

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERRI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES

SPECIALITE : CHIMIE (OPTION : PHYSICO- CHIMIE DES MATERIAUX)

Présentée par :

AÏDROUS Hakima

**OXYDATION DU NICKEL FRITTÉ DOPÉ A L'ALUMINIUM
AU CALCIUM ET AU CÉRIUM**

Devant le jury d'examen composé de :

LAMROUS Omar	Professeur ; U.M.M.T.O ;	Président
HALEM Nacer	Professeur ; U.M.M.T.O ;	Rapporteur
AKNOUCHE Hamid	Professeur ; UMB-Boumerdès	Examineur
AOUABED Ali	Professeur ; USD-Blida 1	Examineur
CHEGROUNE Redouane	Professeur ; USTHB	Examineur
PETOT-ERVAS Georgette	Directrice de recherche ; CNRS-Paris	Invitée

Soutenu le : 03../10 / 2020

A la mémoire de mon père

A ma chère mère

A mon mari et à mes enfants Ilyas et Ilyana

A mes beaux parents

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Elaboration et Caractérisation des Matériaux et Modélisation (LEC2M) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), en collaboration avec le Laboratoire Structures Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS) de L'Ecole Centrale de Paris (ECP).

A Madame PETOT-ERVAS Georgette directrice de recherche honoraire au CNRS et Monsieur PETOT Claude Professeur honoraire à ECP, qui nous ont permis de réaliser cette thèse en nous accueillant et mettre à notre disposition matériels et consommables ainsi que leur connaissance et gentillesse : Nous leur adressons nos vifs remerciements.

Je voudrais remercier mon directeur de thèse Monsieur le Professeur Nacer HALLEM, à qui j'approuve ma profonde reconnaissance pour m'avoir confié un sujet de recherche aussi passionnant ; également à lui exprimer toute ma gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée et le temps consacré.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Omar LAMROUS, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Je voudrais aussi témoigner ma vive reconnaissance à Monsieur Hamid AKNOUCHE, pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse.

Je suis également reconnaissant à Monsieur le Professeur Ali AOUABED, pour avoir bien voulu juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Redouane CHEGROUNE, pour avoir contribué à l'appréciation de mon travail par sa participation à mon jury de thèse.

*De plus, je suis particulièrement honoré de la présence de Madame
le Professeur Georgette PETOT-ERVAS*

*Je remercie chaleureusement mon mari, ma mère, mes sœurs, mes
frères, ma famille et mes collègues pour les encouragements qui
m'apportent quotidiennement et que me permettent d'avoir toujours
envie d'avancer.*

*Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou
de loin à l'aboutissement de ce travail.*

SOMMAIRE

SOMMAIRE

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

CHAPITRE I – BIBLIOGRAPHIE

PREMIERE PARTIE : FRITTAGE	5
I- FRITTAGE	5
II- FRITTAGE EN PHASE SOLIDE	6
III- FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE	11
IV- FRITTAGE REACTION	13
V- EFFET KIRKENDALL	13
VI- PARAMETRES INFLUENÇANT LE FRITTAGE	14
VII- FRITTAGE DU NICKEL	14
DEUXIEME PARTIE : OXYDATION.	16
I- OXYDATION DES METAUX	16
II- THERMODYNAMIQUE DE LA CORROSION SECHE	16
III- REACTION D'OXYDATION ET GERMINATION DE L'OXYDE	17
IV- LES LOIS CINETIQUES	19
V- RAPPORT DE PILLING – BEDWORTH	21
VI- MORPHOLOGIE DES COUCHES D'OXYDE	22
VII- DEFINITION D'UNE COUCHE PROTECTRICE IDEALE	22
VIII- ELEMENTS ACTIFS	23
IX- PULVERISATION CATHODIQUE	25
X- OXYDATION DU NICKEL	27
XI- OXYDATION DU NICKEL DOPE AU CALCIUM	30

CHAPITRE II : MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. POUDRES METALLIQUES	31
II- PREPARATION DES ECHANTILLONS	35
III- DILATOMETRIE	35
IV- LE FRITTAGE	36
V- PULVERISATION CATHODIQUE	36
VI- L'OXYDATION	37
VII- TECHNIQUES DE CARACTERISATION	37

CHAPITRE III : ELABORATION PAR FRITTAGE NATUREL DU NICKEL PUR

I- TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE NICKEL	40
II- ETUDE DILATOMETRIQUE ANISOTHERME DU NICKEL PUR	41
III- CARACTERISATION DU NICKEL PUR FRITTE	42
IV-DISCUSSION	43

CHAPITRE IV : INFLUENCE DU CALCIUM SUR L'OXYDATION DU NICKEL

I- INTRODUCTION	45
II- PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET DE TRANSPORT DE L'OXYDE DE NICKEL PUR ET DOPE	45
III- RESULTATS EXPERIMENTAUX – INFLUENCE DU CALCIUM SUR LA CINETIQUE D'OXYDATION DU NICKEL	52
IV- DISCUSSION	55
V- CONCLUSION	62

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE	64
---------------------	----

ANNEXES

ANNEXE 1 : Propriétés physico-chimiques du nickel et oxyde de calcium	66
ANNEXE 2 : Fiches JCPDS	67
ANNEXE 3 : Processus d'élaboration du Nickel pur	69

ANNEXE 4 : Organigramme d'oxydation du Nickel fritté dopé au calcium	70
ANNEXE 5 : Méthode des densités	71
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	72

RESUME - ABSTRACT

INTRODUCTION

INTRODUCTION

De nombreux travaux concernent l'élaboration des matériaux à base de nickel, en raison de leurs propriétés et de leurs applications dans divers domaines, tels que la construction aéronautique et automobile, par exemple. De plus, le nickel (Ni) occupe une position cruciale en tant que matériau modèle dans les études d'oxydation thermique des métaux. Par ailleurs, l'oxyde de nickel (Ni_{1-x}O) fait partie d'une importante série d'oxydes de métaux de transition semi-conducteurs de type p, pour lesquels on dispose de nombreuses études effectuées dans le passé. Néanmoins, le niveau de compréhension du mécanisme d'oxydation du nickel laisse beaucoup à désirer. En effet, jusqu'à présent, les études sont basées sur des observations effectuées à température ambiante, alors qu'il convient de souligner que la vitesse d'oxydation est régie par des phénomènes cinétiques dépendant de la température. L'objectif de nos travaux est donc de prendre en compte les propriétés de transport de Ni_{1-x}O déterminées à température élevée. Ces résultats, sur la base d'une étude formelle, nous ont permis de préciser les processus contrôlant la croissance de la couche d'oxydation thermique.

On peut rappeler que lorsque les alliages à base de Ni sont utilisés dans des environnements oxydants, à haute température, l'oxyde de nickel constitue la couche d'oxydation qui se développe à la surface du métal pur ou contenant de faibles concentrations d'éléments alliés. Ces constituants peuvent se retrouver ensuite dans l'oxyde, sous forme de cations. Certains d'entre eux, généralement appelés cations réactifs, tels que Ca^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} ou Zr^{4+} par exemple, influencent la vitesse de croissance de la couche d'oxyde et son adhérence au substrat. Cependant, malgré l'importance de ces effets dans les matériaux devant présenter une bonne résistance à la corrosion à haute température, tels que les superalliages, de nombreux mécanismes importants restent inexplicables. Par ailleurs, on peut noter que lors des études d'oxydation, il est préférable que l'introduction des éléments réactifs s'effectue à partir d'un revêtement déposé à la surface du substrat métallique. Ceci a l'avantage de supprimer la présence des constituants du revêtement dans le substrat et leur influence éventuelle sur les processus de transport dans le métal. Si les propriétés de transport dans l'oxyde sont connues, les chances d'obtenir une meilleure compréhension du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde sont améliorées.

Dans ce travail, nous avons étudié l'oxydation d'échantillons frittés de nickel pur, en présence d'un revêtement d'oxyde de calcium. Une analyse thermogravimétrique et des caractérisations structurales ont été effectuées pour étudier l'influence du calcium sur la cinétique d'oxydation du nickel et sur la morphologie des couches d'oxydes formées. Ces résultats ont été analysés sur la base d'une étude formelle, en prenant en compte les propriétés thermodynamiques et de transport de monocristaux de Ni_{1-x}O non dopés et dopés au Ca, à l'équilibre et dans des conditions de non-équilibre.

Après une introduction exposant la problématique de notre thèse, ce dernier s'articule en quatre chapitres :

- **Le chapitre I** : composé de deux parties, est une synthèse bibliographique respectivement sur le *Frittage* et l'*Oxydation*. La première partie décrit les notions théoriques essentielles sur le frittage et les mécanismes intervenant lors du processus de densification ainsi que les différents paramètres influençant le frittage. Dans la deuxième partie, nous exposerons les différents comportements vis-à-vis de l'oxydation à haute température (cinétique, couche d'oxyde, diffusion atomique, mécanisme de croissance de l'oxyde,...).
- **Le chapitre II** : est consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées au cours de notre travail : thermogravimétrie, analyse par diffraction des rayons X (DRX), observations microstructurales au microscope optique (MO) et électronique à balayage (MEB) pour caractériser les frittés et les produits d'oxydation.
- **Dans le troisième chapitre** : nous nous sommes intéressés à l'étude et à l'élaboration par frittage naturel du nickel pur, destinés aux tests d'oxydation,
- **Le chapitre IV** : représente le noyau central de notre travail. Il concerne l'oxydation du nickel pur et en présence d'un revêtement de CaO.
 - La première partie de ce chapitre concerne les propriétés thermodynamiques et de transport de monocristaux d'oxyde de nickel pur et dopé au calcium.
 - La deuxième partie, nous présentons les résultats d'oxydation du nickel
 - Dans la troisième partie, ces résultats sont analysés sur la base d'une approche formelle de l'oxydation du nickel, qui nous a permis d'identifier l'origine des processus de démixtion cinétique et leur influence majeure sur la force motrice de diffusion et sur la cinétique d'oxydation du nickel revêtu de CaO.
- Enfin, une conclusion générale permet de résumer l'ensemble du travail.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre 1

BIBLIOGRAPHIE

Parmi les facteurs susceptibles d'affecter le mécanisme de réaction et de modifier la cinétique d'oxydation, l'état de surface apparaît comme un paramètre très important. Dans le cas des matériaux frittés, l'état de surface sera lié à la porosité du matériau donc à la densification.

Pour cela, l'objectif de notre travail et de cette revue bibliographique est double :

- la première partie de ce chapitre : consiste à rappeler les notions essentielles et de bases sur la théorie de frittage. Nous présenterons les mécanismes mises en jeu intervenant lors du processus de densification de nos frittés destinés aux tests d'oxydation. Les différents paramètres influençant le frittage seront également cités.
- Dans la deuxième partie de ce chapitre : nous exposerons les généralités concernant la cinétique hétérogène. En parallèle, les lois cinétiques et de démixtion qui interviennent dans la croissance des couches d'oxyde obtenues lors de l'oxydation des frittés non et dopés seront abordées.

PREMIÈRE PARTIE: **FRITTAGE**

I. Frittage

Le frittage est un processus de traitement thermique au cours duquel un agglomérat de poudre est consolidé, sans fusion de l'ensemble (*figure I.1*). Ceci est réalisé par la création de liaisons solides entre les particules, grâce au transport atomique des constituants mis en jeu [1]. Ce phénomène peut, dans certains cas, être accompagné d'une élimination de la porosité de l'ensemble [2,3], on a alors densification. Dans ce cas, le frittage est généralement décrit grâce à la porosité (p) ou encore la densité relative d_r (appelé aussi taux de densification) :

$$V = \frac{V_p}{V} \quad (1) \quad \text{et} \quad d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p \quad (2)$$

Où V_p correspond au volume des pores, V est le volume total et V_{th} est le volume théorique du matériau à densité maximale.

D'un point de vue physico-chimique on distingue trois types de frittage suivant les réactions qui se produisent à l'intérieur du comprimé. L'un des constituants passe à l'état de fusion, on parle de frittage en phase liquide, dans le cas contraire on parlera du frittage en phase solide. Dans les deux cas le frittage peut être effectué sous la pression atmosphérique (frittage naturel ou classique), ou sous une pression extérieure (frittage sous charge, uniaxial ou isostatique).

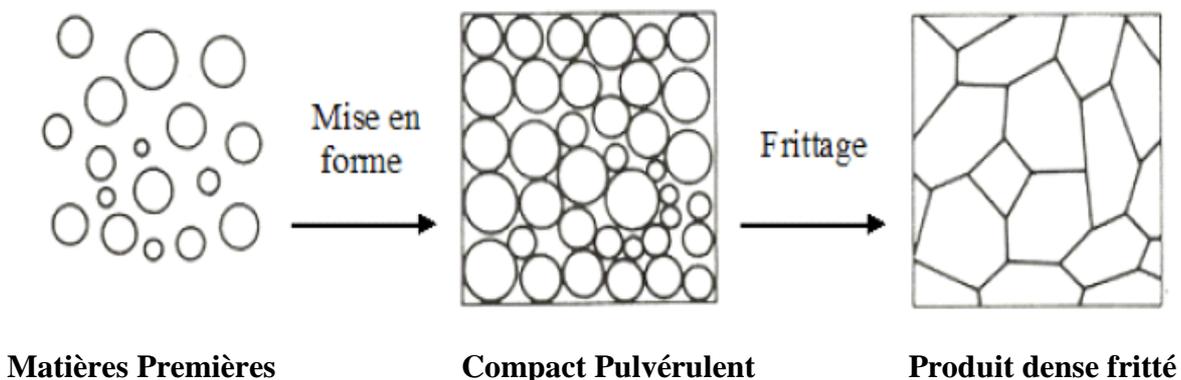


Figure I.1. Schéma illustrant le frittage densifiant.

Le plus souvent la composition chimique du produit après frittage est identique dans son volume à celle de la poudre initiale, mais dans certains cas exceptionnels le traitement thermique a un double but : synthèse d'un nouveau composé chimique et densification de ce nouveau composé, on parle alors de frittage réaction [1].

II. Frittage en phase solide

Le frittage en phase solide est le développement des liaisons entre les grains d'un aggloméré par la diffusion d'atomes ou de molécules, sous l'action de contrainte superficielles et de la température. Cette définition suppose qu'il n'y ait jamais fusion totale de l'échantillon. Suivant le mécanisme d'élaboration ou de croissance de ces liaisons, le frittage conduira à une simple consolidation du milieu, ou à une consolidation accompagnée d'une densification mise en évidence par un retrait volumique [1].

II.1. Les différents stades de la densification

Le procédé de frittage intègre plusieurs processus [1].

- Dans un premier temps, la poudre est mise en forme à froid par pressage pour des géométries simples (cylindre) ou par injection pour les formes les plus complexes.
- La deuxième étape est le chauffage du matériau en dessous de la température de fusion. Une analyse dilatométrique permet de visualiser de façon simple les étapes successives de la consolidation du matériau. On observe tout d'abord une augmentation du volume de l'échantillon due à la dilatation des grains de la poudre. Puis on assiste à un retrait de l'échantillon correspondant au frittage proprement dit. Enfin, on peut également observer une dilatation du matériau densifié (figure I.2).

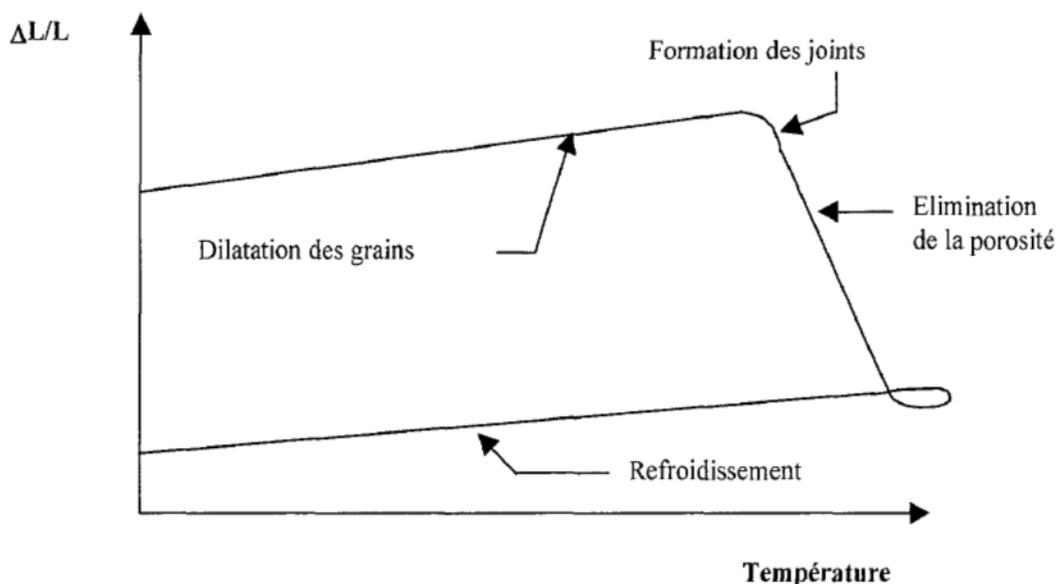


Figure I.2. Courbe dilatométrique d'un échantillon compacté.

Selon la forme de la porosité, le frittage a été divisé en trois stades par Coble [4] [Coble_R.L.1961] et Ashby [5] [Ashby1974] que l'on peut résumer comme suit (*figure I.3*).

(1) **Premier stade** : la croissance des ponts entre les grains est réalisée par un simple contacte mécanique entre les grains «due à une simple diffusion réciproque des atomes immédiatement voisins» [6]. Cette étape est la plus rapide et de loin la plus étudiée [7], elle se poursuit jusqu'à une densité relative de 65%. Mais contrairement au phénomène de consolidation pure, elle s'accompagne d'une densification. Le compact peut être vu comme un réseau de pores tubulaires ouvert sur l'extérieur.

(2) **Deuxième stade** : on observe une croissance des grains et l'élimination de la porosité ouverte due à la diffusion aux joints de grains et par diffusion en volume (les pores cylindriques ouverts sur l'extérieur, diminuent progressivement de volume et, pour des raisons d'instabilité morphologique locale, se scindent en de nombreux pores sphériques fermés). D'après Coble [8], la densité relative à ce stade est de l'ordre de 90%.

(3) **Dernier stade** : les pores prennent une forme sphérique, ces derniers sont isolés dans la matrice. Cette étape consiste à éliminer la porosité fermée, la densité relative est en générale supérieure à 90%.

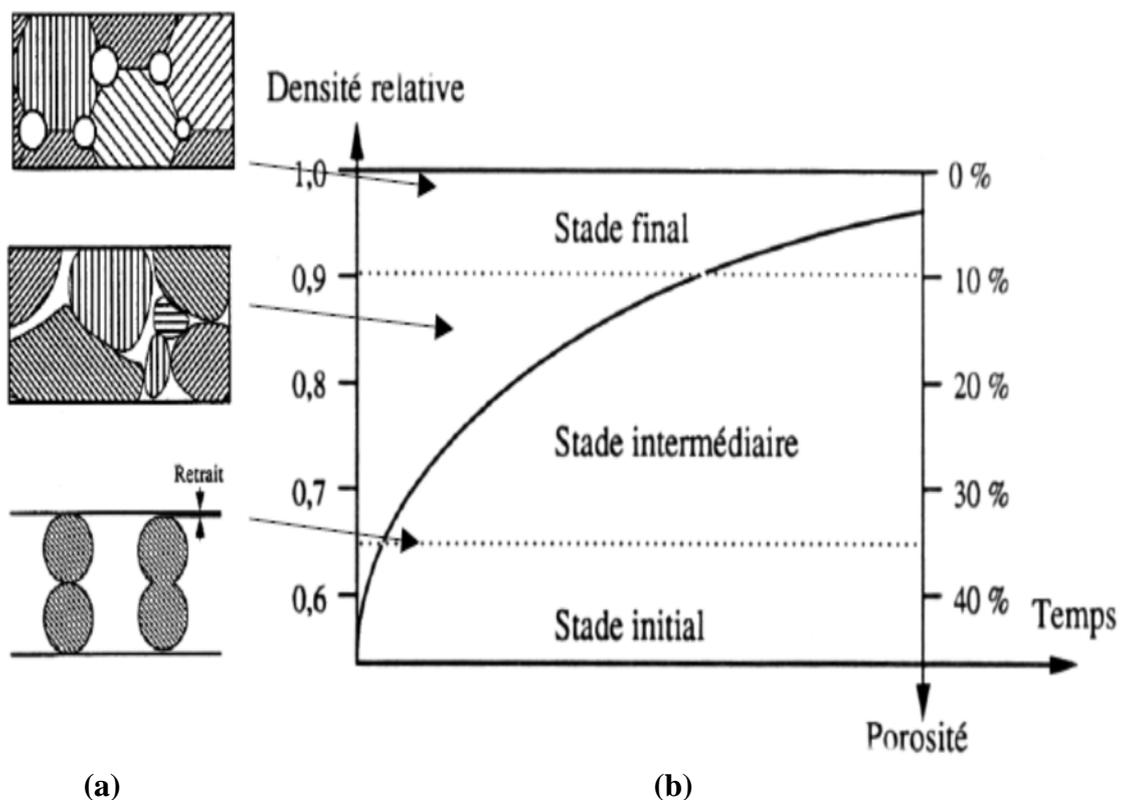


Figure I.3 : (a) Evolution de la porosité au cours du frittage [9].

(b) Les différents stades de frittage en régime isotherme.

II.2. Energie contrôlant le frittage

Un frittage apparaît, d'après ce qui vient d'être dit, comme une «réaction» entre phases solides, caractérisée essentiellement par des transports d'atomes par diffusion. Ce transport aboutit à de nouveaux arrangements des atomes résultant de l'ensemble des énergies motrices. On peut considérer trois types d'énergies motrices [10,11].

II.2.a. Energie motrice de surface : cette dernière diminue par réduction la surface globale, lorsque déjà des ponts se forment entre les granules de poudres.

II.2 b. Energie des défauts ponctuels des surfaces courbes : des défauts structuraux tels que des lacunes existent en forte densité dans les grains de poudre. Ces lacunes en excès sont dues à l'existence de courbures de surfaces.

II.2.c. Energie motrice due aux équilibres : Le système considéré contient une phase solide et une phase vapeur. Si l'interface solide-vapeur est courbée, on aura au voisinage d'une surface concave chute de la pression d'équilibre, tandis qu'à proximité d'une surface convexe, il y a excès de pression de la vapeur. Il y a donc transport en phase vapeur par évaporation des bosses et dépôt solide au fond des cavités ce qui accroîtra la surface du pont [12]. Les trois principaux types d'énergies motrices que nous venons de citer, nous permettent d'aborder les différents mécanismes de transport de matière et de croissance des grains mises en jeu lors du frittage en phase solide.

II.3. Mécanismes de frittage

Le frittage des grains de la poudre est possible en raison de nombreux gradients de potentiel chimique correspondant à des gradients de contraintes dus aux effets de courbures. Si l'on considère le frittage de deux sphères métalliques reliées par un pont, plusieurs chemins de diffusion sont possibles (*tableau I.1- figures I.4 et I.5*).

- A partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par la voie gazeuse ; on parle alors de processus d'évaporation- condensation (*mécanisme 1*) ou de diffusion gazeuse. La matière peut également passer par la couche superficielle du matériau, on parle alors de diffusion superficielle (*mécanisme 2*). Enfin la matière peut passer par l'intérieur des grains ; dans ce cas, on parle de diffusion en volume ;
- A partir du centre du joint de grain, la matière peut passer par le joint de grain, cela correspond à une diffusion aux joints de grains, la matière peut passer par l'intérieur du grain, ce qui correspond à une diffusion en volume (*mécanismes 3-4*).

modèle	Transport de matière	Mécanismes
Sphères tangentes (Sans retrait)	Evaporation - condensation	1
	Diffusion superficielle	2
	Diffusion en volume	3
Sphères sécantes (avec retrait)	Diffusion en volume	4
	Transport de la matière depuis le centre du joint de grain jusqu'à la surface du pont	5
		6

Tableau I.1 : Mécanismes de frittage [1].

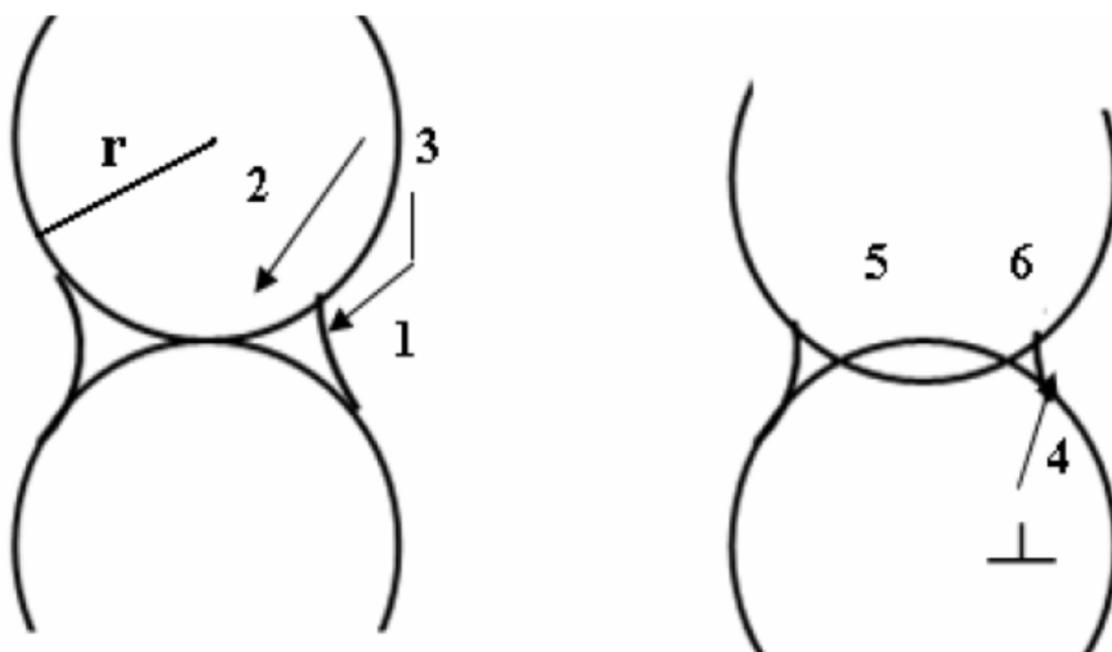


Figure I.4 : Chemins de diffusion entre la surface des grains et le pont de raccordement au cours du frittage de deux sphères [1].

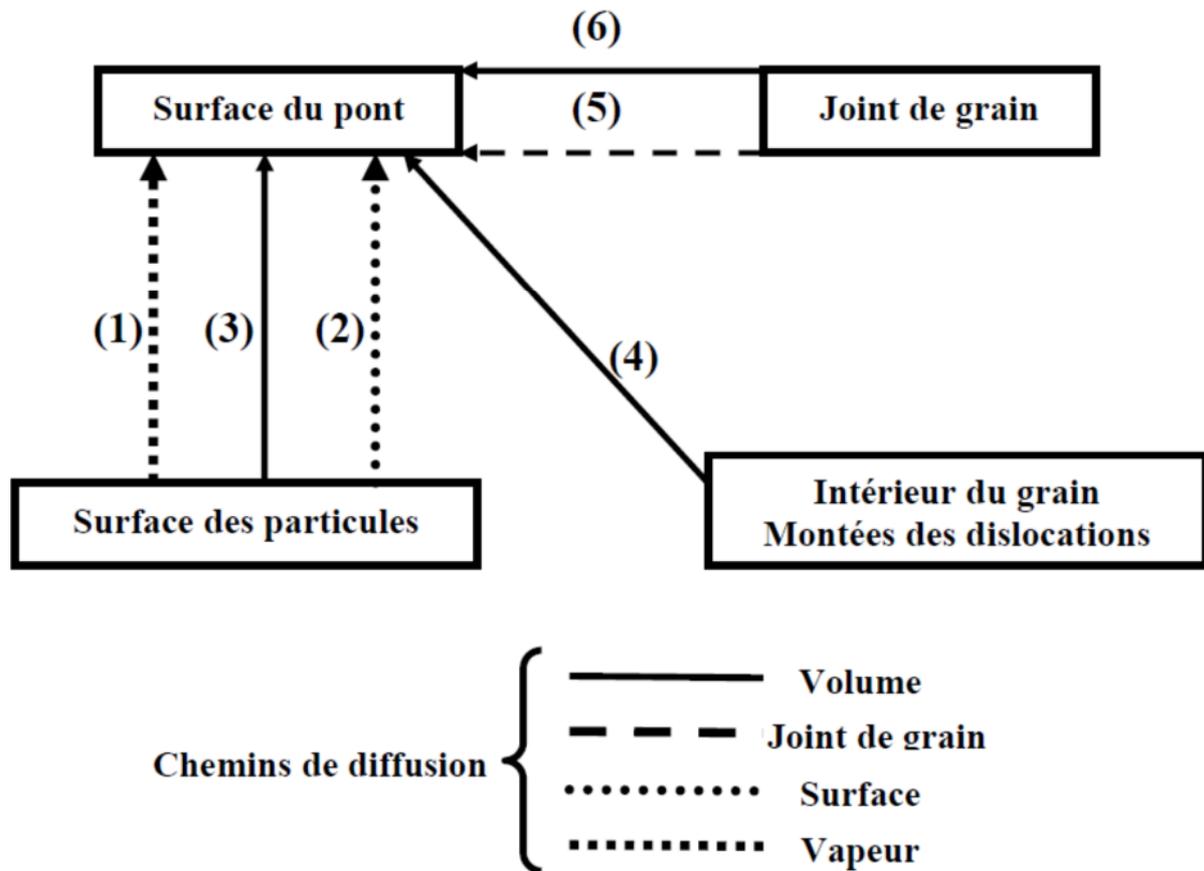


Figure I.5 : Les différentes sources de matières et chemins de diffusion possibles au cours du frittage de deux sphères [1].

Aucun de ces processus de transport n'aura les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon. On peut distinguer deux types d'effets suivant la source de matière. Lorsque la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide (formation de joints de grains), sans changer de dimension (les centres des grains restent immobiles), on parle alors de coalescence à densité constante. Les grains qui au départ étaient tangents le restent (*figure I.4*). Si par contre la matière vient du centre des joints de grains, la cohésion de la pièce impose que peu à peu les centres se rapprochent : il y a donc à la fois consolidation et retrait. Les mécanismes envisagés maintenant sont ceux qui transportent de la matière depuis le centre du joint de grain jusqu'à la surface du pont (*mécanismes 5-6*). A mesure que le pont s'édifie, de la matière est progressivement retirée au joint de grain et la cohérence du matériau ne peut être conservée que si les centres des grains se rapprochent. Le modèle des sphères sécantes permet de rendre compte de ce phénomène [1].

III. Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide implique la présence d'au moins deux constituants dont l'un est susceptible de fondre ou la présence d'un eutectique. L'intérêt principal de ce type de frittage réside dans le fait que la phase liquide, choisie, fond à une température inférieure à la température de densification en phase solide facilitant la réorganisation du compact et sa consolidation. (figure I.6).

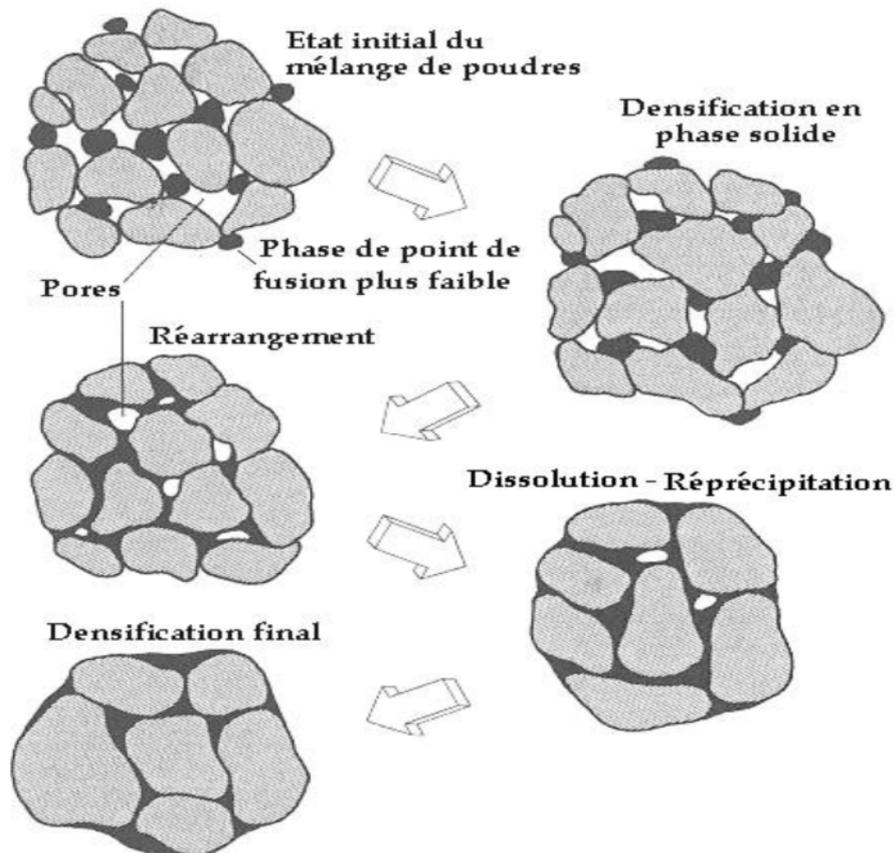


Figure I.6 : Etapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres [13].

Kingery [14] fut le premier à tenter une approche théorique des lois de retrait en présence d'une phase liquide. En complément de cette étude Cahn et Heady [15] ont donné une description microscopique des forces de tension capillaire, qui sont les forces motrices de ce frittage. Selon cet auteur, une courbe de densification en fonction du temps a l'allure suivante (figure I.7). Elle peut être divisée en trois parties.

Première partie : Lorsque la fusion se produit, on observe un retrait important dans un temps court (l'ordre de la minute) qui est dû aux réarrangements des particules les unes par rapport aux autres. L'efficacité de la densification induite par le réarrangement dépendra notamment de la fraction volumique de liquide dans le compact et de sa mouillabilité. La loi de retrait peut être représentée par l'expression suivante :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = kt^{1+x} \quad (3) \quad \text{Avec } x > 0$$

Deuxième partie : A la fin du réarrangement des particules, si la phase liquide n'est pas suffisante pour combler la porosité, celle-ci peut ensuite provoquer une nouvelle densification à condition que le solide soit soluble. Le liquide qui met en compression les points de contact entre les grains via des forces capillaires, permettra d'augmenter localement la solubilité du solide dans le liquide. Cette dissolution dans le liquide suivi de la re-précipitation sur les surfaces libres, conduit à un rapprochement des grains et donc à une nouvelle densification. Kingery a établi de façon semi-empirique les lois correspondant à chaque cas. En particulier pour une diffusion limitante.

$$\frac{\Delta V}{V_0} = kt^{1/3} \quad (4)$$

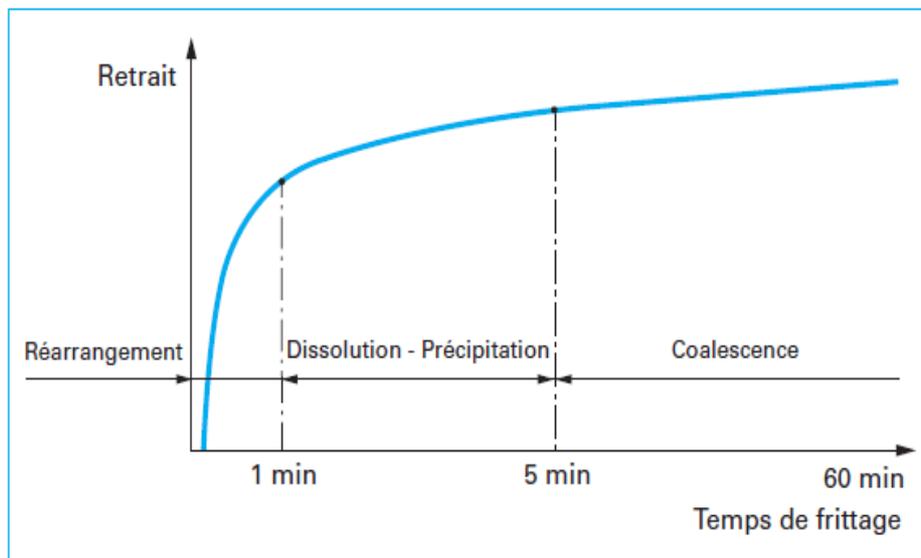


Figure I.7. Courbe de retrait dans le cas du frittage avec phase liquide.

Le tableau I.2 rassemble les autres résultats.

Grains sphériques	Diffusion limitante	Dissolution limitante
	$\frac{\Delta V}{V_0} = kt^{1/3}$	$\frac{\Delta V}{V_0} = kt^{1/2}$
Grains prismatiques	$\frac{\Delta V}{V_0} = kt^{1/5}$	$\frac{\Delta V}{V_0} = kt^{1/3}$

Tableau I.2. Lois de retrait d'après Kingery [14].

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

- * élimination des pores résiduels par diffusion vers la surface
- * croissance des grains par dissolution-précipitation
- * croissance de la taille des pores par des mécanismes analogues.

Il résulte d'ailleurs de cette dernière propriété que la densité obtenue par frittage en phase liquide est souvent très voisine de la densité théorique [16].

IV. Frittage réaction

Ce type de frittage se réalise en provoquant une réaction chimique entre les différentes poudres d'un mélange à haute température. Il consiste à obtenir après traitement thermique, un produit fritté de composition chimique ou structure différentes du ou des produits initiaux. La densification se fait par reprécipitation du nouveau composé [1].

V. Effet kirkendall

Le frittage en système polyphasé implique que des particules de poudre d'espèce différente sont mises en contact (au minimum deux espèces différentes doivent être considérées). Au cours du frittage, on doit donc s'attendre à observer, non seulement des phénomènes similaires à ceux évoqués précédemment (formation des ponts et élimination des pores), mais encore des processus associés à l'hétérodifusion chimique entre les différents constituants du système.

Par ailleurs, l'intervention des phénomènes de diffusion peut être plus ou moins compliquée du fait que, dans certains cas, des composés intermétalliques peuvent se former avant d'atteindre l'équilibre final, ou bien en raison de l'inégalité des vitesses de diffusion des deux éléments en présence on assiste à un effet kirkendall [17].

Dans un système (**A-B**) ayant des coefficients de diffusion différent le développement de l'effet kirkendall dans un tel système (si le coefficient d'autodiffusion de **A** est plus grand que celui de **B**) a deux conséquences principales :

- Première : gonflement des particules de **B** suite à la diffusion très rapide des atomes de **A** dans le réseau de **B**.
- Deuxième : formation d'une porosité secondaire dite de seconde espèce qui s'ajoute à la porosité primaire dans le réseau **A**.

Ces deux effets se conjuguent pour entraîner des perturbations dans les courbes de retrait, soit sous l'angle d'un déplacement vers les hautes températures du début de retrait, soit sous l'angle d'une

décroissance temporaire de la vitesse de frittage si cet effet est notable, et enfin, une diminution du retrait global.

Pour éviter cet effet il est préférable d'utiliser soit :

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

VI. Les paramètres du frittage

Plusieurs variables ou paramètres peuvent influencer l'évolution microstructurale d'un compact de poudre au cours du frittage. Ces paramètres sont liés soit au matériau, soit au procédé. Les paramètres liés au procédé sont essentiellement relatifs à la température de chauffage, à l'atmosphère de frittage, au type de frittage : naturel, sous charge, en phase solide, ou en phase liquide. L'ensemble des paramètres matériaux et technologiques déterminera la densification ou non du matériau et l'évolution microstructurale. Les paramètres liés au matériau impliquent la composition chimique du compact de poudre, la taille des grains de la poudre, la forme des grains, sa distribution granulométrique, le degré d'agglomération de la poudre. En particulier, la composition chimique (incluant les impuretés : le dopage) peut aider à atteindre une meilleure densité du compact de poudre en fin de frittage.

VII. Frittage du nickel

Le nickel est un métal très utilisé en métallurgie grâce à ses caractéristiques mécaniques appréciables qu'il confère aux matériaux élaborés : fluage moindre, bon coefficient d'expansion thermique, bonne dureté, malléabilité et ductilité. Il rentre dans la composition de nombreux alliages austénitiques ou austéno-ferriques, en particulier des superalliages utilisés à haute température pour la résistance à l'oxydation.

Il s'avère que beaucoup d'études sur l'élaboration du nickel pur. Citons Tracey qui a étudié les propriétés du nickel fritté de 40 à 90% de porosité pour des applications spéciales, comme la résistance à la corrosion en milieu alcalin [18]. Il mentionne aussi que le frittage se fait en phase solide par des phénomènes diffusionnels. Schatt [19] a également effectué une étude de frittage par activation des défauts sur les comprimés de poudre de nickel. Il note que la densification du nickel compact est attribuée au mouvement et au transport de matière depuis la zone de contact des particules. Les auteurs Bose [20] et Hwang [21] se sont penchés sur l'influence de la vitesse de chauffage sur la densification du matériau à base Nickel. Ils montrent qu'une faible vitesse de

montée en température nuit en donnant naissance à une phase secondaire qui a tendance à bloquer la réaction entre le nickel et l'aluminium, d'une part. Et d'autre part, qu'il est préférable d'opérer sous vide plutôt qu'en atmosphère inerte, car sous vide ça permet de faciliter le départ des matières volatils.

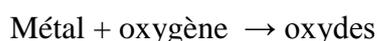
DEUXIEME PARTIE: OXYDATION

I. Oxydation des métaux

L'attaque d'un matériau par son milieu environnant est appelée : *corrosion*. Elle est souvent due à des agents atmosphériques ou à la température qui rendent le milieu environnant agressif. Lorsqu'elle concerne la réaction d'un métal avec des gaz, on parle alors de : *corrosion sèche ou d'oxydation*. Ce terme désigne la perte d'un ou plusieurs électrons par réaction d'un métal avec un ou plusieurs autres atomes. Le métal oxydé (M) perd (z) électrons, l'élément avec lequel il réagit, gagne à son tour (z) électrons. Le premier est alors oxydé et le second réduit.



La réaction d'un métal avec son environnement ne constitue en fait qu'un cas particulier de l'oxydation.



La croissance du produit de réaction (*l'oxyde MO*) 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 la réaction se poursuive. L'oxyde électriquement neutre possède une structure cristallographique bien définie, dans laquelle deux sortes d'ions, métalliques et oxygène, Interviennent suivant des sites préférentiels. En outre, un oxyde est constitué de grains dont le comportement peut être comparé au comportement des grains métalliques. Ainsi, un oxyde peut se recristalliser, avoir des grains qui grossissent ou qui subissent une déformation plastique en particulier à haute température. La question de toute réaction chimique est de savoir s'il ya opposition ou non entre les approches thermodynamiques et cinétiques, et si c'est le cas, de savoir quel aspect sera prépondérant. La thermodynamique impose de former le composé le plus stable, c'est -à- dire celui dont l'enthalpie libre est la plus faible. La cinétique peut permettre de former un produit moins stable, à condition que l'énergie requise pour amorcer la réaction (énergie d'activation) soit la plus faible.

II. Thermodynamique de la corrosion sèche

La stabilité thermodynamique des oxydes peut être déterminée à partir de l'enthalpie libre standard de la réaction. Cette énergie rend compte de l'affinité chimique du métal considéré avec l'oxygène, à température constante et pression constante. Quand un métal s'oxyde l'enthalpie libre G de la réaction change et sa variation correspond au travail fourni absorbé. La variation de cette

énergie constitue la force motrice de la réaction. Pour que la réaction se produise, il faut une diminution de l'enthalpie libre ($\Delta G < 0$). Dans les conditions standard et presque pour tous les métaux cette variation d'enthalpie libre (ΔG^0) est donc négative. Elle est liée à l'enthalpie de la réaction (ΔH^0) ainsi qu'à la variation d'entropie (ΔS^0) et la température (T) par :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5)$$

Cette variation d'enthalpie libre montre que l'oxydation est une réaction activée thermodynamiquement. Quant à l'enthalpie de formation de l'oxyde (ΔH^0), étant très proche de l'énergie libre de la réaction, elle est conventionnellement utilisée pour caractériser l'affinité des métaux avec l'oxygène. Cette affinité est d'autant plus importante que (ΔH^0) est plus négative. Donc la thermodynamique permet de prévoir les conditions de température et d'activité d'oxygène nécessaires pour que l'oxydation d'un métal ou d'un alliage donné puisse se produire. Ainsi, la variation d'enthalpie libre standard doit être négative pour que l'oxyde se forme. Mais bien sûr la thermodynamique n'apporte aucune information sur la cinétique de la réaction d'oxydation.

III. Réaction d'oxydation et germination de l'oxyde

La croissance des couches d'oxyde compactes formées par oxydation à haute température d'alliages métalliques met en jeu des processus complexes de diffusion et de réactions chimiques et est contrôlée par le processus «le plus lent de la chaîne dominante», c'est-à-dire l'étape la plus lente de la chaîne la plus rapide [20].

La figure I.8 rend compte des processus complexes : la chaîne 1 est relative aux processus mettant en jeu le cation (*oxydation externe*), alors que la chaîne 2 est relative aux processus mettant en jeu l'anion (*oxydation interne*). Au total, sept étapes peuvent être limitantes.

Pour la chaîne 1 (oxydation externe) ce sont :

*Une étape d'injection du cation dans la couche d'oxyde selon $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$

Le cation se localisant soit dans une lacune de cation, soit en position interstitielle.

*Une étape de diffusion du cation dans l'oxyde.

*une étape de réaction d'oxydation entre le cation qui débouche à l'interface externe et l'oxygène de l'atmosphère qui s'est adsorbé sur la surface de l'échantillon.

Pour la chaîne 2 (oxydation interne), 4 étapes peuvent être a priori limitantes :

*Une étape de dissociation et adsorption de l'oxygène [21] $O_2 \rightarrow 2O_{ads}$

*Une étape d'injection de l'oxygène dans le réseau de l'oxyde ; cette injection correspond, le plus souvent, à l'ionisation de l'oxygène $O_{ads} + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

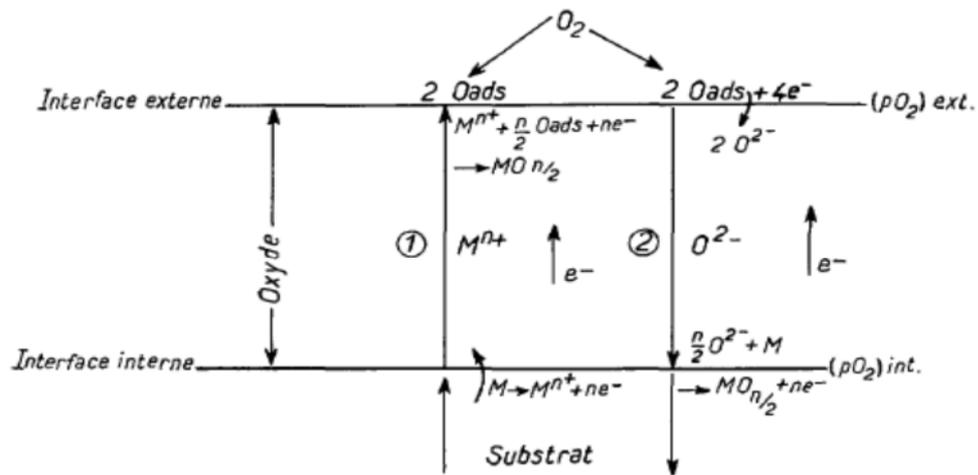


Figure I.8. Schéma des processus mis en jeu lors de la croissance d'une couche d'oxyde compacte.

L'oxygène se place en site de substitution ou en site d'insertion.

- *Une étape de diffusion de l'oxygène.
- *Une étape d'oxydation, à l'interface interne

A ces 7 étapes s'ajoutent encore d'autres étapes pouvant éventuellement avoir un rôle dans la cinétique de croissance de la couche :

- *Diffusion du métal substrat sous-jacent pour alimenter la croissance de la couche,
- *Diffusion de l'oxygène dans le substrat sous-jacent pour former soit une solution solide, soit de l'oxydation interne.

Donc, outre les phénomènes diffusionnels, les réactions d'adsorption de l'oxygène à la surface de l'alliage, d'injection (ionisation) des ions dans la couche, d'oxydation à l'une ou l'autre des interfaces selon que l'on considère les chaînes 1 ou 2 peuvent aussi limiter la vitesse de croissance de la couche. D'une façon générale, on considère que les réactions d'adsorption sont rapides par rapport aux autres étapes et donc non limitantes.

Après réaction d'oxydation, qui est donc une réaction d'oxydoréduction, il se forme en surface du métal ou de l'alliage des germes d'oxyde qui croissent de manière bidimensionnelle. En effet, leur croissance est majoritairement latérale, jusqu'à former une couche de germination de quelques mono-couches d'oxyde [22]. Cette couche est plus ou moins compacte et son caractère protecteur dépend essentiellement de la nature et de l'orientation cristalline des germes initiaux [23], eux-mêmes dépendant de l'état de surface. L'étape de germination est considérée terminée lorsque la totalité de la surface du métal ou de l'alliage est recouverte. Les mécanismes de migrations des espèces dans l'oxyde doivent alors être considérés. La formation de la couche d'oxyde sur un alliage a été schématisée par Kofstad (figure I.9) [24].

IV. Les lois cinétiques

L'étude de la cinétique d'oxydation est importante car elle renseigne sur le mécanisme de croissance de l'oxyde. Elle diffère selon que la couche d'oxyde poreuse ou compacte [25].

Pour des couches d'oxyde de faible épaisseur, le suivi de l'épaisseur de cette couche en fonction du temps permettra de connaître l'avancement de la réaction. Dans le cas de la croissance d'une couche d'oxyde peu épaisse, la surface métallique en contact avec le gaz ne change pas au cours du temps. La prise de masse est alors proportionnelle à l'épaisseur. Afin de comparer les cinétiques d'oxydation d'échantillons dont les surfaces de contact métal/gaz sont différentes, la variation de prise de masse de l'échantillon est rapportée à la surface de contact métal/gaz.

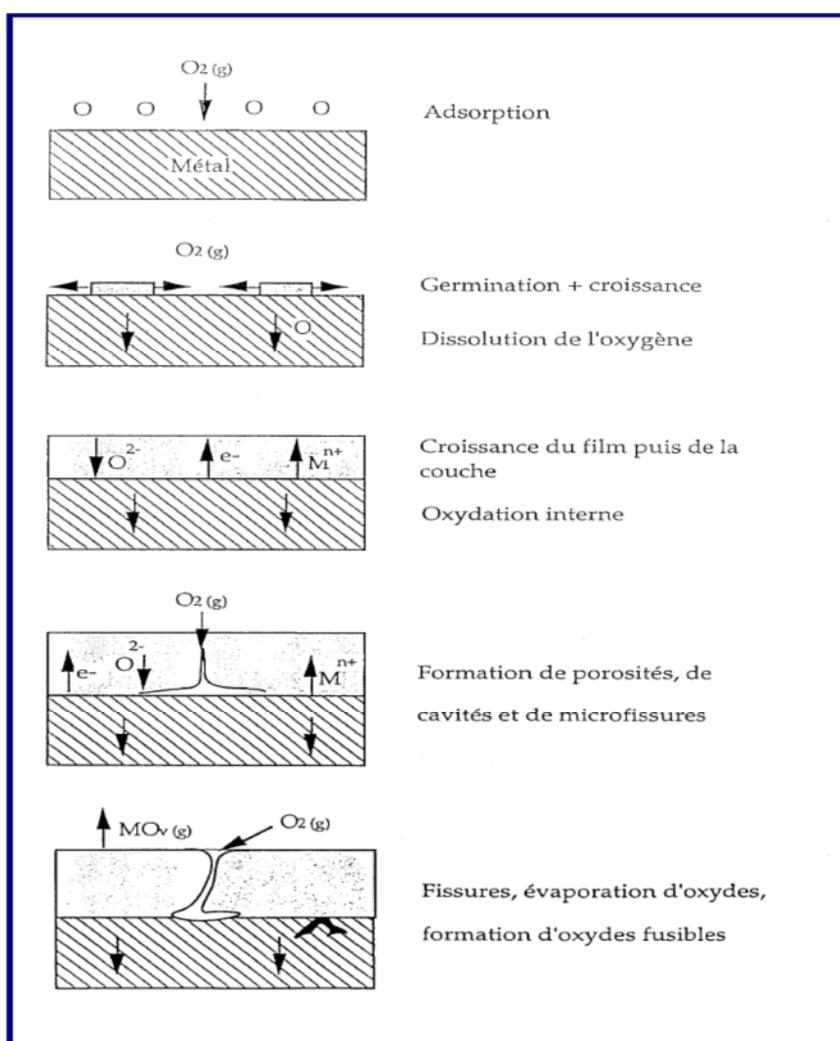


Figure I.9. La croissance des couches d'oxydes.

Les cinétiques d'oxydation sont alors de la forme :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = Y^n = K_n \cdot t \quad (6)$$

Avec :

Y : épaisseur de la couche d'oxyde formée

Δm : prise de masse de l'échantillon en g

S : surface de l'échantillon en cm^2 (supposée constante pendant le temps d'exposition).

t : temps d'exposition

K_n : constante cinétique

n : coefficient caractéristique du mécanisme d'oxydation.

Les courbes cinétiques correspondant à ces différents régimes sont représentées sur la figure I.10.

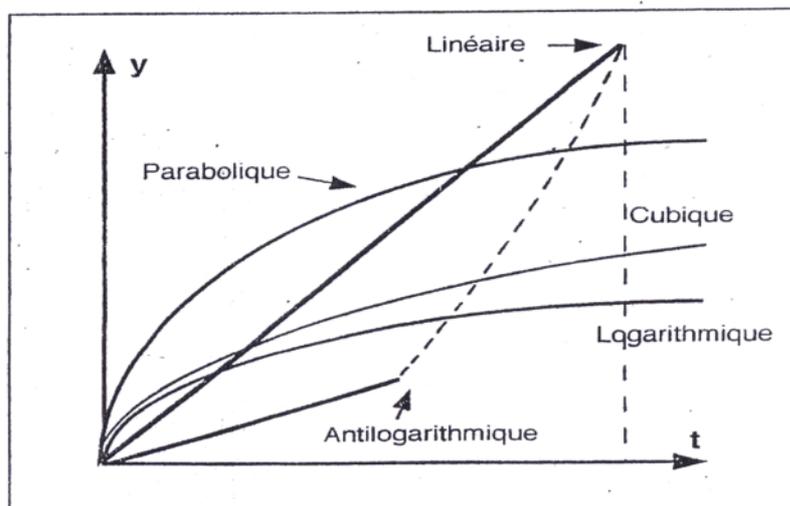


Figure I.10. Les différents régimes cinétiques.

Le tableau I.3 présente les différentes lois cinétiques.

Couche épaisse	Loi linéaire :	$Y=Kt$
	Loi parabolique :	$Y^2=Kt$ $Y=Kt^{1/2}$
Couche mince	Loi cubique :	$Y^3=Kt$
	Loi logarithmique :	$Y=a \ln (Kt+1)$
	Loi antilogarithmique :	$Y=1/(a-blnt)$

Tableau I.3. Les différentes lois cinétiques.

A haute température, les comportements parabolique et linéaire sont souvent observés tandis que le comportement logarithmique l'est plutôt lors d'oxydations réalisées à des températures plus faibles [24]. Dans la pratique, les constantes de vitesse définies précédemment sont déterminées à partir de l'analyse des courbes $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(t)$. Dans le cas du régime parabolique, Pieraggi [26] a montré que la pente de la courbe $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(\sqrt{t})$ donnait une meilleure précision que celle de la courbe $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = f(t)$ pour déterminer la constante de vitesse parabolique, k_p après les stades initiaux de formation de la couche de diffusion. Les réactions d'oxydation suivent souvent une combinaison de ces lois cinétiques et de nombreuses déviations ont été observées par rapport à ces comportements « idéaux ». L'utilisation d'une loi complète est alors plus appropriée [27].

$$t = cste + \left(\frac{1}{K_1}\right) \times \left(\frac{\Delta m}{S}\right) + \left(\frac{1}{K_p}\right) \times \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 \quad (7)$$

Dans ce cas, la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par un phénomène mixte :

- La réaction chimique, importante pendant les premiers stades de croissance, décrite par le terme linéaire en $\left(\frac{1}{K_1}\right)$ qui traduit la formation du film protecteur d'oxyde
- Un phénomène de diffusion (terme parabolique) est représenté par le terme en $\left(\frac{1}{K_p}\right)$ qui traduit la croissance de la couche d'oxyde protectrice.

V. Rapport de Pilling et Bedworth (RPB)

C'est le rapport entre le volume molaire de produit formé par la réaction et le volume molaire de réactif consommé pour le former [28]. En particulier, le signe (RPB) indique bien si les contraintes dans la couche d'oxyde sont en traction ou en compression.

- **RPB < 1** : la couche formée sera sous tension et aura tendance à se fissurer (couche poreuse), car la couche d'oxyde est soumise à une contrainte de traction.
 - **RPB=1** : l'oxyde devrait bien protéger le métal contre la corrosion (les contraintes restent très faibles).
- **RPB > 1** : l'oxyde est soumis à une contrainte de compression et aura donc des chances d'être compacte (couche couvrante).

VI. Morphologie des couches d'oxyde

La morphologie des couches d'oxyde peut souvent être reliée aux mécanismes de croissance. Toutefois, ce ne sont pas les espèces diffusantes qui contrôlent cette morphologie, mais les réactions interfaciales de croissance de la couche d'oxyde.

Lorsque la croissance de l'oxyde se produit à l'interface métal-oxyde, la microstructure externe de la couche d'oxyde sera semblable à la microstructure initiale du métal, un plan réticulaire de métal est directement transformé en un plan réticulaire de l'oxyde. Notons que si la couche d'oxyde est poreuse ou très perméable à l'oxygène, ce qui pourrait conduire à une cinétique linéaire, la morphologie externe de la couche d'oxyde reste une image de la microstructure initiale du métal si la croissance se produit à l'interface métal-oxyde. Ce mode de croissance conduit, en règle générale, à la croissance d'une couche d'oxyde possédant une microstructure équiaxe à grains fins.

Lorsque la croissance a lieu à l'interface gaz-oxyde, les couches d'oxyde sont généralement formées de grains facettés, et sont souvent décorées de marches de croissance ou d'émergence de dislocations [29]. La morphologie des couches d'oxyde est alors uniforme et indépendante de la microstructure initiale du métal sous-jacent. Aucune étude détaillée n'a été effectuée sur les paramètres influant sur la morphologie et la taille des grains de l'oxyde. Cependant, il a souvent été observé que la morphologie et la taille des grains d'oxyde varient fortement en fonction des conditions de préparation de la surface initiale du métal [30], des conditions de mise en température des échantillons [31], de la pureté du métal [32], autant d'effets qui ne devraient pas être observés si la croissance de l'oxyde était uniquement contrôlée par les processus diffusionnels. En règle générale, les couches d'oxyde dont la croissance se produit à l'interface oxyde-gaz possèdent une microstructure colonnaire, le grand axe des grains colonnaires est alors parallèle à leur direction de croissance.

VII. Définition d'une couche protectrice idéale

La couche d'oxyde joue alors le rôle de barrière de diffusion entre la matrice métallique et l'oxygène de l'air. Cette barrière ne peut pas stopper totalement l'action oxydante, car les éléments de l'alliage ou l'oxygène peuvent diffuser, sous forme ionique, au travers de cette couche plus ou moins protectrice. La formation d'une couche d'oxyde va définir la résistance à l'oxydation à haute température d'un alliage.

La couche protectrice idéale devrait donc avoir les qualités suivantes :

- 1- constituer une barrière effective de diffusion entre le métal et l'environnement,
- 2- être stœchiométrique pour que la diffusion de l'oxygène et des cations à travers le réseau soit la plus lente possible,

- 3- ne pas être fissurée, ne pas contenir de pores ou de défauts qui pourraient faciliter le transport rapide des éléments à travers la couche,
- 4- doit résister à l'écaillage et ne pas se détacher de l'alliage,
- 5- ne pas être soumise à des contraintes résiduelles,
- 6- ne doit pas réagir avec l'environnement pour former une espèce volatile,
- 7- doit résister aux contraintes engendrées lors du cycle thermique.

VIII. Eléments mineurs «Eléments actifs»

VIII.1. Généralité

L'introduction d'éléments actifs a été proposée par des très nombreux auteurs afin de limiter les fissures et les décollements des couches [33-36], ces éléments peuvent être introduits de plusieurs façons : en tant qu'éléments d'alliage [37-40], par dépôt superficiel [41,42] ou encore par implantation ionique [43-45]. Ces éléments actifs sont généralement des métaux réfractaires ou encore des terres rares dont nous observons les effets sur la cinétique. Le plus étudié est l'yttrium. Il semble que l'effet soit positif dans la majorité des cas, hormis peut-être dans le cas de l'implantation ionique, [46] mais expliqué de façon différente par les auteurs. Francis et Antill [47,48] expliquent que l'élément actif augmente la plasticité de la couche et /ou augmente son adhérence. Pfeiffer montre plutôt qu'il se forme une couche intermédiaire entre la couche d'oxyde et l'alliage, ce qui atténue alors l'action destructrice du choc thermique [49]. Cette hypothèse fait appel à la notion de « joints de grains » le long desquels la ségrégation d'un élément actif est possible.

Stringer pense que les particules d'oxyde formées dans l'alliage par diffusion interne d'oxygène agissent comme des puits de lacunes cationiques (ce qui empêche alors l'accumulation de ces lacunes à l'interface oxyde/alliage) et jouent un rôle bénéfique sur l'adhérence de la couche [50].

VIII.2. Modes d'introduction des éléments actifs

L'introduction d'éléments actifs dans un alliage métallique peut être réalisée par deux voies : l'addition dans la masse de l'alliage et l'application sur la surface du substrat métallique. L'addition dans la masse consiste à introduire l'élément actif dans l'alliage. Cet élément peut se présenter sous forme métallique [51-55] ou se forme d'oxyde dispersé [56-58]. La quantité d'élément actif nécessaire pour avoir l'effet bénéfique est faible [38], typiquement moins que 1% en masse, et peut être beaucoup plus faible. Les quantités de plus de 1% provoquent généralement une détérioration de l'adhérence de la couche. Ceci semble être associé aux particules intermétalliques, contenant l'élément actif, situées aux joints de grains de l'alliage à la surface du métal. Les dépôts de surface peuvent être réalisés de façons variées. Ils sont réalisés par implantation ionique [39, 46,59], par

dépôts de films minces obtenus par CVD [60], par procédé sol gel [61-66], ou par électrodéposition [67,68].

Depuis que l'effet bénéfique des éléments actifs a été découvert, la plupart des études se concentrent sur la méthode d'addition dans la masse des alliages. La présence de l'élément actif en tant qu'élément d'alliage a prouvé clairement son caractère protecteur. Toutefois, à comparer avec la méthode d'application sur la surface, la méthode d'addition dans la masse présente également des limites [69] :

- Exigence d'une énergie supérieure pour la fabrication.
- Fissuration (cracking) au cours du travail à froid (si l'élément actif a été ajouté à un niveau supérieur à la solubilité dans la matrice).
- Diminution de la ductilité.
- Perte d'éléments actifs des alliages fondus dans les scories à cause de la grande stabilité de leurs oxydes.

Par conséquent, le choix de l'application sur la surface semble être une solution intéressante pour introduire l'élément actif sans changer les propriétés mécaniques du substrat métallique. Cette méthode est aussi moins coûteuse et peut être appliquée sur les surfaces ayant des géométries complexes.

VIII.3. Effet des éléments actifs

De grandes quantités des éléments actifs dans l'alliage diffusent vers l'interface oxyde/gaz. La force motrice de cette diffusion est le gradient de potentiel d'oxygène existant dans le système de métal/oxyde/gaz. Si l'élément actif présent dans l'alliage sous la forme : d'élément d'alliage, d'oxyde dispersé ou d'ion implanté, les résultats sont identiques. Dans chaque cas, l'élément actif diffuse depuis l'alliage au travers de l'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/gaz. Au cours de la diffusion vers l'interface oxyde/gaz, des ions d'élément actif ségrègent d'abord à l'interface métal/oxyde (*figure I.11*). Ensuite des ions d'éléments actifs diffusent vers l'interface externe de la couche d'oxyde par les chemins les plus rapides que sont les joints de grains de la couche. Autrement dit, ces ions diffusent à travers la couche d'oxyde par les courts-circuits de diffusion que sont les joints de grains [70].

Après un certain temps d'oxydation, les joints de grains sont très enrichis en ions de l'élément actif introduit, notamment au niveau de l'interface oxyde/gaz. Lorsqu'une certaine teneur critique est atteinte, il se forme des particules d'oxyde riches en élément actif, particules qui grossissent alors au fur et à mesure que les ions diffusent [70].

Les effets bénéfiques d'un dopage en élément actif s'explique essentiellement par la diffusion des ions de cet élément à travers la couche d'oxyde, il est clair que la teneur introduite doit être suffisante pour permettre un approvisionnement de l'interface métal/oxyde durant toute la durée de service prévue pour l'alliage. De plus, les effets bénéfiques d'un dopage en élément actif ne se manifestent pas dans les premiers stades d'oxydation ; ils n'interviennent que lorsque les ions ont pu ségréger à l'interface métal/oxyde. Par ailleurs, il apparaît qu'à des températures trop élevées, typiquement au-dessus de 1200°C, les effets bénéfiques du dopage en élément actif sont très vite perdus. En effet, à ces températures, les ions diffusent rapidement à travers la couche d'oxyde de sorte que des particules d'oxydes riches en éléments actifs se forment très tôt. Ainsi le réservoir en élément actif s'épuise au bout d'un temps d'oxydation relativement court.

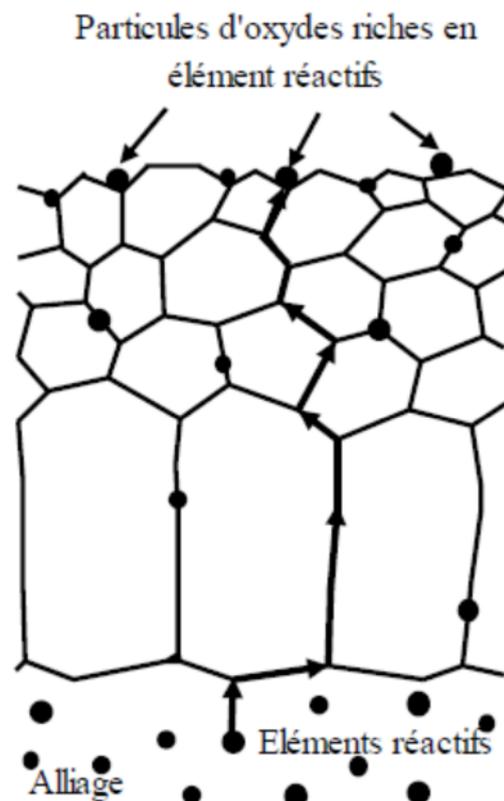


Figure I.11 : Schéma montrant la diffusion externe des éléments actifs le long des joints de grains de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation à haute température [70].

IX. Pulvérisation cathodique

C'est en 1853 que Grove [71] a observé pour la première fois le phénomène de pulvérisation cathodique, se manifestant lors de l'établissement d'une décharge électrique sous pression réduite de gaz inerte par la formation sur la surface de l'anode d'une fine couche du matériau constituant la cathode. Ce n'est en revanche qu'au cours de trente dernières années que les progrès réalisés, tant

en matière de compréhension des phénomènes physiques et physico-chimiques mis en jeu qu'en matière d'avancées technologiques dans les appareils de contrôle et les générateurs, ont pu conduire au développement industriel de cette technique pour la synthèse de revêtements métalliques ou céramiques [72]. Grâce à un grand nombre d'avantages, la pulvérisation cathodique est très utilisée dans différents domaines d'applications en nanoscience, en optique et en physique des matériaux. A l'heure actuelle, la pulvérisation cathodique est la technique la plus prometteuse pour les dépôts de couche minces. Elle est très appréciée pour sa souplesse et sa rapidité de mise en œuvre et la possibilité de faire de dépôts à température ambiante. Elle est très adaptée pour les matériaux difficiles à évaporer ainsi que pour les substrats flexibles. Elle présente un excellent pouvoir de recouvrement du substrat avec une reproductibilité du dépôt sous une forme de croissance colonnaire. Elle permet d'obtenir des couches minces avec des vitesses de dépôt très élevées tout en rapprochant de la stœchiométrie de la cible. A l'inverse des méthodes de dépôt par voie chimique où le dopage est compliqué pour le réussir, avec la méthode de pulvérisation cathodique, le dopage des matériaux peut se faire facilement [73].

IX.1.Mécanisme de nucléation et de croissance du dépôt sur le substrat

Lorsque les atomes arrivent à la surface du substrat, différents processus élémentaires se mettent en place. La figure I.12 montre les différents phénomènes conduisant à une croissance de couche mince [74]. Un flux d'atomes est en contact avec le substrat. Les atomes se déposent sur la surface. Certains sont réévaporés, d'autres ayant perdu suffisamment d'énergie cinétique vont diffuser à la surface pour former des îlots

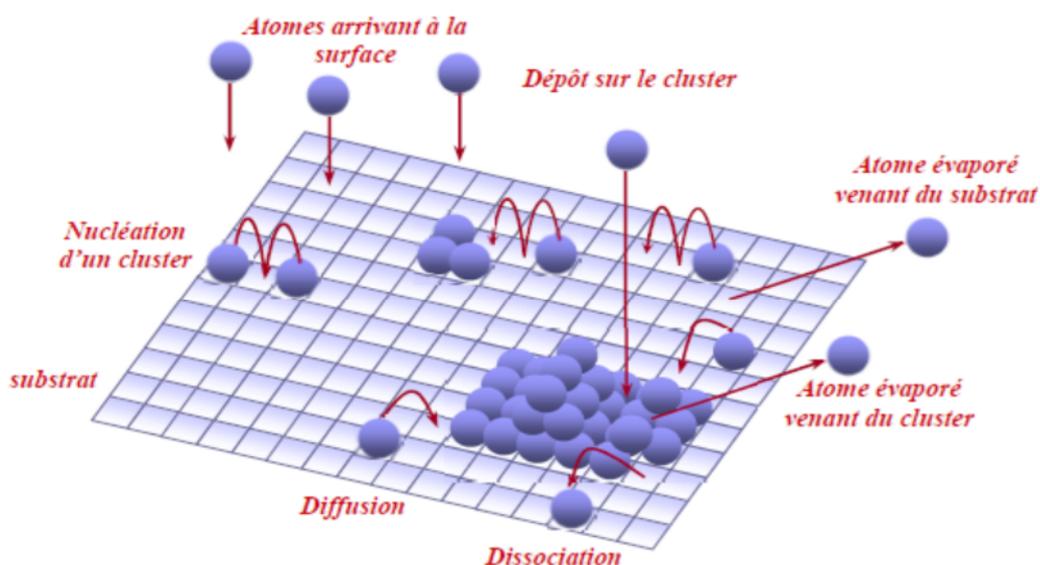


Figure I.12. Représentation des phénomènes conduisant à une croissance d'une couche mince.

Les îlots vont ensuite croître petit à petit et coalescer jusqu'à couvrir toute la surface. La phase de nucléation se termine lorsque l'épaisseur atteint environ 100nm. La surface du substrat est alors entièrement par le film et la croissance du dépôt proprement dit peut commencer. Ce point critique détermine la microstructure des dépôts et ainsi toutes leurs propriétés physico-chimiques. La microstructure d'un dépôt réalisé par pulvérisation cathodique est souvent formée de grains colonnaires. La forme des grains dépend de la température du substrat, de la pression partielle du gaz plasmagène, de l'énergie des ions bombardant la surface de dépôt et de l'épaisseur du dépôt.

X. Oxydation du Nickel

L'oxydation à haute température du nickel pur a été très étudiée. Il s'agit en effet d'un cas qui paraît simple et susceptible de servir de système modèle puisque l'oxydation du nickel (structure CFC) conduit exclusivement à la formation de l'oxyde NiO. Propriétés physico-chimiques et mécaniques de cet oxyde ont également été très largement étudiées, notamment la non-stoechiométrie et la diffusion en volume et intergranulaires des cations et anions [24,75-80].

X.1 Les propriétés de NiO

L'oxyde de nickel connu sous le nom de bunsénite à l'état naturel est un matériau de transition et antiferromagnétique [81]. Il se caractérise par une grande stabilité chimique [82] et thermodynamique [83], très résistant à l'oxydation [82]. L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique de type NaCl (rocksalt) représentée dans la figure I.13 [84]. Dans lesquels les atomes de nickel sont dans une coordination octaédrique avec six atomes d'oxygène, NiO présente une semi-conduction type p, extrinsèque [85], ayant une faible conductivité type p d'après le mode de préparation. L'oxyde de nickel est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide) [86].

X.2. Cinétiques d'oxydation

Aux températures supérieures à 1000°C, les cinétiques d'oxydation du nickel pur sont purement paraboliques. Il y a accord entre les constantes paraboliques de vitesse (K_p) déterminées expérimentalement et celles déduites du calcul en appliquant la théorie de Wagner [87]. La comparaison des données des coefficients de diffusion du nickel et de l'oxygène dans NiO [88-104] avec les valeurs des constantes (K_p) permet d'affirmer que la cinétique de croissance de NiO est contrôlée, pour les plus hautes températures, par la diffusion des lacunes cationiques en volume [88,105]. De même l'énergie d'activation (245KJ.mol⁻¹) est égale à l'énergie d'activation pour la diffusion en volume des cations Ni⁺² dans NiO [106].

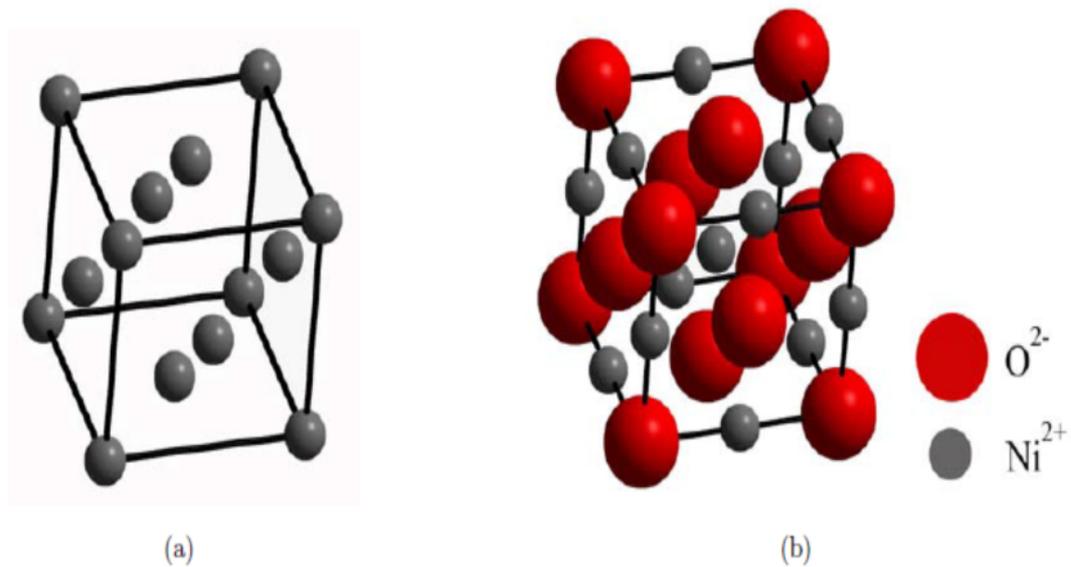


Figure I. 13 Structure cristallographie (a) du nickel et (b) du protoxyde de nickel.

Aux températures inférieures à 1000°C, les cinétiques d'oxydation restent d'allure parabolique. La diffusion en volume n'est plus le processus limitant ou contrôlant la croissance de l'oxyde, l'énergie d'activation, égale à environ 150KJ.mol⁻¹, est plus faible [105]. La plupart des auteurs attribuent cet écart à la différence de pureté du matériau [105], de la préparation de surface [78,107-109], de l'orientation cristallographique du nickel [110-114], de la technique expérimentale mise en œuvre. Cet écart par rapport au modèle de Wagner est généralement expliqué par l'intervention de la diffusion intergranulaire.

La diffusion intergranulaire des cations et anions a donné lieu à de nombreux travaux, ceux d'Atkinson [115-117] sont parmi les plus cités. Cet auteur a notamment proposé un modèle [115] dans lequel la variation de la taille de grain de la couche de NiO en fonction du temps permettait de rendre compte des variations en fonction du temps d'une constante parabolique de vitesse instantanée définie par la pente de la tangente aux variations de (Δm^2) en fonction du temps. Une approche semblable avait auparavant été envisagée par M.J.Graham [118] pour expliquer l'effet de l'écroutissage sur l'oxydation du nickel. Cependant, une étude approfondie de la diffusion intergranulaire par F.Barbier n'a pas permis de mettre en évidence la diffusion intergranulaire de Ni²⁺ dans NiO, cette étude montre au contraire que les fissures et pores présents dans les couches de NiO jouent un rôle fondamental dans la croissance de ces couches d'oxyde. La variation de K_p observée par Atkinson ou Graham peut être interprétée plus simplement par l'existence d'une période d'oxydation transitoire avant l'établissement du régime parabolique [26].

X.3. Aspects morphologiques et structuraux

Péraldi [119, 120] a récemment étudié les morphologies ainsi que les microstructures des couches d'oxyde en fonction de la température pour des épaisseurs comprises entre 1 et 30 μm , trois types de microstructures associées à différentes morphologies de surface sont observés.

Pour les températures comprises entre 1000 et 1200°C, les couches d'oxyde sont caractérisées par une microstructure «simplex compacte» à laquelle correspond une morphologie de surface de type (grains facettés). L'effet de l'orientation du substrat est important sur la taille des grains et sur l'épaisseur de la couche d'oxyde [121].

Entre 450 et 800°C et pour des couches d'oxyde d'une épaisseur moyenne d'environ 1 μm , la morphologie de surface est cellulaire. À cette morphologie correspond une microstructure «simplex poreuse». L'effet de l'orientation du substrat est important : les grains peuvent être sous forme de petites cristallites ou de cellules.

Entre 600 et 800°C et pour des épaisseurs de couches d'oxydes comprises entre 3 et 30 μm , la microstructure est (duplex). L'effet de l'orientation du substrat est important sur cette microstructure. Des amas d'oxyde croissent simultanément aux deux interfaces interne et externe. Entre ces amas, la fine couche d'oxyde correspond à la surface initiale du métal [120]. Suivant l'orientation du substrat, la densité surfacique des amas varie, le rapport des épaisseurs couche externe sur couche interne est constant quelles que soient la température et l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde. La microstructure duplex se développe à partir de la microstructure cellulaire (simple poreuse). La couche cellulaire est à l'origine de la couche externe de la microstructure duplex [119]. À la surface de ces couches d'oxyde, la croissance de plaquettes peut être observée. Aucune particularité observable dans la microstructure interne de la couche d'oxyde n'est associée à la présence des plaquettes [120].

Les positions respectives des différentes couches formées aux différentes températures démontrent que :

- à 1100°C, la croissance est purement cationique,
- à 700°C, la croissance de l'oxyde se fait conjointement aux interfaces interne et externe de la couche.

Il ressort de la bibliographie que les études cinétiques sur l'oxydation du nickel ont été principalement réalisées sur la poudre de nickel de haute pureté, les métaux élaborés par coulée ou encore les alliages à base nickel. Ces études ont fait l'objet d'autres publications [88, 127-124], mais très peu ont été réalisées sur les frités.

Il paraît donc intéressant d'étudier l'oxydation du nickel fritté en considérant l'influence des ajouts

XI. Oxydation du nickel fritté dopé au calcium

Très peu de travaux portant sur l'effet des éléments actifs dans le cas de l'oxydation des métaux purs. Les oxydes de métaux de transition, tels que NiO, jouent un rôle déterminant, notamment lors de l'oxydation des superalliages. Par suite de l'importance des phénomènes de corrosion dans différents secteurs industriels, tels que la métallurgie ou la production d'énergie. Mais les travaux réalisés avaient pour but d'identifier tous d'abord les défauts ponctuels majoritaires, responsables, respectivement des propriétés de transport de ces oxydes et de leur plasticité, mais également d'analyser l'influence des dopants et des impuretés sur le domaine de stabilité de ces matériaux, sur la nanochimie des surfaces et interfaces et sur la nature des défauts ponctuels (Kowalski, Nowotny [125,126] ; Monty [127,128] ; Mrowec [129,130] ; Petot, Petot-Ervas, Kusinski [131-133] ; C.R.A. Catlow et al [134,135]).

Quelques études systématiques relatives à l'influence de divers éléments introduits par implantation ionique ont été effectuées. Dans le cas du nickel oxydé à 630°C, il a été observé que l'implantation d'éléments très oxydables et de rayon ionique supérieur à celui des cations Ni²⁺ induit une réduction des vitesses d'oxydation, alors que les éléments de rayon ionique inférieur n'ont pas d'influence [136]. Cependant, en dépit du grand nombre de travaux disponibles, certains aspects du comportement de ces oxydes ne sont toujours pas élucidés. C'est le cas notamment de l'influence du calcium, dont le rôle bénéfique lors de l'oxydation des alliages ou de la réduction des minerais reconnue, sans qu'on ait pu identifier le rôle de ce dopant sur les mécanismes mis en jeu, ce qui rend difficile d'optimiser l'influence de ce cation, mais également de prévoir le rôle bénéfique d'autres additifs. On peut également rappeler que l'énergie d'activation d'hétérodiffusion de cations bivalents dans ces oxydes diminue lorsque le rayon ionique de l'ion augmente [137,138]. Seul le calcium échappe à cette règle. La seule explication actuelle est un effet de taille (Ca²⁺ : rayon ionique 0,1nm), d'ailleurs les travaux de Gonzalez [139], ont montrés l'effet important des éléments alcalino-terreux, en particulier le calcium et strontium sur l'oxydation du nickel pur soit par décomposition thermique des nitrates alcalino-terreux, soit par passivation à l'aide des solutions aqueuse de nitrate alcalino-terreux. Cieniek [140] a étudié l'effet des ions calcium sur les propriétés de transport des monoxydes de nickel et de cobalt monocristallins et polycristallins.

CHAPITRE II

**MATIÈRES PREMIÈRES ET
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

Chapitre 2

<p style="text-align: center;">MATIERES PREMIERES</p> <p style="text-align: center;">ET</p> <p style="text-align: center;">TECHNIQUES EXPERIMENTALES</p>

L'objectif de cette partie est de présenter les matériaux pulvérulents et les diverses techniques expérimentales utilisées au cours de notre travail.

I. POUDRES METALLIQUES

Les poudres métalliques utilisées au cours de notre étude sont : le nickel (Ni) et l'oxyde de Calcium (CaO). Leurs principales caractéristiques physico-chimiques [141] sont données en annexe 1.

I.1. Le nickel (Ni)

Le nickel est un métal blanc gris qui a été découvert par Axel Frederik Cronstedt (Suède) en 1751. C'est un élément de transition appartenant à la triade du groupe VIII de structure cristalline cubique à faces centrées avec un paramètre de maille égale à 3,524 Å. Il a des propriétés mécaniques remarquables : dureté élevée, très bonne malléabilité et une bonne ductilité. C'est le plus tenace de tous les métaux. Il possède une grande résistance à l'usure et à la corrosion. En outre, c'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité, légèrement magnétique. Il est également employé dans la production d'alliages non ferreux (pièces de monnaie, outils, ustensiles de cuisine). Il est utilisé dans les batteries nickel-cadmium et comme catalyseur en chimie organique. Il entre dans la fabrication de pigments minéraux pour les métaux et céramiques.

La poudre de nickel utilisée est commercialisée par la société Cerac. Sa pureté est de 99,99%. Le diamètre moyen est d'environ 2,40µm [141].

Les caractéristiques de la poudre de nickel sont représentées dans le tableau II.1.

Poudre	Ni
Pureté (% massique)	99,99
Diamètre moyen (μm)	2,32
Impuretés (% massique)	Sn = 0,03 Zn = 0,01

Tableau II.1. Caractéristiques de la poudre de nickel pur fourni par Cerac.

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre de nickel pur (*figure II.1*), révèle uniquement la présence des raies caractéristiques au nickel. Sa structure cristallographique est cubique à faces centrées (C.F.C), de paramètre de maille ($a = 3,523\text{\AA}$) (*fiche JCPDS n°04-850*) donnée en annexe 2.

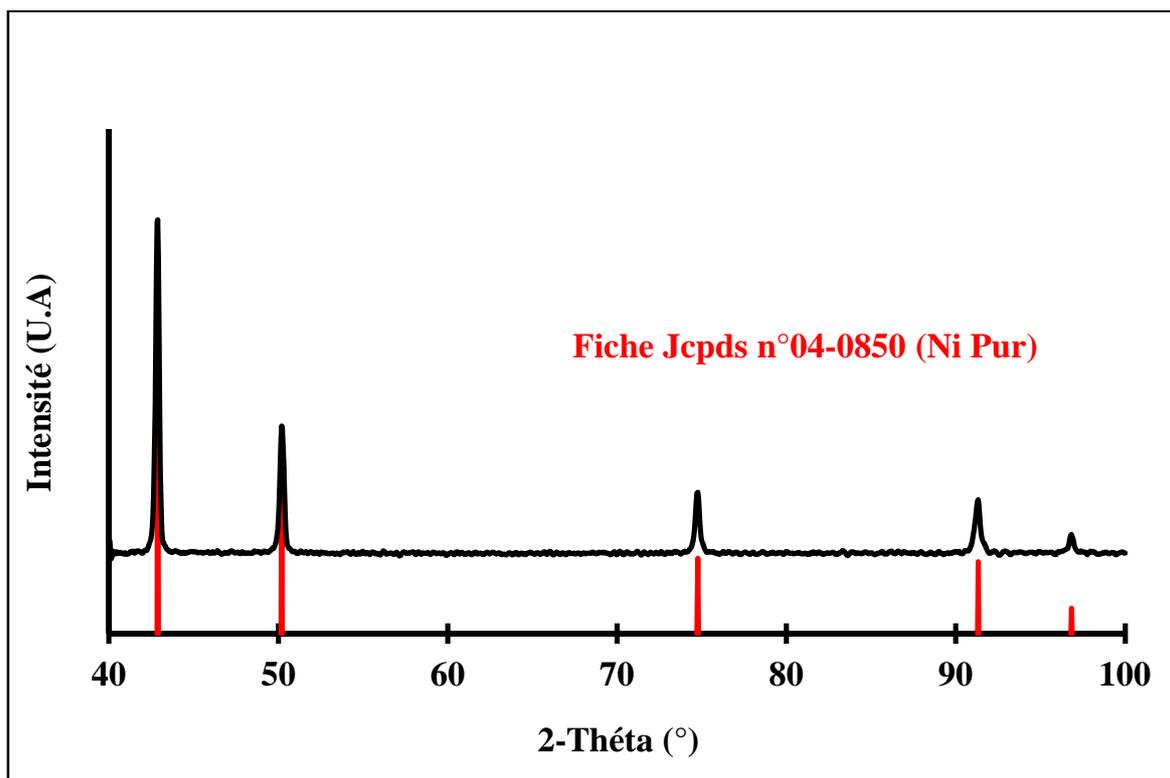


Figure II.1. Diffractogramme de la poudre de nickel pur.

La micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage montre que les grains de nickel pur (*figure II.2*) présentent des particules élémentaires très fines dont la taille moyenne apparaît voisine de $2\mu\text{m}$ et présentent un aspect sphéroïdal avec un état de surface grumeleux.

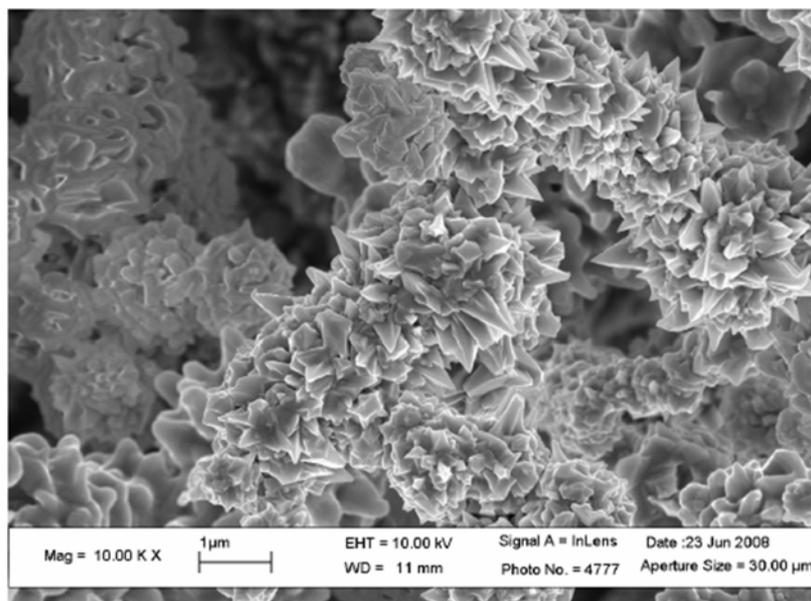


Figure II.2. Aspect des grains de la poudre de nickel pur (MEB).

I.2. L'oxyde de calcium (CaO)

L'oxyde de calcium de formule brute CaO connu aussi comme chaux vive est un solide poudreux, blanc, inodore et hygroscopique, est produit par décomposition thermique de carbonates. L'oxyde de calcium est une espèce minérale naturelle rare de structure cristalline cubique avec un paramètre de maille égale à $4,81059\text{\AA}$.

L'oxyde de calcium (CaO) est très largement utilisé dans l'industrie du bâtiment pour la préparation du mortier, du stuc et du plâtre et le traitement des eaux usées. Il participe dans l'industrie pétrochimique pour raffiner le pétrole, pour la production des pâtes et papiers [142].

Le diffractogramme de la poudre d'oxyde de calcium pur (*figure II.3*) révèle uniquement les raies propres d'oxyde de calcium qui coïncident parfaitement avec celui de la fiche JCPDS n°. 037-1497 donnée en annexe 2.

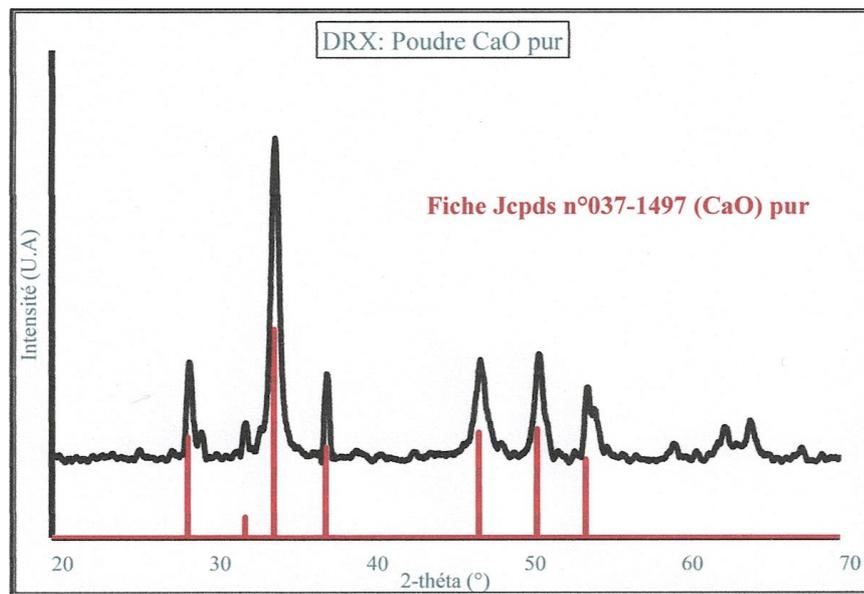


Figure II.3. Diffractogramme de la poudre de CaO.

L'observation au MEB de la poudre d'oxyde de calcium (*figure II.4*) montre que la poudre est sous forme d'agglomérats de petits grains de formes et de tailles différentes.

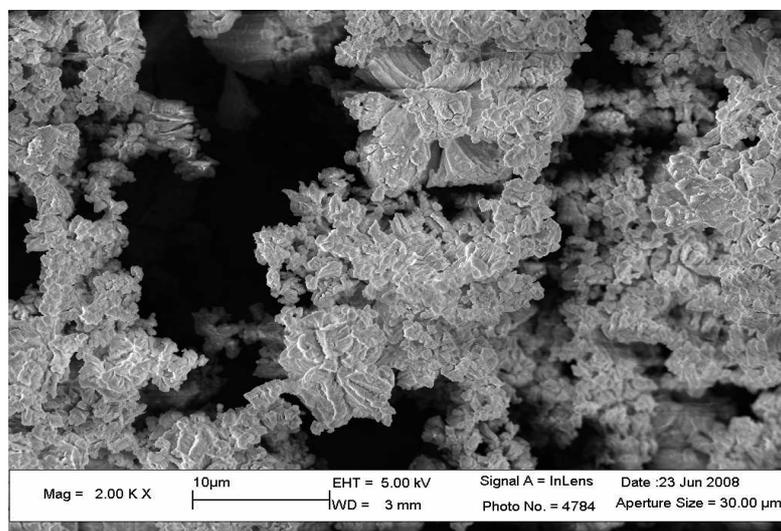


Figure II.4. Aspect des grains de la poudre CaO (MEB).

II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons frittés de nickel ont été préparés par compression uniaxiale de la poudre à froid, sous une pression de 150MPa, pendant 2 minutes. Les comprimés obtenus ont été frittés sous vide secondaire, à 1200°C pendant 3h. (Annexe 3). Les échantillons obtenus ont été utilisés pour étudier l'influence du calcium sur la cinétique d'oxydation du nickel

La préoxydation des frittés de nickel pur a été réalisée dans un four vertical à $T = 1165^{\circ}\text{C}$ sous air pendant 30 heures. Les dépôts cathodiques l'oxyde de calcium (CaO) de l'ordre de X nanomètres sur une face polie des échantillons préoxydés sont réalisés par un pulvérisateur pendant 1 heure. Tous les essais d'oxydation en régime isotherme entre 800°C et 1200°C, ont été effectuées sur une thermobalance de type Setaram sous flux d'oxygène pendant 24 heures. Les produits d'oxydations ont été caractérisés par, microscopie électronique à balayage et la sonde de Castaing (Annexe 4).

III. DILATOMETRIE

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

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

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

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

l_0 = longueur initiale de l'échantillon

Δl = variation de longueur proportionnelle à la température

T = température

La variation de longueur des pastilles en cru est effectuée sous argon U de pureté 99,995% dynamique à raison de 3,5 litres par heure, afin d'éviter l'oxydation des échantillons. Après avoir placé l'échantillon et le palpeur dans le four, on fait un vide primaire et un balayage

d'argon, ensuite on porte l'ensemble à la température de consigne ($T = 900^{\circ}\text{C}$). La dilatométrie à température variable a été réalisée avec la même vitesse de chauffage et de refroidissement et égale à $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

IV. LE FRITTAGE

Le frittage de toutes les pastilles a été réalisé sous un mélange de gaz ($\text{Ar}+5\%\text{H}_2$) dynamique pendant 1 heure dans un four horizontal. Il est équipé d'éléments chauffants permettant d'atteindre une température de 1200°C . Un programmateur-régulateur «Eurotherme» assure le contrôle de la température par l'intermédiaire de thermocouples Pt/Pt-Rh10%. Le frittage est alors effectué sur des pastilles de nickel pur, avec une vitesse de chauffage de $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à la température de consigne. Le retour à l'ambiante s'est effectué avec la même température de montée.

V. PULVERISATION CATHODIQUE

Le système est composé d'une enceinte reliée à un groupe de pompage permettant d'obtenir une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-7} torr. A l'intérieur de cette enceinte, se trouvent deux électrodes planes à géométrie bien définie, cathode et anode maintenue à une distance de quelques centimètres l'une de l'autre. La cathode froide, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension continue de quelques kilovolts. L'anode est placée en face de la cathode sur laquelle le substrat est fixé, et peut être soit à la masse, soit à un potentiel flottant ou polarisé. Ce procédé ne fournit que de faibles vitesses de dépôt et ne permet pas la pulvérisation des matériaux isolants. L'électrode cible est équipée d'un cache permettant d'arrêter à tout moment la réaction. Les particules assurant le décapage de la matière sont généralement les ions d'argons (Ar^+) qu'on accélère sous l'effet du champ électrique de la cible, portée initialement à une tension négative. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre-elles participe à la formation du film mince. La cible fixée sur une électrode (la cathode) est portée à une tension négative. Le substrat est maintenu sur une deuxième électrode (l'anode) placée au regard de la cathode, à quelques centimètres. Après avoir fait le vide primaire, suivi d'un vide secondaire de l'ordre 10^{-6} torr et introduit de l'argon à une pression suffisamment élevée, alors une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes. Une décharge électrique se produit et crée un plasma d'argon. Les ions positifs du plasma, attirés par la tension négative de la cathode, viennent bombarder la cible ; les électrons se déplacent vers l'anode (potentiel positif) et entretiennent le plasma. Si les ions

positifs ont assez d'énergie, ils vont éjecter des atomes de la cible qui viennent se déposer sur le substrat, formant ainsi une couche mince.

VI. 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, entre 800 et 1200°C, sous une atmosphère oxydante d'air.

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

La prise de masse Δm en fonction du temps (t) : $\Delta m = f(t)$ est alors enregistrée, à la température de consigne. Après 18 ou 24 heures d'oxydation, le matériau oxydé est sorti rapidement de la zone isotherme pour provoquer le phénomène de trempe, puis pesé.

VII. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

VII.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des phases par analyse cristallographique des poudres, des matériaux frittés et des oxydes, est effectuée sur un diffractomètre *Siemens D8 Advance* à goniomètre vertical muni d'une anticathode de cuivre. La recherche des phases présentes dans le composé, s'effectue sur un disque (CD-ROM) par microinformatique (*fichiers JCPDS en annexe 2*). A partir du calcul des distances interréticulaires des indices (h, k, l) des différents plans de diffraction, le paramètre de maille cristallin est déterminé par un logiciel U-FIT.

Le spectre des rayons X s'est effectué sur chacun des échantillons entre 20° et 100° (en 2θ) avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 1 seconde.

VII.2. Observations microstructurales

Les surfaces polies des échantillons frittés et les coupes transversales des échantillons oxydés ont été observées par microscopie optique. L'examen de la morphologie des poudres et des surfaces des échantillons oxydés a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les observations ont été affinées par microanalyse de dispersion d'énergie des rayons X.

a. Microscopie optique (MO)

Le microscope métallographique utilisé est de type *Olympus* et équipé d'un dispositif de traitement d'image. Les grossissements utiles sont compris entre 40 et 2000. L'observation du fritté attaqué avec une solution de composition volumique (50% CH₃COOH + 50% HNO₃) pendant 30 secondes a permis de déterminer la taille des grains.

, les échantillons sont enrobés à froid dans une résine epofix, tronçonnés à la scie diamantée et enfin polis.

b. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage de type *JEOL.JSM35*, a permis l'observation des faciès des frittés, des surfaces ou des coupes d'échantillons oxydés. Les échantillons sont en général métallisés par un dépôt de film d'or qui assure la conduction électronique.

Le microscope est également équipé d'un système de traitements d'image. La tension d'accélération peut varier de 6 à 25kV et les grossissements utiles sont compris entre 50 et 10000.

- **Microanalyseur à dispersion d'énergie (EDS) de type EDAX 9100/60.**

C'est appareil est couplé au MEB. Il permet d'effectuer une analyse qualitative des éléments présents, présentant une masse atomique supérieure à 1, et de déterminer semi-quantitativement les proportions des différentes phases après correction ZAF ($Z = \text{numéro atomique} - A = \text{absorption des rayons X} - F = \text{fluorescence}$). Les échantillons analysés sont préalablement recouvert d'un film de carbone.

VII.3. Mesure de la densité apparente (ρ_a)

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

Les mesures ont été réalisées sur des pastilles en crue et des frittés de nickel pur, en effectuant au moins trois mesures pour chacune d'entre elles afin de vérifier la reproductibilité. La méthode est décrite en annexe 4.

VII.4. Microdureté Vickers (H_v)

La microdureté des échantillons frittés, de nickel pur, a été mesurée par indentation Vickers (H_{v0.3}) à l'aide d'un microduremètre *Shimadzu type M*, équipé d'un pénétrateur en diamant à base carrée, sur des sections transversales polies préalablement incluses dans une résine thermodurcissable.

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

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

m = charge appliquée (kg)

d = valeur moyenne de la diagonale (mm)

CHAPITRE III

***ELABORATION PAR FRITTAGE
NATUREL DU NICKEL PUR***

Chapitre 3

ELABORATION PAR FRITTAGE NATUREL DU NICKEL PUR

Ce chapitre, est consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques de frittage du nickel pur par dilatométrie à température variable (anisotheurme).

Diverses techniques (DRX, mesures de densité, de microdureté Vickers et microscopie optique), ont été utilisées pour caractériser les frittés de ce métal. Celui-ci constitue le matériau de base de l'alliage (Ni-1%Al) en masse, qui fera l'objet du chapitre suivant.

I- Travaux antérieurs sur le nickel

Le frittage du nickel pur ou allié a été intensivement étudié et un nombre assez important d'articles ont été publiés sur ce sujet. Citons entre autres, les travaux de Pernot [143] qui a mis au point un modèle théorique décrivant l'évolution de la contrainte à la rupture des frittés de nickel. Dans sa thèse, Sayd [144] a étudié les propriétés microstructurales et physiques des frittés de nickel en fonction des conditions de frittage. Tracey [18], quant à lui, s'est penché sur les propriétés des frittés de nickel à haute porosité (40 à 90%) ayant des applications spéciales comme par exemple la résistance à la corrosion en milieu alcalin. Il ressort de cette étude que la densification du métal au cours du frittage en phase solide est assurée essentiellement par des phénomènes de réarrangement, et de diffusion en volume. Il ajoute qu'au-delà de 600°C, la diffusion en volume s'accélère avec les changements de forme des pores. Schatt et Henz [19] ont travaillé sur le frittage du nickel par activation des défauts des comprimés de ce métal et ont conclu que la densification est due essentiellement à la présence d'une densité de défauts élevée aux zones de contact des particules et au transport des atomes depuis cette zone de contact. Enfin, citons le travail récent de Halem [145] qui a effectué le frittage naturel du nickel sous deux atmosphères différentes et à deux densités relatives différentes, afin d'étudier l'influence de la porosité et de l'atmosphère de frittage sur la réactivité de ce métal en présence d'oxygène.

II- ETUDE DILATOMETRIQUE ANISOTHERME DU NICKEL PUR

La dilatométrie fournit des indications très précises sur les températures de frittage des poudres, grâce au suivi de l'évolution dimensionnelle de poudres pastillées, en fonction de la température. Tous les essais ont été réalisés sous argon, avec une vitesse de montée en température identique et égale 5°C par minute.

Les évolutions du retrait $\frac{\Delta L}{L_0}$ (%) en fonction de la température du nickel pur est donnée

sur la figure III.1. :

La courbe de retrait anisotherme du nickel pur d'allure hyperbolique obtenue est classique et typique d'un frittage en phase solide [146]. Pendant le cycle thermique il apparaît successivement :

- * Tout au début on observe une très légère expansion, due à la dilatation des grains sous l'effet de la chaleur.
- * Ensuite vers 500°C débute le retrait qui s'achève vers 1250°C
- * La courbe présente un point d'inflexion vers T=800°C, qui correspond à la vitesse maximale de retrait.
- * Le retrait global est de l'ordre de 14%
- * La courbe de refroidissement est linéaire, sans aucune particularité. Elle nous a permis d'estimer le coefficient de dilatation thermique du nickel entre 20 et 1200°C, qui est de l'ordre de $14,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

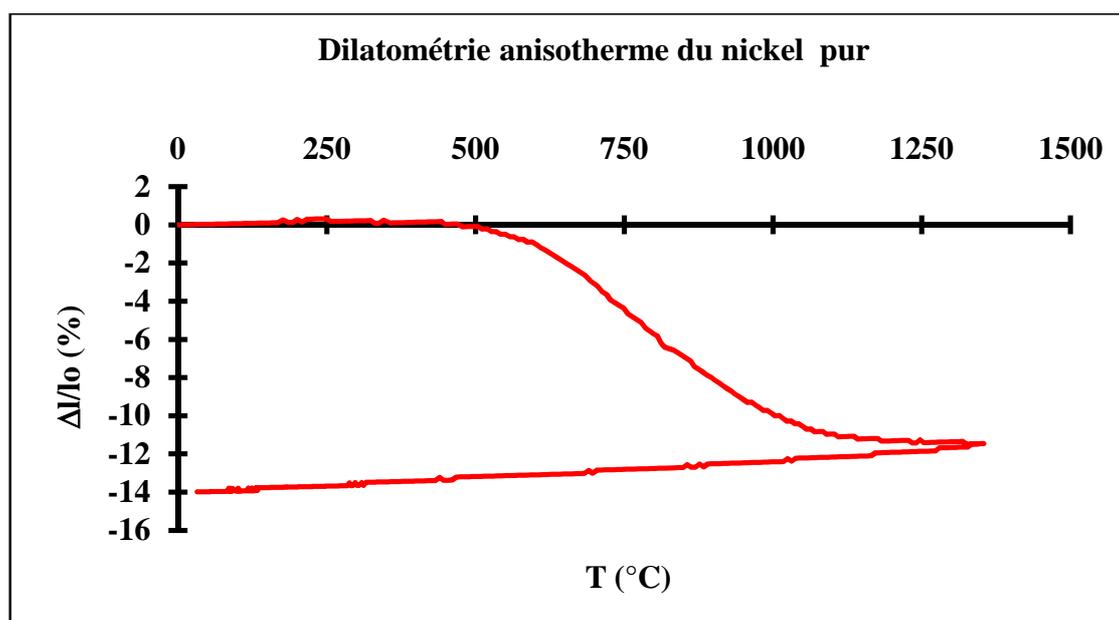


Figure III.1. Courbe de retrait à température variable du nickel pur.

III- CARACTERISATION DU NICKEL PUR FRITTE

L'analyse par diffraction des rayons X (*figure III.2*) ne révèle que les raies propres du nickel pur (*fiche JCPDS N°04-850*) donnée en annexe 2. Ce spectre nous a permis d'évaluer le paramètre de maille $a = 3,5235 \pm 0,0005 \text{ \AA}$.

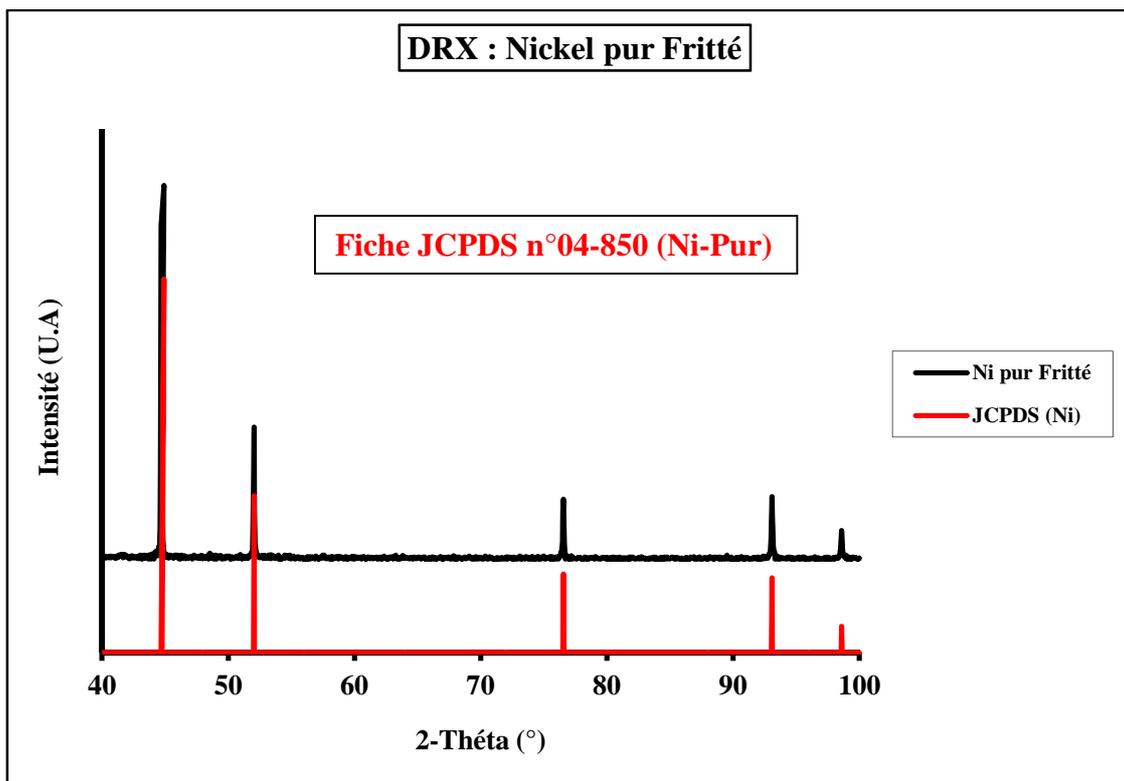


Figure III.2. Diagramme de DRX du nickel pur fritté.

Les valeurs de densité et de microdureté Vickers ($HV_{0,3}$) sont rassemblées dans le tableau III.1.

Fritté	Densité relative en cru	Taux de densification (%)	Microdureté Vickers ($HV_{0,3}$)
Ni	43 ± 1	97 ± 1	105 ± 2

Tableau III.1. Densité et microdureté Vickers des frittés de nickel pur.

La figure III.3 présente les caractéristiques microstructurales des échantillons après attaque chimique par une solution acide de composition volumique (50% HNO_3 + 50% CH_3COOH) pendant 20 secondes, la microstructure observée est constituée de gros grains de formes géométriques très diverses. On note aussi la présence de quelques pores inter et intra granulaires

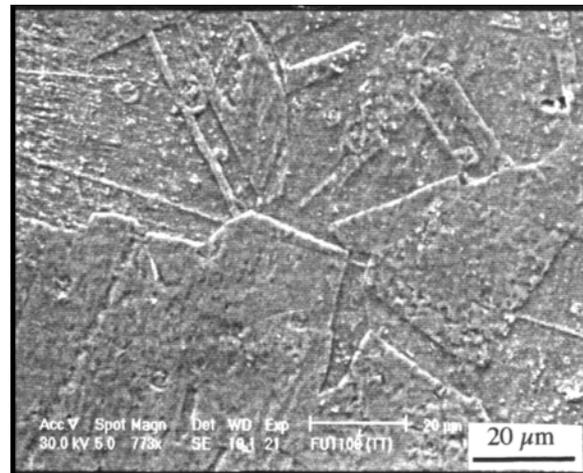


Figure III.3. Microstructure du nickel pur fritté (MO).

IV- DISCUSSION

La courbe de retrait à température variable est caractéristique d'un frittage en phase solide. Elle présente la même allure générale que celle des métaux purs tel que décrits dans la littérature [145,1]. On observe un point d'inflexion aux alentours de $T=800^\circ\text{C}$ [147], correspondant à la vitesse maximale de retrait. A cette température l'élimination de la porosité ouverte est très importante et se fait au fur et 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 [147]. D'après Levy [148], dans le cas du frittage des particules de même nature, le mécanisme de densification le plus probable est l'émission de lacunes au voisinage des pores et leur élimination rapide vers des puits fixes par diffusion en volume. Ceci est corroboré par Schatt [19] qui attribue le frittage du nickel à la présence d'une densité élevée de défauts ponctuels au voisinage des ponts, ce qui favorise les processus de diffusion. A partir de 1000°C , la vitesse de retrait a tendance à diminuer (changement de pente de la courbe). Cette étape, correspondant à l'élimination de la porosité fermée est plus lente car la porosité résiduelle est beaucoup plus difficile à éliminer [147].

La microstructure révélée par la microscopie optique confirme le taux de densification élevé du fritté de nickel pur. La valeur du coefficient de dilatation thermique calculée entre 20

et 1200°C au refroidissement ($\alpha=14,20.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$) semble en accord avec celle de la littérature ($\alpha = 13,40.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$) [149].

Les résultats de l'étude dilatométrique du nickel pur sont pratiquement conformes à ceux des métaux purs et typique d'un frittage en phase solide tels que donnés par la littérature [144,145].

On constate que le nickel présente une bonne aptitude au frittage avec un taux de densification de l'ordre de 97%.

CHAPITRE IV

**INFLUENCE DU CALCIUM
SUR L'OXYDATION DU NICKEL**

Chapitre 4

INFLUENCE DU CALCIUM SUR L'OXYDATION DU NICKEL

I. Introduction

Le nickel occupe une position cruciale en tant que matériau modèle dans les études d'oxydation thermique des métaux [24, 150-154], car $Ni_{1-x}O$ est le seul oxyde qui se forme à la surface des alliages riches en nickel. Or cet oxyde, qui fait partie d'une importante série d'oxydes de métaux de transition semiconducteurs de type-p, a fait l'objet de nombreuses études dans le passé. Néanmoins, le niveau de compréhension du mécanisme d'oxydation du nickel et de ses alliages laisse beaucoup à désirer, car l'analyse des résultats, généralement basée sur l'observation de couches de corrosion effectuée à température ambiante, ne permet pas d'avoir accès à la cinétique d'oxydation régie par des processus ayant lieu à température élevée. Le but de ce travail était donc de prendre en compte les propriétés thermodynamiques et de transport de $Ni_{1-x}O$, à température élevée, pour analyser les résultats expérimentaux d'oxydation du nickel.

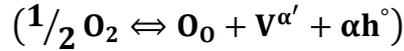
Notre étude est réalisée avec des polycristaux de nickel revêtus d'un film de CaO, afin d'éliminer l'influence du calcium sur les propriétés de transport du métal. Les résultats ont été analysés en tenant compte à la fois, d'une approche fondamentale des processus de transport dans des conditions de non-équilibre, dérivée d'équations de thermodynamique irréversible [151,155], et des propriétés thermodynamiques et de transport de monocristaux de $Ni_{1-x}O$ pur et dopé.

II- Propriétés thermodynamiques et de transport de l'oxyde de nickel pur et dopé

II.1- Propriétés thermodynamiques de l'oxyde de nickel–Influence du calcium sur la concentration et la nature des défauts majoritaires

Lorsque le nickel réagit avec l'oxygène, un film d'oxyde de nickel ($Ni_{1-x}O$) se forme sur la surface métallique. Les défauts majoritaires dans cet oxyde sont les trous électroniques (h°)

et les lacunes cationiques α fois ionisées négativement ($V^{\alpha'}$) [151,156], dont les concentrations dépendent de la température et de la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'oxyde



$$[h^\circ] = \alpha[V^{\alpha'}] = AK_V^{1/(\alpha+1)} (P_{O_2})^{1/2(\alpha+1)} \quad (1)$$

où K_V est la constante d'équilibre de formation des lacunes de nickel, O_O un ion oxygène sur son site du réseau, $A = \alpha^{1/(\alpha+1)}$ et les crochets indiquent les concentrations de défauts en fractions molaires dans le sous-réseau cationique.

Des analyses EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), réalisées avec des monocristaux d'oxyde de nickel pur et dopé calcium [157], ont montré que Ca^{2+} est un cation réducteur dans $Ni_{1-x}O$, donnant lieu à la formation de cations nickel de charge unité (Ni^+). En conséquence, lorsqu'on substitue sur un site Ni^+ un cation Ca^{2+} , le défaut cationique formé (Ca_{Ni}^*) aura une charge effective positive, ce qu'on peut schématiser par la réaction :



Où Ca_{Ni}^x représente un cation Ca^{2+} sur un site Ni^{2+} , et "e'" l'électron formé lors de cette réaction. Ces défauts influencent la concentration des lacunes de nickel à travers la condition de site-neutralité :

$$\alpha[V_{Ni}^{\alpha'}] + [e'] = [h^\circ] + [Ca_{Ni}] \quad (3)$$

Et le coefficient de diffusion du nickel (D_{Ni}), selon la relation [150,153] :

$$X_V D_V = X_{Ni} D_{Ni} \quad (4)$$

Où D_V est le coefficient de diffusion des lacunes de nickel, ($X_V = [V^{\alpha'}]$) leur concentration dans le sous-réseau cationique et X_{Ni} celle des cations nickel, avec $X_{Ni} \approx 1$.

Des mesures du coefficient Seebeck (Q) ont confirmé la présence des électrons dans l'oxyde de nickel dopé Ca (Eq.3). On peut rappeler que l'effet Seebeck apparaît en présence d'un gradient de température [158- 160]. Dans le cas des oxydes semi-conducteurs-p, où les porteurs électroniques sont les défauts les plus mobiles ($\mu_{elec} \approx 10^3 \mu_V$), il est dû à la diffusion de ces défauts vers la face où la température est la plus basse. La polarité de cette face indique donc le signe des défauts électroniques prédominants. Ainsi, si la polarité de cette face est positive, les trous électroniques sont les porteurs de charge majoritaires, et $Q_p > 0$. Si la polarité est négative, elle indiquera la prédominance des électrons, et $Q_n < 0$. Dans les deux cas, Q_p et Q_n sont des fonctions décroissantes de P_{O_2} . Lorsque les contributions des trous

électroniques et des électrons sont du même ordre de grandeur, on est alors en présence d'un semi-conducteur mixte, pour lesquels le coefficient Seebeck (Q_m) est une fonction croissante de P_{O_2} , qui peut prendre des valeurs positives ou négatives, selon la concentration relative des défauts électroniques (e' , h°).

Les valeurs du coefficient Seebeck obtenues avec des monocristaux d'oxyde de nickel pur et dopé [158,160] permettent de confirmer que ces échantillons sont des semi-conducteurs de type-p (figure IV.1). Cependant, les échantillons dopés présentent une différence de comportement de part et d'autre de $P_{O_2} \approx 10^{-4} \text{ atm}$:

* Pour $P_{O_2} > 10^{-4} \text{ atm}$, l'effet Seebeck est une fonction décroissante de P_{O_2} . Les trous électroniques sont donc les défauts majoritaires.

* Pour $P_{O_2} < 10^{-4} \text{ atm}$, l'effet Seebeck est positif et présente une fonction croissante de P_{O_2} . L'oxyde est un conducteur mixte, avec une concentration des trous électroniques supérieure à celle des électrons. Ces résultats sont cohérents avec ceux des analyses EELS. Ils confirment la présence des électrons dans l'oxyde de nickel et le caractère réducteur du calcium dans l'oxyde de nickel [157] (Eq.3).

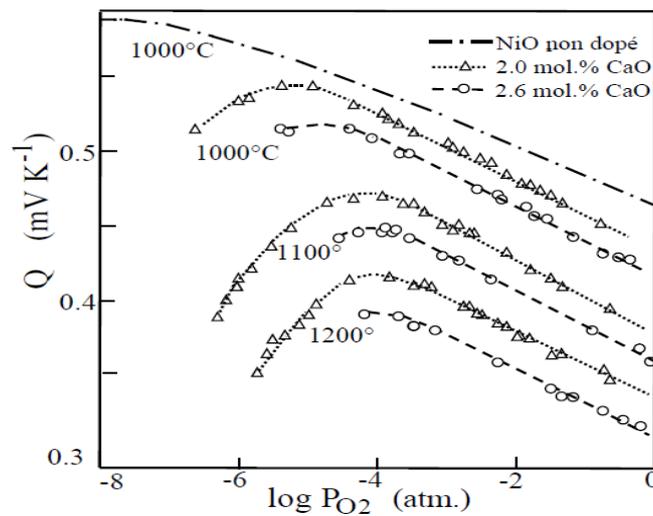


Figure IV.1. Influence de la teneur en calcium sur le coefficient Seebeck dans l'oxyde de nickel

II.2- Propriétés de transport de l'oxyde de nickel

II.2-a- Conductivité électrique de $Ni_{1-x}O$ à l'équilibre thermodynamique- Influence du calcium sur le domaine de stabilité du nickel.

On peut rappeler que la conductivité d'un oxyde semi-conducteur de type-p (Eqs.1) est contrôlée par les trous électroniques ($\mu_{h^\circ} \approx 10^3 \mu_V$) [151,156, 161] :

$$\sigma = e\mu p = \sigma_0(P_{O_2})^{1/2(\alpha+1)} \exp\left(\frac{1}{RT}\right) [-\Delta H_\mu - \Delta H_V (\alpha+1)] \quad (5)$$

Où (e) est la charge électronique, ΔH_v l'enthalpie de formation des lacunes cationiques, (μ) la mobilité des trous, supposée contrôlée par un processus de hopping ($\mu = \mu_0 \exp^{-\Delta H_\mu / RT}$) et ΔH_μ leur enthalpie de mobilité.

Sur la figure IV.2, nous avons reporté les résultats de mesures de conductivité électrique de monocristaux d'oxyde de nickel pur et dopé Ca, à 1100°C [158,160]. On peut noter sur cette figure la présence de court-circuits, notés "sc", qui apparaissent lorsque la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'oxyde diminue. Ces court-circuits indiquent l'apparition du nickel, et en conséquence le déplacement de la limite de phase Ni/NiO vers des P_{O_2} d'autant plus élevées que la teneur en calcium augmente (figure IV.3). Ces résultats sont en accord avec les analyses EELS effectuées dans le domaine de stabilité de l'oxyde, et confirment le caractère réducteur du calcium dans $Ni_{1-x}O$.

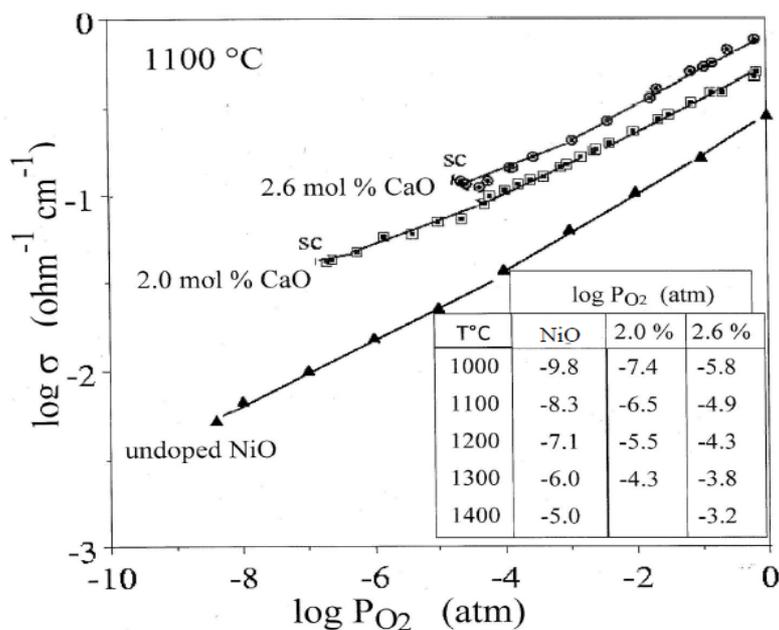


Figure IV.2. Influence du calcium sur la conductivité électrique de l'oxyde de nickel, à 1100°C.

II.2-b- Conductivité électrique en régime transitoire-Coefficient de diffusion chimique.

En régime transitoire, suite à une brusque variation de la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'échantillon, il apparaît un gradient de concentration des défauts dans l'oxyde (dC_d / dz), qui donne lieu à un processus de diffusion appelé diffusion chimique [151,156, 161, 162].

Le flux de défauts qui en résulte peut s'écrire dans la direction (z), d'après la première loi de Fick :

$$J_v = -\tilde{D} \frac{dC_d}{dz} \quad (6)$$

Où (\tilde{D}) est le coefficient de diffusion chimique et (C_d) la concentration de défauts ponctuels par unité de volume.

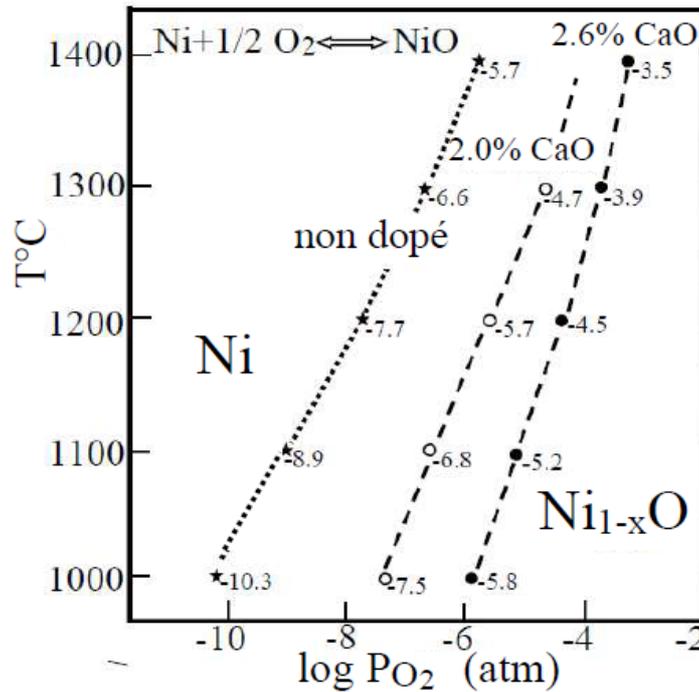


Figure IV.3 Influence du calcium sur la limite de phase Ni/NiO.

Le coefficient de diffusion chimique a été déterminé à partir de mesures de conductivité en fonction du temps, suite à une brusque variation de P_{O2} entre 10⁻³ (argon) et 0,21 atm (air) [151, 156,162]. Sur la figure IV.4 nous avons reporté les valeurs de \tilde{D} obtenues avec des monocristaux de NiO pur et dopé Ca. Le tracé d'Arrhénius montre que :

$$\tilde{D}(\text{NiO dopé Ca}) > \tilde{D}(\text{NiO}) \quad (7)$$

Sachant que le coefficient de diffusion chimique est proportionnel au coefficient de diffusion des lacunes cationiques ($V_M^{\alpha'}$) [151,156, 161, 162] :

$$\tilde{D} \approx (1 + \alpha)D_v \quad (8)$$

et que la valeur de la charge moyenne des défauts n'est pratiquement pas influencée par la présence du calcium, comme le montre la pente des courbes de conductivité (figure IV.2)

$(\ln \sigma - \ln P_{O_2}) = 1 - 2(\alpha + 1)$ [151, 156], pour $P_{O_2} > 10^{-3}$ atm, on peut affirmer que les valeurs plus élevées du coefficient de diffusion chimique des échantillons dopés sont dues à une augmentation du coefficient de diffusion des lacunes cationiques [150,151] :

$$D_V(\text{NiO dopé Ca}) > D_V(\text{NiO}) \tag{9}$$

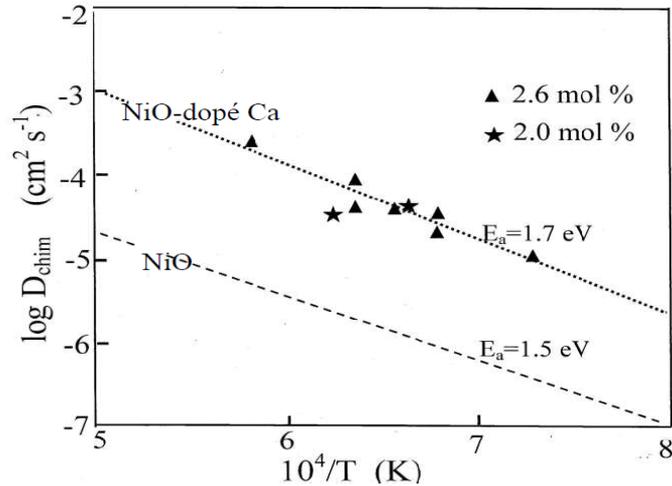


Figure IV.4. Influence du calcium sur le coefficient de diffusion chimique de monocristaux d'oxyde de nickel.

II.2-c- Influence d'une force de transport extérieure de diffusion -Démixtion cinétique.

Si on considère un oxyde (AO,BO γ) semi-conducteur de type-p, on peut rappeler qu'en présence d'une force de transport extérieure de diffusion (\mathcal{F}), telle qu'un gradient de P_{O_2} ($\mathcal{F} = d \ln a_{O_2} / dz$) Ou un champ électrique appliqué E ($\mathcal{F} = q_i E / kT$), des flux de cations (J_i) et de lacunes cationiques (J_V) apparaissent dans le matériau dans la direction des basses concentrations en cations (basse P_{O_2} ou cathode), et sont couplés selon la relation [150,151, 155] :

$$J_V + \sum J_i = 0 \tag{10}$$

Si on ne tient pas compte des effets de corrélation, les flux cationiques dans la direction "z", peuvent s'écrire, par rapport au sous-réseau d'oxygène supposé immobile ($D_O \ll D_{Ni}$):

$$J_i = - \frac{C_i}{RT} D_i \frac{d\eta_i}{dz} \tag{11}$$

où $d\eta_i/dz$ est le gradient de potentiel électrochimique des espèces chargées, $C_{i=X_i} C_M$ la concentration de cations par unité de volume (mol/cm³) et C_M la concentration de sites cationiques dans le sous-réseau cationique (en mol/cm³).

Sachant qu'aucun courant ne traverse l'oxyde lors de la migration des cations ($J_{e'} + J_{h'} = 0$), et en supposant à la fois un équilibre chimique local entre les différentes espèces dans chaque élément de volume ($\gamma/2O_2 + B \rightleftharpoons BO_\gamma$) [150,155] et une concentration de l'oxyde soluté BO_γ dans AO (ou de $B^{\delta+}$ dans le sous-réseau cationique) suffisamment faible pour que la loi de Raoult puisse être appliquée ($X_{BO_\gamma} = m \ll X_{AO} \approx 1$), on montre que l'Eq.11 peut s'écrire [155] :

$$J_i = -\frac{C_i}{RT} D_i \frac{d\mu_i}{dz} = C_M D_i \left[-\frac{dx_i}{dz} + x_i \gamma \frac{d \ln a_0}{dz} \right] = C_M D_i \left[-\frac{dx_i}{dz} + x_i \gamma \mathcal{F} \right] \quad (12)$$

Où $\gamma = \delta - 2$ et \mathcal{F} est la force de diffusion extérieure, avec [211,216] :

$$\mathcal{F} = \frac{d \ln a_0}{dz} = (1 + \alpha) \frac{d \ln x_V}{dz} \quad (13)$$

si la force de transport est due au gradient d'activité de l'oxygène ($a_0 = (P_{O_2}^{1/2})$), qui contrôle le gradient de concentration des lacunes cationiques :

$$\mathcal{F} = \frac{q_i E}{KT} \quad (14)$$

si la force de transport est due à un champ électrique appliqué (E).

On peut rappeler que si les coefficients de diffusion des cations A et B sont différents ($D_A \neq D_B$), ces flux (Eq.12) donnent lieu à une redistribution des cations dans le réseau cationique, appelée *démixtion cinétique*.

Des analyses EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) ont été réalisées en fin d'expérience sur une coupe transversale polie d'un monocristal d'oxyde de nickel dopé calcium (1.0% en poids), maintenu en présence d'un champ électrique appliqué ($E=0,5V/mm$) durant 60 jours sous air, à 1292°C. Les résultats reportés sur la figure IV.5 montrent un enrichissement en calcium au voisinage de la cathode, c'est-à-dire au voisinage de la face où arrivent les cations, ce qui est donc dû à une diffusion plus rapide des cations Ca^{2+} :

$$D_{Ca} > D_{Ni} \quad (15)$$

On peut noter que ce résultat diffère de celui obtenu avec des monocristaux d'oxyde de nickel non dopé ($D_{Ca} < D_{Ni}$) [163], ce qui peut être dû à des effets de corrélation et à l'influence de Ca^{2+} sur la nature et la concentration des défauts majoritaires (Eqs.1,3).

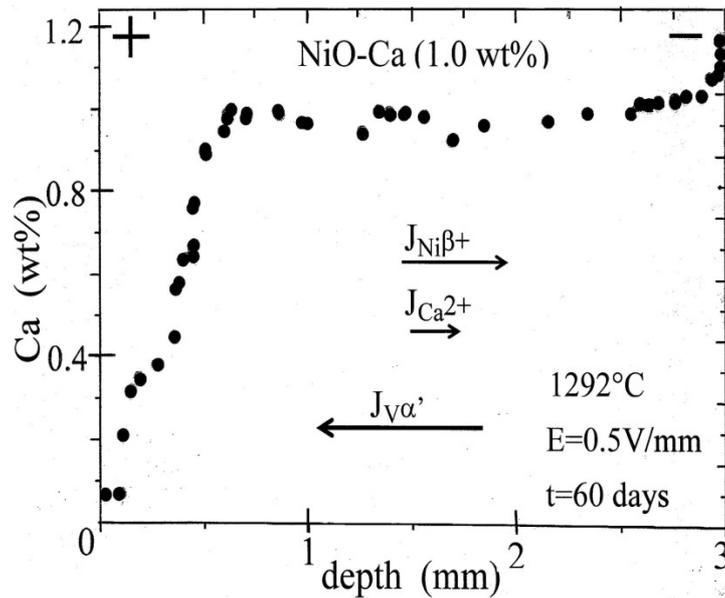


Figure IV.5. Profil de démixtion cinétique d'un monocristal d'oxyde de nickel dopé calcium (1.0% en pds)

III- Résultats expérimentaux - Influence du calcium sur la cinétique d'oxydation du nickel.

III.1- cinétique d'oxydation

Sur la figure IV.6 nous avons reporté les courbes de cinétique d'oxydation isotherme obtenues, sous air, pour des échantillons de nickel polycristallin non revêtus et revêtus sur une face d'un film de CaO ($\leq 50\text{nm}$), et sur la figure IV.7 le tracé d'Arrhénius de la constante de vitesse parabolique (k_p) :

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right) = k_p \sqrt{t} \quad (16)$$

Δm : prise de masse de l'échantillon en g

S : surface de l'échantillon en cm^2 (supposée constante pendant le temps d'exposition).

t : temps d'exposition

K_p : constante de vitesse parabolique

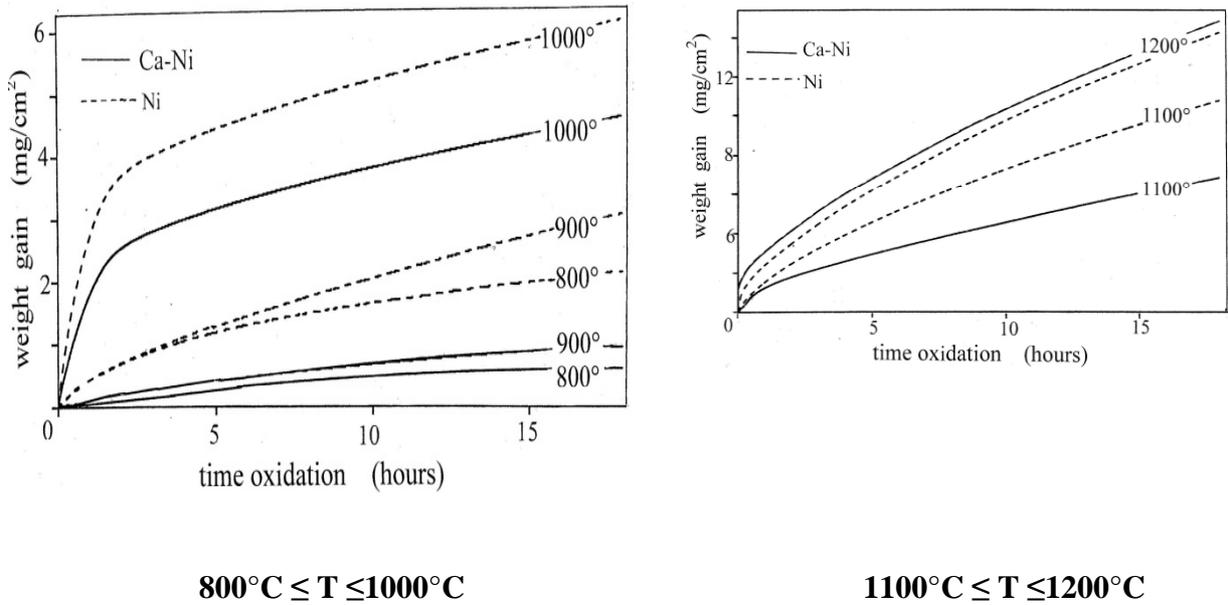


Figure IV.6. Influence du calcium sur la prise de poids isotherme du nickel polycristallin, en fonction du temps.

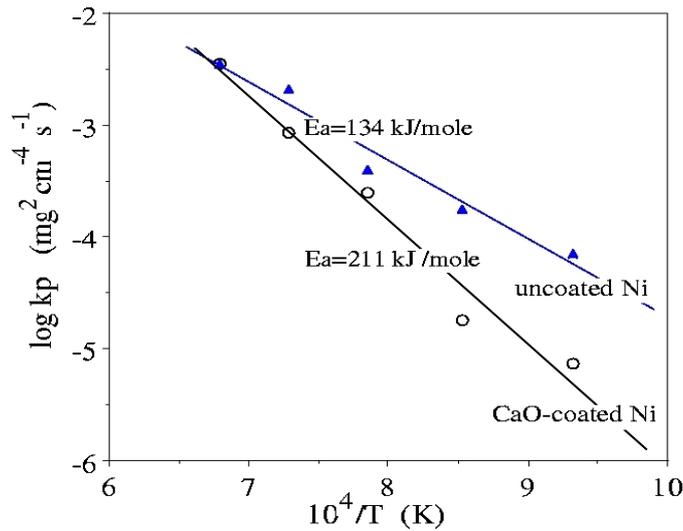


Figure IV.7. Influence du calcium sur le tracé d'Arrhénius de la constante parabolique d'oxydation.

A $T < 1200^{\circ}\text{C}$, ces résultats montrent que la présence d'un revêtement de CaO réduit la vitesse d'oxydation (*figure IV.6*), et la cinétique d'oxydation des échantillons suit une loi parabolique (*figure IV.7*), en accord avec la théorie de Wagner [24,150], et avec les valeurs de l'énergie d'activation de diffusion (E_a/dif) de l'oxyde de nickel monocristallin [151-154, 156,164]. Bien que la détermination de (E_a/kp) soit moins précise, suite à la variation de la taille des grains en fonction du temps et au travers de la couche d'oxyde. En effet, on peut

rappeler qu'Atkinson et al. [152,153] par exemple ont montré que l'oxydation du nickel non dopé est contrôlée par la diffusion des cations le long des joints de grains ($E_{a(gb)}=172\text{kJ}$), à $T < 1000^\circ\text{C}$, tandis que la diffusion de réseau prédomine à des températures plus élevées (242 kJ/mole) NiO.

III.2- Composition des couches d'oxydation

Les profils de concentration du calcium, à travers la couche d'oxyde (figure IV.8) formée sur la face du nickel revêtu d'un film de CaO, ont été déterminés par analyse EPMA.

* À 900°C , on observe une démixtion cinétique des cations à travers la couche, avec une concentration très élevée du calcium dans une région localisée, qui coïncide approximativement avec la position initiale du revêtement. De part et d'autre de ce maximum, la concentration de Ca^{2+} est plus importante dans la couche d'oxydation externe (après le maximum), ce qui indique une diffusion du calcium plus rapide que celle du nickel ($D_{Ca} > D_{Ni}$), en accord avec les résultats de démixtion cinétique obtenus à partir des expériences réalisées pour des monocristaux d'oxyde de nickel dopé (Eq 13), en présence d'un champ électrique appliqué (figure IV.5).

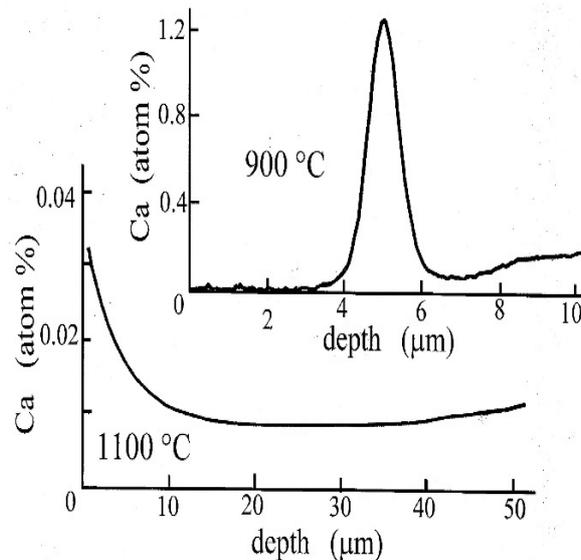


Figure IV.8. Profil de concentration du calcium à travers l'oxyde, formé sur la face du nickel recouverte d'un film de CaO, après 18h d'oxydation à 900°C et 1100°C .

(Origine des distances interface Ni/NiO)

* À 1100°C , la concentration du calcium à travers la couche d'oxydation est très faible. Elle ne présente qu'une augmentation près de la surface du nickel, qui peut résulter de la ségrégation d'équilibre [165].

On peut noter que ces résultats sont cohérents avec la diffusion des cations vers la surface externe de la couche d'oxydation, et avec l'influence décroissante de Ca^{2+} sur la cinétique d'oxydation lorsque la température augmente, suite à la dilution plus importante du calcium dans la couche d'oxyde (*figure IV.8*).

III.3- Morphologie des couches

Des analyses par diffraction RX permettent de confirmer que l'oxyde formé lors de l'oxydation du nickel est l'oxyde de nickel [156,166-168]. Les observations en microscopie électronique de coupes transversales d'échantillons (*figure IV.9*) mettent en évidence une structure duplex, avec des grains allongés dans la couche externe. De plus, aucune fissure n'est observée à l'interface métal/oxyde des échantillons de nickel revêtu d'un film de CaO (*figure IV.9b*), contrairement au nickel non revêtu (*figure IV.9a*), et l'interface métal/oxyde est irrégulière, ce qui favorise l'adhérence de l'oxyde au nickel.

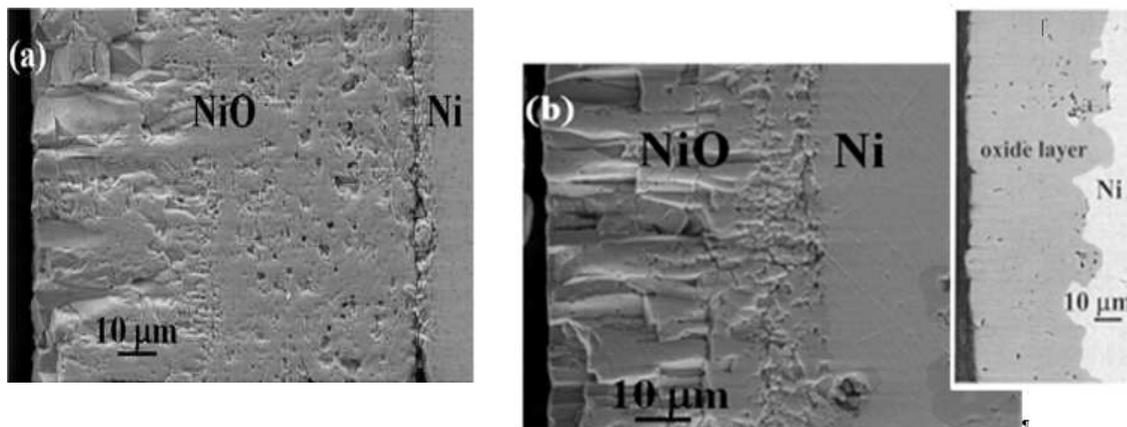


Figure IV. 9. Coupes transversales de couches d'oxyde de nickel (Ni_{1-x}O) formées sur des polycristaux de nickel non revêtu (a) et revêtu de CaO (b), à 1100°C.

III.4. Discussion

III.4.a-Rappels

Les résultats reportés précédemment, nous ont tout d'abord permis de confirmer que la cinétique d'oxydation des polycristaux de nickel, revêtus ou non d'un film de CaO, est contrôlée principalement par la diffusion des cations vers la surface externe de la couche d'oxydation, dans l'intervalle de température étudié, en accord avec la théorie de Wagner [24,150-153,164]. Ils nous ont permis également de montrer qu'un revêtement de CaO réduit

la cinétique d'oxydation du nickel à $T < 1200^\circ\text{C}$, en accord avec les travaux de Gonzales et al [169].

On peut rappeler que ces auteurs ont attribué ces résultats à des effets de blocage, dus à des précipités de CaO observés aux joints de grains.

Cependant, cette interprétation, basée sur des observations effectuées à température ambiante, laisse beaucoup à désirer, et les auteurs ne donnent aucune explication sur les conditions dans lesquelles ces précipités pourraient se former lors de la croissance des couches. De plus, on peut noter que le coefficient de diffusion des lacunes cationiques augmente à travers la couche avec l'augmentation de la concentration du calcium (Eq.9), ce qui favorise la diffusion des cations et non la formation de précipités. De plus, à l'exception du pic de concentration en calcium observé à 900°C , au niveau de la position initiale du dépôt de CaO (*figure IV.8*), les profils de concentration du calcium à travers l'oxyde ne présentent aucun pic pouvant être attribué à des précipités.

III.4.b-Analyse formelle des résultats

Dans ce qui suit, nous avons analysé les résultats d'oxydation du nickel obtenus pour des échantillons polycristallins de nickel, revêtu ou non d'un film de CaO, sur la base d'une analyse formelle [8], dérivée d'équations de thermodynamique irréversible [150,151,159] et de résultats concernant les propriétés thermodynamiques et de transport de monocristaux d'oxyde de nickel pur et dopé calcium [158,160].

Tout d'abord, comme nous l'avons rappelé précédemment (*paragraphe II, 2c*), si on considère un oxyde ($\text{AO}, \text{BO}\gamma$) semi-conducteur de type-p soumis à une force de transport extérieure de diffusion (\mathcal{F}), tel qu'un gradient de P_{O_2} ($\mathcal{F} = d \ln a_0 / dz$), des flux de défauts apparaissent dans le matériau. Si l'on néglige en première approximation les effets de corrélation, les flux de cations peuvent être décrits par l'équation suivante (Eqs.12, 13) :

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{C}_M \mathbf{D}_i [-(dx_i / dz) + x_i \mathcal{F}] \quad (17a)$$

$$\text{avec } \mathcal{F} = \frac{d \ln a_0}{dz} = (1 + \alpha) \frac{d \ln x_V}{dz} \quad (17b)$$

où \mathbf{C}_M est la concentration totale de sites cationiques dans le réseau (en mol/cm^3), x_i la fraction molaire des cations i , dx_i/dz et \mathbf{D}_i leur gradient de concentration et leur coefficient de diffusion, respectivement, et $a_0 = \left(P_{\text{O}_2}^{1/2} \right)$.

Ces flux, couplés au flux de lacunes (Eq.10), donnent lieu à la formation de nouveaux sites cationiques avec l'arrivée simultanée des lacunes à l'interface Ni/NiO et des cations à

l'interface métal/oxyde. Il en résulte un déplacement des interfaces par rapport au référentiel du laboratoire (ou du sous-réseau oxygène supposé immobile ($D_0 \ll D_i$), avec une vitesse :

$$V_{\text{oxid}} = J_v C_M (1 - X_V) = (J_A + J_B) C_M (X_A + X_B) \approx (J_A + J_B) C_M \quad (18)$$

Si l'on substitue les équations 17 dans l'équation 18, on montre que la vitesse de croissance des couches d'oxydation s'écrit [155] :

-dans le cas d'une couche d'oxydation (AO, BO_γ), diluée en cations solutés :

$$V_{\text{oxid}} = -(\gamma D_B - D_A) m \mathcal{F} + (D_B - D_A) \frac{dm}{dz} - D_A \mathcal{F}_{(\text{dop})} \approx (D_B - D_A) \frac{dm}{dz} - D_A \mathcal{F}_{(\text{dop})} \quad (19a)$$

-et dans celui d'une couche qui croît à la surface du métal pur :

$$V_{\text{oxid}} = -\frac{J_{A^{2+}}}{C_M} = -D_A \mathcal{F}_{(\text{NiO})} \quad (19b)$$

où $m = X_B \approx 0$, $\mathcal{F}_{(\text{dop})}$ est la force d'entraînement des cations dans NiO dopé Ca et $\mathcal{F}_{(\text{NiO})}$ dans NiO non dopé.

Les Equations 19 montrent que la vitesse d'oxydation dépend de la force de diffusion extérieure, \mathcal{F} , des coefficients de diffusion des cations et des processus de démixtion cinétique (dm/dz), paramètres qui dépendent de la présence du calcium dans la couche d'oxydation formée sur le nickel revêtu d'un film de CaO. En effet:

- La présence de Ca^{2+} dans la couche d'oxydation interne (dépôt initial de CaO non totalement dissous ou ségrégation d'équilibre (*figure IV.8*), donne lieu à un déplacement de l'interface Ni/NiO vers des pressions partielles d'oxygène plus élevées (*figure IV.3*), d'où une force de transport extérieure moins importante (**Eqs.17 / $\mathcal{F} = 1 - 2 \ln P_{O_2}$**) :

$$\mathcal{F}_{(\text{dop})} < \mathcal{F}_{(\text{NiO})} \quad (20)$$

qui contribuera à la diminution de la vitesse d'oxydation (Eq.19a)

- De plus, suite à la démixtion cinétique des cations (*figure IV.8*) entre l'interface Ni/NiO et l'interface NiO/air, le profil de concentration des cations Ca^{2+} dans l'oxyde est positif :

$$\frac{dm}{dz} > 0 \quad (21a)$$

ce qui est dû à une diffusivité plus grande du calcium que celle du nickel dans la couche d'oxydation (Eq.15), d'où :

$$D_{\text{Ca}} - D_{\text{Ni}} > 0 \quad (21b)$$

En conséquence, le terme $(D_B - D_A) \frac{dm}{dz}$ est positif (Eq.19a). La démixtion cinétique des cations (Eq.21a) et l'influence des cations Ca^{2+} sur les processus de diffusion (Eq.21b) contribuent donc également à la diminution de la vitesse d'oxydation des échantillons de nickel revêtus d'un film de CaO (Eq.19a).

Par ailleurs, il est intéressant de rappeler les résultats d'oxydation du nickel en présence des cations actifs Ce^{4+} [168,170] et Al^{3+} [171,172], similaires à ceux obtenus lors de notre étude.

a- Influence d'un revêtement d'oxyde cérium

En effet, un revêtement de CeO_2 a un effet bénéfique sur l'oxydation du nickel (figure IV.10). On peut noter que ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Chadwick et al. [168], à $T < 1000^\circ\text{C}$, qui les avaient attribués à la présence de précipités de CeO_2 , détectés par diffraction des électrons, interprétation analogue à celle proposée par Gonzales et al. [169].

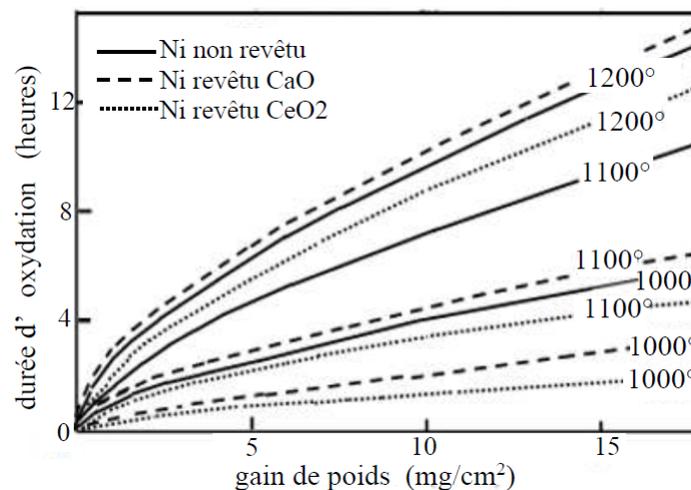


Figure IV. 10. Prise de poids isotherme en fonction du temps des polycristaux de nickel non revêtus et revêtus de CaO ou CeO_2 . [160,170]

- Par ailleurs, compte tenu de l'influence similaire des cations Ca^{2+} et Ce^{4+} sur l'oxydation du nickel en présence d'un revêtement de CaO ou de CeO_2 (figure IV.10), il était intéressant de comparer l'analyse des résultats d'oxydation effectuée sur la base des équations 19, pour mieux cerner l'origine de l'effet bénéfique de ces cations.

On peut rappeler qu'en présence d'un revêtement d'oxyde de cérium [170,173] :

- La concentration du cérium est plus élevée au voisinage de l'interface Ni/NiO (figure IV.11), suite aux processus de démixtion cinétique dus à la diffusivité plus élevée des cations nickel ($D_{\text{Ni}} > D_{\text{Ce}}$). En conséquence, la concentration des lacunes cationiques dans l'oxyde (Eq.1), qui dépend de la concentration du cérium ($[\text{h}^\circ] + 2[\text{Ce}_{\text{Ni}}] = \alpha[\text{V}^{\alpha'}]$), est plus importante au voisinage de cette interface, c'est-à-dire plus proche de la concentration des lacunes au voisinage de la surface de la couche. Il en résultera une diminution du gradient de concentration

des lacunes cationiques au travers de la couche, et par voie de conséquence une diminution de la force de transport extérieure, \mathcal{F} (Eq.17b).

- La diffusivité des cations nickel dans l'oxyde de nickel est plus élevée dans le matériau dopé cérium. En conséquence (figure IV.11), la diminution de la concentration du cérium à travers la couche d'oxydation (exception de l'augmentation à 900°C, qui est due au dépôt de CeO₂ résiduel), donnera lieu à un effet de blocage sur la diffusivité des cations nickel dans la couche d'oxydation externe, d'autant plus important que l'on sera proche de la surface de l'oxyde. Il va donc se former des entités NiO, comme ont pu l'observer Atkinson et al [173] lors de l'oxydation d'alliages (Ni, Cr). Ces entités freineront la diffusivité des cations, et contribueront à la diminution de la vitesse d'oxydation.

- Le terme $(D_B - D_A) \frac{dm}{dz}$ est positif, suite à la diffusivité plus faible des cations Ce⁴⁺ ($D_{Ce} < D_{Ni}$) et à la démixtion cinétique des cations (figure IV.11) entre l'interface Ni/NiO et l'interface NiO/air $\frac{dm}{dz} < 0$. En conséquence, le premier terme de l'équation 19a simplifiée $(D_B - D_A) \frac{dm}{dz} > 0$, de même signe que la force de transport \mathcal{F} , contribuera donc également à la diminution de v_{oxid} (Eq.19a).

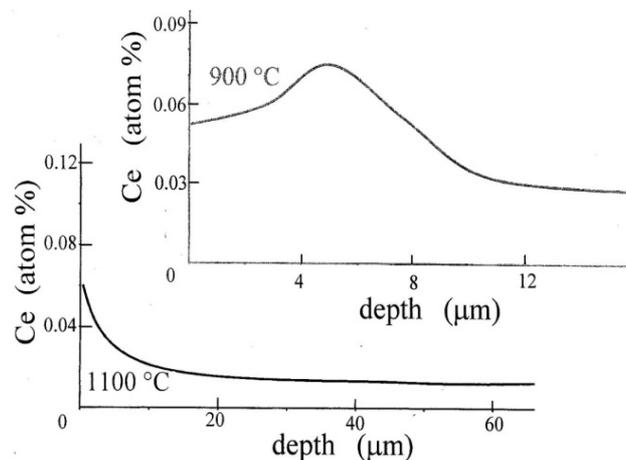


Figure IV.11. Profil de concentration du cérium à travers l'oxyde de nickel, après 18h d'oxydation à 900°C et 1100°C. [170]
(Origine des distances est l'interface Ni/NiO)

b- Influence de l'aluminium sur l'oxydation du nickel

Récemment, Halem et al. [171,172] ont montré les limites de telles analyses, effectuées sur la seule base d'observations effectuées à température ambiante. En effet, lors d'une étude de l'oxydation thermique d'alliages dilués, Ni-Al (figure IV.12) [174,175], ces auteurs ont observé

que la vitesse d'oxydation des alliages Ni-Al, à $T < 1000^\circ\text{C}$, est en accord avec les résultats d'oxydation de monocristaux d'oxyde de nickel pur et dopé Al, dans leur domaine de stabilité. Par contre, à $T > 1000^\circ\text{C}$ (figure IV.12), est en désaccord avec les résultats obtenus avec les monocristaux de Ni_{1-x}O dopé au Al, la croissance du film d'oxyde à la surface des alliages Ni-Al est plus rapide que celle observée pour la vitesse d'oxydation des monocristaux.

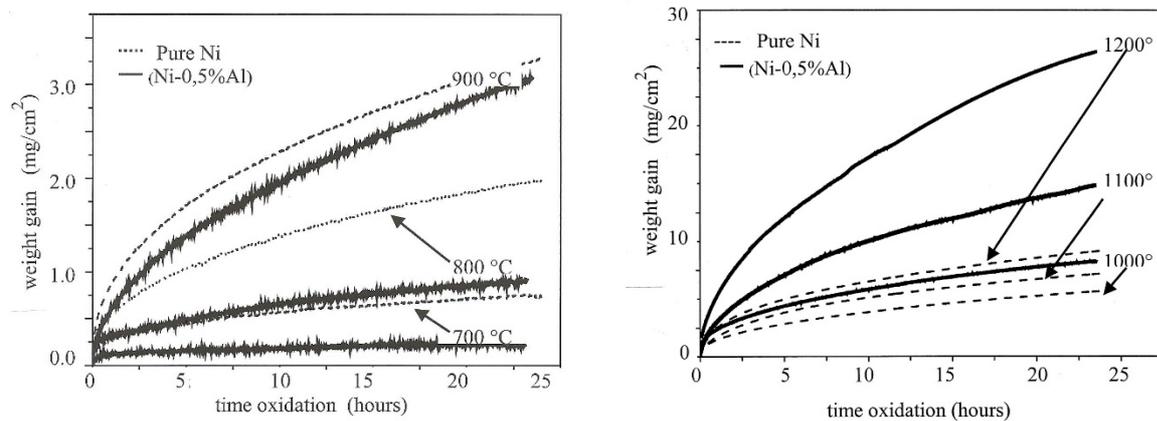


Figure IV 12. Influence des cations Al^{3+} sur la cinétique d'oxydation du nickel pur et de l'alliage Ni-Al (0,5% en poids) [171,172].

Ces résultats supposent donc l'existence, dans les films d'oxydation du nickel, d'un mécanisme de transport plus rapide que celui dû à la seule diffusion des cations. Cette hypothèse est confirmée par les résultats expérimentaux obtenus par Atkinson et al. [174]. En effet, ces auteurs ont effectué des oxydations séquentielles d'alliages de nickel dilués en chrome dans des atmosphères enrichies successivement en ^{16}O ou en ^{18}O . En fin d'expérience, des analyses SIMS (Secondary Ions Mass Spectroscopy) leur ont permis d'observer une pénétration importante de l'isotope dans le film d'oxyde formé. La diffusivité de l'oxygène dans NiO étant trop faible pour expliquer ces observations, Atkinson et al. ont attribué ces résultats à un transport de molécules d'oxygène le long de canaux, générés par des contraintes dues à des entités de NiO, observées par MEB dans les joints de grains [174], sans avoir pu cependant démontrer leur existence à haute température.

Ce n'est que récemment que Halem et al [171,172] ont pu confirmer la présence de ces entités à haute température et, par voie de conséquence, l'analyse effectuée par Atkinson et al [174] :

- Tout d'abord, suite à des mesures du coefficient de diffusion du nickel dans des monocristaux de NiO pur et dopé Al, Atkinson et al [117, 156] ont montré que le coefficient d'auto-diffusion du nickel (D_{Ni}^*) augmente dans les monocristaux d'oxyde de nickel dopé Al

$$(D_{Ni}^*)_{dopé} > (D_{Ni}^*)_{pur} \quad (22)$$

Par ailleurs, Halem et al. [171,172], suite aux résultats d'oxydation des monocristaux d'oxyde de nickel pur et dopé Al ou Cr dans leur domaine de stabilité et à ceux obtenus lors du maintien de ces monocristaux hors équilibre thermodynamique, par l'intermédiaire d'un champ électrique appliqué entre les deux extrémités des échantillons ($L=3\text{mm}$, $s=4\text{mm}^2$), ces auteurs ont pu expliquer les mécanismes de transport mis en jeu lors de l'oxydation thermique des alliages de nickel. A la fin des expériences en présence d'un champ électrique appliqué, des analyses EPMA (Electron Probe Micro Analysis) sur une coupe longitudinale des monocristaux, ont permis à Halem et al de déterminer les profils de démixtion cinétique des cations entre l'anode et la cathode (*figure IV.13*).

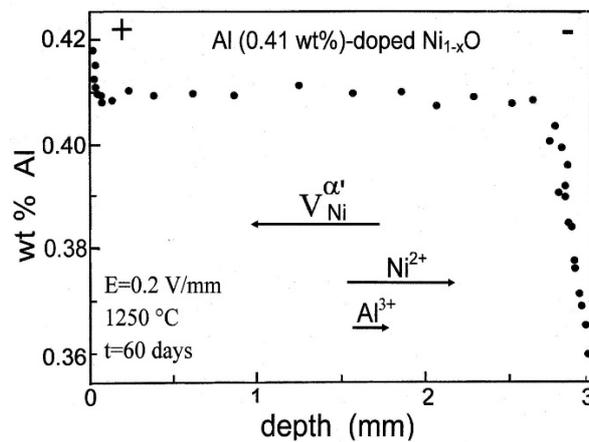


Figure IV.13. Démixtion cinétique des cations Al^{3+} dans un monocristal de NiO, maintenu dans un champ électrique, durant 60 jours à 1250°C [15,16].

- L'appauvrissement des cations solutés (Al^{3+}), observée dans la direction des flux cationiques, indique tout d'abord que leur diffusivité est plus faible que celle du nickel :

$$D_{Al} < D_{Ni} \quad (23)$$

- De plus, la cohérence observée entre ces profils et la redistribution des cations dans les couches d'oxydation des alliages Ni-Al [171,172], montre que cette redistribution est due à des processus de démixtion cinétique (dû à la différence de diffusivité des cations), donnant lieu à un appauvrissement des cations solutés dans la couche d'oxydation externe (figure IV.13 et [171,172]).

En conséquence, suite à ces deux séries de résultats : diffusivité plus faible du nickel dans l'oxyde de nickel pur (Eq.22), et démixtion cinétique des cations solutés dans le film d'oxydation [171,172], un effet de blocage des cations nickel intervient dans la couche d'oxydation externe, appauvrie en cations solutés [171,172]. Il en résulte des enrichissements locaux, qui vont donc générer les entités "NiO", observées à température ambiante dans les joints de grains, par Atkinson et al. [174].

En définitive, cet ensemble de résultats montre que l'effet bénéfique du calcium lors de l'oxydation du nickel est due à l'influence des cations Ca^{2+} , d'une part sur les propriétés thermodynamiques (déplacement de l'interface (Ni/NiO) qui donnent lieu à une diminution de la force de transport externe de diffusion F (Eq.20), et d'autre part sur les propriétés de transport à l'origine des processus de démixtion cinétique des cations dans la couche d'oxydation (Eqs.21).

On peut noter que ce résultat permet d'expliquer l'influence du calcium sur l'adhérence de la couche d'oxydation au nickel (figure IV.9). En effet, suite à la diminution de la vitesse d'oxydation des échantillons revêtus d'un film de CaO, le flux de lacunes arrivant à l'interface Ni/NiO est moins important. Les lacunes sont donc plus facilement éliminées avec l'arrivée des atomes de métal à l'interface, en donnant lieu à la formation de cations, ce qui évite leur accumulation à l'origine de pores et de fissures.

5. Conclusion

Lors de cette étude, nous avons tout d'abord confirmé que l'oxydation du nickel est contrôlée par la diffusion des cations vers la surface externe de la couche d'oxyde, en accord avec la théorie de Wagner et les résultats expérimentaux de la littérature. De plus, sur la base d'une analyse formelle de l'oxydation, reposant sur des équations de thermodynamique irréversible, et de résultats concernant les propriétés thermodynamiques et de transport de monocristaux d'oxyde de nickel, nous avons montré que l'effet bénéfique d'un revêtement de CaO sur la cinétique d'oxydation du nickel est dû :

-à la démixtion cinétique des cations, suite à la différence des mobilités des cations nickel et calcium dans la couche d'oxydation du nickel, revêtu d'un film de CaO à :

- l'influence du calcium sur les processus de diffusion dans l'oxyde,

- la diminution de la force motrice de diffusion des cations, due à l'effet réducteur des cations Ca^{2+} dans NiO, donnant lieu au déplacement de l'interface Ni/NiO vers des pressions partielles d'oxygène plus élevées.

Par ailleurs, cet effet bénéfique du calcium sur la cinétique l'oxydation du nickel permet d'expliquer l'absence de fissures à l'interface Ni/NiO. En effet, suite à la diminution du flux de lacunes arrivant à cette interface, celles-ci sont plus facilement éliminées par la formation de cations nickel, ce qui évite leur accumulation et la formation de pores à l'interface, et favorise en conséquence l'adhérence de la couche d'oxydation au nickel.

CONCLUSION - GENERALE

Cette étude, effectuée sur la base d'une analyse formelle des propriétés thermodynamiques et de transport d'oxydes, tels que NiO, nous a permis d'identifier les facteurs contrôlant la cinétique d'oxydation du nickel en présence d'un revêtement de CaO.

Des analyses EELS de monocristaux d'oxyde nickel pur et dopé Ca, nous a permis d'identifier la présence de cations nickel ionisés une fois positivement (Ni^+) dans les échantillons dopés. Cet effet réducteur du calcium dans NiO a été confirmé par des mesures de conductivité électrique et d'effet Seebeck de monocristaux de NiO pur et dopé, en équilibre thermodynamique avec le milieu environnant. Nous avons pu ainsi montrer que les cations Ca^{2+} ont un effet dopant dans NiO, donnant lieu à une conductivité mixte (h° , e') pour des pressions partielles d'oxygène (P_{O_2}) inférieures à 10^{-4} atm, et mettre en évidence la présence de court-circuits, lorsque la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'oxyde diminue. Ces derniers résultats, qui indiquent un déplacement de la limite de phases Ni/NiO vers des P_{O_2} d'autant plus élevées que la teneur en calcium augmente, permettent de confirmer que Ca^{2+} est un cation réducteur dans l'oxyde de nickel.

Des mesures de conductivité électrique, effectuées en régime transitoire. Elles ont permis de montrer que les valeurs du coefficient de diffusion chimique et de la mobilité des lacunes cationiques sont plus élevées dans les monocristaux d'oxyde de nickel-dopé Ca que dans les échantillons non dopés.

De plus, des expériences réalisées en présence d'un champ électrique appliqué nous ont permis de déterminer le profil de concentration des cations à travers un monocristal dopé Ca, et de montrer que $D_{\text{Ca}} > D_{\text{Ni}}$. On peut noter que ce résultat, qui diffère de celui obtenu dans la littérature avec des monocristaux non dopés, montre que des effets de corrélation importants jouent un rôle décisif sur les propriétés des monocristaux dopés-Ca.

Sur la base de cet ensemble de données et des Eqs.19, nous avons analysé les résultats d'oxydation des polycristaux, à $T < 1200^\circ\text{C}$. La cohérence observée entre les résultats de démixtion cinétique dans les monocristaux et dans les couches d'oxydation, nous permet de confirmer que la diffusion des cations vers la surface de la couche d'oxydation est le mécanisme contrôlant l'oxydation du nickel. Ceci exclut donc la formation de précipités de CaO, excepté au voisinage de la position initiale du revêtement de CaO, où une forte concentration de calcium a été détectée par les analyses à la sonde de Castaing. En définitive, il apparaît que les facteurs clés contribuant à l'effet bénéfique des revêtements de CaO sont :

- * La diminution de la force externe de diffusion ($\mathcal{F}_{(\text{dop})}$), due au déplacement de l'interface Ni /NiO vers des P_{O_2} d'autant plus grande que la teneur en calcium augmente.
- * La démixtion cinétique des cations : $dm/dz > 0$.
- * La diffusivité du calcium plus rapide que celle du nickel : $D_{\text{Ca}} - D_{\text{Ni}} > 0$.

Enfin, l'effet bénéfique du calcium sur l'adhérence de la couche d'oxydation au nickel peut être attribuée à une diminution du flux de lacunes cationiques arrivant à l'interface Ni/NiO, ce qui limite leur accumulation et empêche la formation de fissures interfaciales, qui constituent un obstacle au phénomène d'adhérence.

CONCLUSION - GENERALE

Cette étude, effectuée sur la base d'une analyse formelle des propriétés thermodynamiques et de transport d'oxydes, tels que NiO, nous a permis d'identifier les facteurs contrôlant la cinétique d'oxydation du nickel en présence d'un revêtement de CaO.

Des analyses EELS de monocristaux d'oxyde nickel pur et dopé Ca, nous a permis d'identifier la présence de cations nickel ionisés une fois positivement (Ni^+) dans les échantillons dopés. Cet effet réducteur du calcium dans NiO a été confirmé par des mesures de conductivité électrique et d'effet Seebeck de monocristaux de NiO pur et dopé, en équilibre thermodynamique avec le milieu environnant. Nous avons pu ainsi montrer que les cations Ca^{2+} ont un effet dopant dans NiO, donnant lieu à une conductivité mixte (h° , e') pour des pressions partielles d'oxygène (P_{O_2}) inférieures à 10^{-4} atm, et mettre en évidence la présence de court-circuits, lorsque la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'oxyde diminue. Ces derniers résultats, qui indiquent un déplacement de la limite de phases Ni/NiO vers des P_{O_2} d'autant plus élevées que la teneur en calcium augmente, permettent de confirmer que Ca^{2+} est un cation réducteur dans l'oxyde de nickel.

Des mesures de conductivité électrique, effectuées en régime transitoire. Elles ont permis de montrer que les valeurs du coefficient de diffusion chimique et de la mobilité des lacunes cationiques sont plus élevées dans les monocristaux d'oxyde de nickel-dopé Ca que dans les échantillons non dopés.

De plus, des expériences réalisées en présence d'un champ électrique appliqué nous ont permis de déterminer le profil de concentration des cations à travers un monocristal dopé Ca, et de montrer que $D_{\text{Ca}} > D_{\text{Ni}}$. On peut noter que ce résultat, qui diffère de celui obtenu dans la littérature avec des monocristaux non dopés, montre que des effets de corrélation importants jouent un rôle décisif sur les propriétés des monocristaux dopés-Ca.

Sur la base de cet ensemble de données et des Eqs.19, nous avons analysé les résultats d'oxydation des polycristaux, à $T < 1200^\circ\text{C}$. La cohérence observée entre les résultats de démixtion cinétique dans les monocristaux et dans les couches d'oxydation, nous permet de confirmer que la diffusion des cations vers la surface de la couche d'oxydation est le mécanisme contrôlant l'oxydation du nickel. Ceci exclut donc la formation de précipités de CaO, excepté au voisinage de la position initiale du revêtement de CaO, où une forte concentration de calcium a été détectée par les analyses à la sonde de Castaing. En définitive, il apparaît que les facteurs clés contribuant à l'effet bénéfique des revêtements de CaO sont :

- * La diminution de la force externe de diffusion ($\mathcal{F}_{(\text{dop})}$), due au déplacement de l'interface Ni /NiO vers des P_{O_2} d'autant plus grande que la teneur en calcium augmente.
- * La démixtion cinétique des cations : $dm/dz > 0$.
- * La diffusivité du calcium plus rapide que celle du nickel : $D_{\text{Ca}} - D_{\text{Ni}} > 0$.

Enfin, l'effet bénéfique du calcium sur l'adhérence de la couche d'oxydation au nickel peut être attribuée à une diminution du flux de lacunes cationiques arrivant à l'interface Ni/NiO, ce qui limite leur accumulation et empêche la formation de fissures interfaciales, qui constituent un obstacle au phénomène d'adhérence.

ANNEXES

ANNEXE 1

Propriétés physico-chimiques du nickel et l'oxyde de calcium. [141]

Matériau	Nickel (Ni)	Oxyde calcium (CaO)
Numéro atomique (Z)	28	28
Masse atomique (moléculaire) m (g)	58,7	56,08
Structure cristalline (20°C)	CFC	cubique
Masse volumique 20°C ρ (g/cm ³)	8.89	3,3–3,4
Température de fusion (°C)	1453	2572
Température d'ébullition (°C)	2913	2850

ANNEXE 2

Journal of Compounds Powder Data Scientific. Nickel pur (JCPDS n004-850)

Pattern: 00-004-0850

Radiation: 1.540560

Quality: High

	2 θ	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Ni	44.507	100	1	1
	51.846	42	2	0
	76.370	21	2	0
NiCkel	92.944	20	3	1
Nickel, syn	98.446	7	2	2
	121.930	4	4	0
	144.669	14	3	3
	155.653	15	4	2

Lattice: Face-centered cubic

Mol. weight: 58.70

S.G.: Fm3m (225)

Volume[CD]: 43.76

d_{111} : 3.52380

D_x : 8.911

Z = 4

Color: White

Sample source or locality: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd.

Analysis: Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca.

Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C.

Data collection tag: Ambient.

Journal of Compounds Powder Data Scientific.
Oxyde de calcium (CaO: JCPDS n0037-1497)

Pattern: 00-037-1497

Rad/atom = 1.540560

Quality : High

CaO

Calcium Oxide

Lime. syn

Also called: caleta, burnt lime. quicklime

2 θ		h	k	l
32.203	36	1	1	1
37.346	100	2	0	0
53.854	54	2	2	0
64.152	16	3	1	1
67.373	16	2	2	2
79.662	6	4	0	0
88.522	6	3	3	1
91.456	16	4	2	0
103.339	12	4	2	2
112.627	6	5	1	1
129.873	6	4	4	0
142.634	10	5	3	1
147.766	16	6	4	0

Lattice : Face-centered cubic

Mol. weight = 56.08

S.G.: Fm3m (225)

Volume [CD] = 111.33

a = 4.81059

Dx= 3.346

Z= 4

Sample preparation: The sample was prepared from calcium hydroxide obtained from Fisher Scientific Co., Fair Lawn. NJ. USA. by heating it to 925° overnight. It was kept under a stream of dry N2 during data collection.

Structure: The structure was determined by Oftedal (1).

Temperature of data collection: The mean temperature of data collection was 25.3°.

Additional pattern: To replace 4-777 (2).

General comments: References to earlier patterns will be found in reference 4.

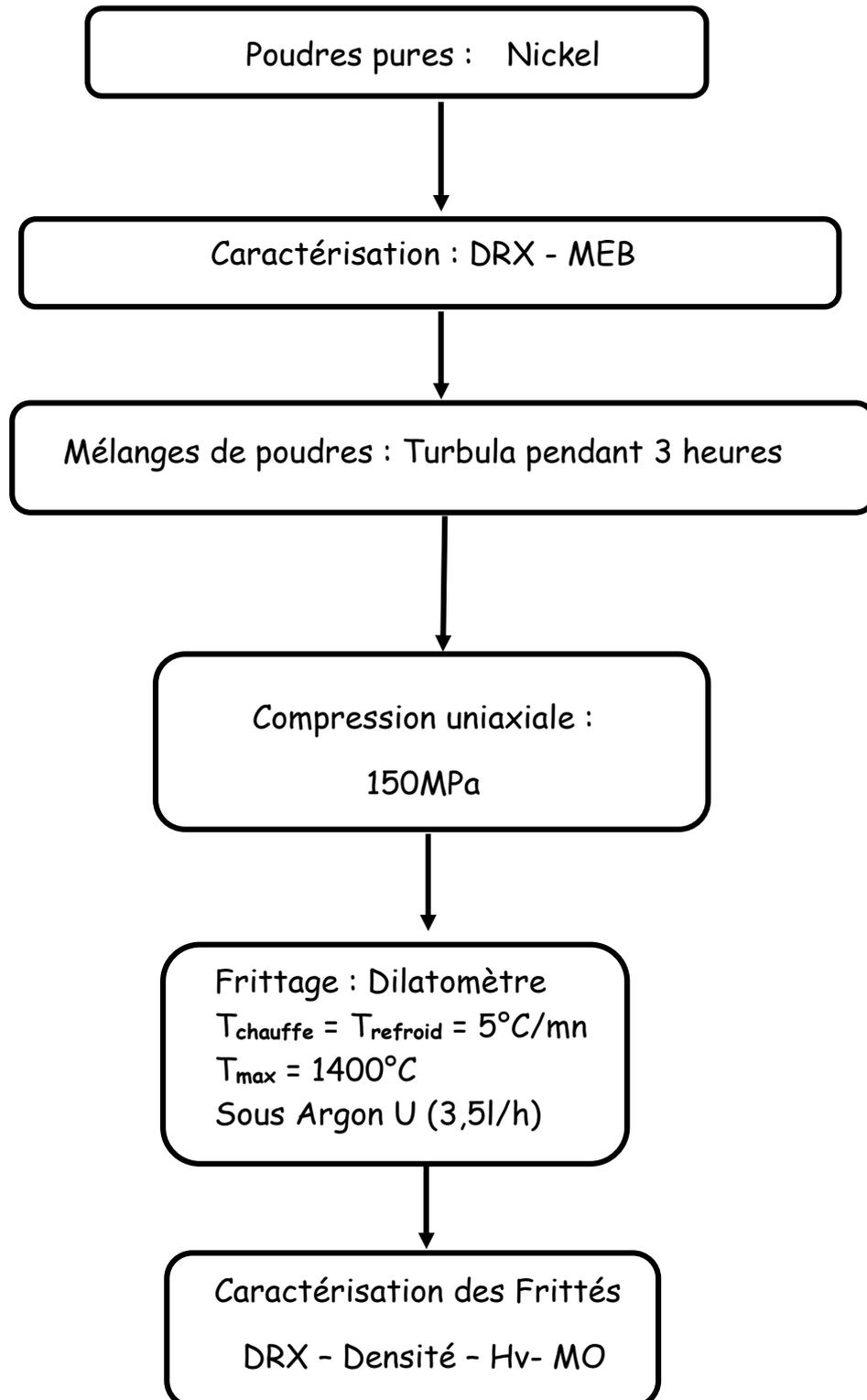
Color: Colorless

General comments: Pattern reviewed by K. Martin and G. McCarthy. North Dakota State Univ., Fargo. ND, USA. ICDD Grant-in-Aid (1990). Except for the (220) reflection, there is good agreement with experimental and calculated patterns. The experimental pattern had I(220)=25; the calculated value is I(220)=49.

Data collection flag: Ambient.

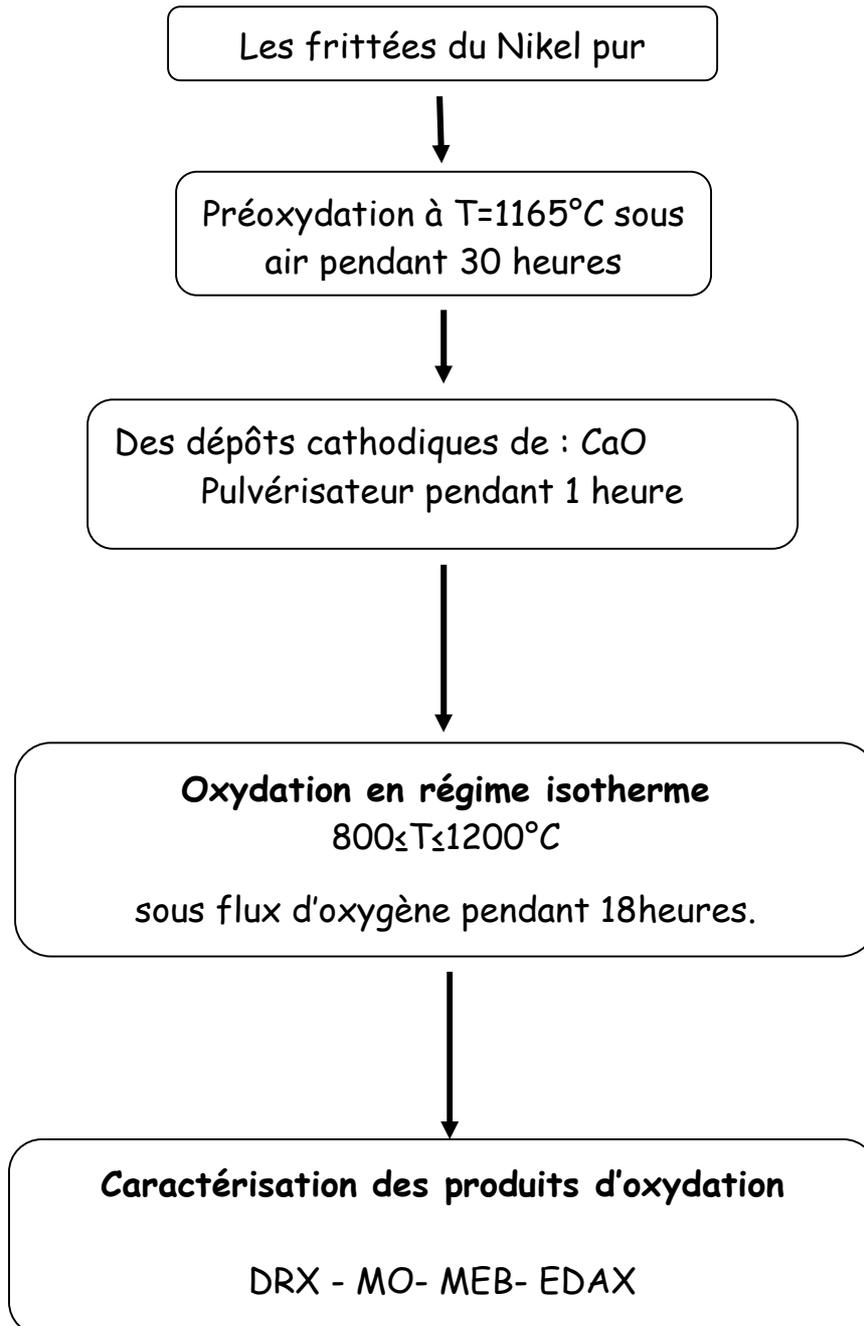
ANNEXE 3

Processus d'élaboration du Nickel pur.



A N N E X E 4

Organigramme d'oxydation du Nickel fritté dopé au calcium.



ANNEXE 5

METHODE DES DENSITES

METHODE GEOMETRIQUE

Après compaction d'une quantité de poudres donnée, sous une pression de 150MPa, on obtient une pastille cylindrique de 13mm de diamètre et d'épaisseur ($e \pm 0,001\text{mm}$). La masse sèche (m_s) est déterminée à $\pm 10^{-5}\text{g}$ à l'aide d'une balance analytique de type KERN 770 et l'épaisseur à l'aide d'un micromètre électronique digital (. La masse volumique apparente est alors donnée par la relation suivante :

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

d : diamètre de la pastille = $13 \pm 0.01\text{mm}$.

Connaissant la masse volumique théorique (ρ_{th}) de l'élément chimique, on détermine alors le taux de densification :

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Bernache-Assollant, Chimie-physique du frittage, *Forceram*, Ed. Hermès, Pages 165-222, 1993.
- [2] F. Thümmler, R. Oberacker, I. Jenkins et J.V. Wood, Introduction to Powder Metallurgy”, Ed. *Institute of Materials*, ISBN 0-901716-26-X, 1993.
- [3] C. Bernard, Mise en forme des solides, Aspects théoriques, Techniques de l'Ingénieur, *Traité Génie des Procédés*, J 3 380, 1990.
- [4] R.L. Coble., «sintering crystalline solids.I. Intermediate and final state diffusion models», *journal of Applied Physics*, Vol.32, Pages 787-792, 1961.
- [5] M.F. Ashby, A first report on sintering diagrams, *Acta Metallurgica*, Vol.22, pp. 275-289, 1974.
- [6] D.L. Johson, General Model for the Intermediate stage of Sintering, *J. Am. Ceram. Soc*, 53 (12), page 575, 1970.
- [7] D. Uskokokvi and H. Exner, *J. Sci. Sintering*, 9 (3), page 265, 1977.
- [8] R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 36 (1), pp. 23-27, 1961.
- [9] M. Descemond. Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde. Application à l'alumine et la zircone ythriée. *Thèse : Institut National Polytechnique de Grenoble et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne*, France, page 328, 1991.
- [10] C.G. Kuczynski, Mechanism of densification during sintering of metallic particles, *Trans. Aime*, vol. 185, page 812, 1949.
- [11] G. Cizeron, Physical chemistry of sintering, *Ind. Ceram.*, n°611, pages. 713-729, 1968.
- [12] J. Peyssou, L'industrie céramiques. Le frittage, pages 157-171, *extrait de l'industrie céramique*, 1968- 1971- 1972- 1973.
- [13] R.M. German, Sintering Theory and Praticce, *John Wiley & Sons*, New York, vol. Pages. 397-400, 1996.

- [14] W.D. Kingery, *J. Appl. Phys*, 30 (3), pages. 301-310, 1959.
- [15] J.W. Cahn, R.B. Heady, *Met. Trans.*, vol.1, pages. 185-190, 1970.
- [16] G. Cizeron, Le frittage sous son aspect physico-chimique, *L'industrie céramique*, n°.611, Pages 435, 439, 1968
- [17] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J.Talbot, *Métallurgie général. Ed. Masson et Cie*, Page 541, 1969.
- [18] V.A. Tracey, Usage, manufacture and properties of porous sintered nickel, *Powder Metallurgy International*, vol.16, n°.4, 1984
- [19] W. Schatt, M. Hinz, on the generalizability of defect-actived sintering, *Powder Metallurgy International*, 20, pages 17, 34,39,1988
- [20] J. Philibert. L'oxydation à chaud des métaux. *La Revue de Métallurgie des Science et Génie des Matériaux* 1601, 1993.
- [21] N. Birks, G.H. Meier et F.S. Pettit: *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2nde édition, 2006
- [22] J. Bénard, L'oxydation des métaux, Tome I, *Ed. Gauthier Villars*, page 53, 1962.
- [23] A. Galerie et L. Antoni : Corrosion sèche des métaux - mécanismes. Dans *Techniques de l'Ingénieur*, n°.m4221. Éditions T.I., Paris, 2003.
- [24] P. Kofstad, High Temperature corrosion, *Elsevier Applied Science*, London, pp 134-137, 1988.
- [25] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique. *EDPsciences*, 2000.
- [26] B. Pieraggi, Calculations of parabolic reaction rate constant, *Oxidation of metals*, 27(3/4), pp. 177-185, 1987
- [27] K. Messaoudi, Croissance of rupture des couches d'alumine développées à haute température sur des alliages FeCrAl. *Thèse de doctorat, Université paris XI Orsay*, 1997.
- [28] N. Pilling, R. Bedworth, *Japan Institute of Metals*, 29 (529). 1923.
- [29] B. Pieraggi and R.A. Rapp, *Journal of the Electrochemical Society*, 140, 10, pp. 2844-2850, 1993.
- [30] M.J. Graham, G.I. Sproule, D. Capland and M. Cohen, *Journal of the Electrochemical Society*, 119, 7, pp. 883-887, 1972.
- [31] G. M. Raynaud and L. Brossard, *International Congress on Metallic Corrosion*, 3, pp. 27-34, 1984.
- [32] G. C. Wood and I. G. Wright, *Corrosion Science*, 5, 841, 1965.
- [33] T.N. Rhys-Jones, H.J. Grabke, H. Kudielka, *Corrosion Science*, 27, 1, pp. 49-73. 1987.

- [34] I.M. Allam, D.P. Whittle, J. Stringer, *Oxidation of Metals*, 12, 1, pp. 35-66, 1978.
- [35] A. Strawbridge, P.Y. Hou, *Materials at High Temperature*, 12, 2-3, pp. 177-181, 1994.
- [36] M. Turker, T.A. Hughes, *Oxidation of Metals*, 44, 5/6, pp. 505-525, 1995.
- [37] K. Przybylski, G.J. Yurek, *Material Science Forum*, 43, pp. 1-74, 1989.
- [38] J. Stringer, *Material Science Engineering A120*, pp. 129-137, 1989.
- [39] P.Y. Hou, J. Stringer, *Journal de Physique IV*, C9, 3, 231-240, 1993
- [40] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Materials Science and Engineering A278*, pp. 151-161, 2000.
- [41] S. Chevalier, G. Bonnet, J.P. Larpin, J.C. Colson, *Oxidation of Metals*, 47, 1-2, pp. 53-67, 1997.
- [42] S. Roure, F. Czerwinski, A. Petric, *Oxidation of Metals*, 42, 1-2, pp. 75-102, 1994.
- [43] M.J. Bennett, B.A. Bellamy, C.F. Knights, N. Meadows, N.J. Eyre, *Material Science Engineering*, 69, 2, pp. 359-373, 1985.
- [44] V.A.C. Haanappel, T. Fransen, B. Geerdink, P.J. Gellings, *Oxidation of Metals*, 30, 3-4, pp. 201-208, 1988.
- [45] F.J. Pérez, M.J. Cristobal, M.P. Hierro, F. Pedraza, G. Arnaud, P. Merino, *Surface and Coatings Technology*, 126, 2-3, pp. 116-122, 2000.
- [46] W.J. Quadackers J. Jedlinski, K. Schmidt, M. Krasovec, G. Borchardt, H. Nickel, *Applied surface Science*, 47, pp. 261-272, 1991.
- [47] J.M. Francis, J.A. Jutsen, *Corrosion Science*, 8, page 445, 1968.
- [48] J.E. Antill, K.A. Peakall, *Journal of Iron and Steel Institute*, 225, page 1136, 1967.
- [49] H. Pfeiffer, *Werkstoffe und Korrosion*, 8, page 574, 1957.
- [50] J. Stringer, *Met. Rev.*, 11, page 113, 1966.
- [51] C. Mennicke, E. Schumann, M. Rühle, R.J. Hussey, G.I. Sproule, M.J. Graham, *Oxidation of Metals*, 49, pp. 455-466, 1998.
- [52] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel, F. Riffard, *Oxidation of Metals*, 58, pp. 439-455, 2002.
- [53] K. Ishii, S. Taniguchi, *Oxidation of metals*, 54, pp. 491-508, 2000.
- [54] N. Hiramatsu, F.H. Stott, *Oxidation of Metals*, 51, pp. 479-494, 1999.
- [55] I.M. Wolff, L.E. Iorio, T. Rumpf, P.V.T. Scheers, J.H. Potgieter, *Materials Science and Engineering A241*, pp. 264-276, 1998.
- [56] G. Merceron, R. Molins, J.L. Strudel, *Materials at High Temperature*, 17, pp. 149-157, 2000.
- [57] A.K. Tyagi, K. Szot, A. Czyska-Filemonowicz, D. Naumenko, W.J. Quadackers, *Materials at High Temperature*, 17, pp. 159-163, 2000.

- [58] A. Czyska-Filemonowicz, D. Clemens, W.J. Quadackers, *Journal of Materials Processing Technology*, 53, pp. 93-100, 1995.
- [59] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel, F. Riffard, *Corrosion Science*, 45, 1815-1831, 2003
- [60] C. Hounignou S. Chevalier, J.P. Larpin, *Oxidation of Metals*, 65, 5/6, pp. 409-439, 2006.
- [61] C. Courty, *Thèse de Doctorat*, Université de Bourgogne, 1997.
- [62] S. Chevalier, G. Strehl, H. Buscail, G. Borchardt, J.P. Larpin, *Materials and Corrosion*, 55, 5, pp.352-357, 2004.
- [63] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, F. Riffard, C. Issartel, S. Perrier, S. El Messki, *J. Phys. IV*, 118, pp. 307-313, 2004.
- [64] F. Czerwinski, J. A. Szpunar, *Thin Solid Films*, 289, pp. 213-219, 1996.
- [65] S Roure, F Czerwinski, A Petric, *Oxidation of Metals*, 42, pp. 75-102, 1994.
- [66] L. V. Ramanathan, M.F. Pillis, S.M.C. Fernandes, *J. Mater. Sci.*, pp. 530-535, 2008.
- [67] X. Lu, R. Zhu, Y. He, *Oxidation of Metals*, 43, 3/4, page 217, 1995.
- [68] H. Gyo Jung, K. Young Kim, *Oxidation of Metals*, 46, 1/2, pp. 403-430, 1996.
- [69] D.P. Moon and M.J. Bennett, *Materials Science Forum*, 43, pp. 269-289, 1989.
- [70] B.A. Pint, *Oxidation of metal*, 45, pp. 1-37, 1996.
- [71] W.R. Grove, "On the electrochemical polarity of gases ", *Philos. Trans. Royal. Soc. (London)*, B142, pp. 87-102, 1852.
- [72] A. Billard, Pulvérisation cathodique magnétron, *site techniques de l'Ingénieur*.
<https://books.google.fr/books?Id=cutvRJQac58C>.
- [73] A.Z. Fardeheb-Mammeri, Dépôt par pulvérisation magnétron des couches minces de nitrure d'aluminium à axe C incliné en vue de la réalisation des dispositifs à ondes acoustique vibrant en mode cisaillement, *Thèse de Doctorat, Université de Henry Poincarre Nancy1*, 2009.
- [74] [http://www.researchgate.net/publication/237739288 ETUDE DES](http://www.researchgate.net/publication/237739288_ETUDE_DES_Couche_Minces) Couche Minces.
- [75] J. Bénard, L'oxydation des métaux, Tome II, *Ed. Gauthier Villars*, 1964.
- [76] J.A. Sartelli and C.H. Li, *J. Inst. Metall.* 90, page 92, 1961.
- [77] N. Birks and M. Rickert, *J. Inst. Metall*, 91, page 308, 1962.
- [78] E.A. Gulbransen and K.F. Andrew, *Journal of the Electrochemical Society*, 101, page 128, 1954.
- [79] F.N. Rhines, R.G. Connell Jr, and M.S. Choi, *Journal of the Electrochemical Society*, 126, 6, pp. 1061-1066, 1979.
- [80] T. Ueno, *Trans. J.I.M*, 14, pp. 267-272, 1973.

- [81] M.V. Nikolić, V. Blagojević, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zorba, D. Vasiljević-Radović, P.M. Nikolić, M.M. Ristić, *Journal of the European Ceramic Society* 27, pp. 469–474, 2007.
- [82] J.D. Desai, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, *Oh-Shim Joo*, 253, pp. 1781–1786, 2006.
- [83] S. Perusin, *Thèse de doctorat*, Université TOULOUSE, 2004.
- [84] C. Badr, *Thèse de doctorat*, université de Pierre ET Marie Curis, Paris, 2007.
- [85] B.A. Reguig, M. Reagraoui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc, J.C. Bernède, *pyrolysis* 90, pp. 1381–1392, 2006.
- [86] J.F. Le Maréchal, *Thèse de Doctorat*, Université Lyon 2, 2004.
- [87] C. Wagner, *Journal of the Electrochemical Society*, 103, page 627, 1956.
- [88] K. Fueki, J.B. Wagner, *Journal of the Electrochemical Society*, 112, page 384, 1965.
- [89] M.T. Shim, W.J. Moore, *Journal of chemical Physics*, 26(4), page 802, 1957.
- [90] R. Lindner, A. Akerstrom, *Discussions Faraday Society*, 23, page 133, 1957.
- [91] M.L. Volpe, J. Reddy, *Journal of chemical Physics*, 53, page 1117, 1970.
- [92] A. Atkinson, R.I. Taylor, *Journal of Materials Science*, 13, page 427, 1978.
- [93] A. Atkinson, R.I. Taylor, *Philosophical Magazine. A*, 39(5), page 581, 1979.
- [94] B. Lesage, A.M. Huntz, P. Lacombe, *Solid State Ionics*, 12, page 359, 1984.
- [95] M. O'keefe, W.J. Moore, *Journal of Physical chemistry*, 65, page, 1438, 1961.
- [96] M. Meyer, S. Barbezat, C.El houch, R. Talon, *Journal de Physique*, 41 (C6), page 327, 1980.
- [97] C. Dubois, C. Monty, J. Philibert, *Philosophical Magazine. A*, 46(3), page 419, 1982.
- [98] J. Cabrera-Cano, A. Dominguez-Rodriguez, R. Marquer, J. Castaing, J. Philibert, *Philosophical Magazine. A*, 46(3), page, 397, 1982.
- [99] C. Dubois, C. Monty, J.Philibert, *Solid State Ionics*, 12, page 75, 1984.
- [100] A. Atkinson, F.C.W. Pummery, C. Monty, in transport in nonstoichiometric compounds, G. Simkovich, V.S. Stubican, *Editors. Plenum Publishing Corporation*, page 359, 1986.
- [101] A. Atkinson, R.I. Taylor, *Philosophical Magazine. A*, 43(4), page 979, 1981.
- [102] A.A. Moosa, S.J. Rothman, L.J. Nowicki, *Oxidation of Metals*, 24(3/4), page 151, 1985.
- [103] E.G. Moya, G. Deyme, F. Moya, *Scripta Metallurgica and Materialia*, 24, page 2447, 1990.
- [104] G. Dhahenne, S. Revcolevski, C. Monty, Simkovich, *Stubican (Eds), NATO*, 129, page 371, 1985.
- [105] L. Berry, J. Paidassi, *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie*, 65, n°9, pp. 651-664, 1968.

- [106] F.A. Elrefaie, A. Manolescu and W.W. Smeltzer, *Journal of the Electrochemical Society*, 132, 10, pp. 2489-2493, 1985.
- [107] F. Czerwinski, W.W. Smeltzer, *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (9), page, 2606, 1993.
- [108] F. Czerwinski, G.I. Sproule, W.W. Smeltzer, *Corrosion Science*, 37 (4), page 541, 1995.
- [109] J.C. Pivin, J. Morvan, D. Mairey, *Acta Metallurgica*, 32 (12), page 2203, 1984.
- [110] K.R. Lawless, F.W. Young, A.T. Gwathmey, *Journal de Chimie Physique*, 53, page 667, 1956.
- [111] R. Herchl, N.N. Khoi, T. Homma, W.W. Smeltzer, *Oxidation of Metals*, 4 (1), page 35, 1972.
- [112] N.N. Khoi, W.W. Smeltzer, J.D. Embury, *Journal of the Electrochemical Society*, 122, page 1495, 1975.
- [113] M.J. Graham, R.J. Hussey, M.J. Cohen, *Journal of the Electrochemical Society*, 120 (11), page 1523, 1973.
- [114] F. Czerwinski, J.A. Szpunar, *Acta Materiala*, 46 (4), page 1403, 1998.
- [115] A. Atkinson, R.I. Taylor and A.E. Hughes, *Philosophical magazine A*, 45, page 823, 1982.
- [116] A.A. Atkinson, R.I. Taylor and A.E. Hughes, *Proceeding High Temperature Corrosion*, Nace 6, Editor R.A. RAPP, San Diego, pp. 110-114, 1983.
- [117] A. Atkinson, R.I. Taylor, P.D. Goode, Transport processes in the oxidation of Ni studied using tracers in growing NiO scales, *Oxidation of Metal*, 13, 6, pp. 477- 504, 1979.
- [118] M.J. Graham, High Temperature Corrosion, Nace 6, Editor R.A. RAPP, San Diego, pp. 139-144, 1983.
- [119] R. Peraldi, *Thèse de L'institut National Polytechnique de Toulouse*, 2000.
- [120] R. Peraldi, D. Monceau, S. Jean, B. Pieraggi, *Materials at High Temperature*, 20, page 249, 2003.
- [121] R. Peraldi, D. Monceau, S. Jean, B. Pieraggi, *Oxidation of Metals*, 58(3-4), page 249, 2002.
- [122] F.A. Elrefaie, A. Monolescu and W.W. Smeltzer, Oxidation Properties Of Nickel in the range 1073-1500 K, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.132, No.10, pp. 2489-2493, 1985.
- [123] M.J. Graham, D. Caplan and R.J. Hussey, The effect of oxide grain structure on the high-temperature oxidation of Fe, Ni and Cr, *Canadian metallurgical quarterly*, Vol. 18, pp. 238-291, 1979.
- [124] G. Béranger, J.C. Colson et F. Dabosi, *Corrosion des métaux à haute température*, Ed. De physique, Paris 1987.

- [125] K. Kowalski, E. Moya, J. Nowotny, *J.Phys.Chem.Solids*, 57 .pp. 153-163, 1996.
- [126] J. Nowotny (Ed), Diffusion in Solids and high temperature oxidation of metals, *Trans Tech Publications*, pp. 1-55, 1992.
- [127] M. Labidi, H. Boussetta, C. Monty, *Solid State Ionics*, 104, pp. 133-145, 1997.
- [128] S. Benlamari, N. Hacene Djaballah, D.E. Mekki, C. Monty, *Mater. Sci. Eng.*, C 26, pp. 169-176, 2006.
- [129] S. Mrowec, Z. Grzeski, *J.Phys.Chem.Solids*, 65, pp. 1651-1657, 2004.
- [130] S. Mrowec, Z. Grzeski, B. Rajchal, A. Gil, J. Dabek, *J.Phys.Chem.Solids*, 66, pp. 115-120, 2005.
- [131] S. Golec G. Petot-Ervas, G. Dhalenne, S. Jasienski, C. Petot, *Solid State Phenomena 41*, pp. 129-136, 1995.
- [132] G. Petot-Ervas, G. Saadi, C. Petot, J. Kusinki, The Transport Properties and Microstructure of the Ca Doped CoO Monocrystals. Reactivity of Solids, *Proceedings of the 12th French-Polish Seminar*, 111, Krakow 2000.
- [133] J. Kusinki, G. Petot-Ervas, C. Petot, B. Jouffrey, P. Schattschneider, *Mater. Chem. Phys*, 81, pp. 308-311, 2003.
- [134] C.R.A. Catlow et all, *Nonstoichiometric Oxides*, Academic Press, pages 61-98, 1981.
- [135] C.R.A. Catlow, A.M. Stoneham, *J. Am. Cer. Soc.* 64, pp. 234-236, 1981.
- [136] J.M. Hampikian and D.I. Potter, *Oxidation of Metals*, 38, ½, pp. 125-138, 1992.
- [137] N.I. Peterson, *Sol. St. ionics*, pp. 201-216, 1984.
- [138] J. H. Harding, *Nonstoichiometric Compounds*, Advances in Ceramics, *The American Ceramic Society*, 23, pp. 229-246, 1986.
- [139] J.J. Gonzalez Bajanchi, Influence des éléments alcalino-terreux sur l'oxydation du nickel, *Thèse de doctorat en sciences des matériaux*, Université Toulouse France, 1995.
- [140] L. Cieniek, *Thesis*, AGH University Science and Technology, Krakow, Poland, 2007.
- [141] J. Barralis, *Métallurgie : élaboration, structures, propriétés*, 6^{ème} Ed., *Afnor*, 1996.
- [142] Statistique Canada. *Fabricants de produits chimiques industriels*, 1974. Publication n° 46-219, 1976.
- [143] J.P. Jernot, *Thèse de l'université de Caen*, 1984.
- [144] A. Sayd, *Thèse de l'université de Caen*, 1983.
- [145] N. Halem, *Thèse*, Université de Limoges, France (1996).
- [146] H.E. Exner, Principles of single phase sintering, *Rev.Powder Phys. Ceramics*, vol.1, pp. 321-325, 1979.

- [147] S. Bareche, *Mémoire de Magister en Sciences des Matériaux*, Université Tizi-Ouzou, Algérie (2011).
- [148] V. Lévy, L'industrie céramique, n°648, pp. 143-147, Février 1972.
- [149] David R. Lide, Handbook of chemistry and physics; pp. 12-120, CRC Press Inc. 72nd edition, 1991-1992.
- [150] C. Wagner, *Progress in Solid State Chemistry*, Part 1, pp. 3-16, 1975.
- [151] J. Philibert, Atom Movements, *Editions de Physique*, les Ulis France, 1991.
- [152]] A. Atkinson, Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature, *Review of modern physics*, 57, 2, pp. 437-470, 1985.
- [153] A. Atkinson, J. Corrish, Corrosion, *Mass Transport in Solids*, Plenum Press, Chapitre 4, pp. 477-504, 1983.
- [154] A. Atkinson, A.E. Hughes, A. Hammou, The self-diffusion of Ni in undoped and Al-doped NiO single crystals, *Philosophical Magazine A43*, 5, pp. 1071-1091, 1981.
- [155] G. Petot-Ervas, C. Petot, *J. Phys. and Chem. of Solids*, 51 (8), pp. 901-906, 1990.
- [156] P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary oxides, *Wiley-interscience*, 1972.
- [157] J. Kusinski, L. Cieniek, G. PetotErvas, C. Petot, G. Baldinozzi, *J. Micr.*, 224, 1, pp. 30-33, 2006.
- [158] L. Cieniek, *Thesis*, AGH University Science and Technology, Krakow, Poland, 2007.
- [159] F.A. Kröger, The Chemistry of Imperfect Crystals, *North Holland Publishing Company*, Amsterdam, 1964.
- [160] H. Aïdrous, L. Cieniek, N. Halem, J. Kusinski, C. Petot, G. Petot Ervas, *Sol. St. Ionics*, 261, pp. 117-124, 2014.
- [161] R. Farhi, G. Petot Ervas, Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient measurements in single crystalline nickel oxide at high temperatures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 39, pp. 1169-1173, 1978.
- [162] R. Farhi, G. Petot-Ervas, *J. Phys. and Chem. of Sol.*, 39, pp. 1175-1178, 1978.
- [163] H. Bousseta, M. Labidi, C. Dolin, C. Monty, *J.Phys.III, Les Editions de Physique* 5, pp. 1759-1770, 1995.
- [164] A. Atkinson, D.W. Sman, Transport of nickel and oxygen during the oxidation of nickel and dilute nickel/chromium alloys, *Rapport Harwell AERE H 12762*, 1987.

- [165] W.C. Mackrodt, *Advances in Ceramics, Ed. The American Ceramic Society*, pp. 293-326, 1986.
- [166] Z. Halem, N. Halem, M. Abrudeanu, S.Chekroude, C.Petot, G.Petot-Ervas, *Sol. St. Ionics*, 297, pp. 13-19, 2016.
- [167] Z. Halem, *Thèse*, University Mentouri, Constantine, Algeria, 2018.
- [168] A.T. Chadwick, R.I. Taylor, *Transport in Nonstoichiometric Materials, North Holland Physics Publishing*, Ed G. Petot-Ervas, C. Monty, Hj. Matzke., Ed G.Petot-Ervas, (and *Sol. St. Ionics*, 12, 1984) 12, pp. 343-351, 1984.
- [169] J.J. Gonzalez Bajanchi, *Influence des éléments alcalino-terreux sur l'oxydation du nickel, Thèse de doctorat en sciences des matériaux*, Université Toulouse France, 1995.
- [170] N. Mahiouz, Z. Halem, N. Halem, G. Petot Ervas, *Solid State Ionics*, 339, 114943, 2019.
- [171] Z. Halem, N. Halem, M. Abrudeanu, S.Chekroude, C.Petot, G.Petot-Ervas, *Sol. St. Ionics*, 297, pp. 13-19, 2016.
- [172] Z. Halem, *Thèse*, University Mentouri, Constantine, Algeria, 2018.
- [173] N. Mahiouz, *Thèse*, Université TiziOuzou, Algérie, 2020.
- [174] A. Atkinson, D.W. Sman, *rapport Harwel AREERE R, 12762, J. Elec. Chem. Soc.* 135, 188, 2886-2893. 1987
- [175] S.W. Park, G. Simkowitch, *Non stoichiometric Compounds*, *Advances in Ceramics*, The American Ceramic Society, Ed.C.R.A.Catlow, W.C. Mackrodt, vol.23 1901-2017. 1986.

ABSTRACT – RESUME

Abstract :

The present study is concerned with the influence of sputter-coatings CaO on to the oxidation behavior of Ni polycrystals. The experiments were performed in air, in the temperature range 800°-1200°C. Below 1200°C, CaO coatings reduce the oxidation rate, while this beneficial effect disappears at 1200 °C. The oxidized specimens were examined by X-Ray diffraction, but also by EPMA depth profiling to evaluate the scale composition. Furthermore, electrical conductivity measurements and kinetic demixing studies were carried out on Ca-doped NiO single crystals, to get a better insight regarding the transport processes involved during oxidation.

These last results show that the main characteristics that control the oxidation mechanism and contribute to the beneficial effect of CaO coatings are:

- the lower driving force of diffusion (F) due to the shift of the Ni/NiO phase boundary to higher PO₂, which increases with the calcium amount,

- the blocking effects due to CaO precipitates near the position of the original metal surface, all the more important that the temperature is low and the oxidation time short.

Furthermore, in agreement with previous experimental findings, the decrease of the vacancy fluxes which arrive at the metal/oxide interface allows to explain the improvement of the scale adhesion to the substrate observed experimentally.

Résumé :

Le but de ce travail est d'étudier l'influence des revêtements de CaO sur le comportement d'oxydation des polycristaux de Ni. Les expériences ont été réalisées sous air, dans l'intervalle de température compris entre 800°C et 1200°C. A T < 1200 ° C, les revêtements de CaO réduisent la vitesse d'oxydation. Les échantillons oxydés ont été examinés par diffraction des rayons X, et leur composition a été évalué par analyse EPMA. De plus, des mesures de conductivité électrique et des études de démixtion cinétique ont été réalisées sur des monocristaux de NiO dopé Ca, pour mieux comprendre les processus de transport impliqués lors de l'oxydation.

Ces derniers résultats montrent que les principales caractéristiques qui contrôlent le mécanisme d'oxydation et contribuent à l'effet bénéfique des revêtements de CaO, sont :

- la force motrice de diffusion plus faible (F) due au déplacement de la limite de phase Ni / NiO vers une PO₂ plus élevée, qui augmente avec la quantité de calcium,

- les effets de blocage dus aux précipités de CaO à proximité de la position de la surface métallique d'origine, d'autant plus que la température est basse et le temps d'oxydation court.

De plus, en accord avec les résultats précédents, la diminution des flux de lacunes qui arrivent à la surface de nickel permet d'expliquer l'effet bénéfique des revêtements sur l'adhérence métal /oxyde.

Mots Clés : Oxydation – Démixtion cinétique – Nickel – Frittage - Calcium