atteinte [7], ce qui semble expliquer le retrait brusque à  $T=550^\circ\text{C}$  sur la courbe de retrait. Il s'avère que la formation du liquide et le déclenchement de la réaction sont quasi concomitantes.

Le diffractogramme de l'alliage (Ni-13%Al) fritté (figure 4.5) fait apparaître uniquement le composé monophasé  $\text{Ni}_3\text{Al}$  de densité 92% qui serait cohérent avec le mécanisme du frittage réactif décrit par German [9].

Les observations morphologiques du produit formé (figure 4.6) après polissage et attaque chimique révèlent la présence de pores et de gros grains de formes géométriques plus ou moins arrondies.

L'analyse thermique différentielle du mélange de poudres (Ni-13%Al) en masse (figure 4.3), a révélé la présence d'un pic exothermique très énergétique, traduisant la violence de la réaction correspondante à la composition stœchiométrique du composé  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Toutefois, précédant cette réaction, on observe un petit pic endothermique qui pourrait correspondre à la formation d'une phase d'aluminium fondue mais plus probablement à celle du liquide eutectique ( $T=640^\circ\text{C}$ ).

Concernant la microdureté Vickers ( $H_{v 0,3}$ ) de l'intermétallique ( $Ni_3Al$ ), passe pratiquement du simple au double lorsque on ajoute 13% en masse d'aluminium, pour former la phase  $Ni_3Al$  beaucoup plus dure que le nickel pur.

Quant à la densité relative, les valeurs sont en corrélations avec les microstructures des frittés, qui révèlent la présence d'une faible porosité. On constate aussi des gros grains de formes géométriques plus ou moins arrondies.

Chapitre 5 :  
Oxydation de  
l'alliage Ni-13%Al  
en masse, fritté

Les matériaux à base de nickel contenant de l'aluminium sont utilisés à haute température dans environnements agressifs (corrosion, irradiations...), le choix de l'aluminium est motivé par l'introduction d'un élément susceptible de conduire l'obtention d'un alliage réfractaire  $Ni_3Al$ . Ce dernier, est d'un grand intérêt technologique en raison de ses remarquables propriétés mécaniques et thermiques, à savoir une grande résistance et un haut point de fusion. Il est également résistant à la corrosion à haute température, cette propriété étant due à la formation à sa surface d'une couche protectrice de l'alumine alpha, ( $\alpha - Al_2O_3$ ), qui agit comme une barrière de diffusion. Pour toutes ces raisons, l'utilisation de cet alliage est très développée dans les domaines de l'aéronautique (turboréacteurs), du stockage d'énergie. Notre intérêt principal pour cet alliage ( $Ni_3Al$ ) vient de son oxydation qui nous permet d'obtenir une couche mince d'alumine alpha ( $\alpha - Al_2O_3$ ), stable, cristalline et épitaxiée [11-12].

L'aluminium est caractérisé par une grande affinité vis-à-vis de l'oxygène. Cependant, il est pratiquement inaltérable à l'air. Ceci tient à la formation d'une couche protectrice d'alumine ( $Al_2O_3$ ) qui présente une bonne résistance à la corrosion plus performante que  $NiO$  et  $Cr_2O_3$  et constitue un bon isolant électrique. La résistance à l'oxydation des alliages (Ni-Al) dépend principalement de leur composition, donc de la teneur en aluminium pour former la couche d'alumine.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence de la teneur de 13% en aluminium sur les courbes cinétiques d'oxydation des alliages (Ni-13% Al) pendant 24 heures à des températures différentes, 1100-1200-1250-1300-1350 °C, dans une atmosphère dynamique d'air. En parallèle, nous examinons l'influence de la porosité sur les cinétiques de croissance de la couche d'oxyde.

### V.1. Cinétique d'oxydation

L'oxydation isotherme entre 1100 et 1350°C de l'alliage (Ni-13%Al) frittés est effectué sur des échantillons de forme cubique (4mm d'arrête) sous flux d'oxygène pendant 24 heures, sous pression atmosphérique, a été suivi par analyse thermogravimétrie. Les produits d'oxydation ont été étudié par diffractométrie des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) et en fin par microanalyse.

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

Dans le domaine de température exploré ( $1100 \leq T \leq 1350^\circ C$ ), l'oxydation de tous les échantillons de (Ni-13%Al) en masse s'effectue suivant une loi des vitesses paraboliques que l'on peut exprimer de la façon suivante :

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

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

t : temps (heure)

Les évolutions de prise de poids, par unité de surface et en fonction de temps, sont reportées sur la figure 5.1, ces résultats montrent que, les courbes sont d'allure parabolique quelles que soient les températures d'oxydation entre 1100 et 1350°C. Elles présentent une faible prise de masse. On constate aussi une accélération de la vitesse d'oxydation au-delà de la température 1200°C.

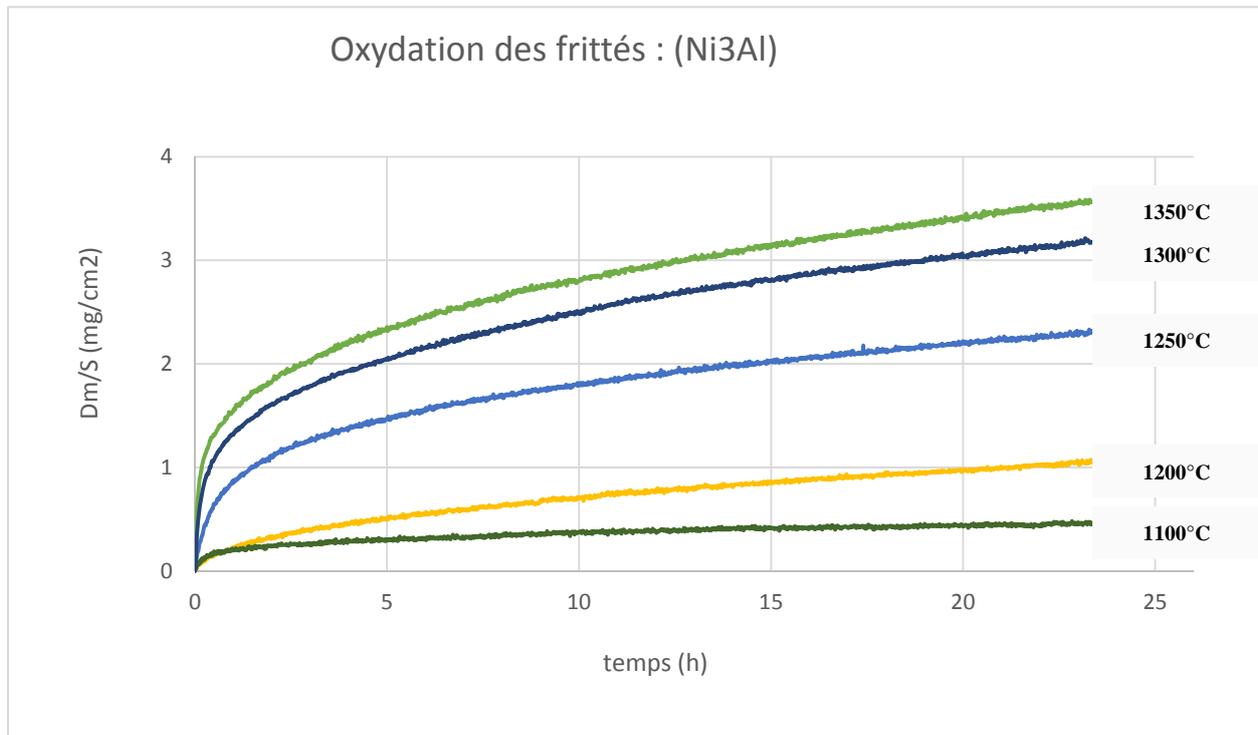


Figure 5.1. courbes d'oxydation isotherme de l'alliage (Ni-13%Al), T= 1100-1200-1250-1300-1350°C.

## V.2. Caractérisation des produits d'oxydation

### 1- Diffraction des rayons X

A partir de la température d'oxydation  $T=1200^{\circ}\text{C}$ , l'analyse par diffraction des rayons X montre que l'oxyde formé à la surface des frittés est l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . par contre, à  $T= 1100^{\circ}\text{C}$ , aucun oxyde n'a été mis en évidence. Car à cette température l'alumine se trouve à l'état amorphe et ne se cristallise qu'à partir de  $1200^{\circ}\text{C}$  [13]. La couche d'oxyde présente des irrégularités (non uniformes) ce qui explique la présence des deux phases ( $\text{Ni}_3\text{Al}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) par DRX, figure 5.2.

Les diagrammes de DRX de l'alliage fritté oxydé à différentes températures ( $T=1100, 1200, 1250, 1300, 1350^{\circ}\text{C}$ ) pendant 24 heures sont représentées sur la figure 5.2.

Il semble que l'ajout d'aluminium se traduise globalement par une meilleure résistance à l'oxydation, due à la formation de l'alumine alpha ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), phase stable. Pour mieux exploiter ces résultats il est nécessaire de connaître les produits formés par une étude morphologique en surface et en coupes transversales ainsi que par microanalyse.

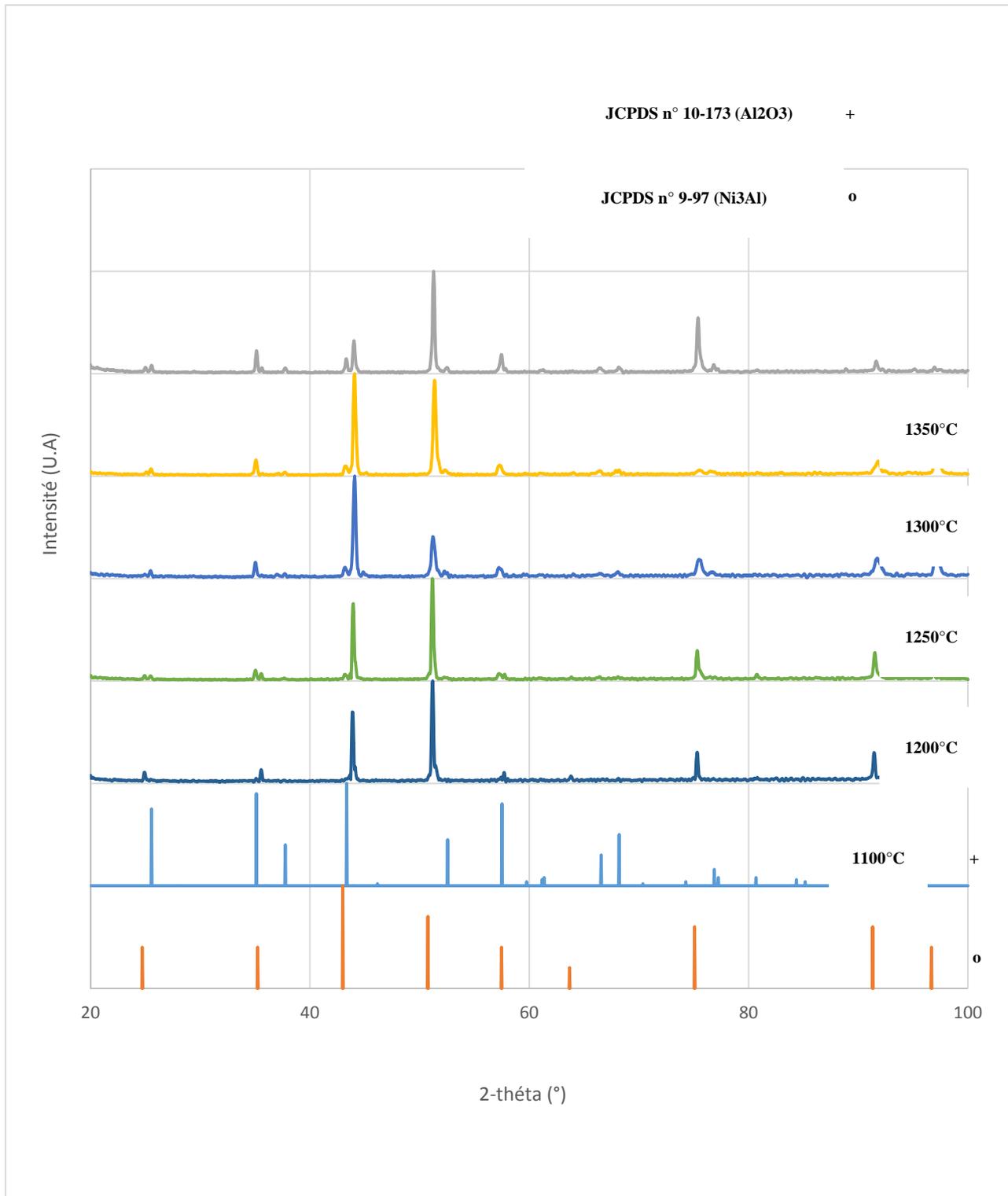
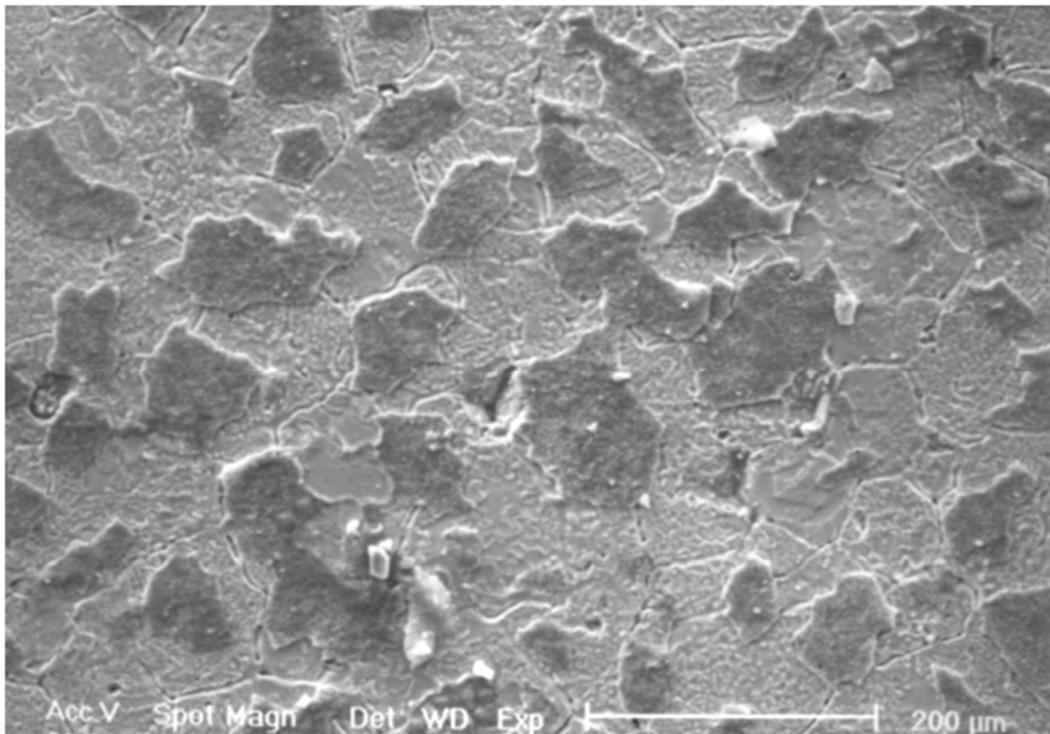


Figure 5.2. Diffractogramme de Ni<sub>3</sub>Al après 24 heures d'oxydation isotherme

## 2-Observations microscopiques et microanalyse

### a- Observations en surface :

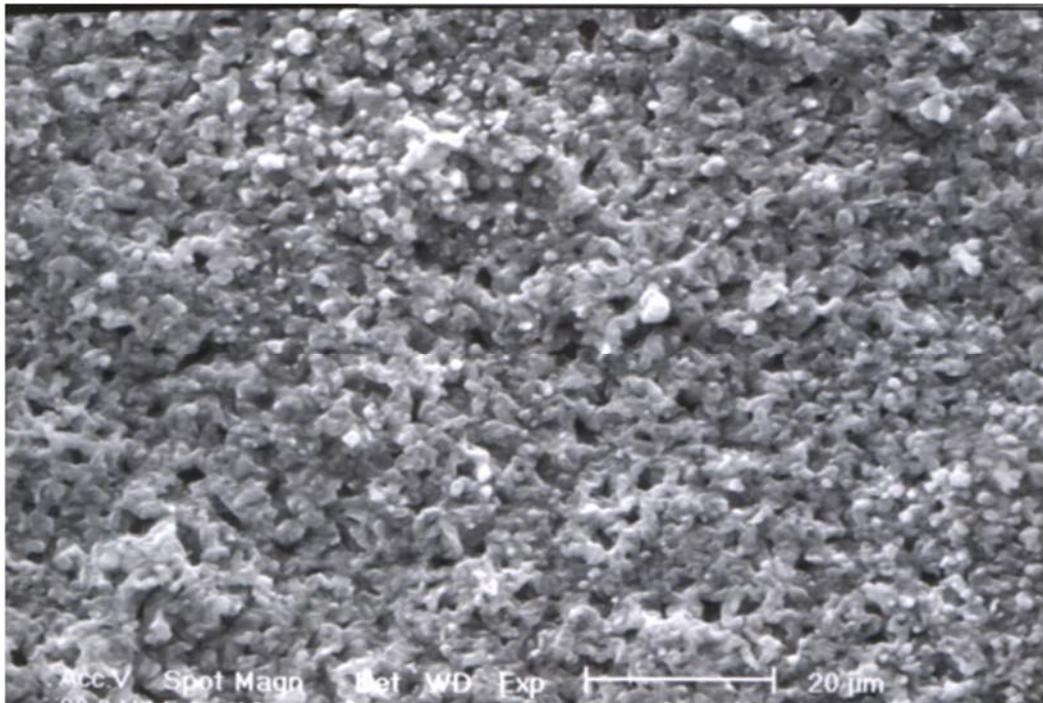
La morphologie des frittés oxydés évolue très sensiblement avec la température d'oxydation. Le fritté Ni<sub>3</sub>Al oxydé à T= 1200 °C (figure 5.3) montre la formation de deux couches d'oxyde, l'une en surface sous forme d'écaillés et l'autre sous-jacente. Elles pourraient être constituées de ( $\alpha - Al_2O_3$ ), ou de spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. mais ces composés n'ayant pas été identifiés par DRX, du fait probablement de leur faible quantité et de la limite de détection par rayon X



**Figure 5.3.** Oxyde écaillé (T=1200°C)

**b- Observation en section transversale :**

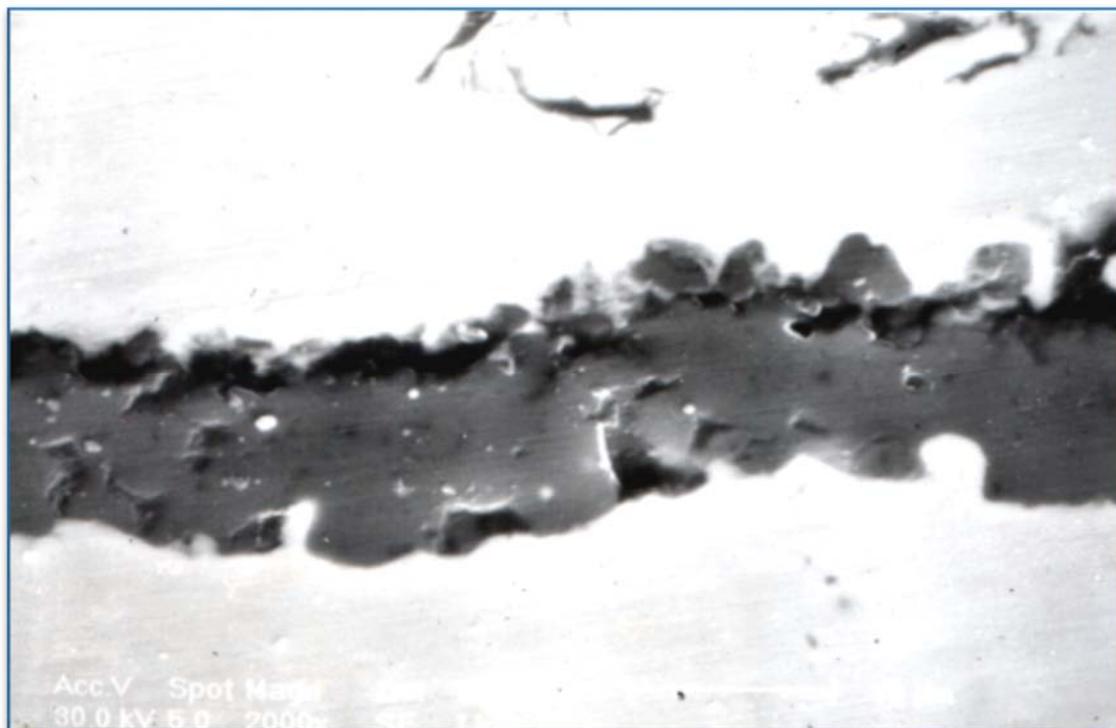
L'observation de la couche d'oxyde en section transversale, oxydé à  $T = 1200^{\circ}\text{C}$ , indique une amélioration notable du point de vue recouvrement mais pas poreux figure 5.4.



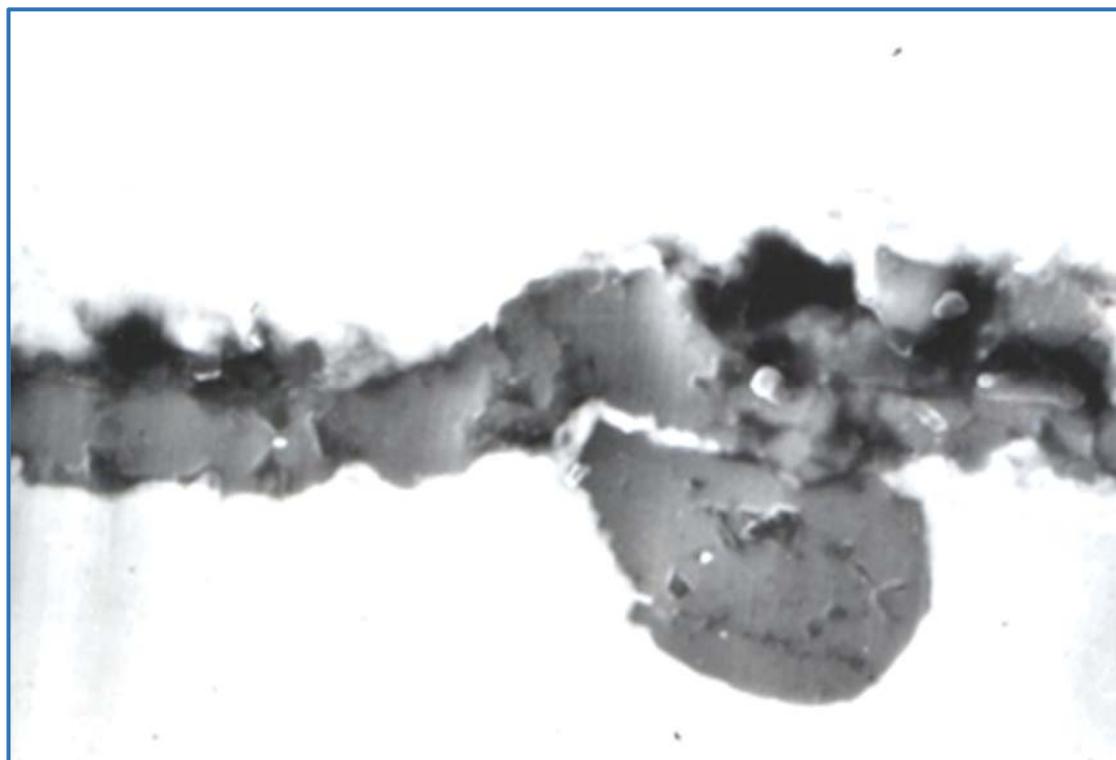
**Figure 5.4.** L'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poreux,  $T = 1200^{\circ}\text{C}$

L'observation en coupe de la couche d'oxyde à  $T = 1100^{\circ}\text{C}$  est très mince et non décelable par DRX, d'où la difficulté de la mettre en évidence sur la section transversale. Par contre sur les autres frittés de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  elle met en évidence une croissance interne de l'oxyde, au niveau des joints de grains du métal. Ces encrages sont à l'origine d'une bonne adhérence de la couche de corrosion au métal, et confirment bien que l'accroissement de la température va dans le sens d'une augmentation de la résistance à l'oxydation du Matériau (figure 5.5-5.6-5.7-5.8). Globalement la couche d'oxyde s'épaissit avec le pourcentage d'aluminium, conformément au gain de masse mesuré sur la thermo balance.

La microanalyse X couplée avec la microscopie électronique à balayage décèle la présence de concentrations de l'aluminium, de nickel et de l'oxygène, que l'on peut attribuer à la formation de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et de la spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .



**Figure 5.5.** Couche d'oxyde (T=1200°C)



**Figure 5.6.** Couche d'oxyde (T=1250 C°)

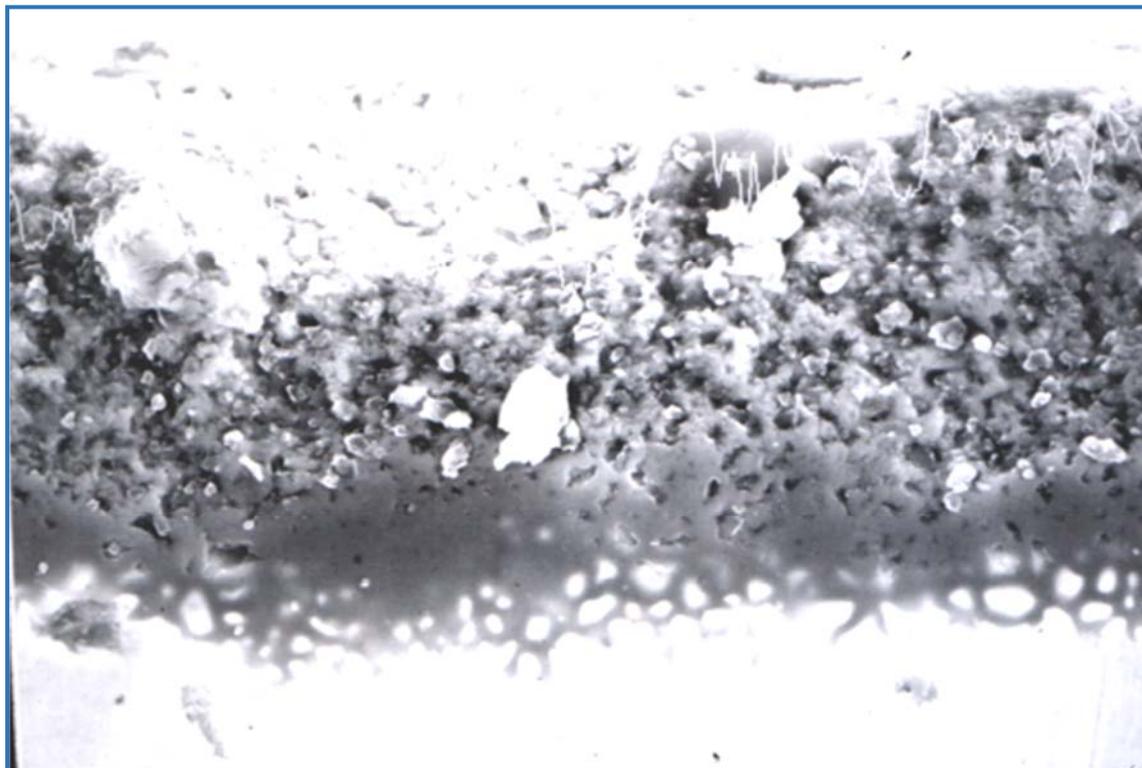


Figure 5.7. Couche d'oxyde (T=1300 C°)



Figure 5.8. Couche d'oxyde (T=1350C°)

### V.3. Exploitation cinétique :

Nous allons considérer une seule réaction, qui est entre l'alliage Ni<sub>3</sub>Al et l'oxygène O<sub>2</sub>.

En corrélant l'allure parabolique des courbes cinétique de la figure 5.1 aux observations microscopique, il paraît logique d'attribuer la croissance de la couche d'oxyde à un processus diffusionnel en volume des cations Ni<sup>2+</sup> qui sont mobile grâce aux lacunes de nickel.

On vérifie effectivement sur la figure 5.9, que les transformés :  $\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = f(t)$  conduisent aux représentations linéaires de la figure 5.1.

Les pentes des droites ainsi obtenues à différentes températures (1100°C ≤ T ≤ 1350° C) permettent le calcul des constantes de vitesses K<sub>p</sub>. voir tableau ci-dessous.

K <sub>p</sub> (mg.cm <sup>2</sup> .s <sup>-1/2</sup> )	0,065	0,2141	0,3295	0,4516	0,5259
T (°C)	1100	1200	1250	1300	1350

**Tableau 5.1.** Constantes de vitesse de Ni<sub>3</sub>Al oxydé

Les valeurs des constantes de vitesse K<sub>p</sub> déduites des transformés linéaire à différentes températures (tableau 5.1) obéissent à une loi d'Arrhenius ( $k_p = k_0 \exp(-E_a/RT)$ ).

Il est possible de déterminer l'énergie d'activation en se basant sur la loi d'Arrhenius en portant :

$$\ln k_p = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

Le processus d'oxydation est thermiquement activé avec une énergie de l'ordre de 160±10 KJ/mole. Voir figure 5.10. Cette valeur est plus faible que celle de l'énergie d'activation de diffusion du nickel déterminée pour NiO monocristallin ( $E_a \approx 247 \text{ KJ/mole}$ ) [105]. Cette différence peut être attribuée à la contribution non négligeable des joints de grains aux processus de transport dans la couche de corrosion.

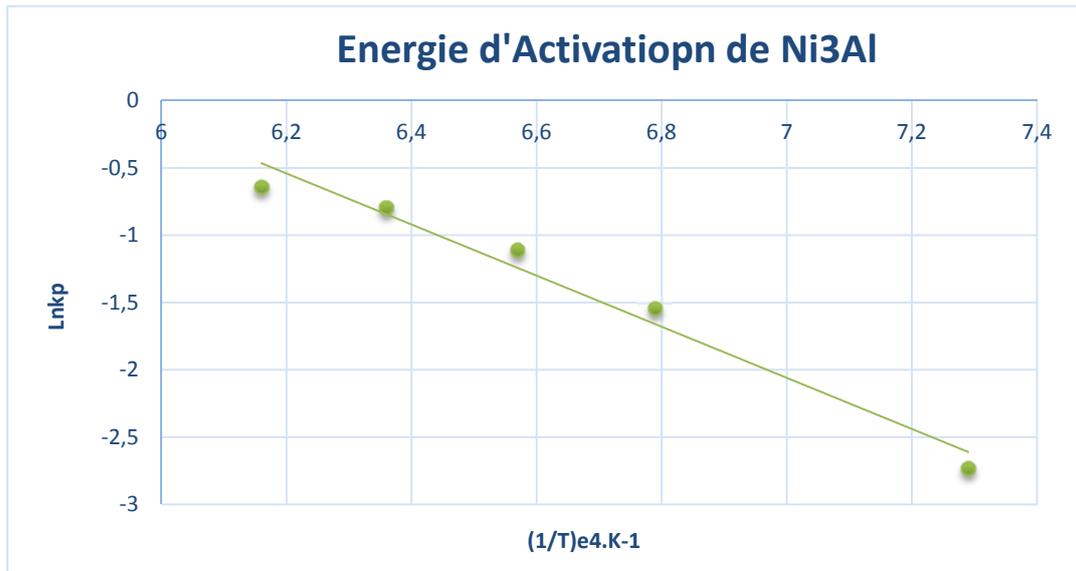


Figure 5.10. Représentation d'Arrhenius de l'oxydation de Ni<sub>3</sub>Al

#### V.4. Discussion :

Les résultats des évolutions isothermes de prise de poids, par unité de surface et en fonction du temps, montrent que, les courbes sont d'allure parabolique quelles que soient les températures d'oxydation entre 1100°C et 1350°C. Elles présentent une faible prise de masse.

A partir de la température d'oxydation  $T=1200^{\circ}\text{C}$ , L'analyse par diffraction de RX montre que l'oxyde formé à la surface des frittés est l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , par contre, à  $T=1100^{\circ}\text{C}$ , aucun oxyde n'été mis en évidence. Car à cette température l'alumine se trouve à l'état amorphe et ne se cristallise qu'à partir de  $1200^{\circ}\text{C}$ . La couche d'oxyde présente des irrégularités non uniforme ce qui explique la présence des deux phases (Ni<sub>3</sub>Al et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) par DRX, figure 5.2.

La morphologie des frittés oxydés évolue très sensiblement avec la température d'oxydation. Le fritté Ni<sub>3</sub>Al oxydé à  $T=1200^{\circ}\text{C}$ , figure 5.3, montre la formation de deux couches d'oxyde, l'une en surface sous forme d'écaillés et l'autre sous-jacente. Elles pourraient être constituées de la phase  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  ou de spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Mais ces composés n'ayant pas été identifiés par DRX, du fait probablement de leur faible quantité et de la limite de détection par rayons X.

Nous avons observé la couche d'oxyde en section transversale. L'oxydation à  $T= 1350^{\circ}\text{C}$ , semble indiquer une amélioration notable du point de vue recouvrement mais pas poreux figure 5.4.

L'observation en coupe de la couche d'oxyde à  $T=1100^{\circ}\text{C}$  est très mince et non décelable par DRX, d'où la difficulté de la mettre en évidence sur la section transversale. Par contre sur les autres frittés de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  elle met en évidence une croissance interne de l'oxyde, au niveau des joints de grains du métal. Ces encrages sont à l'origine d'une bonne adhérence de la couche de corrosion au métal et confirment bien que l'accroissement de la température va dans le sens d'une augmentation de la résistance à l'oxydation du matériau, figure 5.5/6/7/8. Globalement la couche d'oxyde s'épaissit avec le pourcentage d'aluminium, conformément au gain de masse mesuré sur la thermobalance.

En corrélant l'allure parabolique des courbes cinétiques aux observations microscopiques, il paraît logique d'attribuer la croissance de la couche d'oxyde à un processus diffusionnel en volume des cations  $\text{Ni}^{2+}$  qui sont mobiles grâce aux lacunes de nickel.

Le processus d'oxydation est thermiquement activé avec une énergie de l'ordre de  $160\pm 10\text{KJ/Mole}$ , figure 5.10. Cette valeur est plus faible que celle de l'énergie d'activation de diffusion du nickel déterminée pour NiO monocristallin ( $E_a \approx 247 \text{Kj/mole}$ ) [105], cette différence peut être attribuée à la contribution non négligeable des joints de grains aux processus de transport dans la couche de corrosion.

Conclusion

# Conclusion

---

Conclusion générale :

L'objectif de notre travail est d'étudier l'influence de l'addition d'aluminium (13% en masse), sur la réactivité de surface d'un fritté de nickel à T= 1100-1200-1250-1300-1350°C pendant 24 heures dans une atmosphère oxydante dynamique d'air.

Les frittés de nickel pur et de l'alliage (Ni-13%Al) ont des densités relatives de 96% et 92 % après frittage. Leurs structures et microstructure sont alors différentes, ce qui permet d'examiner entre autre le rôle joué par la porosité sur leur résistance à l'oxydation.

Cependant ce travail comporte deux grandes parties :

- ❖ La première partie : consiste à élaborer les frittés de l'alliage (Ni-13Al) qui sont destinés aux tests d'oxydation en nous appuyant sur la dilatométrie à température variable. Afin de mieux comprendre l'influence de l'ajout d'aluminium, il nous a paru intéressant d'étudier en parallèle le nickel pur. Il s'avère que dans le cas de nickel pur c'est un frittage en phase solide. L'étude dilatométrique complétée par l'analyse thermique différentielle, pour la teneur de 13% en aluminium a montré qu'il s'agit d'un frittage en phase liquide-réactif, avec une réaction du type auto combustion (SHS), consommant complètement les deux constituants. Dans ce cas, la phase liquide transitoire débouche sur la formation du composé intermétallique  $Ni_3Al$ , relativement dense. Tout fois, l'ajout d'aluminium améliore la micro dureté du matériau (nickel) ceci est attribuée à la formation d'une nouvelle phase  $Ni_3Al$ , phase beaucoup plus dure que le nickel. signalons, aussi que l'ajout de l'aluminium conduit à une dédensification de l'alliage, mais améliore sa microdureté par rapport au nickel pur avec une meilleure résistance à l'oxydation.
- ❖ La deuxième partie : concerne l'influence de l'ajout d'aluminium au nickel, qui se traduit par une meilleure résistance à l'oxydation vis-à-vis de l'air due à l'encrage des couches d'oxydes par les irrégularités de l'interface induite par oxydation interne de l'élément actif qui est l'aluminium.

L'allure des courbes parabolique est corrolée aux observations morphologiques et microstructurales, pour en déduire le régime cinétique diffusionnel en volume qui contrôle la vitesse de la réaction. Il paraît logique d'attribuer la croissance de la couche d'oxyde à un processus diffusionnels en volume des  $Ni^{+2}$  qui sont mobiles grâce aux lacunes de nickel. Qui ont probablement un effet actif sur la concentration en lacune cationiques responsables de l'augmentation de la vitesse d'oxydation à partir de 1250°C.

Une analyse radio cristallographique a montré qu'il ne se forme au cours de l'oxydation à différentes températures, de l'alliage (Ni-13%Al) fritté, que l'oxyde  $\alpha-Al_2O_3$ .

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

## Conclusion

---

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

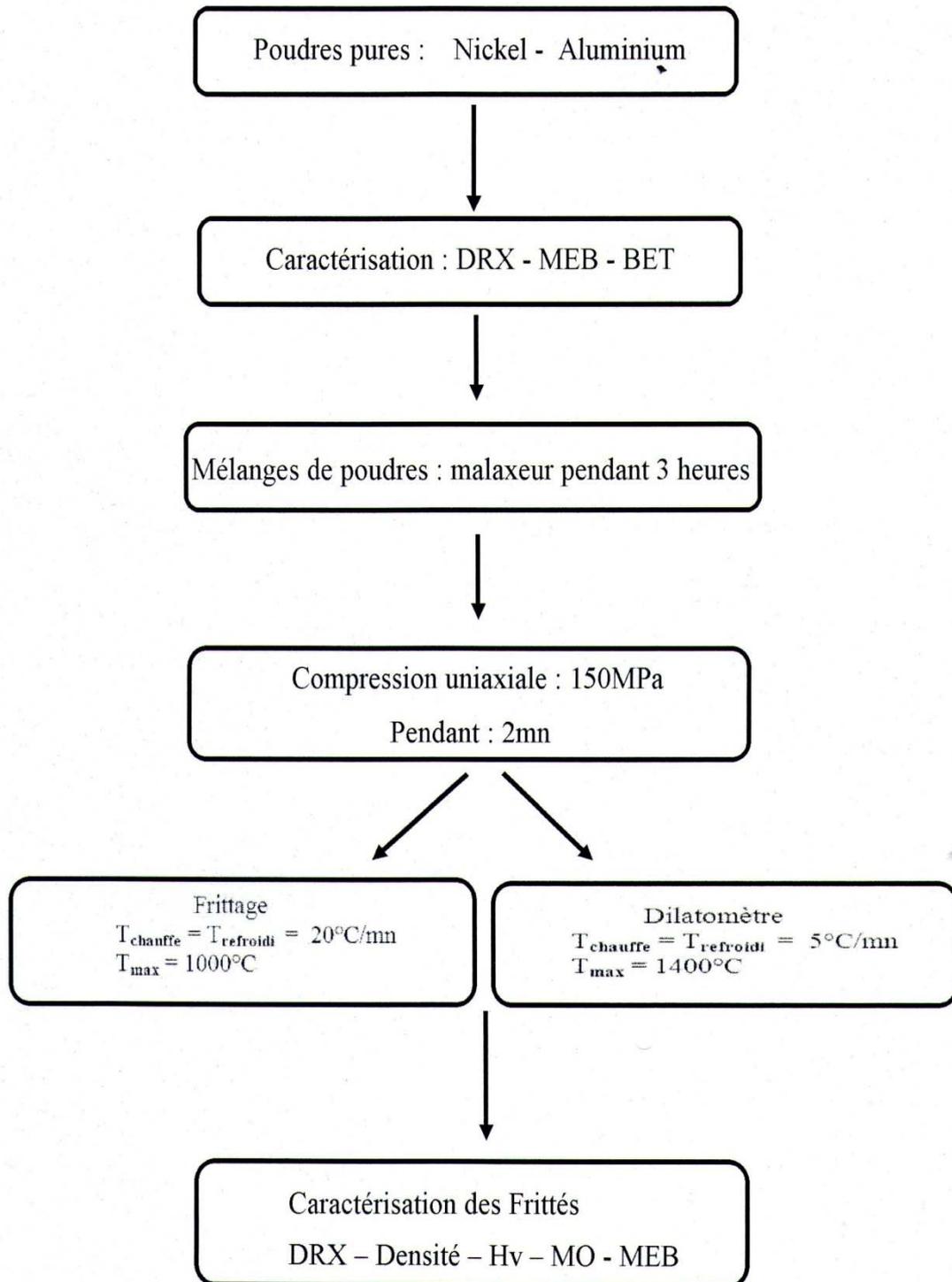
Ces analyses n'excluent pas la présence, probablement du spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  comme phase intermédiaire dans la zone interfaciale.

L'originalité de ce travail, concerne par conséquence non seulement le comportement à l'oxydation de l'alliage (Ni-13%Al) en masse mais également sue l'élaboration par frittage naturel tout en étudiant en parallèle les propriétés physico-chimiques.

# Annexes

## ANNEXE 1

### Organigramme d'élaboration du Nickel pur et de l'alliage (Ni-11%Al).



# ANNEXE 2

## Fiches JCPDS : Journal of Compounds Powder Data Scientific.

04-0850		Wavelength = 1.54056				
Ni		2 $\theta$	Int	h	k	l
Nickel		44.507	100	1	1	1
		51.846	42	2	0	0
		76.370	21	2	2	0
Nickel, syn		92.944	20	3	1	1
		98.446	7	2	2	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1: 1.5405	Filter: Ni Beta	d-sp:				
Cut off:	Int.: Diffract.	I/lor.:				
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 13 (1953)		121.930	4	4	0	0
		144.868	14	3	3	1
		155.653	15	4	2	0
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)					
a: 3.5238	b:	c:	A:	C:		
a:	b:	c:	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 5.211	Dm:	SS/FOM: Fg = 87 (.0115, 8 )				
Color: White						
Pattern taken at 26 C. Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-02-0. Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 58.70. Volume[CD]: 43.76.						

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

Pattern : 00-009-0097		Radiation = 1.540600				Quality : Blank				
AlNi <sub>3</sub>		2 $\theta$	I	h	k	l				
Aluminum Nickel		24.710	40	1	1	0	0	0	0	0
		35.208	40	1	1	1	0	0	0	0
		43.605	100	1	0	1	0	0	0	0
		50.705	70	1	0	1	0	0	0	0
		57.441	40	1	1	1	0	0	0	0
		63.633	20	1	1	1	0	0	0	0
		75.025	60	1	1	1	0	0	0	0
		81.215	60	1	1	1	0	0	0	0
		96.552	40	1	1	1	0	0	0	0
		119.219	20	1	1	1	0	0	0	0
		140.284	70	1	1	1	0	0	0	0
		145.719	70	1	1	1	0	0	0	0
Lattice : Cubic S.G. : Fm3m (221) a = 3.57200 Z = 1		Mol. weight = 203.08 Volume [CD] = 45.56 Dx = 7.399								
Data collection flag: Ambient.										
Wilde, Grant., J. Met., volume 9, page 865 (1957)										
Radiation : CuK $\alpha$ Lambda : 1.54180 SS/FOM : F12 = 3(0.2040,18)		Filter : Beta d-sp : Not given								

Pattern : 4-787		Radiation = 1.540598		Quality : High	
Al		2 $\theta$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Aluminum, syn / Aluminum		38.473	100	1	1
		44.740	47	2	0
		65.135	22	2	2
		78.229	24	3	1
		82.436	7	2	2
		99.061	2	4	0
		112.045	8	3	3
		116.573	8	4	2
		137.462	8	4	2
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 26.98			
S.G. : Fm3m (225)		Volume [CD] = 66.40			
a = 4.04940		Dx = 2.699			
Z = 4		M <sub>cor</sub> = 3.62			
<p>COLOR : Light gray metallic  SAMPLE PREPARATION : The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA.  ANALYSIS : The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference).  TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern taken at 25 C.  GENERAL COMMENTS : Mineral species of doubtful validity, Am. Mineral., 65 205 (1980).</p>					
*Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 0, page 11, (1953) primary reference : Swanson, Tatge.					
Radiation : CuK $\alpha$ 1		Filter : Beta			
Lambda : 1.54056		d-sp : Not given			
SS/FOM : F9= 93(0.0108,9)					

## ANNEXE 3

### METHODE DES DENSITES

#### 1- LA METHODE GEOMETRIQUE

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

La masse volumique apparente ( $\rho_a$ ) est donnée par la relation suivante :

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

$d$  : diamètre de la pastille =13 mm.

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

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

#### 2- DENSITE THEORIQUE D'UN MELANGE

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

La densité théorique du mélange est donnée par :

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

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

## ANNEXE 4

### METHODE BET

L'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide peut être décrite par l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (BET) :

$$\frac{P/P_s}{V[1-(P/P_s)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_s}\right)$$

**P** : pression d'équilibre

**P<sub>s</sub>** : pression saturante

**V<sub>m</sub>** : volume de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur la totalité de la surface (donc  $0,05 < \frac{P}{P_s} < 0,35$ )

**V** : volume de gaz adsorbé par gramme de matière

**C** : constante relative à l'énergie de liquéfaction et à l'énergie d'adsorption du gaz

On obtiendra une droite d'ordonnée à l'origine (A) :  $\frac{1}{V_m C}$  et sa pente (B) :  $\frac{C-1}{V_m C}$

À partir du volume de gaz adsorbé on peut connaître la surface spécifique (S) et cela grâce à la relation:

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma_s}{22400}$$

**N** : nombre d'Avogadro

**σ<sub>s</sub>** : surface couverte par une molécule de gaz =  $13,8 \text{Å}^2$

# Références bibliographiques

## REFERENCES

---

- [1] – Fantozzi G. Introduction générale aux céramiques. In : Science & technologie céramiques. Fantozzi G., Le Gallet S., Nièpce J. – C. EDP science, 2009.
- [2] – German R.M. Sintering theory and practice. John Wiley and sons, New- York, 1996.
- [3] – Bonnet J. P., Bernache-Assolan D. Frittage : Aspect physico chimique – Partie 1: frittage en phase solide. Technique de l'ingénieur, AF 6 6620, 2005.
- [4] – Searcy A.W. driving force for sintering of particles with anisotropic surface energies. J. Am .Ceram. Soc., Vol. 68 (10), pp c-267-c267, 1985.
- [5] – Bernache – Assolant D. Description microscopique du frittage en phase solide. Dans : Science & technologies céramique. Fantozzi G., Le Gallet S., Nièpce J.-C. EDP science 2009.
- [6] – **Panigrahi, B.B.** Sintering and Grain growth Kinetics of ball milled nanocrystalline nickel powder. Materials Science and Engineering: A, 2007. 460-461: p.7-13.
- [7] – A. Bose, B.H. Rabin and R.M. German, reactive sintering nickel-aluminide to near fully density, Powder metallurgy. International. 20, N°3, (1988)
- [8] – D. Bernache-Assolant, Chimie-physique du frittage, Edition Hermès Paris, pages 178, 179, 194, 195, 214, 216, 288 et 306, (1993).
- [9] – German R.M., Suri P, Park S. J. Review: Liquid phase sintering. J. Mater. Sci., Vol. 44, pp 1-39, 2009.
- [10] – Vargas- Gonzales L. R. Microstructural optimization of solid-state sintered silicon carbide. These, Georgia Institute of Technology. 2009.
- [11] – Cannon H.S., Lenel F.V. Some Observations on the Mechanism of Liquid Phase Sintering. Plansee Proceeding, pp 106-111, 1952
- [12] – G.Cizeron, le frittage sous son aspect physico chimique, l'industrie céramique n° 611, 1968.
- [13] – G. C. Kuczynski, Mechanism of densification during sintering of metallic particles, Trans. AIME, page, 1949.
- [14] – Herring C. Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena. J. Appl., Phys., Vol. 21, pp 301-301, 1950.
- [15] – Zener C. Theory of growth of spherical precipitates from solid solution , J. Ap. Phys., Vol .20 (10), 950-553, 1949.
- [16]- J.J. Moore, H.J. Feng : combustion synthesis of advanced materials, part I. Reaction parameters. Progress in Materials .Vol. 39 .pp 243-273; 1995.
- [17]- D. Vrel ; Synthèse de matériaux céramiques par combustion auto-entretenue de poudres (procédé SHS). Modélisation et application au carbure de titane. Thèse de l'université paris internationale 21 pp. 371-379; 1995.
- [18] – A.G. Merzhanov : self-propagating high temperature synthesis and powder Metallurgy; unity of Goals and Competition of principales. Particulate Materials and Processes, Vol. 9, pp, 341-368; 1992.
- [19]- S.Paris, E. Gaffet, D. Vrel, D. thiaudiere, M. Gailhanou, F. Bernard : Time-Resolved XRD Experiments for a Fine Description of Mechanisms During Reactive Sintering. Science of Sintering, 37, pp. 27-34; 2005.
- [20] – D.Vrel :Synchrotron et combustion solide. Pour la Science, n°276, p.92; 2000.
- [21] - J.F.Javel, M.Mirand, J.J. Kuntz, F.Z. Nassik, J.C. Gachon :real time X-ray diffraction study of the formation by SHS of the phase  $\gamma'$  and H in the ternary system Al-Ni-Ti. Journal of alloy and compounds, 247, pp.72-81; 1997.

## REFERENCES

---

- [22] - J.J. Moore, H.J. Feng : combustion synthesis of advanced materials, part II. Classification, application and modelling. Progress in Materials Science. Vol 39, pp. 275-316; 1995.
- [23] – C.L. Yeh, H.C. Chuang : Experimental studies on self-propagating combustion of niobium nitride. Ceramics Internation 30 pp. 733-743, 2004.
- [24] – P. Massino, Some Aspects in Self-Propagating high temperature sunthesis. Ceramics Internation 30 pp. 311-332: 2004.
- [25]- T.Tsuchida, T. Kakuta. MA-SHS of NbC and NbB<sub>2</sub> in air from the Nb/B/C powder mixtures. Journal of the European ceramic society .21 , pp 527-530; 2007.
- [26] – E. Gaffet, F.Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, Ch. Gras, G. Le Caer, J. L. Guichard, et al :Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis. Journal of Materials and Chemistry 9.pp. 305-314;1999.
- [27]- M. Abdellaoui, E. Gaffet :the physics of Mechanical alloying in modified horizontal rod mill: mathématiqueal treatment, Acta Materialla 44 pp. 725-734; 1996.
- [28] – F. Charlot, E. Gaffet. B. Zeghmati et al : Mecanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in Fe-Al system. Materials Science and Engineering A262 pp. 279-288;1999.
- [29]- S.Paris, F. Bernard, E. Gaffet, Z. Munir: le procédé MAFAPAS: une solution alternative pour élaborer des massifs nanostructuré. Congrès MAteriaux 2002, Djon, France.
- [30]- J. Rodriguez, S.O.Moussa, J.Wall, K. Morsi: Low-energy forging of aluminide intermetallics. Scripta Materialla 48 pp.707-712; 2003.
- [31] – **German, R. M.** Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing. 1 Ed. 2005, Princeton: Metal Powder Industries Federation.
- [32] – **Coble, R.I.** Sintering Crystalline Solid. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. Journal of Applied Physics, 1961.32(5): p. 787-791.
- [33] - **Kuczynski, G. C.** Measurement of Self-Diffusion of Silver without Radioactive Tracer. Journal of Applied Physics, 1950. 21: P. 632-635.
- [34] – **Rahman, M.N.** Ceramic Processing and Sintering. 1995, New York: Marcel Dekker, Inc.
- [35] – **Zhang, Z.H, et al.** Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of Nanocrystalline copper obtained by SPS process. Materials Science and Engineering: A, 2009. 523(1-2): p. 134-138.
- [36] – **Ashby, M.F.** A first Report on sintering diagrams. Acta Metallurgica, 1974. 22(3): p. 275-289.
- [37] – **Swinkels, F.B. and M.F, Ashby,** A second Report on sintering diagrams. Acta Metallurgica, 1981. 29: p.259-281.
- [38] – **Blakely, J.M and al.** Surface self-Diffusion Measurements on Nickel by the Mass Transfer Method. Acta Metallurgica, 1961.9(1): p. 23-31.
- [39] – **Jernot, J.P, et al.** Sintering Diagrams for Cobalt, Nickel and Iron. Materials Research Bulletin, 1982. 17: p.815-822.
- [40] – **Kuczynski, G.C.** Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particle. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1948. 185: p. 169-178.

## REFERENCES

---

- [41] – **Kodash, V.Y, et al.** Field-assisted sintering of Ni nanopowder. *Materials Science and Engineering A*, 2004(385): P. 367-371.
- [42] – Sintering of nickel and nickel alloys, in *ASM Handbook*, ASM International. P. 501-504.
- [43] – Sintering of nickel and nickel alloys, in *ASM Handbook*, ASM International. P. 501-504.
- [44] – **Panigrahi, B.B.** Sintering and Grain growth Kinetics of ball milled nanocrystalline nickel powder. *Materials Science and Engineering: A*, 2007. 460-461: p.7-13.
- [45] – **Chang, H. and I. Baker**, Isothermal annealing of cold-rolled high-purity nickel. *Materials Science and Engineering: A*, 2008.476(1-2): p. 46-59.
- [46] – **Furely, J. and al**, Mesotexture in Annealed Nickel. *Materials Science and Technology*, 1991.7(1). P.12-19.
- [47] – **Horton, D.C.B. Thomson, and al.** Aspect of twinning and grain growth in high purity and commercially pure nickel. *Materials Science and Engineering A*, 1995. 203(1-2) :p.408-414.
- [48] – **Randle, V. and D.Horton.** Grain Growth Phenomena in nickel. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994. 31(7): P; 891-895.
- [49] – **Mistler, R.E.** Comments on the Paper "Grain Growth during sintering of Tungsten, *Journal of Applied physics*, 1968.39: p. 4875-4876.
- [50] – **lordache, M.C, et al.** Grain Growth Kinetics in Nanostructured Nickel. *Nanostructured Materials*, 1999. 11(8): p. 1343-1349.
- [51] – **Randle, V. P.R. Rios and al.** Grain growth and twinning in nickel. *Scripta Materialia*, 2008. 58(2): p. 130-133.
- [52] – **Bhattacharjee, p. p, and al.** Effect of Sintering temperature on grain boundary character in pure nickel. *Scripta Materialia*, 2007. 56: p. 13-16.
- [53] – **Fullman, R.I. and al.** Formation of annealing Twins during Grain Growth. *Journal of Applied Physics*, 1951. 22(11): P. 1350-1355.
- [54] – **Randle, V.** The role of the coincidence Site Lattice in Grain Boundary Engineering. 1<sup>st</sup> ed. 1996, London: The institute Materials.
- [55] – **Srivatsan, T.S, et al.** The microstructure and hardness of molybdenum powders consolidation by plasma pressure compaction. *Powder Technology*, 2001 .114(1-3): p. 136-144.
- [56] – **Munir, Z. A and U. Anselmi-Tamburini.** The effect of electric and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 2006.41: P.763-777.
- [57] – **Bowman, K.** *Mechanical Behavior of Materials*. Vol. 1.2004. Hoboken: John Wiley & Sons.
- [58] – **Gibson, L.J, and M.F, Ashby.** *Cellular Solids: Structure and Properties*. 1<sup>st</sup> Ed. 1988, Elmsford: Pergamon Press Inc.
- [59] – **Anderson, K. R, et al**, Surface oxide debonding in field assisted powder sintering. *Materials Science & Engineering A*, 1999. 270(2):p.278-282.
- [60] – **Angerer, P. et al.** Texture and Structure evolution of tantalum powder samples during spark-plasma-sintering (SPS) and conventional hot-pressing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2007. 25(4):p.280-285.

## REFERENCES

- [61] – **Chae, J.H, et al**, Micro structural evolution of  $Al_2O_3 - SiC$  nanocomposites during spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds, 2006.413(1-2): p.259-264.
- [62] – **Ni, H.W, et al**. Preparation of Nanocrystalline 430L stainless steel by HEBM and SPS. Journal of Iron and steel Research, 2008. 15(4): p.73-76.
- [63] – **Kothari, N.C**. Grain Growth during Sintering of Tungsten. Journal of Applied Physics, 1967. 38: p. 2395-2396.
- [64] – **Vandermeer, R.A, and H. Hu**. On the Grain Growth Exponent of Pure Iron. Acta Metallurgica Materialia, 1994.42(9): p. 3071-3075.
- [65] – **Coble, R.I**, Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts. Journal of Applied Physics, 1961.32(5): p. 793-799.
- [66] – **Johnson, D.L**, New Method of Obtaining volume, Grain Boundary, and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Date. Journal of Applied Physics, 1969.40(1): p. 192-200.
- [67] – **Kwon, O. H. and G.L**. Messing, Kinetic Analysis of Solution- Precipitation During Liquid-Phase Sintering of Alumina. Journal of the American Ceramics Society, 1990. 73(2): p. 275-281.
- [68] – **Shao, W.Q, et al**. Apparent activation energy for densification of  $\alpha - Al_2O_3$  powder at Constant heating-rate sintering. Bulletin of Materials Science, 2008.31(6): p. 903-906.
- [69] – **Paravatheeswara Rao, B. P.S.V. Subba Rao, and K.H. Rao**. Densification, Grain Growth and Microstructure of Ni-Zn Ferrites. Journal de Physique, 1997. 7: p. 241-242.
- [70] – **Frost, H.J, and M.F, Ashby**. Deformation-Mechanism Maps: the Plasticity and Creep of Metals and Ceramics. 1982: Pergamon Press
- [71] – **Kingery, W.D. and M. Berg**. Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion. Journal of Applied Physics, 1955.26(10): p. 1205-1212.
- [72] – **P.H.THORNTON, R.G. Davis and T.L.Johnson**, Metall.Trans.1, 207 (1970).
- [73] – **R.G.Davis and N.S.Stoloff**, trans.TMS-AIME 233,714 (1964).
- [74] – **E.A.Aitken**, Intermetallic Compounds (edited by J.H. Westbrook), p. 491. Wiley, New York (1976).
- [75] – **J.V. Cathcart**, High- Temperature Ordered Intermetallic Alloys (edited by C.C. Koch et al), Vol. 39, P. 445. MRS, Pittsburgh, Pa (1985).
- [76] – **K.Aoki and O. Izumi**, Nippon Kink. Gakk.43, 1190 (1979).
- [77] – **C.T.Liu, C.L. White and J.A.Horton**, Acta metall. 33,213 (1985)
- [78] – **A. Bose, B.Moore et al, elementary powder approaches to  $Ni_3Al$  matrix composite, journal of metals,pp.. 14-17, 1988..**
- [79] – **R.F.Wilde and N.J. Gran**,J.Metals 9,AIME Trans, 209,99.865-872,1957.
- [80] – **A.G. Merzhanoc**, Archs Combust. 1.23 (1981).
- [81] – **Z.A. Munir, Am. Ceram. Soc. Bull.** 67, 342 (1988).
- [82] – **C. Nishimura et al**. Reactive Sintering of  $Ni_3Al$  Under Compression. Acta metal, mater, vol. 41, No1, PP. 113-120, 1993.
- [83] – **CHEN- TI HU and WEN-CHIH CHIOU**. Multistage Sintering for  $Ni_3Al$  Powder Metallurgical Products. Metallurgical and Materials Transaction. B, Vol 29B, October 1998, P. 1069-1076.
- [84] – **K.S. Hwang et al**, Reaction Sintering of 0.1% B Doped  $Ni_3Al$ , Powder Metallurgy International, Vol 24 ,No 5, 1992.

## REFERENCES

---

- [85] – **P. Pérez, J.L. et al.** Influence of the Powder particle size on tensile Properties of  $Ni_3Al$  Processed By Rapid Solidification and Ht Isostatic Pressing. *Materials Science and Engineering A199* (1995) 211-218.
- [86] – **P. Lebrat, A. Varma**, *Combust. Sci. Technil.* 88 (1992) 211-221.
- [87] – N.pilling. R. Bedworth, oxydation of metlas at high temperature, *J. inst. Metals.* P 29, 196, 529. (1923).
- [88] – Oxydation des matériaux métalliques, comportement à haute temperature, Anne-Marie Huntz et Aubriot, bernard Pieragge. Lavoisier. 2003.
- [89] – J. Besson. Cinétique de Corrosion à haute temperature, mécanismes et modèles. Ecole d’hiver. 1985 du CNRS (Piau-Engaly,France).
- [90] – M. Soustelle, *J. Chim. Phys.* 66,67, p. 1773-1778, (1970).
- [91] – P. Kofstald. In high temeprature corrosion, edited by R.A. Rapp, NACE, Houston (1983).
- [92] – **Farhi R., G. Petot-Ervas**, *Journal of Physical chemistry of Solids*, 1978. 39: p. 1169-1173.
- [93] – **Casting J., A. Dominguez, C. Monty**, *Materials Science Research*, 1984. 18: p. 141-157.
- [94] – **Kofstad P.**, *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity of Binary Metal Oxides.* 1972: Wiley, New York.
- [95] – **Fueki K., J. B. Wagner Jr.**, *Journal of the Electrochemical Society*, 1965. 112: p .384-388.
- [96] – **Tretyakov Y. D., R. A. Rapp**, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1969, 245(June): P. 1235-1241.
- [97] – **Haugrud R., T. Norby**, *Solid State Ionics*, 1998. 111: P. 322-332.
- [98] – **Meier G.H., R. A Rapp**, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 1971. 54:P. 168-189.
- [99] – **Osburn C. M., R.W. Vest**, *Journal of Physical Chemistry of Solids*, 1971. 32: P.1331-1342.
- [100] – **Smeltzer W. W., R.R. Haering, J. S. Kirkaldy**, *Acta Metallurgica*, 1961. 9: p. 880-885.
- [101] – **Moya E. G., G. Deyme, F. Moya**, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1990. 24 : p. 2447-2452.
- [102] – **Moosa A. A., S. J. Rothman, L. J. Nowicki**, *Oxidation of Metals*, 1985. 24(3/4): P. 151.
- [103]– **Dubois C., C. Monty, J. Philibert**, *Philosophical Magazine A*, 1982. 46(3) : p.419-433.
- [104] – **Atkinson A., F.C. W. Pummery, C. Monty**, in transport in nonstoichiometric compounds, G.Simkovitch V. S. Stubican, Editors. 1985, Plenum publishing corporation. P. 359-370.
- [105] – **Atkinson A., R.I. Taylor**, the self diffusionof Ni in NiO and its relevance to the oxidation of Ni.J. *Materials science*, pp. 427-432 (1978).
- [106] – **Lesage B., A. M. Huntz, P. Lacombe**, *Solid State Ionics*, 1984. 12: p. 359-363.
- [107] – **Dhalenne G., S Revcolevski, C. Monty, Simkovitch**, Stubican (Eds), 1985. NATO ASI B 129: p. 371-383.
- [108] – **Pieraggi B.**, *Oxydation of Metals*, 1987. 27(3/4): p. 177-185.
- [109] – **Moore W. J., J. K. Lee**, *Transaction Faraday Society.* 1952. 48: P. 916-920.
- [110] – **Berry L., J. Paidassi**, *Mémoire scientifique de la revue de Métallurgie*, 1968. 65 : p. 651.

## REFERENCES

---

- [111] – Baur J. P., R. W. Bartlett, J. N. Ong, W. M. Fassel, *Journal of the Electrochemical Society*, 1963. 110: P. 185.
- [112] – **Graham M.J., G. I. Sproule, D. Caplan, M. J. Cohen**, *Journal of the Electrochemical Society*, 1972. 119(7): p. 883-887.
- [113] – **Lawless K. R., F.W. Young, A. T. Gwathmey**, *Journal de chimie physique*, 1956. 53: p. 667-674.
- [114] – **Czerwinski F., J. A. Szpunar**, *Acta Materialia*, 1998. 46(4): p. 1403-1417.
- [115] – **Atkinson A., R. I. Taylor, P. D. Goode**, *Oxidation of Metals*, 1979. 13(6): p. 519-543.
- [116] – **Gulbransen E. A., K. F. Andrew**, *Journal of the Electrochemical Society*, 1954. 101(3): p. 128-140.
- [117] – **Herchl R., N. N. Khoi, T. Homma, W. W. Smeltzer**, *Oxydation of Metals*, 1972. 4(1): p. 35-49.
- [118] – **Perrow J., W. W. Smeltzer, J. O. Embury**, *Acta Metallurgica*, 1968. 16: p. 1209-1218.
- [119] – **Rhines F. N., R. G. Connell Jr.** *Journal of the electrochemical Society*, 1977. 124: p. 1122.
- [120] – **Rhines F. N., R. G. Connell, M.S. Choi**, *Journal of the electrochemical society*, 1979. 126(6): P. 1061-1066.
- [121] – **Graham M.J., M., Cohen**, *Journal of the Electrochemical Society*, 1972. 119(7): p. 879-882.
- [122] – **Caplan D., M. J. Graham, M. cohen**, *Journal of the Electrochemical Society*, 1972. 119(9): p. 1205-1215.
- [123] – **Raynaud G.M., L. Brossard**. Anisotropic diffusion high temperature oxidation of nickel. In Congrès international de corrosion métallique. 1984 Toronto.
- [124] – **Ueno T.**, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1973. 14: p. 773.
- [125] – **Raynaud G. M., R. A. Rapp**, *Oxidation of Metals*, 1984(1/2): p. 89-102.
- [126] – **Wouters Y.** 1992, Thèse à Institut National Polytechnique de Grenoble: p. 189.
- [127] – **Paidassi J., L. Berry**, *Comptes Rendus de L'Académie des Sciences de Paris*, 1964, 258(7) : p. 565-568.
- [128] – **Morin F., L. C. Dufour, G. Trudel**, *Oxidation of Metals*, 1992.37(1/2): p. 39-63.
- [129] – **Dufour L. C., F. Morin**, *Oxidation of Metals*, 1993. 39(1/2): p. 137-154.
- [130] – **Bonvalent- Dubois B., G. Dhalenne, J. Berthon, R. A. Rapp**, *Journal of the American Ceramic society*, 1988. 71(4): p. 296-301.
- [131] – **Graham M. J., D. Caplan, M. Cohen**, *Journal of the Electrochemical society*, 1972. 119(9): p. 1265-1267.
- [132] – **Caplan D., M. Cohen**. Oxidation of Ni at 700 to 1200°C and the effect of specimen preparation on Kinetics and oxide morphology. In fifth international congress on metallic corrosion. 1974: NACE.
- [133] – **Pivin J.C., J. Morvan, D. Mairey**, *Acta Metallurgica*, 1984. 32(12): P. 2203.

## REFERENCES

---

- [134] – **Khoi N. N., W. W. Smeltzer, J. D. Embury**, Journal of the Electrochemical Society, 1975. 122: p. 1495-1503.
- [135] – **Cathcart J. V.**, the mechanical properties of scales and their influence on high temperature gas metal reactions, S. A. Jansson, Z. A. Foroulis, 1973, New- York.
- [136] – **Czerwinski F., J. a. Szpunar**, Journal of Materials Science, 1988. 33(4): p. 5469-5472
- [137] – **Hobbs L. W., H. T. Sawhill**, in high temperature Corrosion, Nace 6 R. A. Rapp, 1983: p. 115-120.
- [138] – **Leseur M., B. Pieraggi**, Journal de Physique, 1985. 4(46) : p. C4-135-141.
- [139] – **Sawhill H. T., L. W. Hobbs**, Journal de Physique, 1985. 4(46) : p. C4-117-127.
- [140] – **Cathcart J. V., G. F. Peterson, C. J. Sparks Jr.**, Journal of the Electrochemical Society, 1969. 116 : p. 664.
- [141] – **Stringer J.**, Corrosion Science, 1970. 10: p. 513-543.
- [142] – **Kofstad P.**, Oxidation of Metals, 1985. 24(5/6): p. 265-276.
- [143] – **Pilling N., R. Bedworth**, Japan Institute of Metals, 1923. 23 (529).
- [144] – **Homma T., Y. Pyun**, Transactions of the Japan Institute of Metals, 1983. 24: p. 161-166.
- [145] – **S. C. Choi, et al**, High-Temperature Oxidation Behavior of Pure **Ni<sub>3</sub>Al**, Oxidation of Metals, Vol. 46, Nos. 1/2, 1996.
- [146] – **J. D. Kuenzly and D. L. Douglass**, Oxid. Met. 8, 139 (1974).
- [147] – **J. Doychak and M. Ruhle**, Oxid. Met. 31, 431 (1989).
- [148] – **R. Prescott and M. J. Graham**, Oxid. Met. 38, 233 (1992).
- [149] – **H.E. Evans**, Mater. Sci. Eng. A 120, 139, (1989).
- [150] – **E. Schumann and M. Ruhe**, Acta Met. Mat. 42, 1481 (1994).
- [151] – **B. A. Pint, J. R. Martin, and L. W. Hobbs**, Solid State Ionics 78, 99 (1995).
- [152] – **P. A. Van Manen, E. W. A. Young, D. Schalkoord, C. J. van der Wekken, and J. H. W. de Wit**, Surf. Interface Anal. 12, 391 (1988).
- [153] – **J. L. Smialck, J. Doychak, and D. J. Gaydosh**, in Oxidation of High-Temperature Intermetallics, T. Grobstein and J. Doychak, eds. (TMS, Warrendale, PA, 1988), p. 83.
- [154] – **F. S. Pettit**, Trans. Metall. Soc. AIME 239, 1296 (1967).
- [155] – **M. M. Janssen and G. D. Rieck**, Trans. Metall. Soc. AIME 239, 1372 (1967).
- [156] – **S. Tanigushi, T. Shibata, and H. Tsuruoka**, Oxid. Met. 26(1/2), 1 (1986).
- [157] – **J. Doychak, J. L. Smialek, and T. E. Michell**, Met. Trans. 20A, 499 (1989).
- [158] – **P. T. Moseley, K. R. Hyde, B. A. Ballamy, and G. Tappin**, Corros. Sci. 24, 547 (1984).

## REFERENCES

---

- [159] – **D. P. Whittle and H. M. Hindham**, Proc. Conf. on Corrosion-Erosion-Wear of Materials in Emerging Energy Systems. Nace. Pp. 54-99 (1982).
- [160] – **B. A. Pint**, Ph.D. thesis (MIT, Cambridge, MA, 1992).
- [161] – **B. A. Pint, J. R. Martin, and L. W. Hobbs**, Oxid. Met. 39, 167, (1993).
- [162] – **R. A. Rapp**, Met. Trans. A 15 A, 765 (1984).
- [163] – **C. Wagner**, Corros. Sci. 8, 889 (1968).
- [164] – **M. M. P. Janssen**, Met. Trans. 4, 1623 (1973).
- [165] – **M. Haering, S. Hofmann**, Mechanisms of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Oxidation between 500 °c and 700°C, Applied Surface Science 125 (1998) 99-114.
- [166] – **D. P. Whittle, J. Stringer, Phil.** Trans. R. Soc. London A 295.
- [167] – **R. Schumann**, private communication, Max-Planck-Institut für Metallforschung, 1994.
- [168] – **P. Kofstad**, High-Temperature Oxidation of Metals, Wiley. New York. 1966.