

REMERCIEMENTS

Louange à Dieu pour m'avoir permis de mener à terme ce travail de thèse qui a été réalisé au sein du laboratoire LEC2M, sous la direction du Professeur Azem Said directeur du laboratoire que je tiens à remercier de m'avoir confié le sujet de thèse et de l'avoir dirigé. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans le laboratoire LEC2M, ainsi pour la confiance qu'il m'a accordée. Ses précieux conseils et encouragements, son optimisme constant m'ont guidé durant ces années. Du fond du cœur un grand merci !

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Arezki DJEBBAR, Professeur à l'université Mouloud Mammeri, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de soutenance.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs, Abdelaziz ATI Professeur à l'université Abderrahmane MIRA de Béjaia, Moussa Kerkar Professeur à l'université Abderrahmane MIRA de Béjaia, Nacer Halem Professeur à l'université Mouloud Mammeri, Rabah FERHOUM Maître de Conférences A à l'université Mouloud Mammeri, qui ont aimablement accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à Mr AZZAZ Mohamed professeur à l'université Houari Boumediene (USTHB), Mr TAIBI Kamel professeur à l'USTHB et LOUNIS Azzedine Professeur à l'USTHB pour leurs contributions à

la réalisation de ce travail (Analyses DRX, MEB, Granulométrie laser, Broyage mécanique).

Je remercie aussi Mr DAOUD Ismail doctorant à l'USTHB pour son aide sur le frittage sous charge au cours de son stage en Turquie.

Je pense aussi à Mr REZZOUGH amine pour son aide dans les essais de tribologie.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Mr NECHICHE Mustapha pour sa contribution, ses conseils et sa disponibilité.

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble de mes collègues membres des équipes du LEC2M en particulier Mr. DEHLOUZ Salem.

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

L'élaboration des matériaux composites a fait l'objet de beaucoup de travaux récents en raison de leurs propriétés remarquables qui font d'eux de bons candidats à l'utilisation dans divers domaines.

Les propriétés de ces matériaux conjuguent celles de la matrice et du renfort ce qui leur confère une place parmi les matériaux à applications structurales dans les domaines de l'aéronautique, la thermique, la mécanique etc...

Parmi ces matériaux on peut citer les familles de composites à matrice métallique ou intermétallique renforcée par un réfractaire dont les propriétés offrent un compromis entre la résistance aux différentes sollicitations mécaniques assurée par la matrice intermétallique et la résistance à la corrosion et à l'usure apportée par le renfort réfractaire (céramique).

L'objectif principal de notre travail est d'élaborer un composite à matrice intermétallique ou intermétallique renforcée par un réfractaire en partant de la réduction de l'oxyde de nickel par un métal pur très réactif qui est l'aluminium, par réaction de type SHS (Self-Propagation High Temperature Synthesis) après une activation mécanique.

Le choix du système NiO-Al offre plusieurs voies possibles d'élaboration, d'une part, et l'obtention d'une large gamme de produits, d'autre part.

En effet, la réaction SHS très exothermique, permettra d'assurer une auto-combustion et une propagation très rapide de la réaction avec la formation d'une large variété de composés intermétalliques tels que Ni_3Al , NiAl , Al_3Ni , Al_3Ni_2 et l'alumine Al_2O_3 .

Ainsi, ce procédé s'avère une technique très prometteuse dans l'élaboration des intermétalliques et des composés assez purs, dans un intervalle de temps très court.

La réduction de NiO par l'aluminium engendre de nouveaux composés qui dépendent des conditions initiales de la réaction, notamment les fractions molaires des éléments réactifs et le

Introduction générale

temps d'activation mécanique. Notre étude consiste à rechercher les paramètres optimaux assurant l'obtention des différents composites.

Cette réaction ne nécessite qu'un faible apport d'énergie initial pour s'enclencher et se propager très rapidement, sous l'action de la chaleur de réaction, pour donner naissance aux produits recherchés. La réaction est précédée d'une activation mécanique qui consiste à induire des défauts sur les surfaces des particules et augmenter la surface spécifique de la poudre. Ceci conduit à une plus grande réactivité du mélange et une diminution de la température d'ignition de la réaction.

Le produit issu de la réaction est densifié par deux méthodes dont le frittage naturel à haute température et le frittage sous une charge appliquée simultanément pendant le déroulement de la réaction. Le composite élaboré sera caractérisé d'un point de vue structurale et comportement mécanique. Les phases formées seront caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et examinées au microscope électronique à balayage (MEB).

Ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres dont le premier présente l'état de l'art procédé du procédé de mécanosynthèse faisant intervenir une réaction aluminothermique dans le système NiO/Al.

Le deuxième chapitre est dédié aux matériaux composites à matrice métallique, leurs modes d'élaboration, leurs propriétés ainsi que leurs applications.

Le troisième chapitre est consacré aux conditions expérimentales d'élaboration, et les techniques de caractérisation utilisées.

Dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux et leurs discussions.

Cette thèse est achevée par une conclusion générale, résumant l'essentiel des résultats obtenus.

I.1 ETAT DE L'ART

Ce premier chapitre a pour objectif d'exposer l'état de l'art de la technologie d'élaboration des nanomatériaux en particulier l'élaboration des nanocomposites à matrice métallique ou intermétallique en définissant leurs propriétés ainsi que leurs applications. Le procédé de la mécanosynthèse est devenu, ces dernières années, une technique très employée dans l'élaboration des composites à cause de ses divers avantages notamment l'obtention des produits, par réaction in-situ, lors du broyage à haute énergie.

Les réactions aluminothermiques sont également utilisées, depuis des décennies, pour produire des céramiques, des intermétalliques ainsi que des composites. Ces réactions d'oxydo-réduction, fortement exothermiques, permettent de produire de nouvelles substances à propriétés et caractéristiques différentes de celles des produits initiaux tout en libérant une forte énergie.

Une des applications de cette réaction à l'échelle industrielle est le soudage aluminothermique appliqué pour souder les rails de chemins de fer. Utilisée, depuis environ 100 ans [1], cette technique fait intervenir la réaction aluminothermique entre l'oxyde de fer et l'aluminium :



Un produit liquide issu de cette réaction qui est le fer en fusion permet de réaliser cette soudure lors de son refroidissement.

Le nom de « thermite » est souvent employé pour ce type de réaction en raison de la forte énergie dégagée lors de la réaction. La nature explosive de ces réactions a amené certains chercheurs à poser des hypothèses disant que la nanothermite, présentée comme un explosif, aurait été utilisée pour la destruction des tours WTC des Etats Unis. En effet, **Steven E. Jones** et **Niels Harrit**, ont publié un article dans la revue « The Open Chemical Physics Journal » accréditant la thèse censée prouver l'utilisation de la nanothermite pour abattre les tours WTC

où ils justifient cette conclusion par des analyses faites sur les cendres (poussières) laissées par l'énorme explosion qui laisse des empreintes de certains oxydes de fer qu'on obtient avec des réactions thermites. Ainsi l'écoulement observé, de la matière, pendant cette réaction ne peut pas être expliqué par une explosion de kérosène seulement mais plutôt par l'existence d'une réaction thermite. Ce résultat doit être mis à l'épreuve car il est très critiqué par d'autres chercheurs qui qualifient ce travail d'insuffisant pour confirmer ces hypothèses [2].

Cette exothermicité est variable d'un système à un autre où les couples Al/Co, Al/Pt, Al/Ni, Al/Ti fournissent le taux le plus élevé d'énergie exothermique [3].

L'aluminothermie possède une nomination spécifique pour certaines réactions, la thermite, terme qui fut proposé en 1908 par Goldschmidt [4].

Il désigne un agent réducteur appelé le combustible (généralement l'aluminium) et un agent oxydant appelé comburant (généralement un oxyde métallique ou non métallique).

Les principaux couples métal/oxyde étudiés dans la littérature sont : Al/Fe₂O₃ [5-6], Al/MoO₃ [7,8 ,9], Al/NiO [10,11] et Al/CuO [12,13]. La principale différence entre ces systèmes est l'énergie libérée au cours des réactions aluminothermiques.

Cette technique a suscité plusieurs travaux qui ont déjà été publiés :

M.R. Parsa, M. Soltanieh [14] ont travaillé sur le couple NiO/Al. Les poudres de NiO et de l'aluminium sont mises en réaction suivant cette équation :



Cette réaction a été étudiée à des temps différents et des températures allant de 880 à 1000°C, après refroidissement à l'air. Les analyses des produits, par DRX, montrent que le pic d'Al₃Ni₂ augmente en fonction du temps contrairement à l'évolution des pics d'aluminium qui diminuent en fonction du temps. On note que la formation d'Al₃Ni₂ est précédée par la

formation d' Al_3Ni , la diminution de la fraction d'Al et Al_3Ni est due à l'augmentation de la température.

Pour l'échantillon traité à 1000°C , la phase Al_3Ni_2 apparaît avec la phase Al_3Ni issue de la réaction péritectique : $\text{L} + \text{Al}_3\text{Ni}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$.

Pour les autres échantillons traités à 940 et 880°C , la phase dominante est Al_3Ni_2 avec une précipitation de la phase Al_3Ni . On note que la phase Al_2O_3 disparaît à cause de la réaction d'interface.

De même ce système Al-NiO a été abordé [15] avec un rapport molaire 5/3 en faisant intervenir la réaction thermitique où le système avait été soumis à un co-broyage pendant 10 h, ensuite un pressage à chaud de 50 MPa, dans un intervalle de température allant de 500 à 1200°C sous vide, provoquant l'élaboration du composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiAl}$. Cette formation est passée par plusieurs phases transitoires : le nickel s'est formé d'abord à 600°C , NiAl_3 , Ni_2Al_3 formées respectivement en augmentant la température avant que la phase NiAl s'instaure à une température plus élevée, l'alumine est formée à 1200°C , l'étude a bien montré l'apport de la température dans les réactions thermites

Les réactions thermites rapportées dans la littérature sont portées dans le tableau I.1[16] :

Tableau I.1 : Valeur énergétique des différents systèmes.

Systèmes	Chaleur de réaction (KJ/g)	Chaleur de réaction (KJ/cm ³)
Al/MnO ₂	5	19
Al/MoO ₃	5	18
Al/CuO	4	21
Al/Fe ₂ O ₃	4	16
Al/Cu ₂ O	2	13

D'autres chercheurs ont ciblé une autre réaction chimique innovante connue sous l'abréviation de SHS (Self-propagating High-température Synthesis). Cette voie a apporté une amélioration concernant la production des nanocomposites notamment réfractaires. Ces

réactions peuvent se passer sans l'aluminium indispensable dans les réactions aluminothermiques, ce qui permet une distinction entre l'aluminothermie et la réaction SHS.

Comme chaque réaction chimique est régie par des paramètres et peut être influencée par certaines données extrinsèques ou intrinsèques, Nikhil Karanatak [17] et ses collègues ont prouvé cette hypothèse en examinant l'effet d'un co-broyage appliqué sur un système de mélange de poudres de carbone et de titane à de différentes durées sous atmosphère inerte (Argon). Le suivi de l'évolution de la microstructure par MEB, MET et DRX, des échantillons broyés et non broyés, a permis de constater une diminution de la taille des grains et l'augmentation de la durée de broyage permet une homogénéisation du système en créant des agrégats uniformes.

Le deuxième constat est que la réaction de l'échantillon en mode SHS ne peut pas être initiée dans le mélange non broyé tandis que pour l'échantillon broyé, la réaction a pu être initiée avec une vitesse de $2\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et se propage avec une température de combustion de 2500K. Ils concluront que les microdéformations créées par le broyage favorisent la réactivité du mélange.

Cette technique qui a pu activer la réaction est une variante du procédé SHS appelé MASHS (Mechanical alloying Self-propagating High-température Synthesis) qui fut proposée par Munir et al. [18]. Elle nécessite un broyage d'activation avant la réaction SHS.

Un autre travail mené par Ahmed ESHARGHAWI [19] qui trouve par la technique SHS un nouvel itinéraire pour l'élaboration de la mullite, un matériau céramique poreux de système silico-alumineux, déjà produit par plusieurs techniques, mais le chercheur a envisagé cette nouvelle technique pour des raisons économiques et pour des raisons écologiques, notamment pour limiter les gaz polluants dégagés lors des réactions.

Cette céramique produite avec de l'argile (Kaolin) dont l'élément de base est le silicium ne présentant aucune réaction à basse température, chose qui a été saisie par l'auteur, elle

nécessite donc l'ajout d'un élément réactif qui est l'aluminium ainsi qu'un ajout de magnésium. Après une série d'expériences passées par un broyage des poudres d'aluminium et de Kaolin suivi d'un frittage à haute température, des analyses au MEB et par DRX ont permis de mettre en évidence l'influence du magnésium et de déduire les meilleures conditions de mise en œuvre qui sont :

- (1) pré-calcination de l'argile à 650°C,
- (2) Ajout de 3% de magnésium en poudre,
- (3) utilisation de poudres métalliques fines, en particulier pour l'aluminium.

Une autre condition révélée par l'auteur est que la réaction doit se dérouler dans un milieu oxydant autrement dit, sous balayage d'oxygène, où la réaction très exothermique de l'aluminium avec l'oxygène initie la réaction SHS.

W.N. Zhang et ses collègues [20], ont travaillé sur un système ternaire Cr-Ti-C en augmentant le rapport Cr/C. Ce paramètre a laissé son impact pour certaines caractéristiques : il augmente la quantité du produit final (Ti,Cr) C , il augmente le paramètre de maille de cette phase et il augmente la température de combustion induisant un grossissement de taille de grain de 1 à 5 μm .

Les systèmes ternaires sont élaborés aussi par la réaction SHS, un travail [21] a étudié l'addition d'Al, variant de 0 à 50% en masse, sur le système Al-Ti-Si par SHS dans une atmosphère inerte. Le premier constat est que la température de combustion se dégrade lorsque la fraction molaire d'Al augmente. Un autre aspect remarqué sur les phases, est l'apparition d'une nouvelle phase TiAl_3 , pour des fractions d'Al de 5-15 % en masse, avec la phase Ti_5Si_3 qui se transforme en Ti_5Si_4 pour des fractions massiques allant de 20 à 40. En augmentant la fraction d'Al certaines phases se restreignent jusqu'à disparition, en l'occurrence Ti_5Si_3 et Ti_5Si_4 . En outre, l'addition d'Al diminue la taille des grains de Ti_5Si_3 . Cette réaction SHS peut être activée par d'autres techniques [22] ce qui donne au produit une

contribution partagée des deux procédés tel que la combinaison de la réaction SHS qui a permis la formation de l'intermétallique TiAl avec une pureté élevée. La technique HIP (Hot Isostatic pressing) utilisée dont le rôle de densifier la phase élaborée pendant la réaction SHS. Un autre intermétallique qu'on peut obtenir en activant la réaction SHS [23] est le FeAl utilisé comme renfort pour un composite, préparé avec des traitements de frittage à haute température de deux échantillons de granulométrie différentes pour des températures de 550, 680 et 800°C. Une analyse par DRX a montré que la réaction ne s'est pas déclenchée à 550°C tandis que pour les deux autres températures, deux phases apparaissent Fe_2Al_5 , $FeAl_2$ respectivement, qui sont des phases transitoires disparaissant à des températures supérieures à 1100°C où seul FeAl persiste. L'échantillon ayant la plus faible granulométrie présente une meilleure réactivité et une température d'amorçage plus faible.

I.2. Système Al- NiO

L'application du broyage à ce système Al/NiO [24], dans un rapport molaire de 15/3, a montré par DRX une formation des composés Al_3Ni et Al_3Ni_2 et Al_2O_3 comme renfort. Ces composés ont été formés au cours du broyage qui ne dépasse pas 90 mn et le processus s'achève en appliquant au mélange une haute pression à une température de 500°C.

Pour un rapport molaire de 20/3, l'excès d'aluminium empêche la réaction de se dérouler pendant le broyage. Cette réaction est amorcée au cours du chauffage tout en appliquant une haute pression. Avec des chiffres prouvés, la comparaison est présentée dans le tableau I.2

Tableau I.2 : Porosité résiduelle et dureté après pressage à haute température

Al/NiO	Fraction (bille/poudre)	Temps	Porosité (%)	Dureté (HV 10)
Réaction au cours du broyage	15/3	90 min	8.7	491 ± 22
Réaction au cours du frittage	20/3	90 min	5.0	363 ± 31
Réaction au cours du frittage	20/3	10 h	7.2	312 ± 18

Des résultats qui mirent en évidence que l'augmentation du rapport molaire ainsi que la durée de broyage induisent des changements de la dureté et de la porosité. La poudre, ayant subi le broyage réactif et consolidée par pressage à chaud, montre une faible porosité et une dureté plus élevée que les composés obtenus par frittage réactif de la poudre mécaniquement broyée. Le système NiO-Al a suscité beaucoup d'intérêt et a connu une autre voie d'utilisation [25].

L'objectif de ce travail est de revêtir un substrat d'aluminium, utilisant des poudres initiales de Ni+14Al+CuO+2NiO. Les poudres ont été broyées pendant 5 h, un compact est placé sur le mélange de poudres broyé qui est également placé sur le substrat d'aluminium. Une pression de 156 MPA a été appliquée sur l'ensemble (le substrat, le mélange de poudres et le compact).

Un composite à matrice d'aluminium renforcé par Al_2O_3 et d'autres intermétalliques sont synthétisés.

Un travail similaire au précédent [26] étudie l'effet de l'ajout de Ni dans le système ternaire Ni-Ti-B où varie le pourcentage massique de Ni de 30 à 70, activé mécaniquement par un broyage de 6 h ensuite les poudres subissent un compactage sous une pression de 80 MPA puis la réaction SHS est déclenchée. Les principaux résultats issus de ce travail sont :

Les produits principaux du système de Ni-Ti-B sont : TiB_2 et Ni, la formation des phases transitoires Ni_4B_3 , Ni_3B , NiB et Ni_3Ti indiquent que les réactions SHS de ce système sont inachevées.

La variation de la fraction molaire de nickel a laissé son impact sur la taille des grains TiB_2 où la taille était entre 40 et 60 μm lorsque la fraction de Ni était de 30, 40 et 50% en masse et elle diminue à 1 et 2 μm lorsque le pourcentage de Ni est de 60 et 70 % en masse.

La réaction SHS émerge de beaucoup d'autres travaux [27], même dans l'élaboration des carbures [28]. Pour cela, trois mélanges Ti-C ont été élaborés avec des compositions différentes avec Ti de granulométrie $\leq 50\mu m$ et de graphite de fine granulométrie. Les

mélanges ont été homogénéisés et broyés durant 6h dans un mortier en agate et ont été compactés uni-axialement à froid, à des pressions comprises entre 1000 et 2000 psi. L'échantillon Ti50%C a conduit à une réaction complète confirmée par DRX. Un autre résultat concerne la microstructure, l'échantillon équimolaire Ti-C donne relativement un carbure homogène et fin. Un courant d'une intensité de 100A facilite l'amorçage de la réaction sur des échantillons de densité de départ inférieure à 0,7 pour éviter l'explosion, cette réaction ne dure que 20 secondes. Les produits de la réaction sont très poreux.

Un autre travail [29] s'est fixé une diminution de cette porosité du système Ti-C en incorporant Ni qui est issu d'une réaction secondaire de réduction de NiO par l'aluminium ($\text{NiO} + \text{Al} \rightarrow \text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$) ajoutant ainsi un réfractaire Al_2O_3 qui sert à diminuer l'exothermicité de la réaction NiO+Al. Les résultats obtenus après des séries d'expériences ont montré que la présence de Ni/ Al_2O_3 influe directement sur la densité du produit final, ce qui contribue à la diminution de la porosité du produit. L'intensité de 100 A est l'intensité optimale pour l'ignition de la réaction.

I.3. Problématique du sujet

Le choix du système NiO-Al n'était pas hasardeux mais répond au potentiel énergétique de ce système qui est un fort argument pour répondre aux exigences industrielles avec satisfaction dans une application à haute énergie. Ainsi le nickel et l'aluminium sont des matériaux déjà présents dans les composés nanostructurés donc bénéficient des avantages cités sur l'élaboration et le potentiel énergétique de ces matériaux pendant les réactions.

Notre problématique « immédiate » est de mettre au point un procédé simple et reproductible permettant une élaboration d'un composite à matrice métallique/ intermétallique renforcée par des particules de céramique (oxyde) en démarrant du système NiO-Al utilisé comme poudres réactives.

Dans ce sens notre première contrainte est d'optimiser les conditions pour amorcer cette réaction sous gaz inerte ou sous vide afin d'obtenir des produits purs. De même, on peut considérer que l'ajout, pour des quantités importantes, d'un élément très réactif peut être utile pour s'assurer que la réaction se propage dans tous les réactifs. Dans ce cas, la nature des produits initiaux est un autre paramètre.

Dans ce travail la réaction est initiée par un procédé mécanique en l'occurrence : la mécanosynthèse, donc le temps de mise en réaction est un autre facteur.

L'autre facteur visé pour avoir plusieurs phases, avec des stœchiométries différentes, est la fraction molaire des poudres initiales où chaque changement de rapport Al/NiO contribue à la nature et la répartition des phases formées. Ce paramètre sera très utile dans notre travail car on envisage de former plusieurs phases de stœchiométries différentes.

Un autre aspect de l'étude est la résolution du problème d'incohérence des produits formés par réaction SHS. Ces derniers ne peuvent être utiles comme matériau de structure en raison de leur grande porosité. Ils nécessitent une densification et le frittage paraît un remède utile que nous allons aborder dans ce travail. Cette densification ne doit pas provoquer un changement sur les phases formées (ne donne pas des nouveaux composés). Le choix d'une température de frittage convenable est indispensable pour ne pas provoquer des changements brutaux dans la structure ou créer des phases métastables qui fragilisent le produit final.

Nous explorons donc deux procédés essentiels : La réaction SHS permettant la formation des phases recherchées et le frittage dont le rôle se limite à densifier le composite issu de la réaction SHS. Il est possible de substituer le frittage par l'application d'une charge convenable simultanément avec la réaction SHS.

L'utilisation d'un broyage peut être considéré comme une étape préalable à la réaction SHS qui augmente la possibilité de réactivité des poudres et diminue la température de combustion

et permet ainsi d'économiser plus d'énergie et d'éviter le grossissement des grains qui affaiblit la structure.

Les paramètres, rapportés par la littérature, qui sont susceptibles de changer la trajectoire de la réaction (taille des grains, nature des produits...), se présentent comme suit :

La fraction molaire des réactifs, le broyage (durée de broyage, rapport des masses), la température d'ignition, l'ajout d'un diluant, le frittage réactif et la charge appliquée sont autant de facteurs à ajuster afin d'atteindre la composition ciblée.

Références bibliographiques

- [1] - Blobaum, K. J., Reiss, M. E., Plitzko, J. M., & Weihs, T. P. (2003). "Deposition and characterization of a self-propagating CuO x/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry." *Journal of Applied Physics* 94(5): 2915-2922.
- [2] - S. H. Fischer and M. C. Grubelich, Conference: 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey, CA, 27-31 July (1998).
- [3] - K. B. Plantier, M. L. Pantoya, and A. E. Gash, (2005), Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe₂O₃: the effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique. *Combust. Flame* 140, 299-309.
- [4] - H. Goldschmidt, *Iron Age* 82, 232 (1908).
- [5] - D. Prentice, M.L. Pantoya, and B. J. Clapsaddle.(2005), effect of Nanocomposite Synthesis on the combustion Performance of a Ternary thermite, *J. Phys. Chem. B*, 109, 20180 – 20185.
- [6] - M. L. Pantoya and J. J. Granier, (2005), Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites: nano versus Micro Composites, *Prop. Explos. Pyrotech.* 30(1), 53-62.
- [7] - Granier, J. J. and M. L. Pantoya (2004). "Laser ignition of nanocomposite thermites." *Combustion and Flame* 138(4) : 373-383.
- [8] -Walter, K. C., D. R. Pesiri, and D. E. Wilson. (2007). "Manufacturing and Performance of Nanometric Al/MoO₃ Energetic Materials." *Journal of propulsion and power* 23(4): 645-650.
- [9] - Y. Liu, X. Fan, M. Zhang, and X. Qin. (2005), "Chemical reaction of in-situ processing of NiAl/Al₂O₃ composite by using thermite reaction". *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 20(4), 90-92.

- [10] - Anvari, S., F. Karimzadeh, MH Enayati. (2009), "Synthesis and characterization of NiAl–Al₂O₃ nanocomposite powder by mechanical alloying." *Journal of Alloys and Compounds* 477(1): 178-181.
- [11] - V. E. Sanders, B. W. Asay, T. J. Foley, B. C. trappan, A. N. Pacheco, and S. F. Son, (2007). Reaction Propagation of Four Nanoscale Energetic Composites (Al/MoO₃, Al/WO₃, Al/CuO, and Bi₂O₃), *J. Propul. Power* 23 (4), 707
- [12] - Umbrajkar, S. M., Schoenitz, M., & Dreizin, E. L. (2006), Exothermic reactions in Al-CuO nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 451(1), 34-43.
- [13] - Yin, Y., Li, X., Shu, Y., Guo, X., Bao, H., Li, W., & Huang, X. (2017). Fabrication of electrophoretically deposited, self-assembled three-dimensional porous Al/CuO nanothermite films for highly enhanced energy output. *Materials Chemistry and Physics*, 194, 182-187.
- [14] - Parsa, M. R., & Soltanieh, M. (2011), On the formation of Al₃Ni₂ intermetallic compound by aluminothermic reduction of nickel oxide. *Materials Characterization*, 62(7), 691-696.
- [15] - Zhu, H. X., & Abbaschian, R. (2000). In-situ processing of NiAl–alumina composites by thermite reaction. *Materials Science and Engineering: A*, 282(1), 1-7.
- [16] -Martirosyan, K. S. (2011). "Nanoenergetic gas-generators: principles and applications." *Journal of Materials Chemistry* 21(26): 9400-9405.
- [17] -Nikhil Karnatak, Sylvain Dubois, Effet de l'activation mécanique sur la synthèse de carbure de titane par combustion auto propagée, *matériaux* 2002.
- [18] -MUNIR, Zuhair A., CHARLOT, Frederic, BERNARD, Frederic, et Gaffet, Eric. (2001). One-step synthesis and consolidation of nanophase materials. U.S. Patent No 6,200,515.
- [19] - Ahmed ESHARGHAWI, Thèse Doctorat, Université de Limoges, (2009).
- [20] - Zhang, W. N., Wang, H. Y., Yin, S. Q., & Jiang, Q. C. (2007), Effect of Ti/C ratio on the SHS reaction of Cr–Ti–C system, *Materials Letters*, 61(14), 3075-3078.

- [21] - M. Zha, H.Y. Wang, S.T. Li, S.L. Li, Q.L. Guan, Q.C. Jiang. (2009), Influence of Al addition on the products of self-propagating high-temperature synthesis of Al–Ti–Si system. *Materials Chemistry and Physics* 114 ,709–715.
- [22] - Taguchi, K., Ayada, M., Ishihara, K. N., & Shingu, P. H. (1995). Near-net shape processing of TiAl intermetallic compounds via pseudo HIP-SHS route. *Intermetallics*, 3(2), 91-98.
- [23] - Kahina KHELOUI. Mémoire Magistère, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou. (2010)
- [24] - Fogagnolo, J. B., Pallone, E. M. J. A., Martin, D. R., Kiminami, C. S., Bolfarini, C., & Botta, W. J. (2009). Processing of Al matrix composites reinforced with Al–Ni compounds and Al₂O₃ by reactive milling and reactive sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 471(1), 448-452.
- [25] - Bahrami Motlagh, E., Nasiri, H., Vahdati Khaki, J., & Haddad Sabzevar, M. (2011). Formation of metal matrix composite reinforced with Nano sized Al₂O₃+Ni—Al intermetallics during coating of Al substrate via combustion synthesis, *Surface & coatings technology*, 205(23-24), 5515-5520.
- [26] - Huang, L., Wang, H. Y., Li, Q., Yin, S. Q., & Jiang, Q. C. (2008), Effect of Ni content on the products of Ni–Ti–B system via self-propagating high-temperature synthesis reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 457(1), 286-291.
- [27] - Amel-Farзад H., Ghavimi A.H. Dense Ni-TiC composites produced through under pressure combustion synthesis, November 2014, 8th Congress and 3rd International Engineering Materials and Metallurgy conference.
- [28] - O.Guellati, W.Bounour, W.Ramdane, A.Hendaoui, A.Benaldjia, M.Ali-Rachedi, A.Boudour, M.Guerioune, D. Vrel, P.Langlois, Elaboration et caractérisation du carbure de titane .

[29] - Ali-Rachedi, M., Ramdane, W., Vrel, D., Benaldjia, A., Langlois, P., & Guerioune, M. (2010). "The role of sintering additives on synthesis of cermets by auto-combustion." *Powder Technology* 197(3) : 303-308.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

II.1- Les matériaux composites à matrice métallique

Le matériau objet de cette étude est un matériau composite à matrice métallique et/ou intermétallique, c'est pourquoi il est utile de s'intéresser aux différentes techniques de leurs élaborations ainsi qu'à leurs propriétés et applications dans l'industrie.

II.1.1 Historique

Les matériaux composites ont été développés pour répondre à de nouvelles exigences de performances et de coûts.

Les composites ont commencé à susciter l'intérêt des chercheurs dans les années 60, où des travaux de recherches ont été effectués sur une fibre mono-filamentaire de bore sans avoir de succès dans l'industrie. Il a fallu attendre les années 80 pour qu'une société japonaise utilise des composites à matrice métallique dans l'industrie automobile.

Les composites à matrice métallique possèdent des propriétés différentes de celles des matériaux métalliques. Toutefois ces matériaux présentent de meilleures propriétés intrinsèques que les métaux, et sont donc devenus attrayants pour les industries qui cherchent l'allègement de la structure. Ces matériaux ont envahi le monde industriel pour des applications de niche dans le domaine aéronautique, l'armement, l'automobile. Ces industries, tout en recherchant cette réduction de masse, poursuivent des objectifs propres à leurs secteurs d'activités. Ces avantages se résument dans :

- la réduction de consommation de carburant (aviation, automobile)
- l'augmentation de la charge utile (aérospatiale, transport) ;
- l'augmentation de la vitesse ou de la portée (missiles stratégiques, sports de compétition).

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

Les matrices métalliques qu'on peut trouver dans ce type de composite sont : l'aluminium, magnésium, le fer, nickel, avec des renforts de nature oxyde ou carbure.

En fonction de l'application du composite et la géométrie du renfort, on a trois classes de composites à matrice métalliques : CMM à fibres longues, CMM à fibres courtes, et CMM particulières [1] comme le montre la figure II.1.

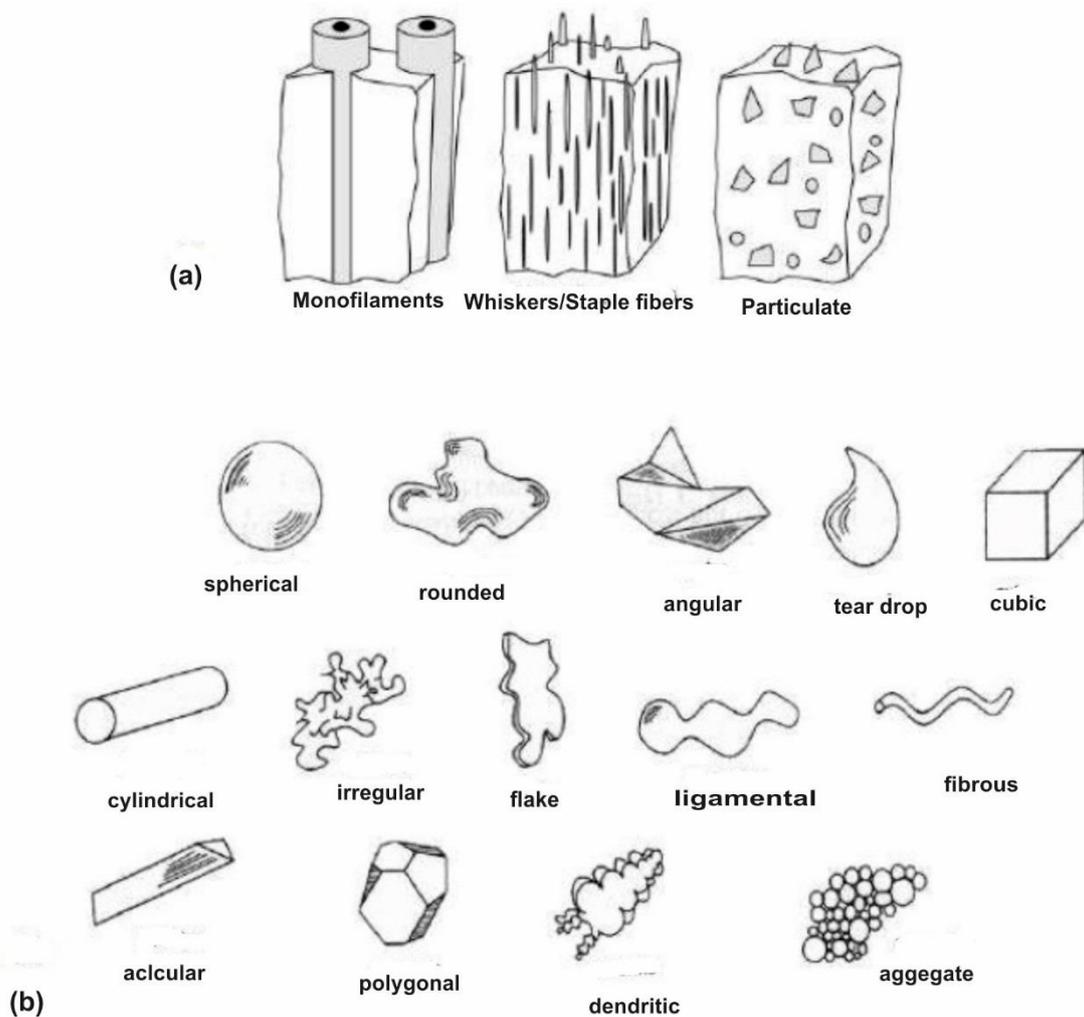


Figure II.1 (a) les différents types de MMC, (b) les formes des particules.

Les CMM particulières ont un faible coût et leurs mises en forme est plus facile par rapport à la production des CMM fibreux, en particulier les composites avec des particules céramiques qui peuvent se substituer aux alliages métalliques.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

II.1.2 Applications

II.1.2.1 L'allègement

Les matériaux composites à matrice métallique se substituent aux matériaux dits « classiques » dans le cas où ils assurent de bonnes performances mécaniques.

L'exemple idéal qu'on peut trouver sur la réduction de la masse est dans le domaine aéronautique qui utilise des pièces en CMM pour les hélicoptères qui ont remplacé des pièces en titane avec un gain de masse de 14 kg.

II.1.2.2 Modifications des propriétés mécaniques

Généralement on ajoute des renforts lorsqu'une matrice a de faibles propriétés ou qui ne sont pas adéquates pour une utilisation spécifique. Les modifications qui peuvent être apportées par le renfort sont :

- Une augmentation de dureté.
- Une augmentation de la limite élastique.
- Une augmentation du module de Young.
- Une augmentation de limite de rupture.

II.1.2.3 Performances particulières des CMM

En plus des propriétés décrites plus haut, d'autres caractéristiques ont été exploitées dans l'industrie en utilisant les matériaux composites à matrice métallique comme :

- Amélioration de la tenue à chaud.
- Dilatation thermique ajustable.
- Augmentation de la résistance à l'usure (utiliser pour les pièces qui travaillent au frottement (pièces de freinage, pistons))

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

Ces différentes caractéristiques sont étroitement liées à la teneur du renfort [2].

II.1.2.4 Exemple d'application

L'industrie aérospatiale s'est intéressée aux composites à matrice métallique. En effet, pour la conception du mat d'antenne du télescope, ce type de composite a été utilisé, en profitant de sa faible densité et un coefficient d'expansion thermique adéquat pour avoir une bonne stabilité dimensionnelle. Le mât d'antenne du télescope spatial Hubble (figure II.2) a été réalisé en CMM à base aluminium 6061 renforcée par 40% de fibres de carbone [3].



Figure II.2 Mât d'antenne du satellite Hubble 6061 / 40% fibres de carbone.

Les avantages apportés sont multiples :

- Réduction de masse de 40% ;
- Bonne stabilité dimensionnelle (faible CTE) ;
- Grande conductivité thermique et électrique.

En plus d'un faible coefficient d'expansion thermique, les supports de composants électroniques utilisent d'autres propriétés intéressantes des CMM :

- Forte conductivité thermique permettant de dissiper la chaleur ;
- Faible densité ;

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

– Grande rigidité afin de réduire les déformations.

Enfin, la capacité d'amortissement des ondes sonores par les CMM est intéressante pour des applications militaires (réalisation des coques et des hélices de torpilles et de sous-marins) [2].

Un autre travail récent mené par Chmielewski et al [4] qui ont développé un composite à matrice intermétallique NiAl-Al₂O₃ utilisé comme siège de soupape qui vient en contact afin de fermer une chambre de combustion.

II.2. Mise en forme des matériaux composites à matrice métallique

La fonderie est l'ancien procédé utilisé pour la fabrication des matériaux composites à matrice métallique, cette technique utilise de différents procédés :

- Le brassage,
- Squeeze casting : le moulage-forgeage,
- Infiltration.

Un autre procédé relativement récent qui est la métallurgie des poudres est très utilisé pour l'élaboration des CMM.

II.2.1 Métallurgie des poudres

C'est un procédé utilisé pour des constituants de faible miscibilité ou immiscibles, les éléments initiaux sont sous forme de poudre pour faciliter la répartition des différents constituants dans le but d'obtenir un matériau massif. Les diverses méthodes utilisées sont détaillées comme suit :

II.2.1.1 Condensation en gaz inerte

Cette technique étudiée initialement par Gleiter, en 1989 est basée sur l'évaporation-condensation des vapeurs métalliques. L'élaboration se réalise dans une enceinte sous atmosphère contrôlée où le métal s'évapore par chauffage (faisceau électronique, chauffage laser...).

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

Les atomes du matériau évaporé se refroidissent par le flux du gaz inerte ce qui contribue à une nucléation homogène et une croissance par condensation et coalescence.

Les particules sont ensuite récupérées à l'aide d'un dispositif approprié comme le montre la figure II.3.

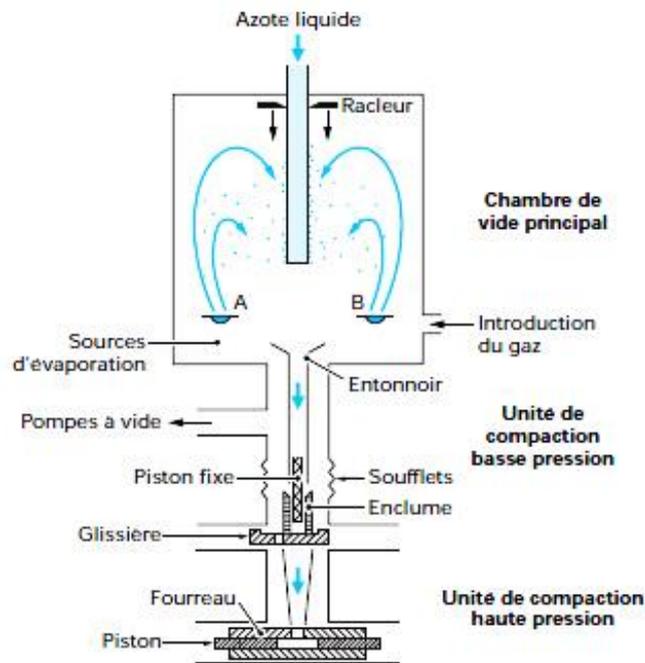


Figure II.3. Schéma d'un dispositif d'IGC [Morris, 1998]. [5]

II.2.1.2 Compaction Isostatique à chaud

C'est une technique de métallurgie des poudres, son principe est basé sur l'application de la pression et de la température pour densifier une poudre. L'échantillon pulvérulent est scellé dans une capsule afin d'éviter tout contact du gaz et de la poudre. La pression est généralement appliquée par un gaz confiné dans une enceinte étanche. Les cycles de température et de pressions sont appliqués simultanément. Le produit fritté acquiert une densité voisine de la densité théorique.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

II.2.1.3 La mécanosynthèse

II.2.1.3.1 Historique

Cette technique a été initiée, dans les années 60, pour l'élaboration des alliages métalliques par un co-broyage dans un broyeur fortement énergétique. John Benjamin et Gilman (1983) [6] ont mené un travail dans lequel ils se sont intéressés aux mécanismes de la mécanosynthèse : fracture, agglomération.

Elle a été développée après de longues années de recherche pour élaborer un superalliage à base de Nickel utilisé dans les aubes de turbine à gaz.

La chronologie du développement de cette technique est rapportée dans le tableau II.1 :

Tableau II.1. Chronologie du développement de la mécanosynthèse.

1966	Développement d'un superalliage à base de Nickel.
1981	Amorphisation d'un intermétallique.
1983	Amorphisation d'un mélange compacté de poudre.
1987/1988	Synthèse des phases nanocristallines.
1989	Activation d'une réaction au cours du broyage
1989	Synthèse des phases quasi-cristalline.

Les travaux de recherche utilisant cette technique se sont multipliés en raison de la simplicité de la technique, son faible cout, l'homogénéité des produits. Les chercheurs essaient toujours de surpasser les limitations de cette technique notamment la contamination produite au cours du broyage.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

II.2.1.3.2 Principe de la méthode

La mécanosynthèse (MA, mechanical alloying en anglais) est une technique d'élaboration des matériaux homogènes à partir des matériaux de départ à l'état de poudres [5].

Il s'agit de faire broyer des poudres de tailles micrométriques (1 à 30 μm) de plusieurs composés définis ou éléments purs qui vont réagir à basse température. La particularité de cette technique est l'aptitude à former des matériaux cristallins hors équilibre à l'état solide.

Les poudres subiront des coups de chocs d'une façon successive, à l'intérieur d'un container, par des billes qui effectuent un mouvement planétaire. Au moment de la collision des billes, les particules de la poudre reçoivent une énergie qui se manifeste par une déformation plastique de la matière et un dégagement de chaleur et qui vont transférer une énergie au moment de collision avec les poudres. Le processus est un broyeur dit à haute énergie.

La force de l'impact déforme plastiquement les particules jusqu'à provoquer des ruptures en créant de nouvelles surfaces susceptibles de se ressouder avec d'autres pour former des agglomérats de tailles plus grandes. Le produit de la mécanosynthèse est un matériau sous forme de poudre monophasée ou polyphasée.

Au départ, cette technique était limitée juste par l'élaboration de superalliages à dispersion d'oxydes, désormais maintenant elle contribue à l'émergence d'une industrie notamment de développement des nanomatériaux.

Dans un broyeur planétaire la force centrifuge produite par la rotation des jarres et du plateau agit sur la poudre et les billes qui se trouvent dans les jarres (figure II.4).

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

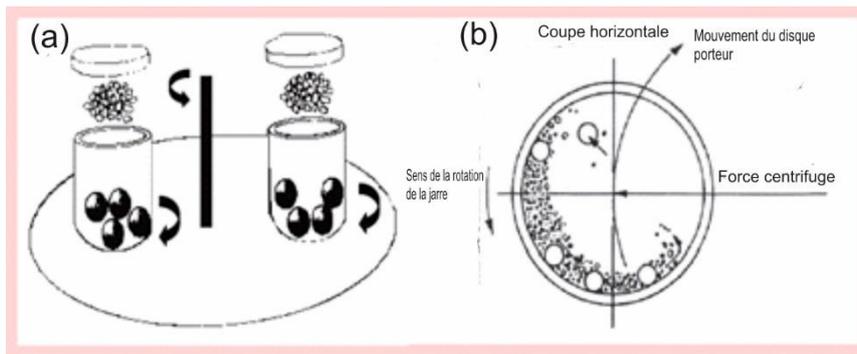


Figure II.4 Principe de la rotation des jarres (a) mouvements des billes à l'intérieur des jarres (b). [7]

La mécanosynthèse est un procédé complexe qui implique une optimisation du nombre de variables pour obtenir le produit final. La température et l'atmosphère du broyage peuvent, éventuellement, être contrôlées [8].

Les principales variables du processus, qui ont un effet direct sur le produit final peuvent être classées en trois groupes suivants [9] :

- Les facteurs qui dépendent des matériaux traités (composition chimique, enthalpie de formation, les paramètres de réseau, la plasticité, la déformabilité, la forme des particules, la distribution granulométrique, la surface spécifique, etc.).
- Les facteurs qui dépendent du matériel utilisé (la forme des jarres, la dureté des matériaux des jarres et des billes, la rotation du plateau et des jarres, l'énergie du broyeur, la relation entre les vitesses de plateau et la vitesse des jarres, etc.).
- Les facteurs qui dépendent de la technique utilisée (l'atmosphère utilisée pour la mécanosynthèse, la configuration de l'expérience - continue ou discontinue, la température à laquelle se fait le broyage, l'utilisation d'agents tensio-actifs ou pas, des lubrifiants, etc.).

Les paramètres les plus importants qui influent sur la mécanosynthèse sont :

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

- **L'énergie du broyeur** : L'énergie du broyeur dépend de la vitesse de rotation et des masses des éléments broyeurs (billes). Plus l'énergie est importante plus le temps d'élaboration est court mais une très grande énergie du broyeur pourra influencer négativement le processus. En effet, lorsque l'énergie augmente la température dans le conteneur s'élève ce qui peut conduire à une oxydation de la matière [6 ,9].

Les jarres et les billes doivent résister à l'usure et être, de préférence, d'un même matériau que la poudre broyée afin d'éviter sa contamination.

- **Le rapport masse de billes/masse de la poudre** : il influe directement sur l'énergie du processus. Un choix adéquat du rapport masse billes/ masse poudres peut amener à produire la phase désirée dans un court temps de broyage, le rapport peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1 [7,10].

-**Temps de broyage** : c'est le temps écoulé pour l'obtention du matériau recherché, il a une influence considérable sur la taille et la phase formée, il varie de quelques minutes jusqu'à des milliers d'heures tout en sachant que les grandes durées de broyage favorisent plus la contamination.

-**L'atmosphère du broyage** : Si la poudre est réactive dans la nature (l'air libre) donc il est fortement recommandé de prendre des précautions, afin d'obtenir des matériaux purs et non contaminés en utilisant une atmosphère protectrice d'argon. L'élaboration des nitrures doit se faire sous atmosphère d'azote tandis que les oxydes ou les matériaux ayant une faible affinité à l'oxygène peuvent être traités sous air [11].

- **La température de broyage** : A de basses températures il est possible d'obtenir des solutions solides métastables contrairement aux hautes températures seules des solutions solides en équilibre thermodynamique peuvent se former [7,10].

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

II.2.1.3.3. Mécanismes de la mécanosynthèse

La mécanosynthèse est une succession de fractures et soudages des particules provoquées par des collisions de billes contenues dans une jarre tournant à grande vitesse. Les billes en mouvement planétaire impactent les particules qui subissent des déformations plastiques. La collision crée de nouvelles surfaces qui sont susceptibles de se souder pour donner des agglomérats de plus grandes tailles.

La déformation cyclique rend les particules plus dures qui se cassent en fines particules. Ce mécanisme continue de réduire la taille des particules jusqu'à l'obtention de poudre très fine.

Après un certain temps de broyage un certain équilibre est atteint, entre le soudage qui tend à augmenter la moyenne de la taille des particules et la fracture qui tend à diminuer la taille des particules.

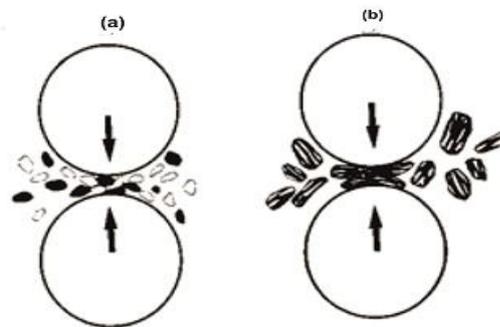


Figure II.5. Schéma du mécanisme de la mécanosynthèse : a- fracture ; b- soudure [12]

La taille des particules dans ce stade dépend de la facilité du soudage, la fatigue et la force de fracture des particules ainsi leur résistance à la déformation. La figure II.5 schématise ce phénomène.

L'effet de la fracture et la soudure sur la distribution de la taille des grains est illustré par la figure II.6.

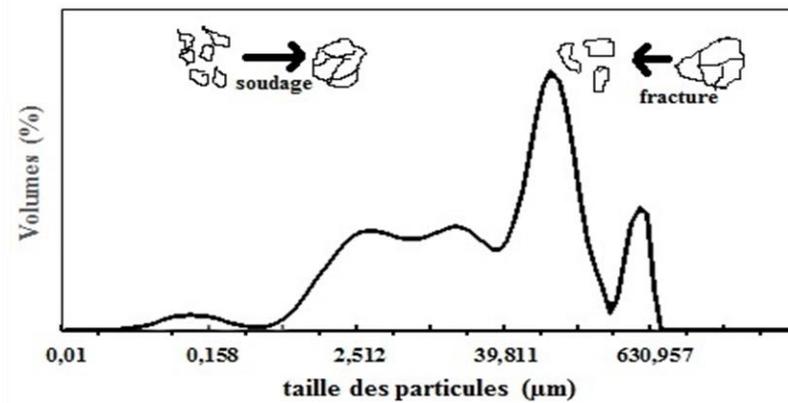


Figure II.6. Distribution de la taille des grains affectée par les deux processus : Fracture et soudage après 30 h de broyage.

II.2.1.3.4 Types de broyeurs

La mécanosynthèse utilise des broyeurs qui se répartissent principalement en 3 types : attriteur, vibratoire et planétaire.

- Broyeur attriteur

Il est utilisé dans l'industrie pour broyer de grandes quantités pouvant atteindre 40 Kg. Les forces de frottements entre les billes et les particules provoquent une érosion de matière qui forme de fines particules.

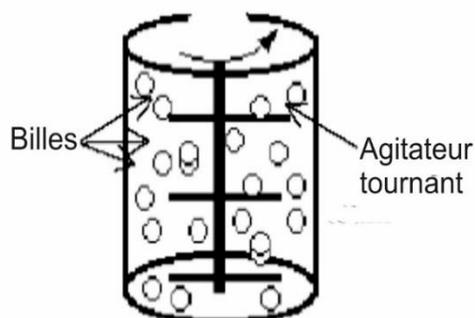


Figure II.7 Broyeur attriteur. [13]

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

Les billes et la poudre sont en mouvement sous l'action des tiges métalliques soudées à un arbre tournant. L'illustration de son principe de fonctionnement est montrée sur la figure II.7.

- Broyeur vibratoire

Un container cylindrique contenant la poudre et les billes est animé d'un mouvement vibratoire multi-axes.

Le dispositif est entraîné par un moteur par le biais d'une bielle qui transmet un mouvement vibratoire à la jarre. Les billes et la poudre subissent alors un mouvement de vibration qui est à l'origine des chocs mécaniques menant au broyage des particules. La figure II.8 montre un type de broyeur vibratoire à haute énergie.

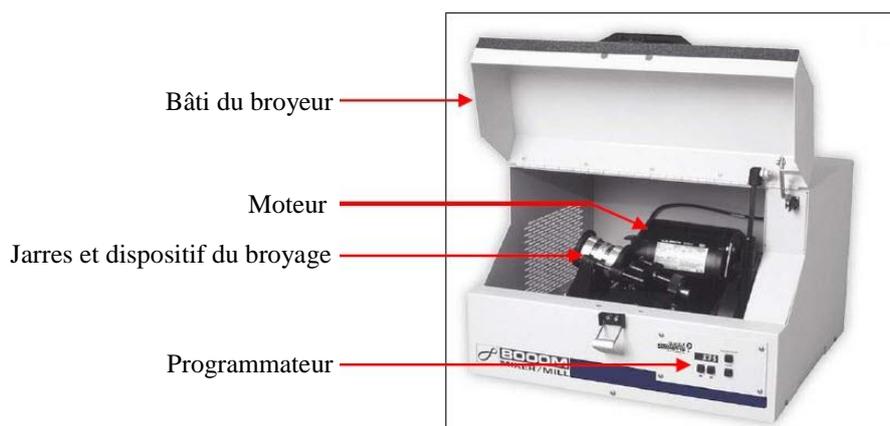


Figure II.8. Broyeur vibratoire.

- Broyeur planétaire

Deux jarres, contenant la poudre et les billes, sont placées sur un plateau tournant. Les mouvements des jarres et du plateau sont découplés. Ceci crée une agitation des billes qui provoquent le broyage des particules sous l'effet des chocs et la friction. Le principe de fonctionnement de ce broyeur est illustré par la figure II.9.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

Les produits de la mécanosynthèse sont homogènes mais avec de faibles densités ce qui nécessite de faire suivre ce procédé de mécanosynthèse par un traitement de densification pour que le matériau puisse acquérir de meilleures propriétés mécanique et physique (résistance mécanique, densité etc...).

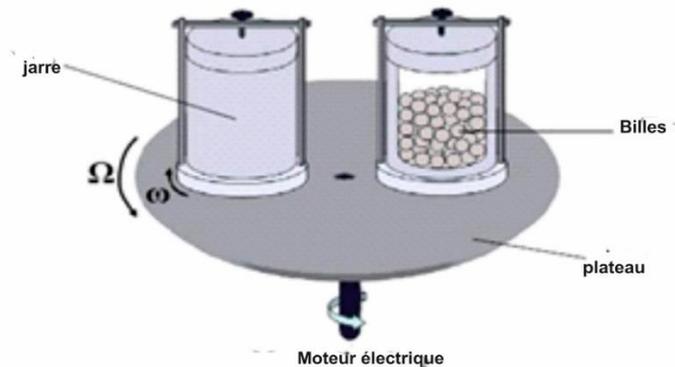


Figure II.9. Principe de fonctionnement d'un broyeur planétaire. [14]

Au cours du procédé de mécanosynthèse, des réactions chimiques peuvent intervenir à l'exemple de la réaction SHS (Self propagating High température Synthesis).

II.3 Réactions chimiques déclenchées au cours de l'élaboration des CMM

II.3.1 Réaction SHS

La synthèse par combustion ou Self propagating High température Synthesis (SHS), qui a été initiée dans les années 60 par A.G. Merzhanov et ses équipes de recherche [15] par la synthèse de plusieurs matériaux différents, elle est considérée comme une nouvelle technique potentielle de production. Cette technique entraîne une réaction suffisamment exothermique qui lui permet de s'auto-entretenir, de se propager comme une onde de combustion et de fournir un potentiel considérable permettant le développement des moyens accessibles (faible coût) et énergétiquement efficaces aptes à produire des matériaux avancés.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

En effet, quelques auteurs ont espéré que les matériaux produits par ce type de réaction aient des propriétés meilleures que celles des matériaux fabriqués par les méthodes conventionnelles. La synthèse par combustion a attiré une attention particulière sur la synthèse de différents matériaux réfractaires de points de fusion élevés tels que les céramiques, les intermétalliques et les composites.

Le principe de ce procédé est connu depuis longtemps ; il a été inspiré par le procédé de soudure, par réaction thermites, des rails de chemin de fer.

II.3.1.1 Description du procédé

La synthèse par combustion auto-propagée à haute température (Self propagating High-Temperature Synthesis) est une réaction de combustion entre réactifs (généralement sous forme de poudre), éventuellement compactés et chauffés à une température où l'inter-diffusion donne lieu à une réaction chimique de synthèse.

Cette dernière est caractérisée par une auto-propagation d'une onde réactive qui s'enclenche au niveau des surfaces de contact entre particules [16]. Cette synthèse est dite combustion par son caractère exothermique et le fait qu'elle consomme complètement les réactifs de départ. Pour lancer cette réaction, une brève impulsion thermique suffit : soit chauffage local du comprimé avec un fil de tungstène que l'on chauffe par application d'un courant électrique soit par laser, microondes ...etc. [17].

Selon le mode d'ignition, les réactions SHS se subdivisent en deux grandes catégories :

- la première consiste à amorcer localement la réaction, généralement à l'une des extrémités de l'échantillon par l'intermédiaire d'une source chaude. L'apport d'énergie doit être suffisant pour que l'échantillon soit porté à la température d'ignition (T_{ig}) de la réaction SHS et être suffisamment rapide pour éviter la conversion lente des réactifs. La réaction s'initie alors

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

localement et se propage sans autre apport énergétique sous la forme d'une onde de chaleur à travers tout l'échantillon.

- la seconde, souvent appelée explosion thermique, consiste à chauffer tout le mélange de poudres jusqu'à la température d'ignition à laquelle la combustion se déclenche simultanément en tout point de l'échantillon.

En quelques dixièmes de secondes, la température maximale, dite température de combustion, proche de la température adiabatique du mélange réactionnel (T_{ad}) est atteinte dans tout le système.

A la température d'amorçage de la réaction T_i , l'énergie fournie provoque un désordre et une diffusion des atomes vers l'élément de nature différente. Pour cela, on peut dire que la réaction SHS se manifeste par la diffusion à l'état solide ou liquide et/ou par dissolution-précipitation [18].

Les aspects attractifs de cette réaction SHS sont les températures atteintes qui peuvent monter jusqu'à 4000°C. Selon la nature des réactifs, le front de réaction est d'une épaisseur comprise entre 0.1 et 5 mm et se déplace avec une vitesse de 0.5 à 15 cm/s alors que la durée de conversion des réactifs est inférieure à la seconde [19].

Les principaux avantages de ce procédé sont : son faible coût en énergie, son temps d'élaboration très court, l'utilisation d'un équipement réduit et la simplicité du processus comme il permet d'obtenir des produits avec une pureté élevée, des phases complexes et métastables ainsi qu'une formation et une densification simultanée de matériaux.

Ces avantages ont permis beaucoup d'applications telles que : Les abrasifs, les outils de coupe, les éléments résistants au chauffage, les alliages à mémoire de forme et les supraconducteurs.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

Par conséquent, la réaction SHS se présente comme une technique efficace d'énergie avec une capacité de production très élevée [20].

En récapitulant les paramètres affectant la réaction SHS où on a déjà cité certains dans la partie de l'état de l'art : La taille des réactifs de départ, la conductivité thermique des réactifs et des produits, vitesse de chauffe, la densité initiale des mélanges compactés, le mode d'amorçage, les impuretés, l'atmosphère de synthèse, l'état physique des réactifs.

La plupart de ces paramètres sont interdépendants et ont un effet significatif sur la morphologie et les propriétés des produits synthétisés.

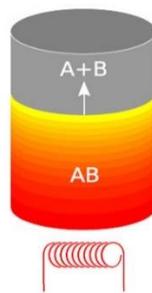


Figure II.10 Schéma de principe de la réaction SHS. [20]

II.3.2 Réactions aluminothermiques

Goldschmidt a introduit le mot thermitite en 1908, il désigne des matériaux inorganiques appelés les combustibles (agents réducteurs) qui vont contribuer à la réduction d'un agent oxydant (appelé aussi comburant).

La réaction entre ces deux réactifs est une réaction d'oxydoréduction qui dégage une grande énergie telle que la température peut atteindre 2000 à 3000°C [21].

Les réactions exothermiques se manifestent par une formation des liaisons chimiques dans le système accompagné d'un dégagement de la chaleur.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

Cette réaction a pris de l'ampleur, lorsqu'elle est devenue une voie pour synthétiser des matériaux. En 1865, Bektov décrit des réactions de type aluminothermique permettant d'isoler le métal pur à partir de ses oxydes [22]



Donc il s'agit des réactions d'oxydoréduction, ou l'oxyde métallique peut être réduit par l'aluminium via l'amorçage d'une réaction auto-propageante dans tout le mélange.



Figure II.11. Différents types de réaction aluminothermique.

Les thermites sont des matériaux qui ont le plus haut potentiel énergétique volumique connu ($10\text{-}25 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$). Elles sont composées d'un oxyde métallique peu stable et d'un métal réducteur très réactif. La décomposition des thermites est une réaction d'oxydoréduction entre phases solides.

La cinétique de la combustion est gouvernée par l'échange de matière entre l'oxydant et le réducteur.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

Pour cette raison, la nanostructuration des phases induit un gain substantiel en termes de vitesses de combustion, certains composites interstitiels métastables (CIM) pouvant brûler à 895 m.s^{-1} . Ce type de réaction nécessite une faible énergie externe pour l'initier.

II.4. Procédés de densification

II.4.1 Compactage

Le compactage est assuré par une compression du mélange de poudres à l'effet de lui donner la forme de la pièce à obtenir. L'opération peut être tout simplement une compression uniaxiale de la poudre dans une pastilleuse de forme cylindrique. La pression appliquée doit être assez élevée pour obtenir une pastille suffisamment rigide pour qu'elle soit manipulée sans risque de cassure. Après compression, la pastille obtenue est appelée le matériau « vert » ou le matériau en « cru ». Le processus de compression de la poudre se déroule en 3 étapes :

1^{er} étape : dès le début d'application de la pression les particules réorganisent leurs positions notamment aux faibles pressions : c'est le phénomène de réarrangement. Ce processus est possible tant que les particules ont des degrés de liberté de déplacement, rotation etc....

En effet, sous l'action de la pression les particules changent leurs positions en occupant un minimum de volume.

2^{ème} étape : Déformation des particules

Lorsque les particules sont en contact intime, la matière commence à subir une déformation aux zones de contact.

La déformation est d'abord élastique puis plastique, une fois la limite élastique de la matière dépassée. Cette étape crée un rapprochement des particules et une diminution graduelle de la porosité.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

3^{ème} étape : déformation plastique généralisée

Lorsque la pression augmente la déformation plastique se propage dans toutes les particules.

Le métal subit alors un écoulement vers la porosité qui diminue de volume à une vitesse relativement élevée. Des particules peuvent subir éventuellement une fragmentation [23].

On distingue deux types de compactage : compactage uni-axial et compactage isostatique

II.4.1.1 Compactage uni-axial

Une méthode très répandue industriellement où on applique une charge sur la poudre dans une direction alors que celle-ci se déforme et vient épouser la forme du moule qui la contient.

A ce stade, la pièce en cru est alors expulsée vers l'extérieur au moyen d'un piston. Ce compacté est alors transféré vers un four où il subit un processus de frittage pour le densifier d'avantage.

Ce procédé, largement utilisé dans l'industrie, est complètement automatisé ce qui permet d'assurer une fabrication en série.

II.4.1.2 Compactage isostatique

Dans cette technique, la poudre est placée dans une enveloppe élastique étanche (par exemple en Latex) et une pression isostatique est appliquée à travers un fluide qui vient comprimer la poudre scellée dans l'enveloppe (figure II.12).

Cette technique, connue sous le nom de compression isostatique à froid (CIF), permet d'obtenir une forte densité et une homogénéité élevée [24].

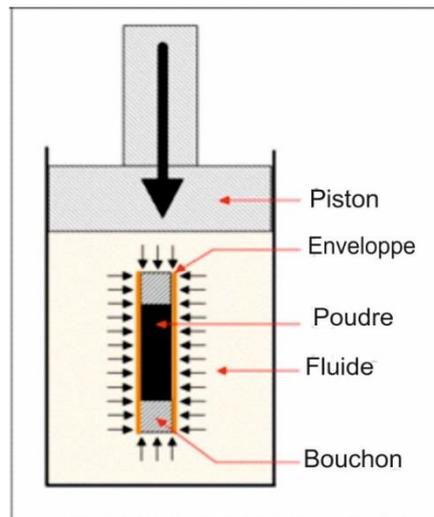


Figure II.12. Principe de compaction isostatique. [24]

II.4.2. Le frittage naturel [25]

C'est la deuxième étape à faire pour la densification, c'est un procédé aussi ancien que l'art du potier, il est devenu une discipline scientifique depuis 1930.

Ce procédé permet d'homogénéiser la composition chimique du matériau et éliminer les contraintes résiduelles provoquer par le compactage.

Il existe donc deux modes de frittage : frittage en phase solide et en phase liquide.

II.4.2.1 Le frittage en phase solide

Le frittage en phase solide est effectué à la température où tous les constituants restent à l'état solide. Pendant le frittage le mécanisme de densification passe par trois étapes :

- **Formation des ponts inter-particules (cous)** : durant cette étape les cols entre les particules se renforcent par un transport de matière des zones convexes vers les zones de liaisons entre particules.

Ce phénomène est régi par la diffusion d'atomes par évaporation condensation et diffusion superficielle.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

- **Elimination de la porosité ouverte** : durant cette étape, le système tend à minimiser son énergie de surface en diminuant sa surface spécifique. Ceci entraîne une annihilation d'une grande quantité de porosité ouverte et une augmentation de la densité du matériau.

- **Elimination de la porosité fermée** : La densification se poursuit par élimination des pores fermés. Comme ces pores sont complètement entourés de matière, c'est le phénomène de diffusion volumique qui régit la densification qui est relativement lente.

Le phénomène de densification durant ces trois étapes est illustré par la figure II.13 qui montre la variation de la densité relative en fonction de la durée de frittage.

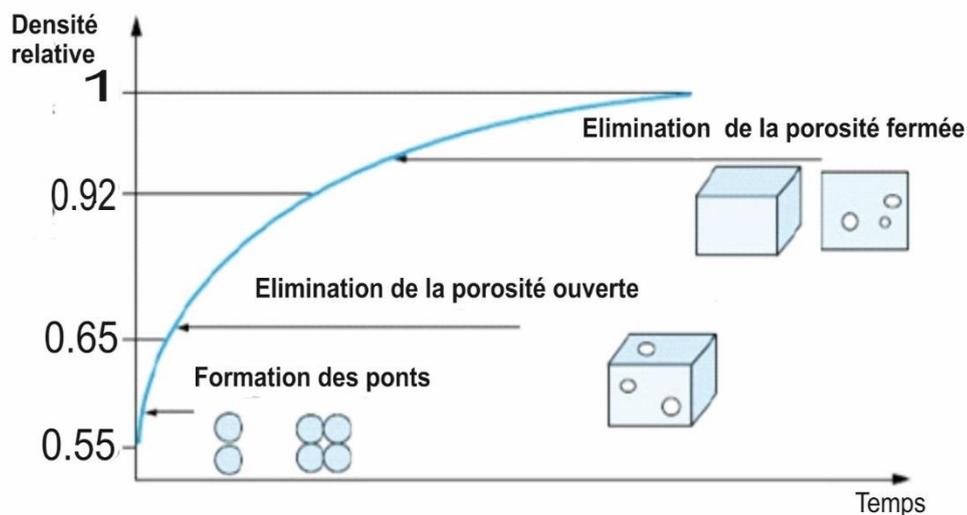


Figure II.13 Courbe de densification isotherme. [26]

II.4.2.2 Le frittage en phase liquide

Il est appelé en phase liquide parce qu'il existe au moins un des constituants en fusion. La phase liquide peut être transitoire ou permanente. Cette phase est transitoire lorsqu'elle est absorbée rapidement par la phase solide ou alors lorsqu'elle s'évapore.

En revanche, si cette phase réagit partiellement avec la phase solide, elle dite permanente et coexiste avec les particules solides tout au long du frittage.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

Comme dans le cas du frittage en phase solide, la densification se déroule en 3 étapes principales :

- **Le réarrangement des particules** : Juste au moment de la formation de la phase liquide, celle-ci favorise le glissement des particules les unes par rapport aux autres et l'effondrement des ponts sous l'effet des forces capillaires. La porosité se remplit de liquide et diminue son volume. En conséquence la densité du matériau augmente rapidement.

- **La dissolution-précipitation** : Lorsque le liquide est en contact avec le solide, ce dernier se dissout dans la phase liquide au voisinage de l'interface. Lorsque le liquide se sature une diffusion atomique à travers le liquide est alors observée. Un phénomène de précipitation de matière s'installe dans les zones énergétiquement favorables. La tendance du système à diminuer sa surface spécifique fait que les interfaces liquide-solide prennent la forme arrondie. Lorsque les conditions thermodynamiques sont favorables les interfaces solide-solide sont séparés par le liquide et se retrouvent remplacés par de nouvelles interfaces liquide-solide.

Ce mécanisme favorise le processus de densification par un transport rapide de matière avec rapprochement des centres des grains.

- **Coalescence des grains**

C'est la phase la plus lente du frittage. Il s'agit d'un phénomène de grossissement de grains qui est régi par la diffusion à l'état solide lorsque les particules solides sont en contact. Les petits grains qui baignent dans le liquide deviennent instables, se dissolvent dans le liquide et la matière se précipite sur les gros grains qui continuent de grossir.

La cinétique de densification du frittage en phase liquide est illustrée par la figure II.14.

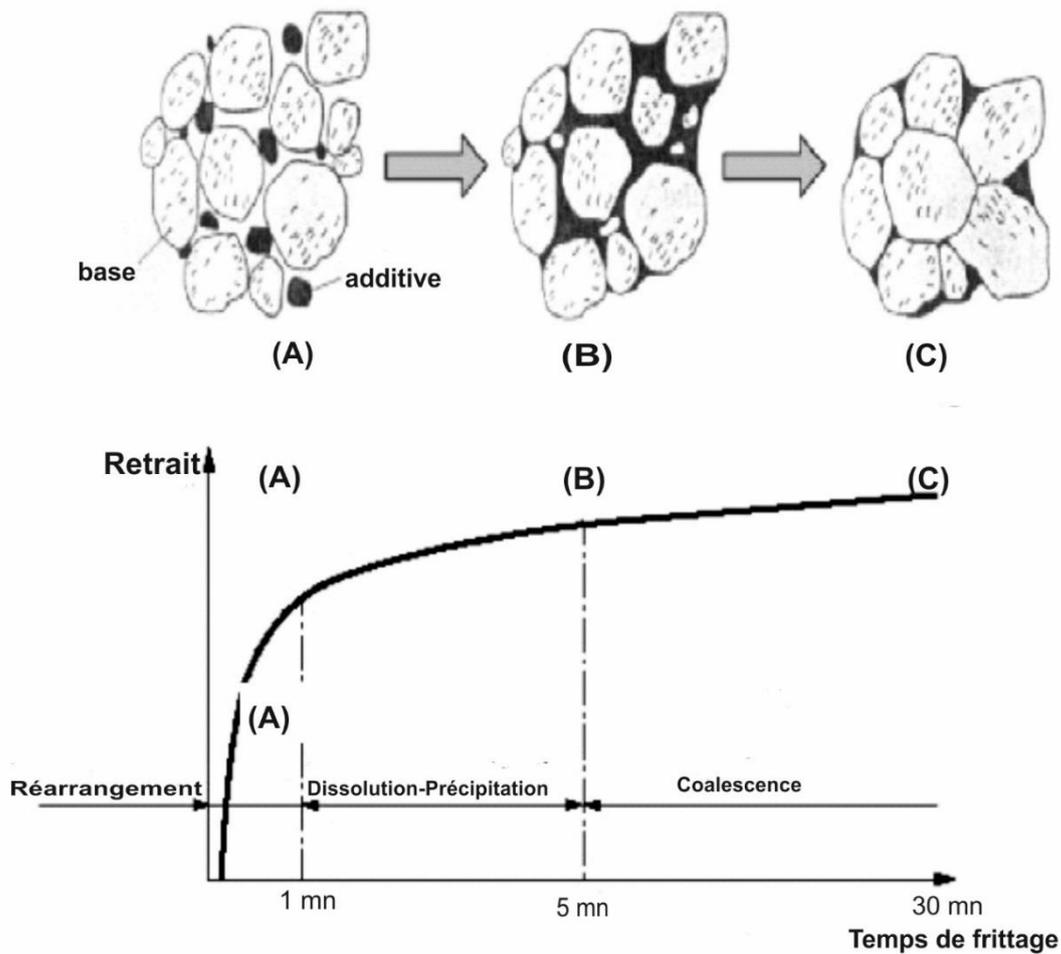


Figure II.14. Différentes étapes du le frittage en phase liquide [27].

II.4.3. Les techniques de frittage

II.4.3.1 Frittage sous charge

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

- Le pressage à chaud (Hot Pressing, HP)

Le frittage sous charge était utilisé dans ces débuts dans les années 70 pour les matériaux ayant une faible déformation à froid [28]. Cette technique, fréquemment utilisée pour les composites

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

céramiques, est basée sur deux paramètres : la température et la pression qui sont appliquées simultanément sur le matériau (sous forme de poudre ou d'un corps cru compacté). Tout dépend de la nature du four, la température peut atteindre 2000°C et une pression de 75 MPa. La poudre est placée dans un moule qui subira une force transmise par les deux pistons. L'ensemble est mis dans une enceinte sous vide ou sous atmosphère inerte, le chauffage est assuré par les résistances du four où le matériau à fritter est placé dans une pastilleuse entre deux poinçons et reçoit une pression uniaxiale tout au long du traitement thermique. La pastilleuse est généralement en graphite qui résiste aux hautes températures mais utilisée impérativement sous atmosphère protectrice d'argon.

La déformation plastique des particules augmente à la température et sous l'effet de la pression. Les dislocations sont accrues et favorisent les phénomènes de diffusion.

Le frittage à chaud sous charge permet d'obtenir des matériaux très denses, sans porosité et de dimensions définitives. Même si cette technique donne satisfaction pour la densité recherchée, elle a des inconvénients qui peuvent limiter son utilisation en raison de la réactivité de l'échantillon et le moule qui peut se déclencher à haute température et haute pression.

Le prix élevé du moule et sa fragilité accrue peuvent constituer un handicap à l'utilisation de cette technique.

- La compression isostatique à chaud (CIC)

En anglais il est appelé HIP (Hot Isostatic Pressing) tandis que le frittage sous pression de gaz est dit GPS (Gas Pressure Sintering).

Dans le procédé HIP, l'échantillon est encapsulé sous vide et placé dans une enceinte métallique étanche et chauffé à température convenable sous une pression de gaz.

Par contre dans le procédé GPS, l'application directe de la pression est assurée par le gaz environnant.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

- Le frittage flash (SPS) (Spark Plasma Sintering)

Les premières expériences utilisant un courant électrique pour densifier une poudre, remontent aux années 30. L'apparition de la technique connue sous le nom de « Spark Plasma Sintering » était développée dans les années 60 par Inoue [29].

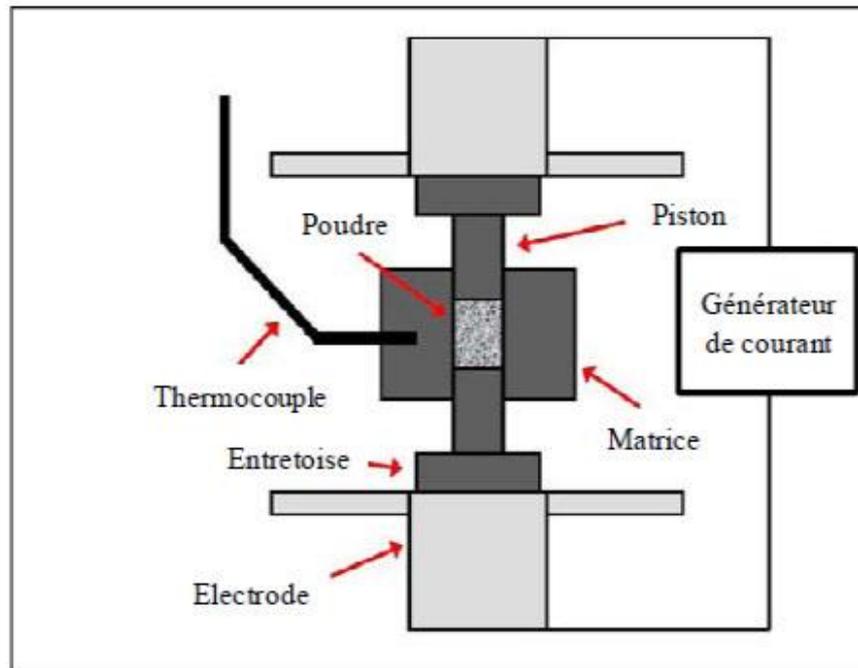


Figure II.15. Schéma d'une enceinte de frittage SPS [26].

L'intérêt porté pour cette technique ne cesse d'augmenter vu le nombre de publications jusqu'au aujourd'hui.

Le principe de cette technique (SPS) est voisin de celui du pressage à chaud (HP), la différence réside dans le mode de chauffage.

En effet, le chauffage est réalisé par l'application d'un courant électrique (continu, pulsé ou alternatif) à travers l'enceinte de pressage et parfois à travers l'échantillon. La figure II.15 montre le schéma de l'enceinte SPS.

Lorsqu'il s'agit d'un matériau isolant, la matrice est chauffée par effet joule, et l'échantillon sera chauffé par un transfert d'énergie thermique.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

De très importantes vitesses de montée en température (jusqu'à 1000 °C/min et plus) sont ainsi atteintes par effet Joule. L'application d'un champ électrique est par ailleurs supposée accélérer les vitesses de transfert de matière par des mécanismes d'électro-migration [30].

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

Références bibliographiques

- [1] - Alice Courleau, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I. (2011).
- [2] - Arnaud KREMER, Thèse Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [3] - U.C. Heckenberger: Applications of mmcs in aeronautics and their processing. KMM Ind. Workshop. 23 & 24 janvier 2006, Castellon, Espagne.
- [4] - Chmielewski, M., Nosewicz, S., Pietrzak, K., Rojek, J., Strojny-Nędza, A., Mackiewicz, S., Dutkiewicz, J, (2014), "Sintering behavior and mechanical properties of NiAl, Al₂O₃, and NiAl-Al₂O₃ composites." *Journal of Materials Engineering and Performance* 23(11): 3875-3886.
- [5] - R. Roy, (1992) "Nanocomposites: Retrospect and Prospect." *MRS Online Proceedings Library Archive* 286, 241-250.
- [6] - Gilman, P. S., & Benjamin, J. S. (1983). Mechanical alloying. *Annual Review of Materials Science*, 13(1), 279-300.
- [7] - C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress Mater. Sci.* 46 (2001) 1-184
- [8] - Popa Florin, Thèse de doctorat. Université Technique de Cluj-Napoca, Université Joseph Fourier, Grenoble (2008).
- [9] - Marie Amélie Petit Férey. Thèse de Doctorat. Université d'Orléans. (2008).
- [10] - Suryanarayana, C. (2004). Mechanical alloying and milling, CRC Press.
- [11] - Sparchez, Z., and I. Chicinas. (2004), "Powder Manufacturing and Processing: Analysis of the Parameters that Influence the Contamination of the Powders obtained by Mechanical

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

Alloying/Milling." European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings. Vol. 1. The European Powder Metallurgy Association, 213-218

[12] - Moussa Grafoute, Thèse Doctorat, Université du Maine (2004).

[13] - Bogdan Viorel Neamțu, Thèse Doctorat, Université de Grenoble (2010).

[14] - D.Vrel. Thèse de l'université Paris XIII ; Juin 1995.

[15] - Merzhanov, A. (1990). Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, ed. ZA Munir and JB Holt, New York: Wiley.

[16] - Makino, A. (2001). "Fundamental aspects of the heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process." *Progress in Energy and Combustion Science* 27(1): 1-74.

[17] - A.Varma. La synthèse par combustion. *Pour la science*, (2000) 276, 90-94.

[18] - J.F.Javel, M.Mirand ,J.J.Kuntz ,F.Z.Nassik, J.C.Gacho., (1997). "Real time X-ray diffraction study of the formation by SHS of the phases γ' and H in the ternary system Al • Ni • Ti." *Journal of Alloys and Compounds* 247(1-2): 72-81.

[19] - Ahmed Esharghawi, Thèse Doctorat, Paris XIII ; Le 29 octobre 2009.

[20] - Dominique VREL, Mémoire de Travaux pour habilitation, Université Paris 13, 2007.

[21] - Zhu, H. and R. Abbaschian (2000). "In-situ processing of NiAl–alumina composites by thermite reaction." *Materials Science and Engineering: A* 282(1): 1-7.

[22] - Cornet, M., & Spitzer, D. (2006). Des thermites classiques aux composites interstitiels métastables. *L'actualité chimique*, (299), 20-25.

Chapitre II Les matériaux composites à matrice métallique et les différentes techniques d'élaboration

[23] - Julien Gurt Santanach, thèse doctorat Université Toulouse (2009).

[24] - Johan MOULIN, thèse doctorat Ecole Normale Supérieure de Cachan (2001).

[25] - Antoine MALINGE, thèse Doctorat, Université de Bordeaux 1 (2011).

[26] - D. Bernache-Assolant, Chimie physique du frittage, Edition Hermès Paris (1993).

[27] - J. D. Mc CLELLAND "Powdermetallurgy" (Edited by W. Leszynski), (1961) 157, New-York and London.

[28] - J. S. HIRSCHORN, "Introduction to powder metallurgy", APMI, New-York, (1969), 341P.

[29] - K. Inoue, "Electric-discharge sintering". (1966), U.S Patent, 3, 241, 956.

[30] - Munir, Z. A., Anselmi-Tamburini, U., & Ohyanagi, M. (2006). The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 41(3), 763-777.

Chapitre III : Matières premières et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales ainsi que les conditions opératoires utilisées. Dans une première étape, sont présentées les matières premières et les techniques expérimentales qui sont la mécanosynthèse, le frittage naturel et le frittage sous charge. Dans une seconde étape, nous nous sommes intéressés aux différentes techniques de caractérisation physico-chimiques.

Les techniques d'élaboration englobent les procédés de broyage, de compaction et de frittage. Les techniques de caractérisation concernent l'analyse granulométrique, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique (MEB) couplée à l'EDX ainsi que l'analyse thermique différentielle (ATD).

III.1. Matières premières

Les poudres utilisées dans ce travail sont la poudre d'aluminium à l'état feuilleté d'épaisseur nanométrique et l'oxyde de nickel à l'état micrométrique. Ces poudres sont des produits commerciaux dont les caractéristiques sont présentées dans tableau III.1 :

Tableau III.1 : Caractéristiques des poudres utilisées

Poudre	Pureté (%)	Granulométrie (μm)
NiO	99,5	80
Al	99,5	55

III.1.1 Distribution Granulométrique

Dans le but de connaître la distribution granulométrique des poudres initiales, des analyses granulométriques des poudres de NiO et Al ont été réalisées et reportées sur les figures III.1 et III.2.

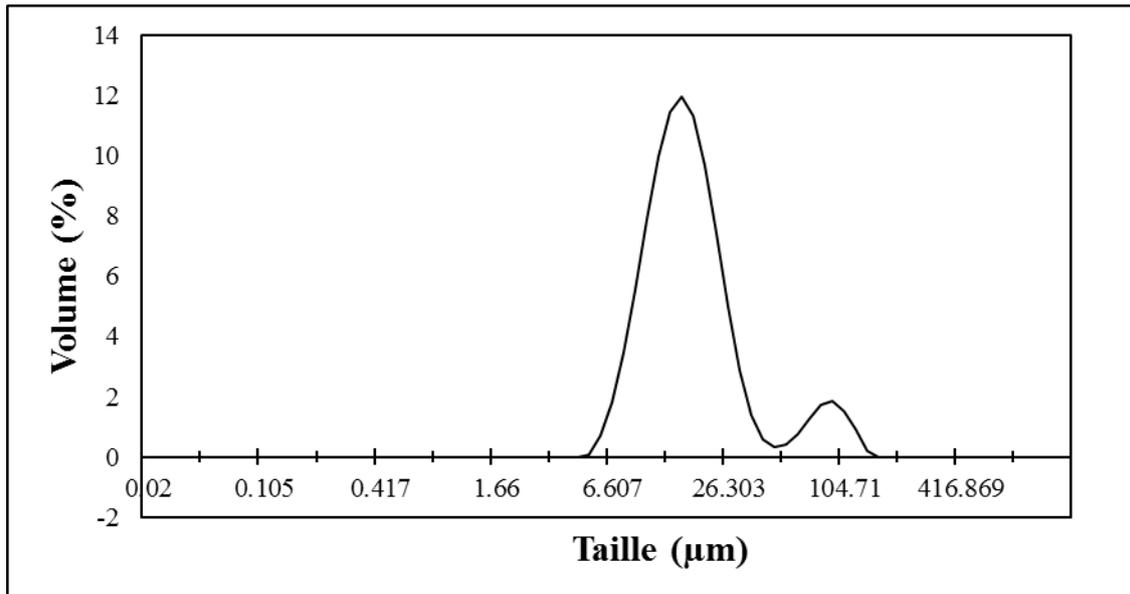


Figure III.1. Distribution granulométrique de la poudre NiO.

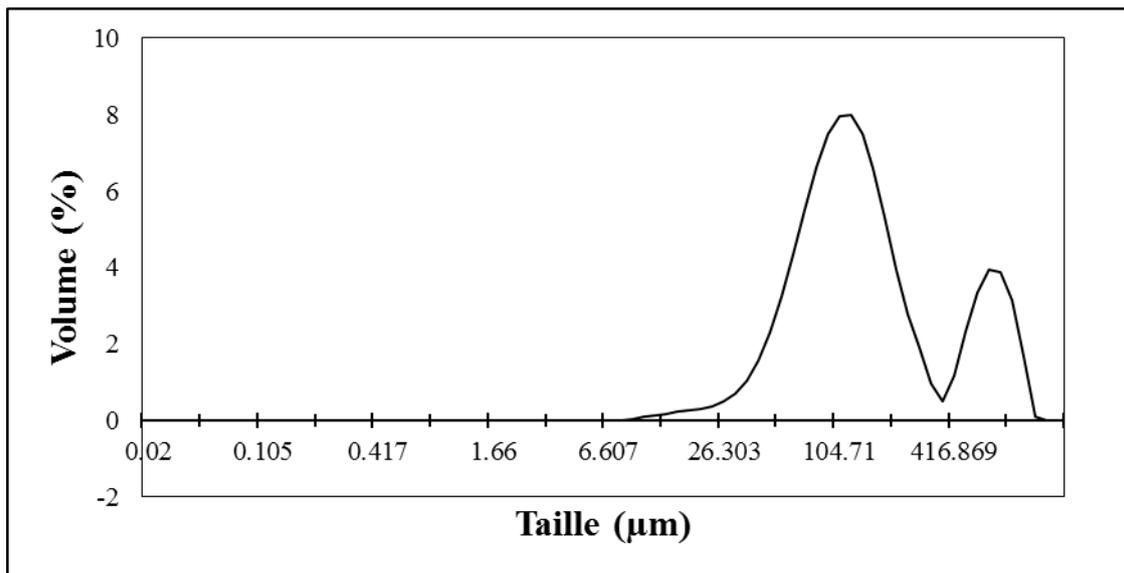


Figure III.2. Distribution granulométrique de la poudre d'aluminium.

Les résultats montrent que les deux poudres ont une distribution granulométrique bimodale.

La population majoritaire de NiO est de l'ordre de 20 µm et une autre population de faible intensité de l'ordre de 100 µm. On constate que 90% de particules ont une taille inférieure ou égale à 37 µm.

Pour l'aluminium la population majoritaire est de l'ordre de 120 μm et la deuxième population est de l'ordre de 900 μm .

Ces tailles élevées représentent des granulats qui sont la conséquence d'un agglutinement de fines particules.

III.1.2 Diffraction par Rayons X

Les poudres initiales utilisées, en l'occurrence l'aluminium et l'oxyde de nickel ont été analysées aux rayons X afin de confirmer que la poudre ne contient pas de phases indésirables. Les résultats sont représentés sur les figures III.3 et III.4.

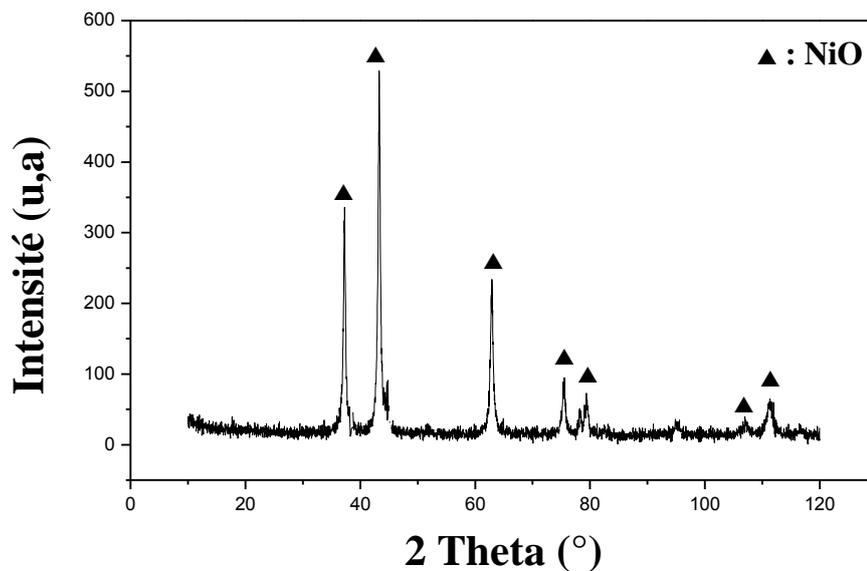


Figure III.3 Diffractogramme de la poudre de NiO

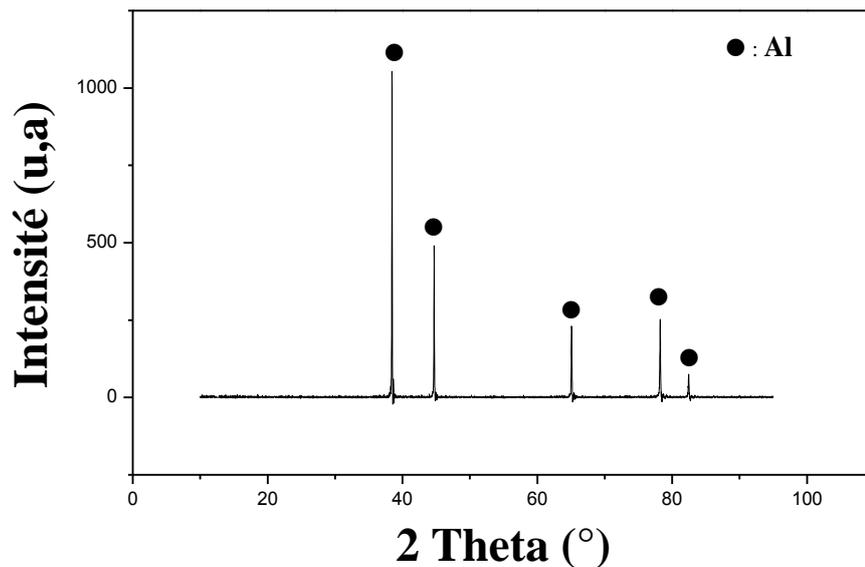


Figure III.4 Diffractogramme de la poudre d'Al

III.2. Techniques d'élaboration

L'élaboration des composites à matrice métallique et intermétallique comprend plusieurs phases, nous présentons les différentes étapes réalisées pour atteindre l'objectif du travail.

III.2.1 Le broyage à haute énergie

III.2.1.1 Broyeur PM 400

Le broyeur utilisé est planétaire de type RETSCH PM 400 (Fig. III.5) qui comprend 4 jarres destinées à recevoir la poudre à broyer et les billes. Ces jarres sont disposées sur un plateau tournant à vitesse réglable. Le broyage de la poudre est assuré par un mouvement planétaire des billes à l'intérieur des jarres.

Le broyeur PM 400 est utilisé dans plusieurs domaines comme l'agriculture, la biologie, la chimie, le recyclage, la géologie, la métallurgie, l'ingénierie etc...



Figure III .5. Broyeur planétaire PM 400.

Il utilise une gamme de vitesses de rotations avec des durées pouvant aller jusqu'à 100 heures.

Il est doté de différents bols de broyage de 12 ml jusqu'à 500 ml.

Les outils de broyage ont un rapport direct avec le produit élaboré, c'est pour cela que le choix de ces outils doit se faire avec précaution. En effet, durant le broyage il y a un risque de contamination c'est pourquoi les jarres et les billes de même nature sont en acier inoxydable commercialisées par Fritsch (figure III.5). Le tableau III.2 rassemble les caractéristiques des jarres et billes.

Tableau III.2. Les éléments de broyage

Élément de broyage	Caractéristiques
Jarre	Acier inox, de volume 350 ml
Billes	Acier inox, de diamètre 8 mm, masse totale des billes utilisées 60 grammes.

III.2.1.2. Description de la boîte à gants

La boîte à gant (figure III.6) utilisée est en plexiglas de forme prismatique, contenant deux orifices circulaires (A) comportant des gants. Le deuxième compartiment (B) sert à l'introduction des éléments de broyage (jarres, billes, poudres...), tout en les maintenant sous gaz protecteur (argon). Les deux compartiments sont séparés par une fenêtre étanche.



Figure III.6. Boîte à gants.

III.2.1.3 Préparation des échantillons

A l'aide d'une balance analytique, les mélanges ont été préparés dans les proportions désirées. Afin d'assurer une distribution homogène des poudres de départ, elles sont mélangées dans un mortier pendant 10 mn. Ensuite, le mélange est introduit dans les jarres comportant aussi les billes, ensuite elles sont transférées dans la boîte à gants afin de les mettre sous gaz.

Après une mise sous vide et une injection d'argon, les jarres sont fermées hermétiquement pour maintenir l'argon à l'intérieur. L'opération du broyage est effectuée selon les paramètres montrés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres de broyage

Le rapport $M_{\text{poudres}} / M_{\text{billes}}$	10 / 1
Masse de la poudre	6 g
Temps de broyage (h)	2 à 30
Vitesse de rotation (tr/mn)	300
Temps de broyage/ temps d'arrêt (mn)	30 / 30
Rapports molaires (NiO/Al)	3/2, 3/3, 3/4, 3/5

Les premières expériences menées sur le système NiO/Al consiste à faire broyer le mélange de poudre (NiO+Al) en considérant le rapport molaire 3/2 assurant une réaction complète entre NiO et l'aluminium (1).



III.2.2 Compactage

Après broyage, la poudre obtenue est homogénéisée et pesée, ensuite elle est comprimée sous forme de pastille par un pressage uni-axial à froid utilisant une presse hydraulique dotée d'un système de pompage d'huile (figure III.8).

La poudre est comprimée dans une pastilleuse de 13 mm de diamètre sous une pression uniaxiale de 376 MPa.

Cette pression est maintenue pendant quelques secondes ensuite elle est relâchée et le produit à vert est extrait de la pastilleuse.

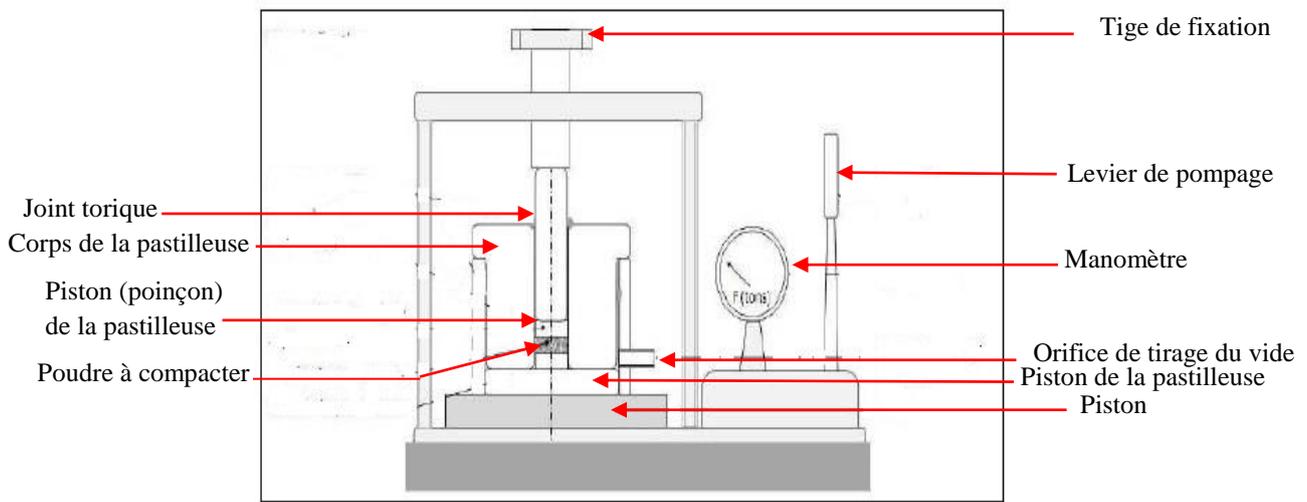


Figure III. 7. Schéma d'une presse hydraulique [1].

III.2.3 Frittage naturel

Après la phase de compactage les pastilles obtenues présentent une faible densité ce qui nécessite une opération de densification par frittage.

Les traitements de frittage sont effectués dans un four électrique tubulaire. Les paramètres de frittage utilisés sont portés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 Les conditions opératoires du frittage naturel.

Températures	800 – 1200 °C
Temps de maintien	1 h.
Vitesse de chauffe	10°C/mn
Atmosphère	Argon

III.2.3.1 Four tubulaire de frittage

Le four tubulaire utilisé est un four à tube en céramique borgne dans lequel est placé un porte échantillon en alumine comportant un thermocouple qui assure la mesure instantanée de l'échantillon. Le laboratoire du four est étanche et permet de travailler sous atmosphère protectrice d'argon afin d'éviter toute oxydation de l'échantillon. Le chauffage est assuré par des résistors en siliciure de molybdène pouvant atteindre la température de 1400°C.

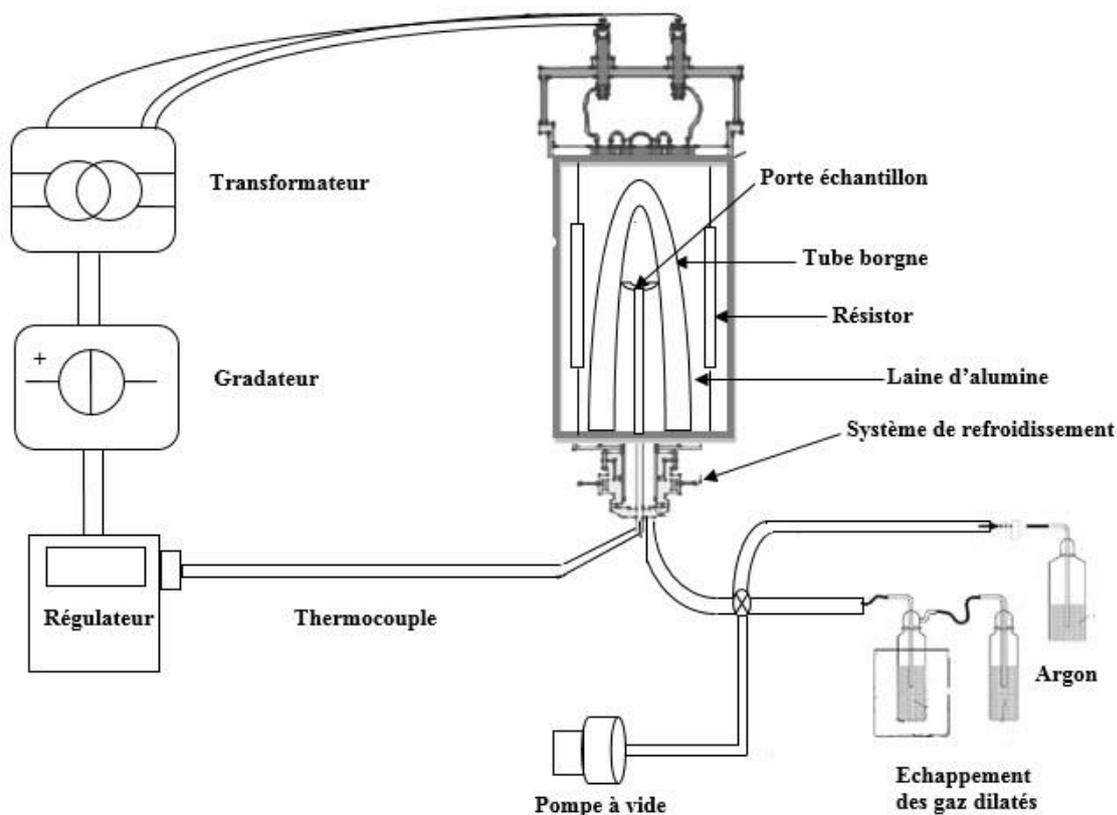


Figure III.8. Schéma du four tubulaire utilisé pour le frittage naturel.

La température, le temps de maintien et la vitesse de chauffage sont contrôlés par un régulateur de type Eurotherm par l'intermédiaire du thermocouple de type Pt-PtRd. La figure III.8 montre le schéma du four avec ses accessoires principaux.

III.2.4. Le frittage à haute pression (HP)

Pour mieux densifier le matériau, nous avons opté pour la technique de frittage sous charge. Ce procédé utilise un four qui permet non seulement de chauffer l'échantillon mais aussi de lui appliquer simultanément une pression. Ce four est équipé d'un système hydraulique permettant de contrôler le niveau de compression. Les paramètres de sont portés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Paramètres de frittage sous pression.

Echantillon	Durée de broyage (heures)	Pression (MPa)	Température (°C)	Durée de maintien (minutes)
NiO-Al	0-2-4-10-11-30	50	1000	20

III.2.4.1 Préparation des échantillons

Le mélange de poudre est placé dans un moule cylindrique en graphite spécialement confectionné à cet effet. L'ensemble est chauffé et comprimé dans un four à chambre équipé d'un dispositif de compression.

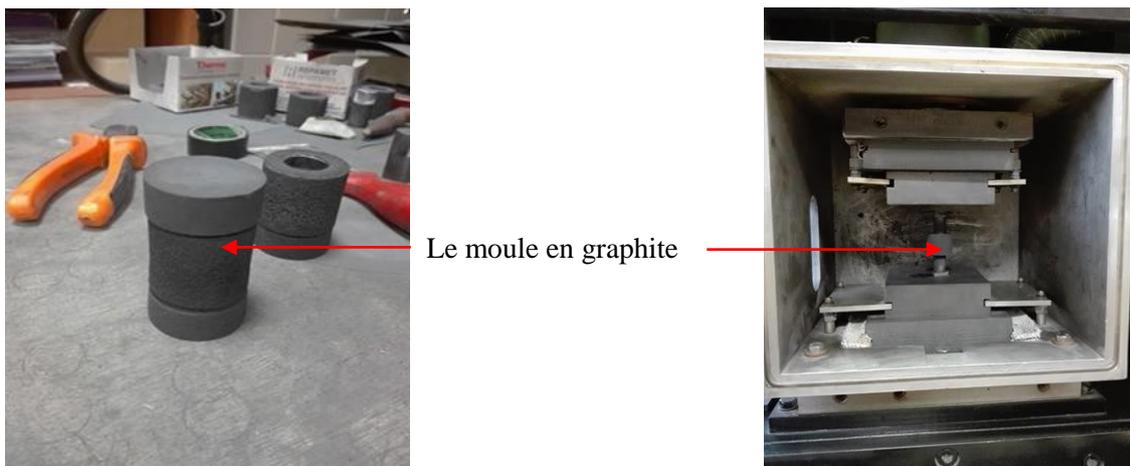


Figure III.9. Moule en graphite et la chambre du four

La figure III.9 montre le moule et l'intérieur du four de frittage HP. Une fois que le moule est en place, la chambre du four est fermée puis tirée au vide à l'aide d'une pompe primaire.

L'argon est ensuite injecté pour assurer une protection contre l'oxydation de l'échantillon et du moule. Une pression de 50 MPa est appliquée simultanément à un chauffage à 1000°C pendant une durée de 20 mn.

La figure III.10 montre l'équipement entier de frittage sous pression.



Figure III.10. Le four de pressage à chaud utilisé.

III. 3 Techniques de caractérisation

Les poudres broyées ainsi que les produits frittés sont soumis à une caractérisation physico-chimique. Les principales techniques utilisées à cet effet sont : la diffraction des Rayons X, le microscope électronique à balayage, la granulométrie laser et l'analyse thermique différentielle.

III.3.1 Diffraction des rayons X

III.3.1.1 Principe de diffraction

La technique des rayons X est une méthode utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallins. Un corps cristallin est constitué de plans atomiques qui renvoient les rayons X suivant des angles discrets dont les valeurs sont reliées aux distances inter-réticulaires des familles de plans diffractant ainsi que la longueur d'onde du faisceau.

La relation suivante dite de Bragg traduit les conditions de diffraction.

$$2 d \sin\theta = \lambda$$

Où : λ est la longueur d'onde

d la distance interréticulaire

θ angle de diffraction des rayons X

Donc connaissant la longueur d'onde du faisceau X et l'angle mesuré θ , on peut calculer la distance interréticulaire d qui caractérise le cristal.

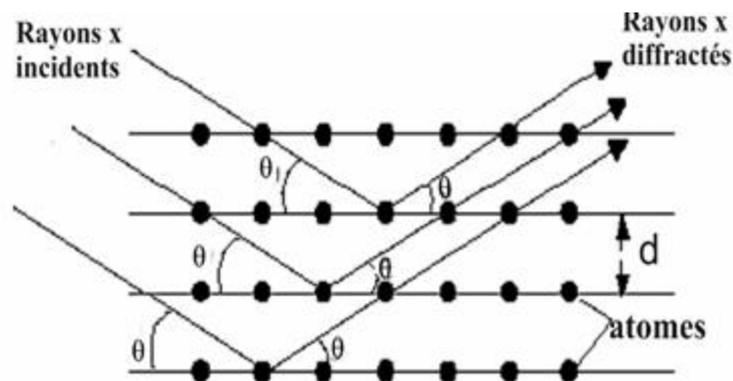


Figure III.11. Rayons X diffractés par une famille de plans.

III.3.1.2 Calcul des paramètres de maille

L'indexation des pics de diffraction revient à déterminer les indices de Miller des familles de plans diffractant et les angles de diffraction correspondant.

Le tableau III.6 regroupe les différentes relations permettant de calculer les paramètres de mailles pour les différents systèmes cristallins.

Tableau III.6 : Relation entre les paramètres de mailles et les distances interréticulaires [2]

Cubique	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
Quadratique	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2}l^2}}$
Orthorhombique	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$
Hexagonal	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}}}$
Monoclinique	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hk \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}}}$

III.3.1.3 Éléments principaux du diffractomètre à rayons X

Les éléments essentiels qui composent le diffractomètre sont les suivants :

- La source des rayons X.
- Le détecteur.
- Le goniomètre.

- **La source des rayons X**

La source de rayonnement X est un tube constitué d'une chambre vide dans laquelle sont accélérés les électrons projectiles, produit par un filament de tungstène et qui viennent bombarder une anticathode en cuivre. Les électrons provoquent une excitation des atomes de l'anticathode qui émettent des rayons X caractéristiques lors de leur désexcitation. Ce rayonnement polychromatique sort à travers une fenêtre en béryllium qui est un métal léger laissant passer ce rayonnement. Un filtre permet d'obtenir un rayonnement monochromatique qui sera envoyé sur l'échantillon à analyser. Le tube est constamment refroidi par un courant d'eau pour évacuer la chaleur dégagée par l'anticathode. La tension d'accélération qui peut atteindre 60 kV est produite par un générateur de haute tension. La figure III.12 montre un schéma de principe du tube à rayons X.

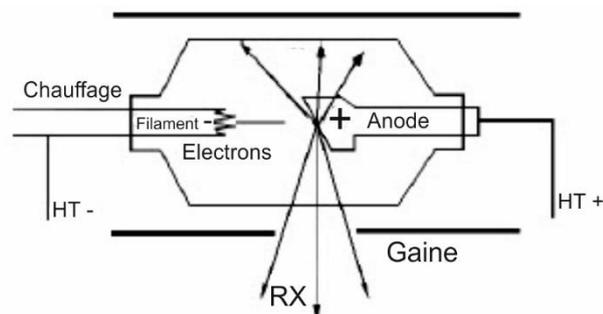


Figure III.12. Tube à rayons X.

- **Le détecteur**

Appelé aussi compteur, il mesure l'intensité diffractée par l'échantillon. Il est en rotation pas à pas autour de l'échantillon en balayant un intervalle qui permet de recueillir tous les pics de diffraction. Les angles de diffraction 2θ et les intensités diffractées sont enregistrées instantanément par un ordinateur à travers une interface. Les paramètres d'analyse sont préalablement choisis et injectés dans le logiciel pilotant l'appareil. Ces paramètres sont :

- Le pas de rotation du détecteur en degrés : sa valeur est de quelques centièmes de degrés.
- Le temps d'exposition par pas.
- L'intervalle de balayage du détecteur : On fixe les valeurs minimale et maximale de l'angle de balayage.
- La vitesse de rotation de l'échantillon.

- **Le goniomètre**

La figure III.13 montre le goniomètre du diffractomètre utilisé. Il est constitué d'un tube à rayons X à gauche et d'un détecteur à droite. L'échantillon placé au milieu reçoit les RX incidents et les renvoie sur le détecteur qui mesure instantanément l'intensité diffractée.

Le tube et le détecteur se déplacent dans des sens opposés sur un cercle. Le mouvement de rotation est assuré par des moteurs pilotés par un ordinateur en fonction des paramètres fixés dans le programme.

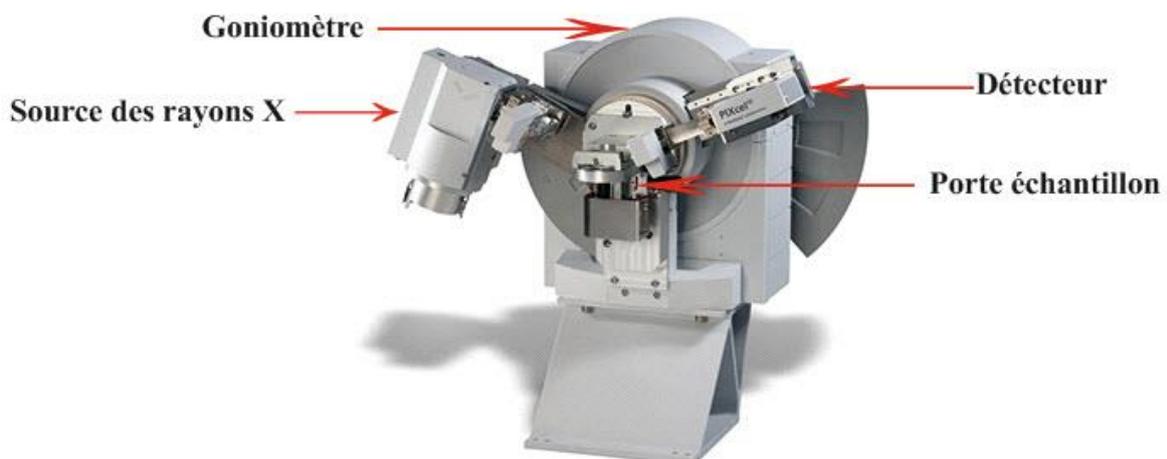


Figure III.13. Le Goniomètre.

Il existe deux montages possibles : le premier montage θ - θ où le tube et le détecteur tournent pas à pas dans les sens inverses et le second montage prévoit uniquement le déplacement du détecteur tandis que le tube reste fixe.

Le faisceau des rayons X de longueur d'onde $1,54 \text{ \AA}$ est produit par l'anticathode de cuivre. L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des données est assuré par le logiciel High score en utilisant la base donnée JCPDS.

La position des pics permet d'identifier les structures cristallines et donc la composition cristallographique de l'échantillon. La position aide aussi à identifier les différentes phases tandis que la forme de pic peut être exploitée pour le calcul des microdéformations et la taille des cristallites.

Le dispositif utilisé est de type Panatycal X'pert Pro diffractomètre montré sur la figure III.14

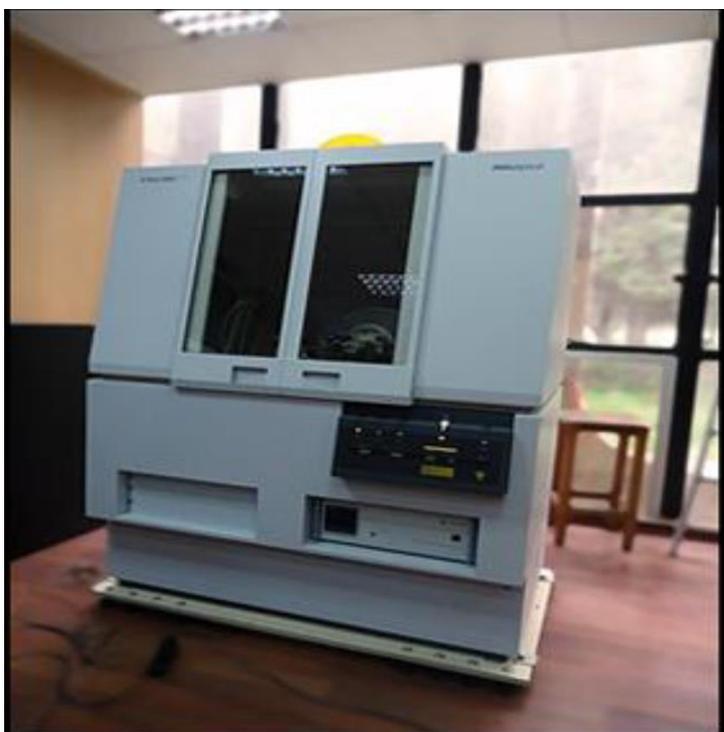


Figure III.14. Diffractomètre utilisé Panalytical X'pert Pro.

III.3.2 Analyse granulométrique

Le broyage mécanique effectué sur les poudres d'aluminium et d'oxyde de nickel provoque un changement dans la morphologie des particules.

Une analyse granulométrique a été réalisée à l'aide d'un granulomètre Laser, permettant de mesurer l'évolution de la distribution des tailles des particules.

L'utilisation de cette technique est relativement récente et remonte à l'année 1970, elle est désormais très utilisée dans le domaine des matériaux notamment les nanomatériaux pour sa performance et la possibilité d'accéder à des tailles de particules allant de 0,05 jusqu'à 1000 μm .

III.3.2.1 Granulomètre Laser

Les analyses granulométriques ont été réalisées sur un granulomètre laser de type Mastersizer 2000, en voie humide.

Le granulomètre (Fig. III.15) est composé de trois modules qui sont :

- le banc optique qui sert à collecter les données brutes qui serviront à mesurer la taille des particules. Il est constitué entre autres de la cellule de mesure et de la source de laser ;
- un préparateur d'échantillon pour voie liquide modèle Hydro 2000MU montré sur la figure III.15 ;
- le système informatique qui contrôle les différents modules et analyse les données.

Le granulomètre Mastersizer 2000 est un instrument d'analyse qui donne la possibilité d'étudier la distribution granulométrique des particules sur deux voies : **sèche et humide**.



Figure III.15. Granulomètre laser Mastersizer 2000.

La plage des tailles de particules pouvant être mesurées par le Mastersizer 2000 est donnée dans le tableau III.7 :

Tableau III.7 Modules et gammes de mesures de MASTERSIZER 2000

Mesure	Utilisation	Module	Gamme de mesure
voie sèche	Poudres	SCIROCCO 2000	200 nm – 2 mm
voie liquide	particules en suspension	HYDRO 2000SM	20 m – 2 mm

III.3.2.2 Préparation des échantillons

Une petite quantité de poudre est mise en suspension dans un liquide (eau distillée) pendant quelques minutes, les résultats sont recueillis dans un logiciel adapté à MASTERSIZER 2000. Notant qu'après chaque essai le changement de l'eau distillée, dans le conteneur, est fortement recommandé.

III.3.2.3 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de la technique de granulométrie laser est basé sur la diffusion d'un rayonnement laser monochromatique par une suspension de particules (figure III.16).

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule de taille supérieure à sa longueur d'onde, l'angle de diffraction est inversement proportionnel à la taille de la particule (théorie de Fraunhofer).

L'approximation de **Fraunhofer** considère les particules comme des sphères, non poreuses et opaques, seule la diffraction est prise en compte et la connaissance de la nature du matériau et ses propriétés optiques n'est pas nécessaire. Dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde utilisée, la théorie de Fraunhofer cesse d'être valable et les granulomètres utilisent généralement la théorie de Mie (cas de Mastersizer 2000), ainsi il est supposé que le faisceau laser est non seulement diffracté par les particules, mais il est également réfléchi et diffusé. Le calcul des images de diffusion dépendra non seulement de la distribution granulométrique considérée, mais également de la nature du matériau diffusant et du milieu de propagation par l'intermédiaire de ses propriétés optiques (indices de réfraction et d'absorption). Les images **calculées** et **mesurées** sont ajustées par la méthode des moindres carrés afin de déterminer la distribution granulométrique que l'on désire caractériser.

Une mesure de distribution granulométrique peut être exprimée en volume, ou en masse ou en nombre.

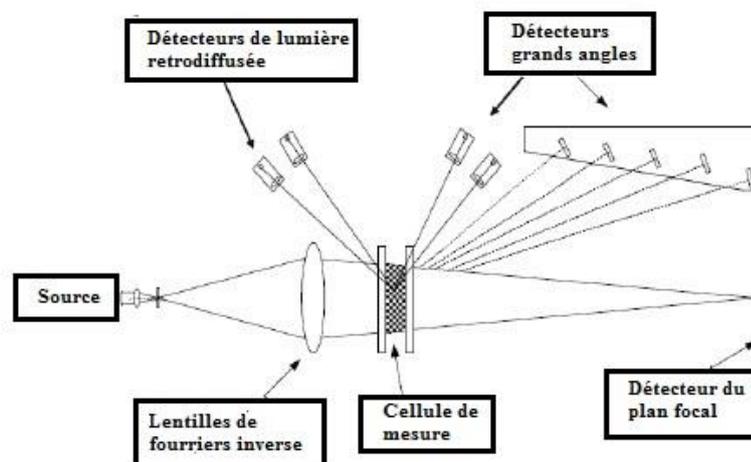


Figure III. 16. Schéma de l'unité optique d'un granulomètre laser [3]

D'autres grandeurs sont accessibles à partir de la distribution granulométrique. Parmi elles, $D_{0.1}$, $D_{0.5}$, $D_{0.9}$ qui représentent le diamètre sphérique équivalent en dessous duquel se trouve respectivement 10%, 50% et 90% du volume de l'échantillon analysé. On peut aussi accéder à la surface spécifique, en effet, ce n'est pas un calcul exact mais c'est une extrapolation basée sur le diamètre moyen et sur la masse volumique.

III.3.3 Analyse thermique Différentielle (ATD)

III.3.3.1 Appareillage

L'appareil utilisé dans ce travail est de marque Labsys, le cycle thermique utilisé est un chauffage jusqu'à 1000°C avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, sous atmosphère d'argon. Cette technique permet de révéler les différentes réactions endothermiques et exothermiques notamment, dans notre cas, la réaction aluminothermique.

La figure III.17 montre le dispositif utilisé.



Figure III.17. Appareillage d'analyse thermique différentielle.

III.3.3.2 Principe de fonctionnement

La technique d'analyse thermique différentielle est utilisée dans le cadre de cette étude afin de déterminer d'éventuelles transformations de phases ou d'état au sein du couple NiO/Al.

Cette technique repose sur la détection des effets thermiques des réactions susceptibles de se dérouler à de différentes températures. Au cours du cycle thermique imposé à l'échantillon, la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et le matériau de référence, qui doit être inerte, est évaluée. Cette différence est positive ou négative, selon que la réaction est endothermique ou exothermique.

L'échantillon et l'étalon en alumine sont chauffés dans des nacelles séparées, sous atmosphère contrôlée.

La différence de température est détectée par deux thermocouples montés en opposition comme le montre la figure III.18.

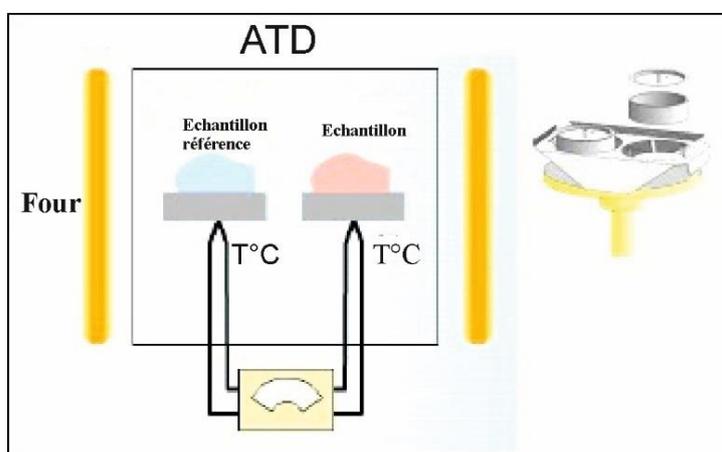


Figure III.18. Principe de fonctionnement d'une ATD.

Le cycle thermique est généralement un chauffage et un refroidissement pour la détection des phénomènes réversibles. Les différences de températures sont indiquées par des pics exothermiques ou endothermiques mais dans le cas de l'absence de transformation ΔT évolue d'une façon monotone.

Plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur les résultats de l'analyse thermique différentielle comme : la nature des constituants, l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs.

III.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Ce moyen de caractérisation est utilisé pour révéler les changements induits à la structure après de différents traitements, en l'occurrence, les changements attribués à la morphologie et à la composition chimique du matériau ainsi les défauts microstructuraux.

III.3.4.1 Microscope électronique JEOL JSM 6830

C'était en 1935 que les recherches ont été développées par un ingénieur allemand Max Knoll (1897-1969) sur le principe de fonctionnement du microscope. Il fallait attendre l'année 1938 pour que le premier microscope électronique soit construit par Manfred Von Ardenne, ce microscope est doté d'un tube cathodique tandis que les images seront enregistrées sur un tambour rotatif.

Des recherches ont été menées afin de développer ce microscope et ce n'est que dans la fin des années 40 que les deux chercheurs Charles Oatley et Denis Mc MULLAN de l'université de Cambridge ont achevé un programme de recherche sur le microscope électronique à balayage et lancent leur premier MEB et en 1952, avec cet instrument, ils ont atteint une résolution de 50 nm.

Le perfectionnement du microscope n'a pas arrêté, THOMAS Eugene et RFM Thornley ont inventé un nouveau détecteur qui sert à collecter les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés, ce qui est devenu indispensable dans un microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage est devenu l'un des instruments très puissant dans la recherche, il est aussi utilisé dans de différents domaines.

Le microscope électronique utilisé est de type JEOL JSM 6830 montré sur la figure III. 19.

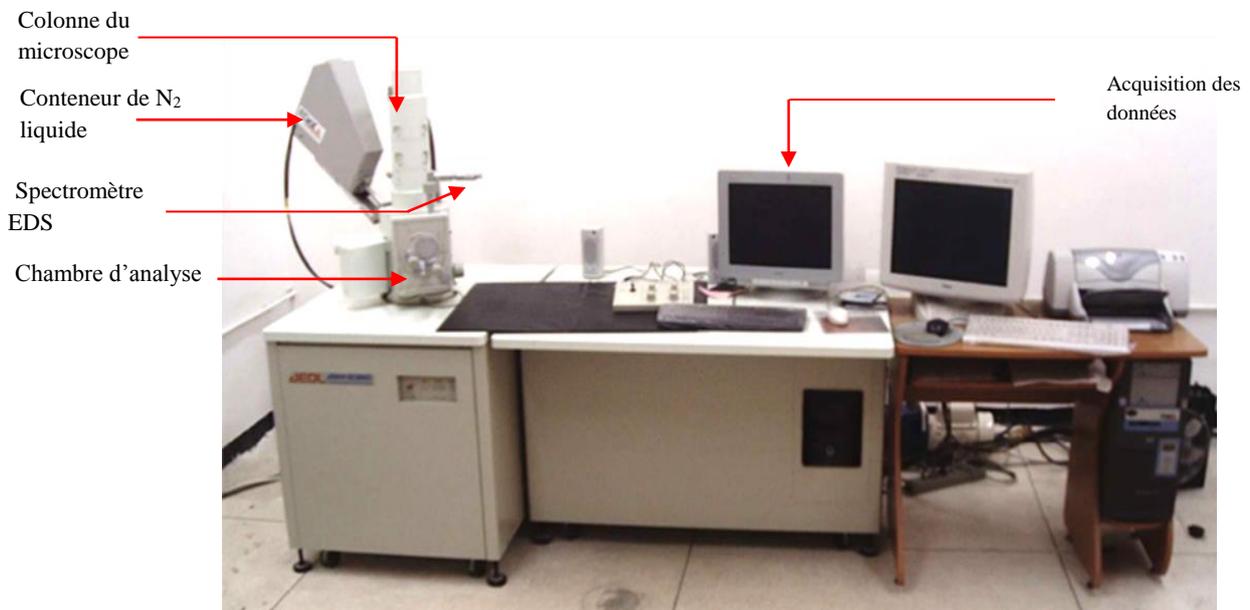


Figure III.19. Microscope électronique JEOL JSM 6830.

III.3.4.2 Composants du MEB

III.3.4.2.1 Le canon à électrons

Le canon à électrons est destiné à produire les électrons primaires et on en distingue trois types de canons :

- Le canons à émission thermoélectronique à filament de tungstène : c'est le plus utilisé, il répond aux différents besoins en image et analyse, le vide utilisé dans ce cas est de l'ordre de 10^{-6} torr.
- Le canon à émission thermoélectronique à filament d'hexaborure de Lanthane : sa performance est supérieure à celle du précédent en terme de brillance et finesse du faisceau pour éviter une contamination le vide recommandé est relativement supérieure à celui du premier (10^{-8} torr).

- Le canon à émission de champs : c'est le plus performant parmi les canons utilisés mais il nécessite un vide plus poussé de l'ordre 10^{-10} torr.

III.3.4.2.2 Colonne électronique

Elle est composée de trois lentilles électromagnétiques servant à focaliser le faisceau initial, le faisceau arrive sous forme d'un spot sur la surface de l'échantillon. L'interaction entre ce faisceau et l'échantillon génère différents types d'électrons qui lorsqu'ils sont collectés permettent de reconstituer une image de la surface de l'échantillon.

III.3.4.2.3 Détecteur des électrons secondaires

Les électrons secondaires sont des électrons éjectés des couches profondes des atomes de l'échantillon, ils sont de faible énergie (< 50 eV). En raison de leur faible énergie, seuls les électrons provenant des couches superficielles de l'échantillon arrivent à quitter l'échantillon et arrive au détecteur approprié. Leur émission est donc sensible à l'état de surface de l'échantillon analysé. Ainsi, ces électrons donnent une information topographique de l'échantillon. Ce genre d'analyse peut être intéressant pour l'analyse fractographique d'échantillons, c'est-à-dire pour l'observation de surfaces et de faciès de ruptures d'échantillons. Le détecteur de ce type d'électrons utilise un meilleur système d'amplification de courant appelé photomultiplicateur.

Le collecteur (+ 300 V) va piéger les électrons secondaires et par la suite seront accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Les photons sont convertis par la suite en électrons multipliés grâce à la succession des dynodes.

III.3.4.2.4 Détecteur des électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau incident qui ressortent de l'échantillon, après plus ou moins d'interactions élastiques avec les atomes de l'échantillon et donc plus ou moins de perte d'énergie. Leur libre parcours moyen (λ) est grand, avec une

profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm. Le taux de rétrodiffusion est directement croissant avec le numéro atomique des atomes de l'échantillon. Un élément lourd donnera donc un signal intense (clair) et un élément léger un signal faible (sombre). Ceci est connu sous le nom de contraste chimique. Le détecteur des électrons rétrodiffusés est composé de diodes au silicium, il comporte deux secteurs de même surface ($A=B$) ce qui permet deux modes d'analyses :

Mode A+B mode composition

L'analyse d'un échantillon poli révèle la distribution des phases coexistant dans l'échantillon.

Mode A-B mode topographie

Seulement les signaux venant de la topographie qui passent donnant le relief de l'échantillon.

III.3.4.2.5 Le détecteur de rayons X (EDS)

Quand un électron incident éjecte un électron d'une couche profonde (par exemple la couche K), l'atome rentre dans un état d'excitation pendant un laps de temps. Un électron des couches supérieures (par exemple L ou M) vient alors combler le trou laissé par l'électron éjecté : c'est la transition électronique.

Ceci est accompagné d'une émission de photons X dont l'énergie est égale à la différence des énergies des deux niveaux mis en jeu.

Cette énergie est une caractéristique de l'atome concerné. Comme il y a plusieurs transitions possibles selon les niveaux d'excitation, chaque atome sera donc caractérisé par un spectre spécifique. Les rayons X émis peuvent nous donner une analyse élémentaire sur la nature des atomes présents. La détection des rayons X se fait soit en fonction de la longueur d'onde soit en fonction de l'énergie (EDS, spectrométrie à dispersion d'énergie).

Les détecteurs de types EDS sont des semi-conducteurs (cristal de Silicium dopé au Lithium en surface). Ils doivent être maintenus à basse température (sous azote liquide) pour éviter la diffusion du lithium.

En utilisant les rayons X caractéristiques, il est possible d'établir des cartographies de répartitions des atomes, des profils de concentration et des analyses ponctuelles.

III.3.4.3 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement repose sur l'interaction d'un faisceau très fin d'électrons accélérés avec une haute tension pouvant atteindre 50 kV. Ces électrons proviennent d'un filament en tungstène chauffé doté d'une pointe portée à un potentiel négatif. Ils passent à travers un trou d'une anode qui provoque une accélération du faisceau d'électrons par une haute tension.

Le faisceau d'électrons est condensé à l'aide des lentilles électromagnétiques appelées condenseurs puis focalisé sur la surface de l'échantillon par des lentilles objectives.

Le balayage est assuré par des bobines de déflexion verticale et horizontale.

L'interaction des atomes de l'échantillon et le faisceau d'électrons incidents provoque une émission de rayonnements qui sont transformés en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube cathodique. L'image est retransmise point par point et ne sera complète qu'après le balayage complet (période de balayage). Il y a une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran. Le schéma de principe est donné par la figure III.20.

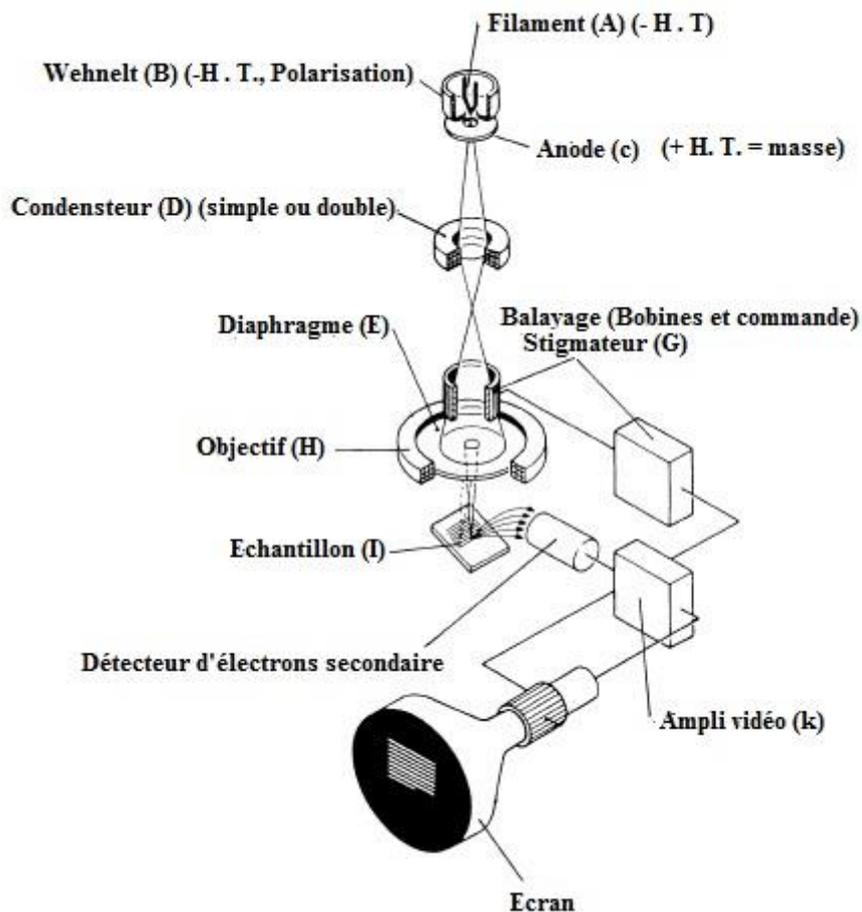


Figure III.20. Schéma de principe du microscope électronique à balayage. [4]

III.3.5. Mesure de densité

La densité des pastilles frittées par frittage HP a été mesurée par la méthode d'Archimède.

Cette méthode repose sur le principe qu'un corps plongé dans un liquide reçoit une poussée verticale dirigée de bas en haut, égale au poids du volume du liquide déplacé.

Elle consiste à mesurer la masse des échantillons dans l'air et dans un solvant (eau distillée dans notre cas). La densité (D) est calculée selon la relation (1) :

$$D = \frac{M_h \times d}{M_h - M_i} \quad (\text{Eq III. 1})$$

Où M_i est la masse dans l'eau et M_h est la masse hors de l'eau, avec d : la densité de l'eau.

III.3.6 Essai tribologique

Les pastilles traitées par frittage HP, ont été soumises après préparation à des essais tribologiques, en utilisant un tribomètre de marque CSM (figure III.21). Les différents résultats sont enregistrés à l'aide d'une centrale d'acquisition avec une fréquence de 40 Hz.

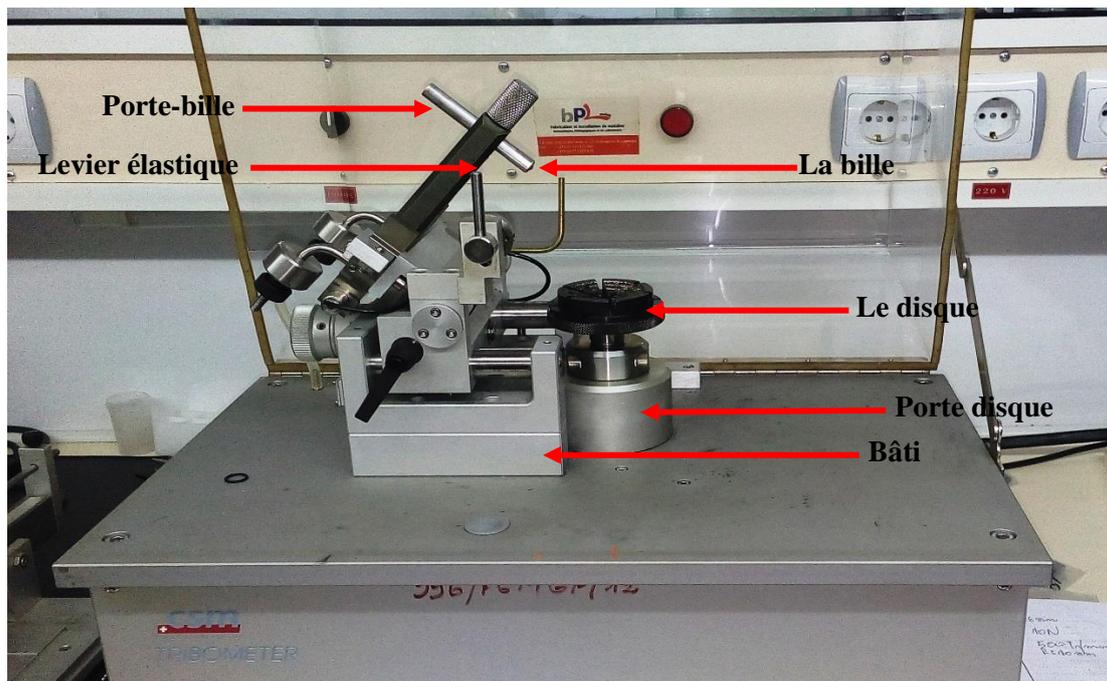


Figure III.21. Vue d'ensemble du tribomètre et de son instrumentation.

Une bille en alumine de 6 mm de diamètre vient frotter sur l'échantillon en rotation avec une distance de 200 m parcourue avec une vitesse de 10 cm/s.

Les essais sont effectués à la température ambiante, sous des charges de 2 et 10 N. Ils permettent de déterminer la variation du coefficient de frottement du matériau, et d'estimer le taux d'usure.

Son principe consiste à appliquer une charge verticale sur une bille fixe en contact avec la surface horizontale de l'échantillon placé sur un disque en rotation comme le montre la Figure III.22.

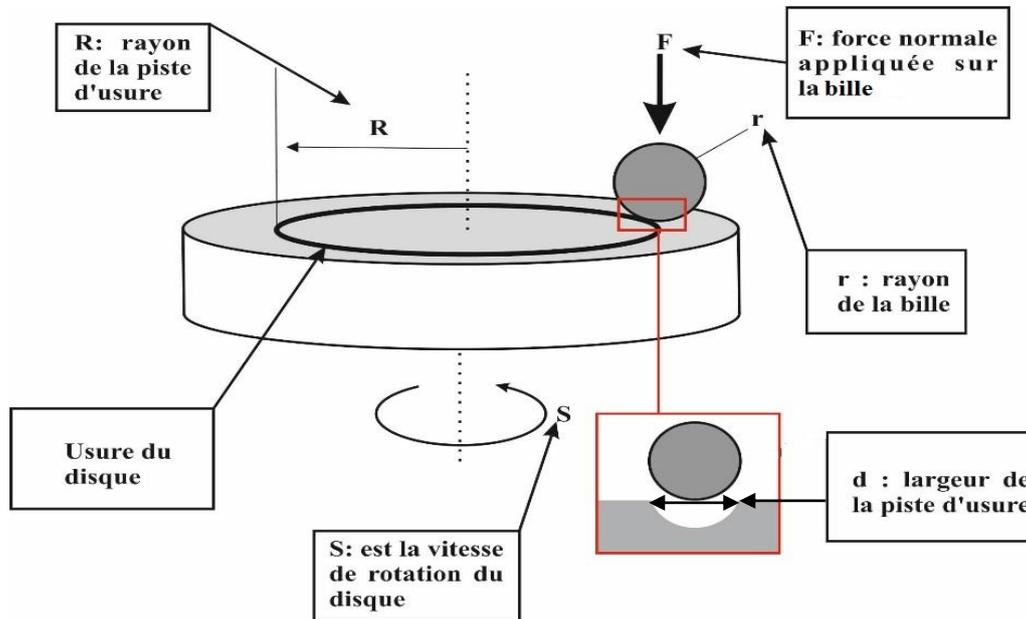


Figure III.22. Schéma de principe du tribomètre.

III.6.1. Mesure du frottement

Le contact de deux corps lors d'un mouvement rotatif entraîne une force de frottement qui s'oppose au glissement. Le coefficient de frottement μ est donné comme étant un rapport de force, la force tangentielle (F_t) sur la force normale (F_n) :

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \quad \text{Eq. III.2} \quad [5]$$

La force tangentielle entraîne un déplacement latéral du bras élastique qui supporte la tige porte-bille.

La déformation élastique du bras est captée par un capteur inductif, qui permet de déduire la valeur de F_t .

Comme la force normale est connue (la force appliquée), le coefficient de frottement, μ , est calculé par le logiciel d'acquisition et de traitement des données. Cette valeur est enregistrée en fonction du nombre de tours.

III.6.2 Mesure de l'usure

L'usure se produit lors du contact bille-échantillon, la résistance à l'usure (taux d'usure) est estimée en calculant le volume de matière perdue de l'objet considéré à partir de la relation suivante [5] :

$$K = \frac{V}{F_n l} \quad \text{Eq.III.3}$$

avec k	le taux d'usure (en $\text{m}^2.\text{N}^{-1}$)
V	le volume de matière perdue
F_n	la charge appliquée (en N)
l	la longueur de glissement.

Références bibliographiques

[1] - Kahina Kheloui ; Mémoire Magistère, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou (2010).

[2]- R jean-Jacques ,G.Alain Cristallographie géométrique et radiocristallographie , EDITION DUNOD 3eme édition P76 ,77,78 79.

[3] - Mira Jaafar ; Thèse Doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon. (2012).

[4] - Mohammad mahdi Bahrami ; Thèse Doctorat, Université de Toulouse. (2013).

[5] - Mélissa Delqué ; Thèse Doctorat, Ecole des Mines de Paris. (2007).

Introduction

Dans ce chapitre sont présentés les résultats expérimentaux portant sur l'élaboration et la caractérisation du matériau. L'élaboration s'intéresse à deux voies possibles de l'activation de la réaction aluminothermique : au cours du broyage et au cours du frittage.

Au cours de cette réaction de nouveaux matériaux sont produits sous forme de poudres qui sont compactées et frittés à l'effet d'augmenter leurs densités. Pour cela, deux types de frittage ont été effectués : le frittage naturel et le frittage sous pression.

La caractérisation consiste d'abord à mettre en évidence les produits de la réaction ainsi que les différents changements induits dans les mélanges de poudres comme la morphologie, la répartition granulométrique ainsi que la répartition des éléments dans les phases élaborées.

IV.1 Analyse thermique différentielle (ATD)

Une analyse thermique différentielle a été effectuée sur le mélange NiO/Al avec un rapport molaire de 3/2. Cette analyse a pour but de déterminer la plage de températures des réactions chimiques par rapport auxquelles seront fixées les températures des traitements de frittage. La figure IV.1 représente deux courbes ATD des mélanges NiO/Al, chauffés jusqu'à 1000°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/mn. L'oxyde de nickel est utilisé à l'état initial dans le premier échantillon et broyé pendant 3 heures dans le second.

Pour l'ATD représentant le couple NiO/Al avec NiO non broyé, la courbe révèle un pic exothermique à 290°C tandis que pour le mélange contenant NiO broyé ce pic est repoussé à plus haute température au voisinage de 406°C et apparaît avec une intensité relativement plus faible. Ce pic peut être attribué à une réduction partielle de NiO par l'aluminium. Lorsque NiO est broyé l'effet thermique de la réaction est plus faible que dans le cas où il n'est pas broyé. Ce résultat montre la réactivité élevée de l'aluminium à l'état solide même à température relativement basse ce qui est en bon accord avec les résultats de Zhang K. et al.[1].

Un pic ATD endothermique est révélé à 640 °C dans le mélange à NiO non broyé ce qui correspond à la fusion de l'aluminium. Cette température est abaissée à 620°C lorsque le NiO est broyé.

Juste après la fusion de l'aluminium, c'est un autre pic exothermique qui apparaît à 745°C et qui est attribué à la réaction de réduction du NiO par l'aluminium en fusion. Cette réaction produit du nickel qui forme l'intermétallique NiAl₃ selon la réaction 1.



Un deuxième pic endothermique apparaît sur la courbe ATD à 925 °C, il est attribué à la fusion de l'intermétallique déjà formé (NiAl₃) comme l'ont rapporté H.X. Zhu. et al [2].

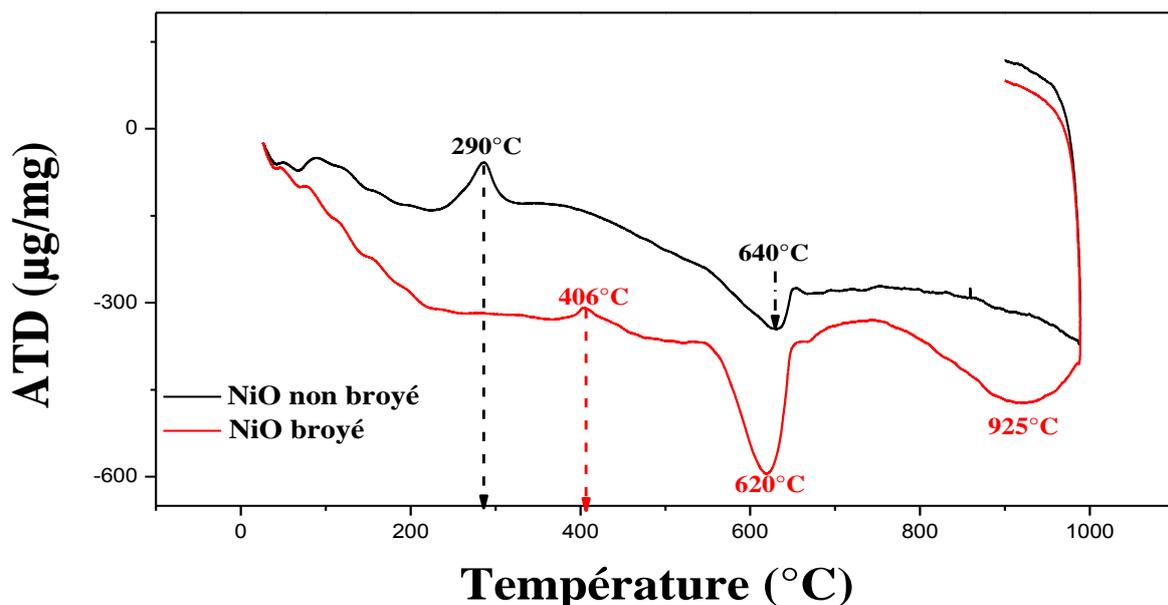


Figure IV.1. Courbe ATD du couple NiO/Al : NiO brut, NiO broyé.

Les résultats obtenus pour les analyses ATD, montrent que l'aluminium est très réactif même à basse température. Il apparaît aussi que la réactivité de l'aluminium est plus importante lorsque ce métal est en fusion. La réduction de l'oxyde produit Ni et Al₂O₃ tandis que l'aluminium restant réagit avec le nickel pour former l'intermétallique NiAl₃. Le broyage

créée de nouvelles surfaces de contact et augmente ainsi la surface spécifique ce qui favorise une propagation rapide de la réaction.

IV.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Après les deux analyses ATD, les poudres récupérées ont été analysées par diffraction des rayons X pour révéler les phases formées lors des réactions enregistrées par ATD.

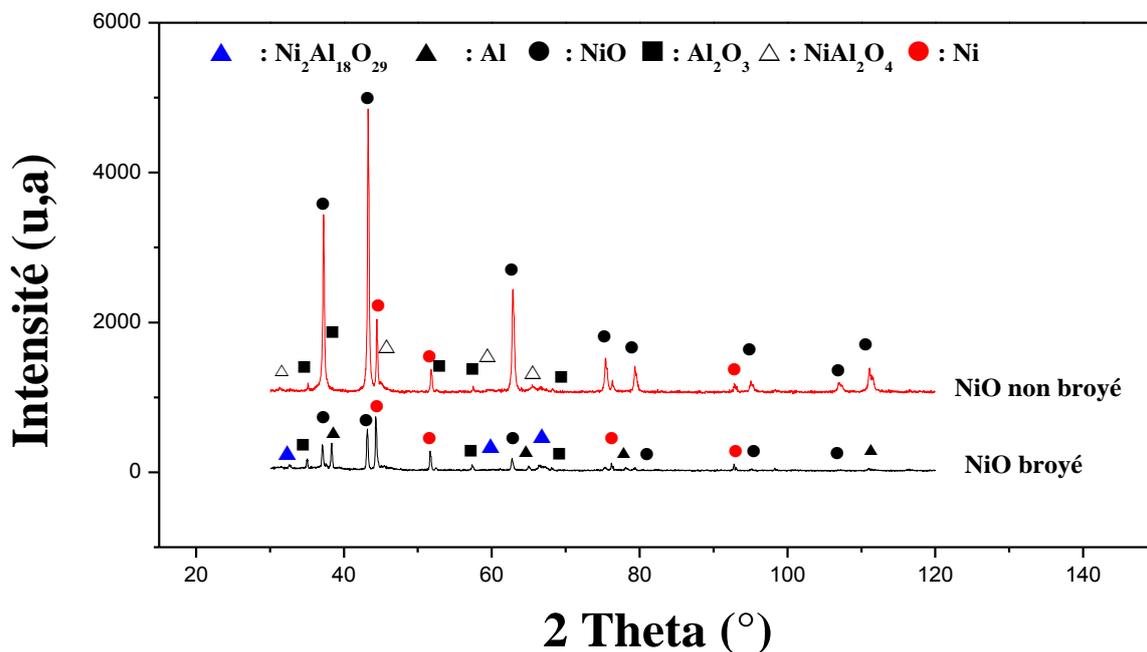


Figure IV.2. Diffractogrammes des mélanges analysés par ATD

Les deux diffractogrammes révèlent une formation de l'alumine et du nickel (Al_2O_3 et Ni) qui sont les produits de la réaction aluminothermique qui a été identifiée déjà par un pic exothermique (figure IV.1). Les pics de NiO et Al apparaissent ce qui confirme que la réaction reste incomplète.

Le produit mixte NiAl_2O_4 apparaît après l'analyse ATD de l'échantillon non broyé, tandis que dans l'échantillon broyé c'est le composé $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$ qui est révélé.

IV.2 Effet de la température sur la réaction aluminothermique

Dans cette partie de l'étude, le couple NiO/Al subira un frittage naturel à haute température. Les températures sont choisies au-dessus de la température de fusion de l'aluminium pour accélérer la réaction. Les pastilles préparées à l'aide d'une presse sous une charge de 50 kN subiront un cycle de chauffage jusqu'à 800 °C avec un maintien d'une heure, sous atmosphère d'argon. La figure IV.3 montre le diffractogramme du produit fritté.

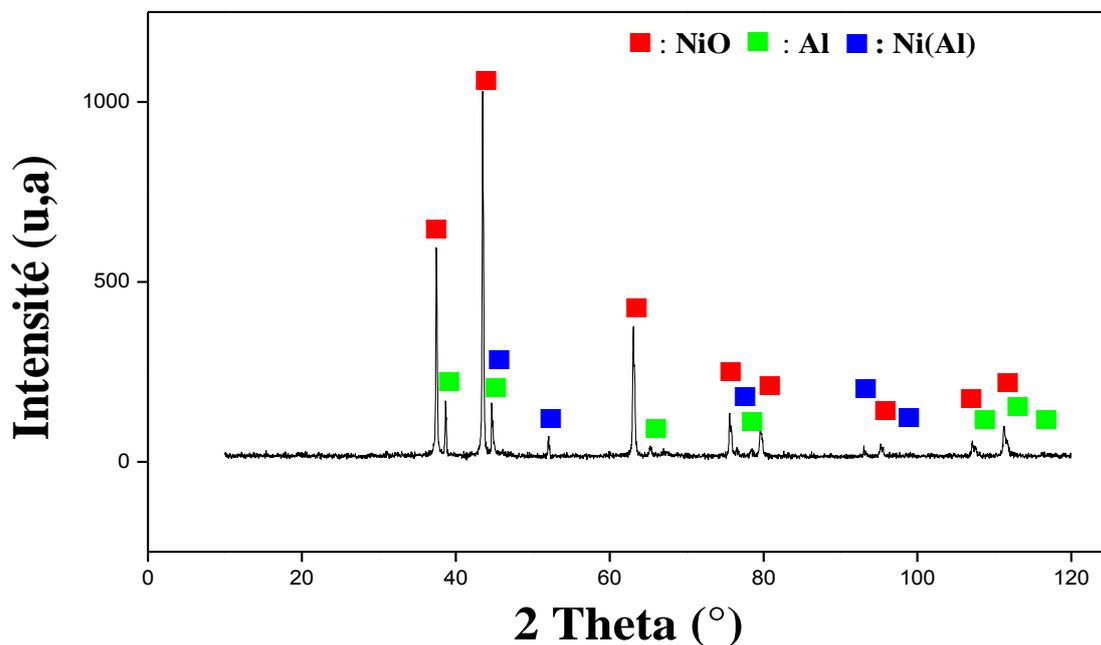


Figure IV.3. Diffractogramme du mélange NiO/Al fritté 800 °C.

La figure révèle l'existence de trois phases essentielles : NiO, Al, Ni(Al). Les deux premières phases (NiO et Al) sont les poudres initiales qui n'ont pas réagi au cours du frittage, tandis que la nouvelle phase Ni(Al) est une solution solide de substitution de l'aluminium dans le réseau du nickel.

La formation d'une solution solide Ni(Al) est rendue possible suite à l'augmentation du paramètre de maille de Ni et une diffusion atomique d'aluminium sous l'effet de la température.

Un second traitement de frittage a été effectué sur le couple NiO/Al à la température de 1200°C. Le produit fritté est également analysé par DRX dont le diffractogramme est représenté par la figure IV.4

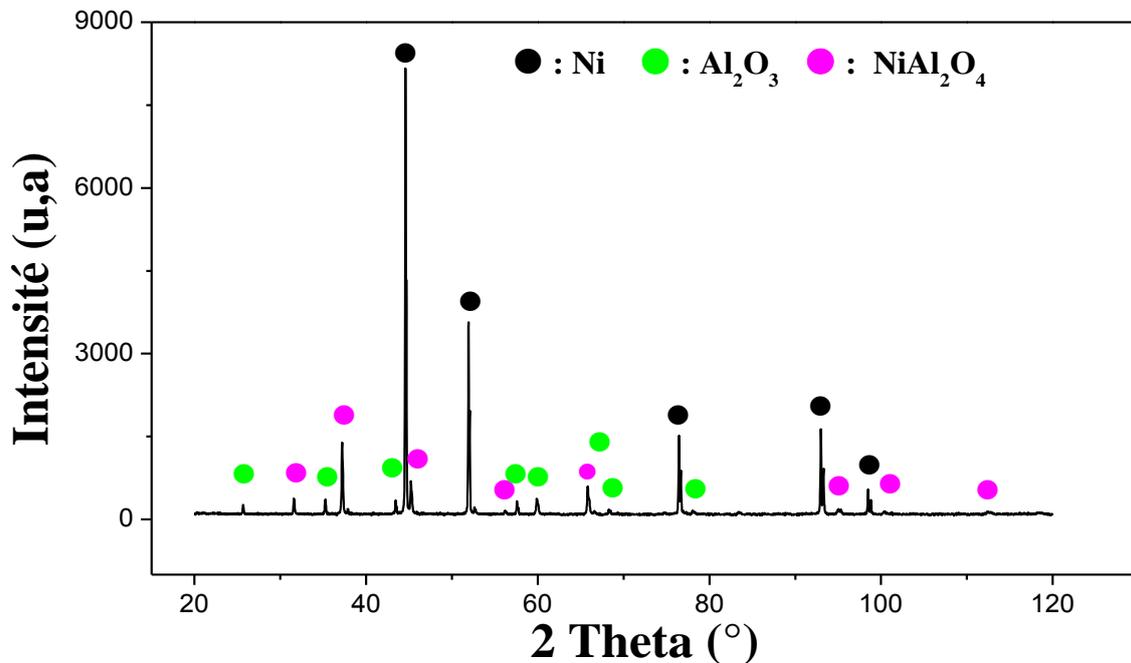


Figure IV.4 Diffractogramme du couple NiO/Al fritté à 1200°C.

Cette figure montre une disparition complète des produits de départ (NiO et Al). Ceci explique que la réaction aluminothermique est complète. Cette réaction a permis la formation de Ni, Al₂O₃ et NiAl₂O₄. Les phases Ni et Al₂O₃ sont les produits de la réaction aluminothermique complète (2).



Le produit mixte NiAl₂O₄ résulte d'une réaction entre le NiO et Al₂O₃ (équation 3) [3,4].



Il apparaît que la température est un facteur qui favorise l'activation de la réaction aluminothermique et augmente le taux de réduction de l'oxyde de nickel [5-7]

IV.3 Effet d'un broyage partiel de la poudre NiO

Sachant que le broyage induit des défauts dans la structure du matériau, notamment les dislocations et les défauts ponctuels et augmente la surface spécifique, ce qui nous a amené à broyer la poudre de NiO pendant 3 heures dans l'optique d'accélérer la réaction aluminothermique dans le mélange NiO/Al. Le mélange broyé a été comprimé puis soumis à un frittage à 800°C et analysé par diffraction des rayons X à l'issue de ce traitement. La figure IV.5 montre le diffractogramme du produit fritté.

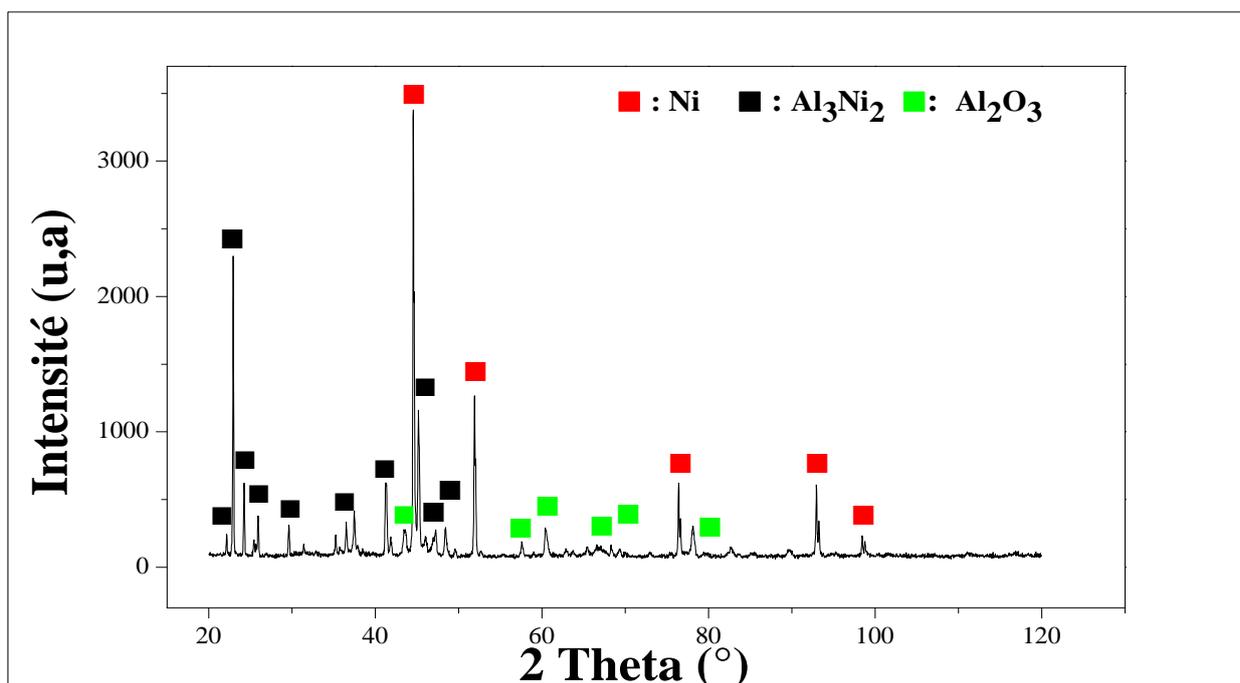


Figure IV .5. Diffractogramme du mélange NiO/Al fritté à 800 °C
(NiO broyé 3 h).

Le diffractogramme révèle trois phases après le frittage à 800 °C en l'occurrence : Ni, Al₂O₃ et Al₃Ni₂.

En comparant ce spectre avec celui de l'échantillon traité à 800 °C sans broyage, on constate la disparition des réactifs (NiO, Al) qui ont été complètement consommés durant la réaction.

La phase intermétallique Al₃Ni₂ est formée par réaction du nickel formé par réduction de l'oxyde NiO avec l'aluminium réactif.

Ce résultat montre bien que l'activation de NiO par broyage favorise la réaction aluminothermique qui permet de produire les phases recherchées à savoir le nickel et l'alumine Al_2O_3 .

La réaction aluminothermique peut se déclencher à basse température mais l'aluminium s'avère plus réactif à l'état de fusion. Il apparaît que le taux de réduction par réaction aluminothermique est relativement plus important à plus haute température de frittage (1200°C).

Le broyage a aussi une grande influence sur la réaction en induisant des défauts dans la matière et en augmentant la surface spécifique de la poudre. Ceci favorise l'ignition de la réaction à plus basse température et élargit la surface du front de réaction qui se propage plus rapidement [8,9]. Ainsi, le broyage préalable de NiO permet le déclenchement de la réaction à 800°C pour former le composite métal-oxyde ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$). En revanche, dans le même mélange, sans activation de NiO, la réaction n'a pu se déclencher à la même température.

IV.4 Effet du temps de broyage

IV.4.1 Analyse par DRX

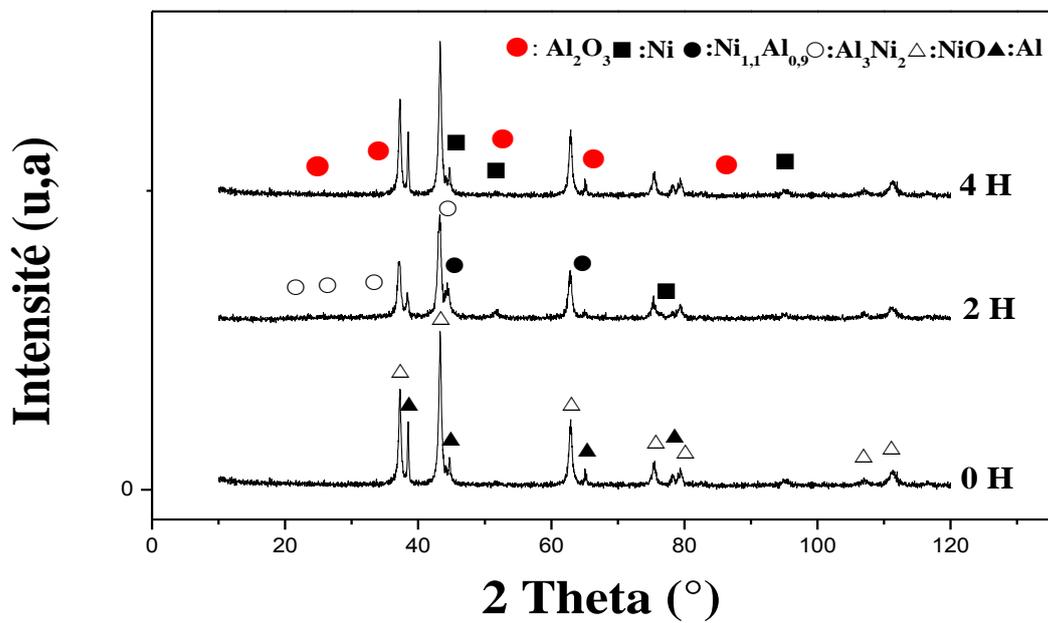
Des mélanges de poudres (NiO/Al), correspondant au rapport molaire 3/2, ont été broyés à des durées de 2, 4, 10, 20 et 30 heures. Les diffractogrammes obtenus sur ces poudres sont illustrés sur la figure IV.6, en fonction du temps de broyage.

La figure IV.6.a. révèle de nouvelles phases formées après 2 heures de broyage en l'occurrence les composés intermétalliques Al_3Ni_2 et $\text{Al}_{1.1}\text{Ni}_{0.9}$ ce qui laisse penser que la réaction de réduction partielle entre l'aluminium et l'oxyde de nickel a commencé in-situ.

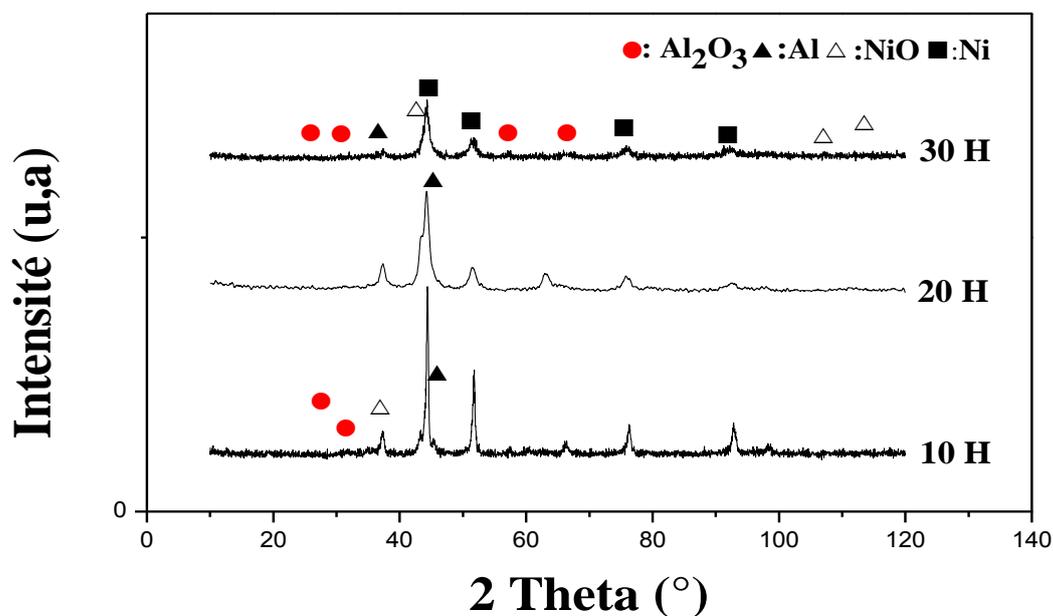
En effet, après 4 heures de broyage la diffraction des rayons X met en évidence l'apparition de l'alumine et du nickel et la disparition complète des deux composés intermétalliques.

Cependant le résidu de NiO et Al persiste ce qui signifie que la réaction est inachevée.

Pour des durées de broyage, plus importantes (figure IV.6.b), les quantités de réactifs diminuent ce qui se manifeste par une réduction des intensités des raies de diffraction, après 30 h du broyage les pics du NiO et Al sont à peine visibles vu leurs très faibles intensités.



(a)



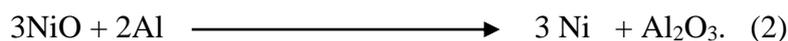
(b)

Figure IV.6. DRX du mélange NiO/Al (rapport 3/2) en fonction du temps de broyage.

L'alumine qui est une phase stable apparaît à de longues durées de broyage et persiste jusqu'à la fin du broyage. Le nickel formé après 4 h de broyage apparaît dans de plus en plus grandes quantités en fonction du broyage ce qui est révélé sur les diffractogrammes par des intensités de pics de plus en plus élevées. Il apparaît également que les largeurs des pics de nickel augmentent en fonction du temps de broyage en raison des changements induits dans sa structure cristalline telle que la réduction de la taille des cristallites et l'augmentation du taux des microdéformations.

Les résultats obtenus confirment que la technique de la mécanosynthèse peut déclencher, sous l'action de l'énergie mécanique, une réaction auto-propagée de type aluminothermique entre NiO et Al [10]. L'énergie mécanique s'accumule sous forme de déformation et de chaleur jusqu'au seuil de déclenchement de la réaction qui donnera naissance à d'autres produits. Dans ce procédé, le facteur temps est prépondérant dans le déroulement de la réaction d'oxydo-réduction dans le système NiO-Al comme c'est rapporté dans la bibliographie [11].

La réaction aluminothermique (2) se déroule in-situ dans le conteneur de broyage en formant les produits identifiés par diffraction des rayons X dans les mélanges broyés.



Les valeurs des intensités des raies de diffraction de l'oxyde de nickel (réactif) et nickel (produit de la réaction) sont portées en fonction du temps de broyage dans le Tableau IV.1. Les raies considérées sont celles correspondant aux familles de plans (002) du NiO et (111) du Ni.

Ces résultats montrent une décroissance continue de l'intensité du pic de NiO avec l'augmentation du temps de broyage. Ceci confirme une diminution de la quantité de NiO car il est consommé au cours la réaction aluminothermique (équation 2) [12].

En revanche, l'apparition des pics de Ni commence après 4 h de broyage avec une faible intensité (début de la réaction). Après 10 h de broyage, la réaction a suffisamment avancé et le

pic de Ni devient relativement plus intense en raison de l'augmentation de la quantité produite de cet élément.

Les pics correspondant aux temps de broyage de 20h et 30h révèlent une diminution de l'intensité des raies du nickel non pas par diminution de sa quantité mais en raison de l'effet du broyage qui tend à amorphiser la phase cristalline. Ce phénomène se fait remarquer par un élargissement des raies de diffraction de Ni. Les largeurs à mi-hauteur des raies, mesurées par le logiciel EVA, sont respectivement de 0,672 et 0,942° pour 20 et 30 heures de broyage.

Tableau VI.1. Intensité des raies (002) du NiO et (111) du Ni

Temps de broyage (h)	Intensité (c.p.s)	
	Raie (002) de NiO	Raie (111) de Ni
0	488	-
2	353	-
4	282	167
10	52,4	316
20	-	216
30	-	109

En outre, les raies de Ni subissent un décalage vers les petits angles de diffraction par rapport à l'angle de diffraction du Ni pur noté sur sa fiche JCPDS. La superposition des raies montre un élargissement accompagné d'un léger décalage vers les faibles angles. Ceci s'explique par une légère augmentation du paramètre de maille par dissolution des atomes d'aluminium dans le réseau du nickel (figure IV.7).

Ces résultats montrent que ce processus peut déclencher la réaction aluminothermique sans chauffage (à basse température) et la durée de broyage augmente l'ampleur de cette réaction.

L'apport énergétique qui permet à la réaction de se déclencher est un apport d'énergie mécanique se manifeste lors des collisions des billes de broyage. Celle-ci est en partie transférée à la poudre et engendre le déclenchement de la réaction.

L'apport énergétique augmente avec la durée de broyage et augmente ainsi le taux de réduction et le rendement de la réaction [13]. Il influe aussi sur le réseau cristallin des phases formées comme le nickel, en augmentant le taux des microdéformations et en diminuant la taille des cristallites. Cela se manifeste par l'élargissement des pics de diffractions et la tendance vers l'amorphisation des phases cristallines [14].

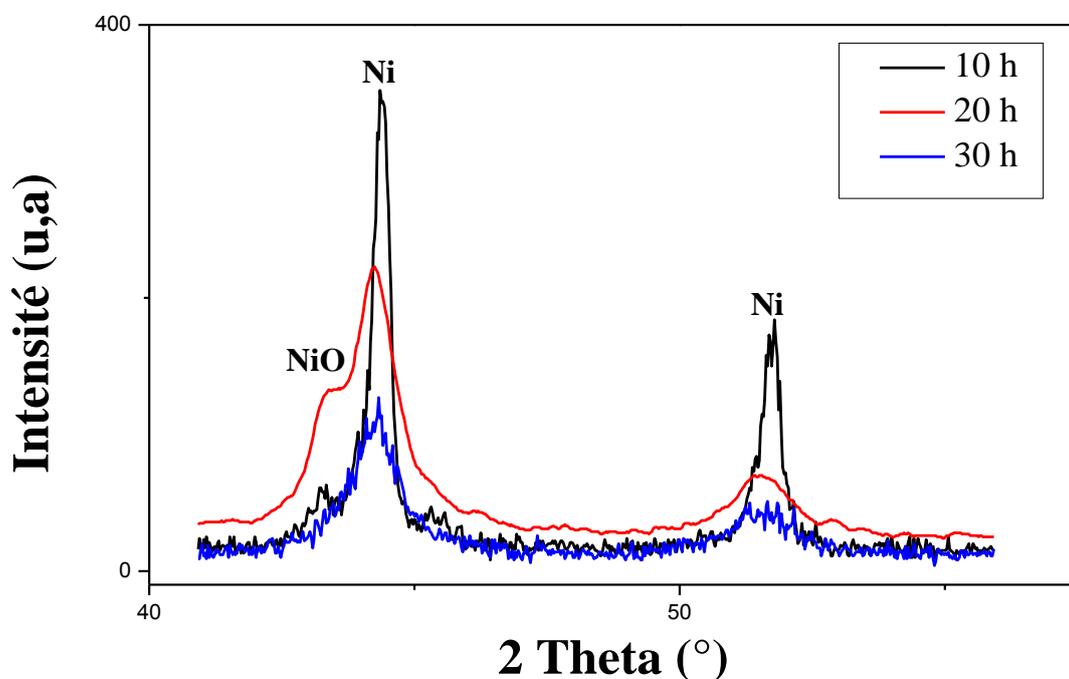


Figure IV.7. Evolution du diffractogramme des pics Ni en fonction du temps de broyage.

IV.4.2 Analyse granulométrique

Le procédé de la mécanosynthèse consiste en une succession de deux processus qui sont : la fragmentation et l'agglomération des particules. Le suivi de ces deux processus a fait appel à la technique de la granulométrie laser. La figure IV.8 illustre les courbes de répartitions granulométriques à de différents temps de broyage.

Les courbes de distributions granulométriques révèlent des populations hétérogènes pour chaque échantillon. Le mélange de poudre non broyé a une distribution à deux populations dont la première est majoritaire autour de 70 μm et la seconde autour de 300 μm avec un volume inférieur à 1%. Les grosses particules peuvent s'expliquer par un agglutinement de fines particules d'aluminium autour de grosses particules de NiO.

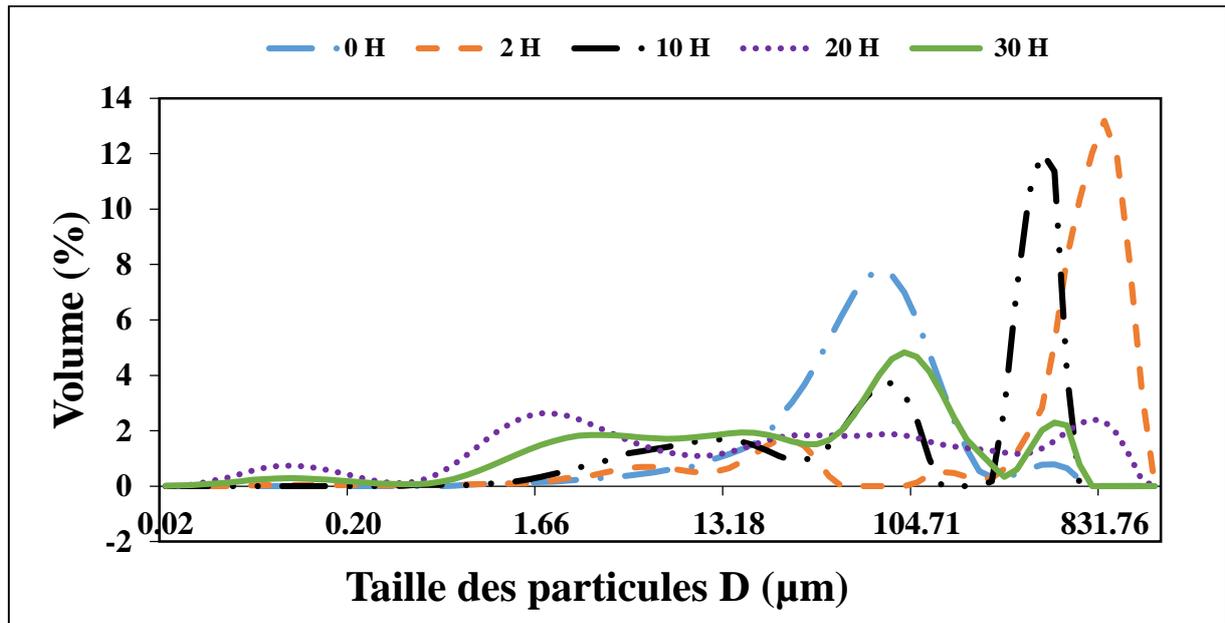


Figure IV.8. Répartitions granulométriques du mélange NiO-Al en fonction du temps de broyage.

La distribution granulométrique après 2 h de broyage révèle deux pics représentatifs de deux populations différentes. Un premier pic représentant la population majoritaire est enregistré à une taille importante (831 μm), tandis qu'un pic minoritaire (près 2 %) est enregistré à de faibles tailles de particules.

Après 10 h de broyage la courbe révèle une allure similaire à celle de 2 heures mais avec un volume de particules de faibles tailles plus important tandis que les particules grossières diminuent de tailles. Avec l'augmentation de la durée, à 10 heures de broyage, les agglomérats diminuent de tailles tandis que le volume de faibles tailles augmente. Ceci explique le déroulement du processus de fragmentation-agglomération.

Pour des durées importantes de broyage (20 et 30 h) des populations de faibles tailles sont enregistrées en quantités relativement élevées avec un volume des particules de grandes tailles qui a sensiblement diminué. Cependant, il apparaît que la durée de 20 heures assure une homogénéité des tailles qui s'explique par un équilibre entre les processus de fragmentation et d'agglomération.

Les résultats obtenus confirment l'hypothèse que la mécanosynthèse est une succession de fragmentation et d'agglomération des particules comme l'a rapporté Gaffet [15]. Pour de longues durées de broyage les particules subissent un fort écrouissage ce qui les rend plus aptes à la fragmentation comme l'a souligné Suryanarayana [16].

Les diamètres $D_{0,9}$ obtenus pour les différentes durées de broyage sont regroupés dans le tableau IV.2

Table IV.2. $D_{0,9}$ des particules en fonction du temps de broyage.

Temps de broyage (heures)	Diamètre $D_{0,9}$ (μm)
0	170,025
2	974,905
4	641,637
10	585,588
20	577,412
30	250,451

Le diamètre $D_{0,9}$ signifie que 90% des particules ont un diamètre inférieur ou égal à la valeur mesurée. Ce diamètre tend à augmenter d'abord pour de faibles durées de broyage suite au processus d'agglomération puis il décroît à de plus longues durées. En effet, plus le temps de

broyage augmente, les particules ou les agglomérats s'écrasent et deviennent plus durs et fragiles et se réduisent ainsi par fragmentation en fines particules [17,18].

En outre, la réaction aluminothermique produit les particules d'alumine qui est un matériau dur qui se fragmente plus facilement en fines particules qui se mélangent aux particules ductiles en limitant l'agglomération. Des résultats similaires sont rapportés dans la bibliographie [19,20].

La modification de la distribution granulométrique contribue à la variation de la surface spécifique qui est un facteur étroitement lié à la morphologie de la poudre. La figure IV.9 montre la variation de la surface spécifique avec la durée du broyage.

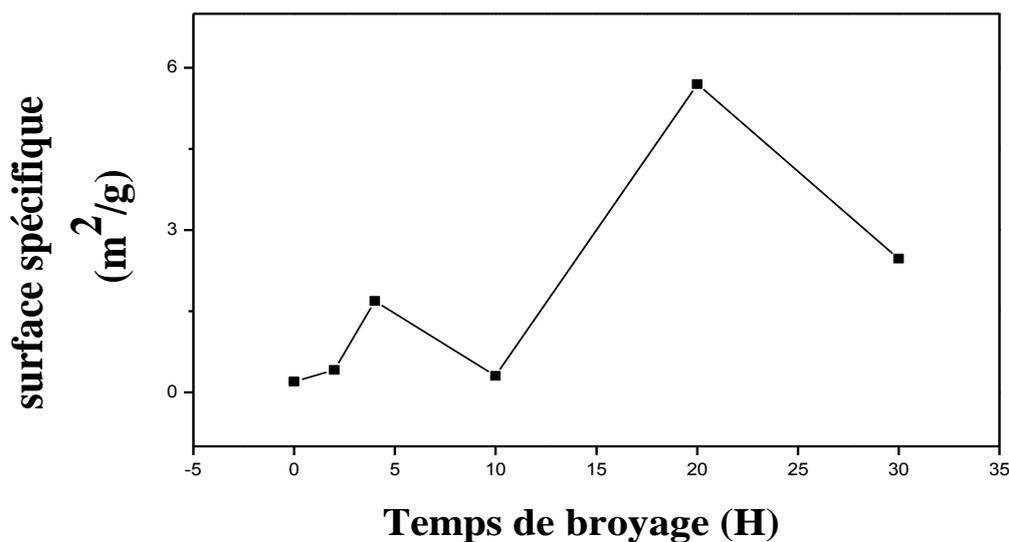


Figure IV.9. Variation de la surface spécifique en fonction de la durée de broyage

La courbe présente des croissances et décroissances successives de la surface spécifique en fonction du temps de broyage. Cette allure suit les processus d'agglomération-fragmentation qui se succèdent au cours du broyage. La figure IV.9 montre des surfaces spécifiques élevées aux longues durées de broyage (20 et 30 h). La surface spécifique la plus élevée est enregistrée à 20 heures de broyage. Pour les faibles durées (2 à 10h) la surface spécifique est

alternée. Après 4h elle atteint $1,69 \text{ m}^2/\text{g}$ et après 10 h elle décroît à $0,304 \text{ m}^2/\text{g}$. Ceci est la conséquence d'une alternance des phénomènes de soudure-fracture des particules.

Le phénomène de l'agglomération des petites particules est la cause de la diminution de la surface spécifique tandis que son augmentation est la conséquence de la fragmentation des agglomérats au cours du broyage.

Ces résultats mettent en évidence la liaison entre la taille des particules et la surface spécifique. Cette conclusion sur la surface spécifique a été révélée dans une autre étude [21].

IV.4.3 Analyse au MEB

Pour mettre en évidence les phénomènes de fracture et d'agglomération, les poudres broyées 2 et 30 heures ont été examinées au microscope électronique à balayage en mode d'électrons secondaires.

Nous avons seulement examiné les échantillons soumis à la durée minimale (2h) et la durée maximale de broyage (30h) afin de mettre en exergue l'influence de la durée de broyage sur la morphologie des particules.

Les images attribuées à l'échantillon broyé 2 heures (Figure IV.10a) montrent plus d'agglomérats que de fines particules ce qui est en accord avec les résultats portés dans le tableau IV.2. En effet, ces résultats montrent que 90% de particules ont un diamètre inférieur ou égal à $974 \mu\text{m}$. Le phénomène d'agglomération apparaît nettement sur les figures a1 et a2 où les petites particules s'agglutinent en formant des particules de tailles supérieures appelées agglomérats. Les figures a3 et a4 mettent bien en évidence les agglomérats formés à partir de fines particules.

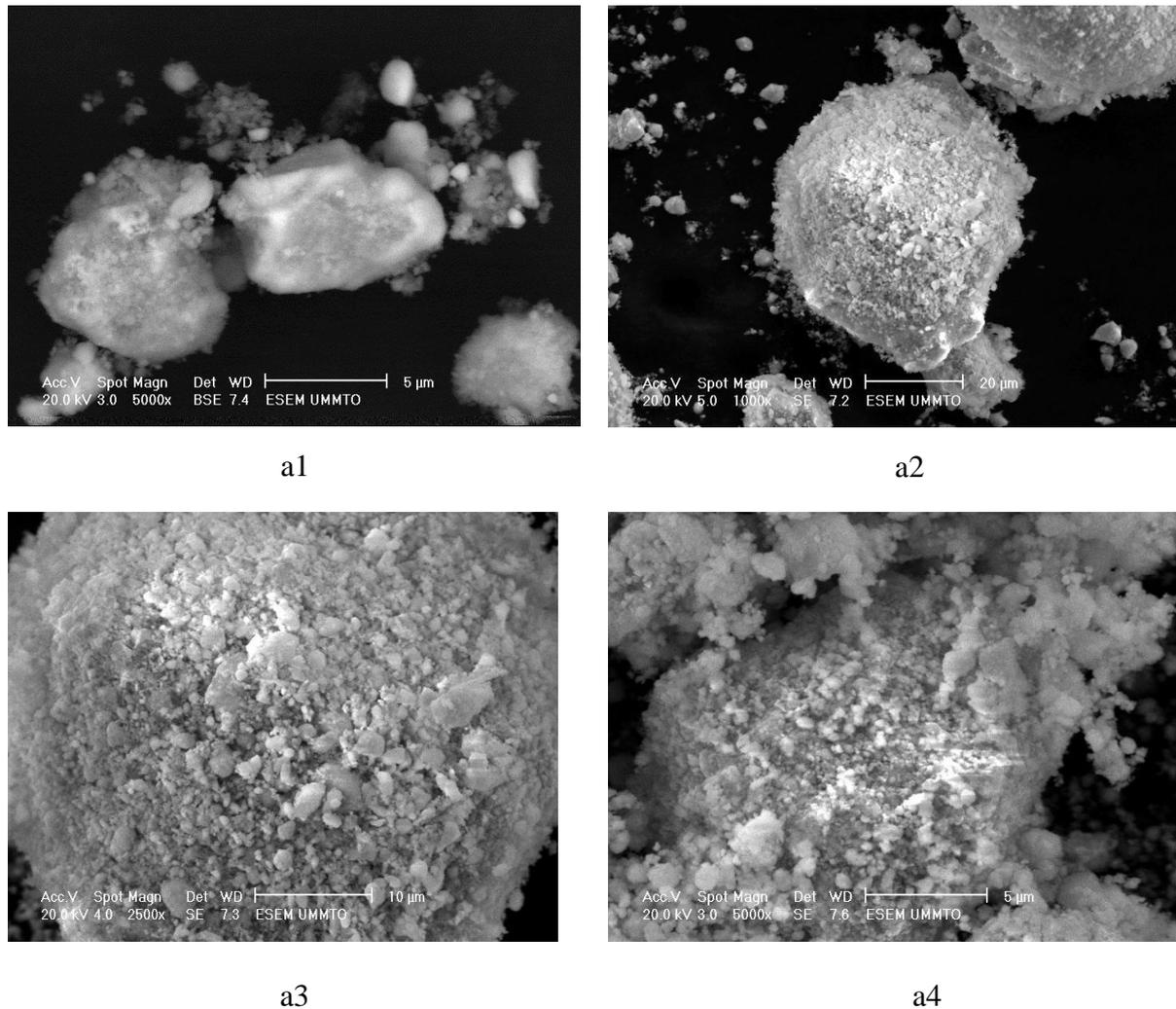


Figure IV.10a : Observations au MEB après 2 heures de broyage

Les observations des échantillons broyés pendant 30 heures sont représentées sur la figure IV.10.b. Les figures b1 et b2 révèlent plus de fines particules relativement au cas précédent ce qui est cohérent avec les résultats portés dans le tableau IV.2. En effet, il est indiqué dans ce tableau que $D_{0,9}$ est de 250 μm tandis que $D_{0,1}$ ne fait que 1,8 μm . Le phénomène d'agglomération apparaît aussi pour cet échantillon (figure IV.10. b3) où des petites particules se soudent pour former des agglomérats.

Les observations au MEB mettent en évidence les phénomènes de fracture et de soudure et confortent ainsi les résultats de granulométrie notamment les populations de différentes tailles qui coexistent dans le même échantillon.

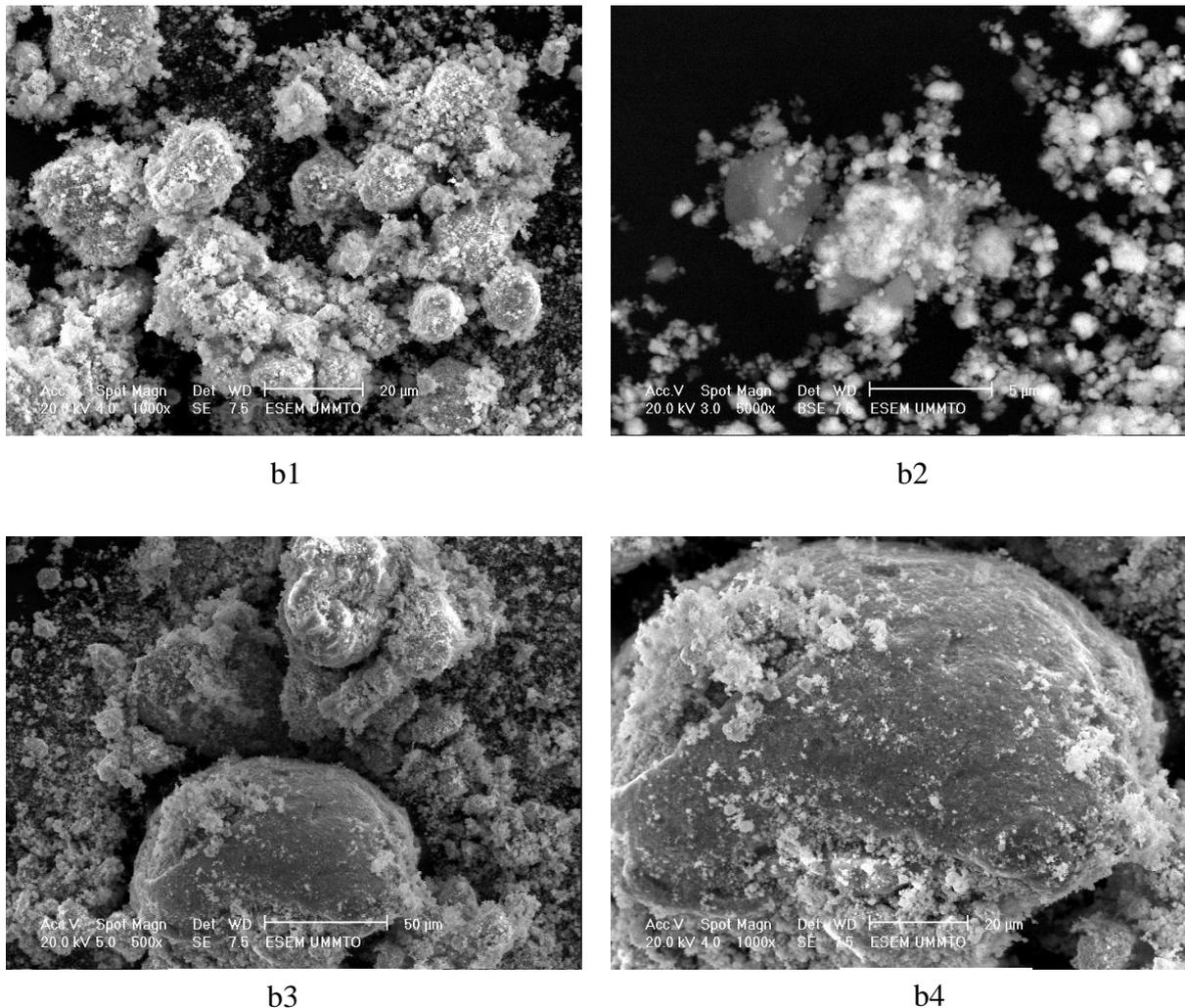


Figure IV.10b : Observations au MEB après 30 heures de broyage.

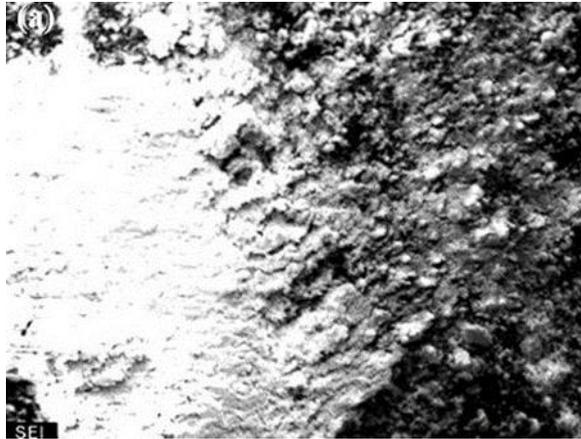
Les populations de faibles tailles se manifestent beaucoup plus pour des durées de broyage plus importantes en raison de la formation des phases fragiles par réaction aluminothermique (alumine) et par durcissement et fragilisation des particules écrouies.

Aux faibles durées de broyage, les particules tendent plus à s'agglomérer surtout pour les matières ductiles qui acceptent des déformations plastiques telles que Ni, Ni_xAl_y .

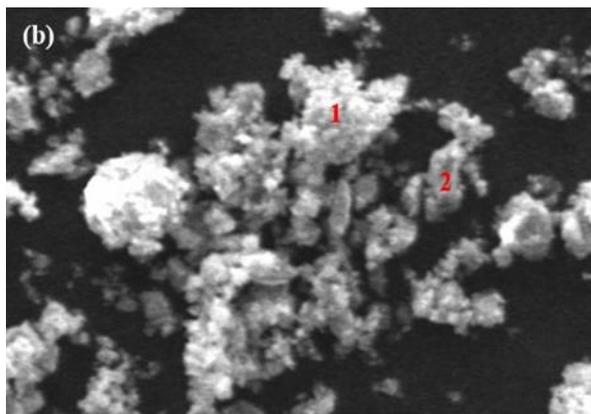
Dans le but d'obtenir les compositions chimiques des nouvelles phases obtenues après broyage, les échantillons ont été analysés par Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (EDS). La figure IV.11 montre les résultats obtenus sur les différents échantillons.

IV.4.3.1 Analyse EDS-X

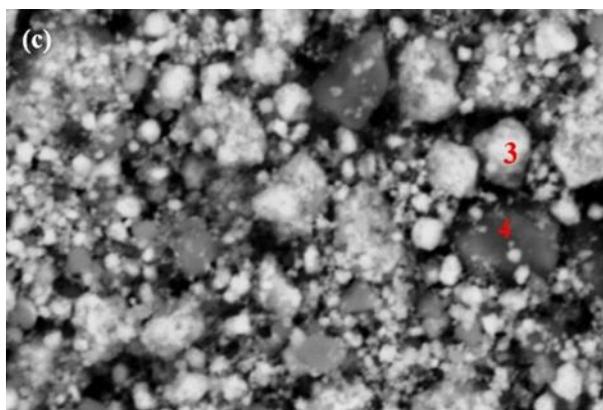
Les résultats montrent essentiellement la présence des éléments nickel, aluminium et oxygène, ce qui laisse penser aux composés NiO , Ni_xAl_y , et Al_2O_3 ainsi que les métaux purs Ni et Al.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>O K</i>	16.97	37.42
<i>AlK</i>	17.84	23.34
<i>FeK</i>	01.68	01.06
<i>NiK</i>	63.51	38.18



<i>Position</i>	<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>1</i>	<i>O K</i>	36.05	54.13
	<i>AlK</i>	40.67	36.21
	<i>FeK</i>	06.47	02.79
	<i>NiK</i>	16.80	06.87
<i>2</i>	<i>AlK</i>	29.70	47.36
	<i>FeK</i>	29.89	23.03
	<i>NiK</i>	40.41	29.61



<i>position</i>	<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>3</i>	<i>O K</i>	18.34	39.13
	<i>AlK</i>	19.14	24.22
	<i>FeK</i>	09.26	05.66
	<i>NiK</i>	53.27	30.98
<i>4</i>	<i>O K</i>	14.96	34.47
	<i>AlK</i>	15.98	21.83
	<i>FeK</i>	10.56	06.97
	<i>NiK</i>	58.50	36.73

Figure IV.11. Analyse par dispersion d'énergie après différents temps de broyage :

a- 4h, b- 10h, c- 30h

Ceci est en accord avec les résultats de DRX qui ont identifié la formation de nickel, de Ni₃Al et d'alumine avec des résidus des produits initiaux Al et NiO.

L'analyse globale de l'échantillon broyé 4 heures, révèle la présence d'un fort pourcentage de Ni avec de faibles quantités de Al et O. Cependant le fer a été révélé également en faible teneur ce qui laisse penser à une contamination de la poudre broyée (fig. IV.11.a).

Le pourcentage élevé de Ni, dans le volume analysé, concerne le métal pur naissant après 4h de broyage et celui qui compose l'oxyde NiO initial.

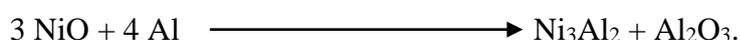
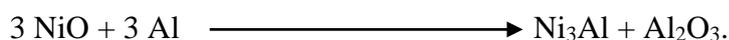
On peut constater que le pourcentage massique du Ni est plus important dans le cas d'un broyage de 30 h (fig.IV.11.c) ce qui confirme que la réaction aluminothermique est favorisée par de longues durées de broyage et par conséquent l'augmentation du taux de nickel issue de cette réaction.

Les analyses ont permis de constater une légère contamination par le fer provenant des éléments de broyage (billes et jarres). Celle-ci est d'autant plus accentuée que la durée du broyage est plus longue.

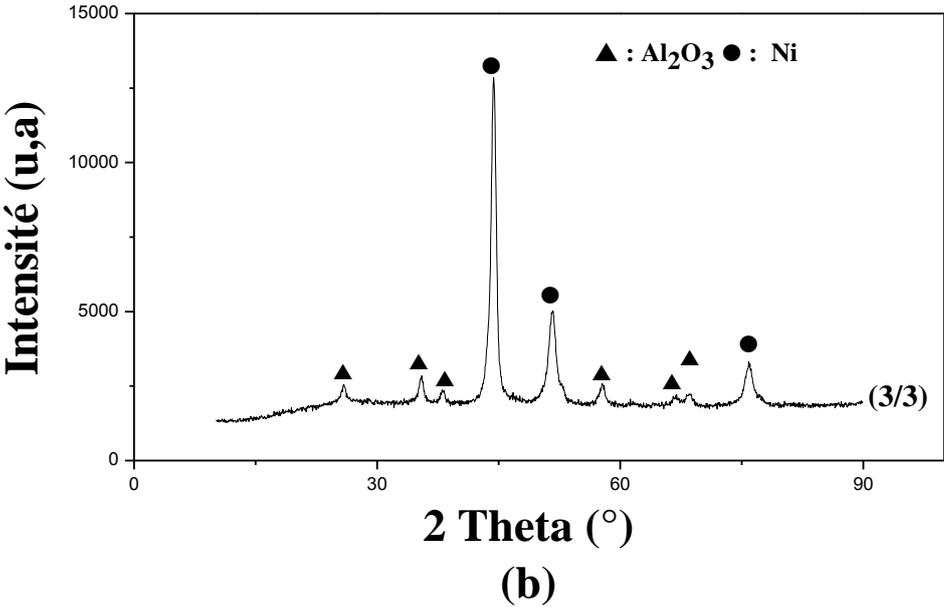
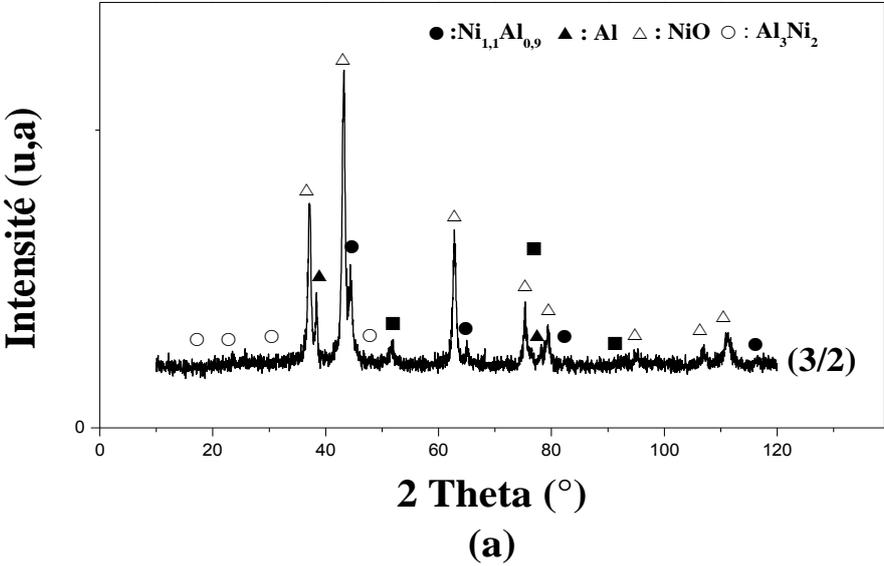
IV.5 Effet du rapport molaire

Après avoir montré que de longues durées de broyage permettent à la réaction aluminothermique de s'amorcer et se propager dans le mélange de poudre en donnant naissance à de nouvelles phases, nous avons étudié l'influence du rapport molaire NiO/Al.

Pour cela, des mélanges ont été préparés dans les rapports 3/3, 3/4 et 3/5 et ont été soumis à un broyage de 2 heures sous atmosphère protectrice d'argon. Les réactions aluminothermiques qui sont susceptibles de se dérouler dans ces mélanges sont les suivantes :



Les poudres broyées ont été analysées par diffraction des rayons X dont les diffractogrammes sont montrés sur la figure IV.12.



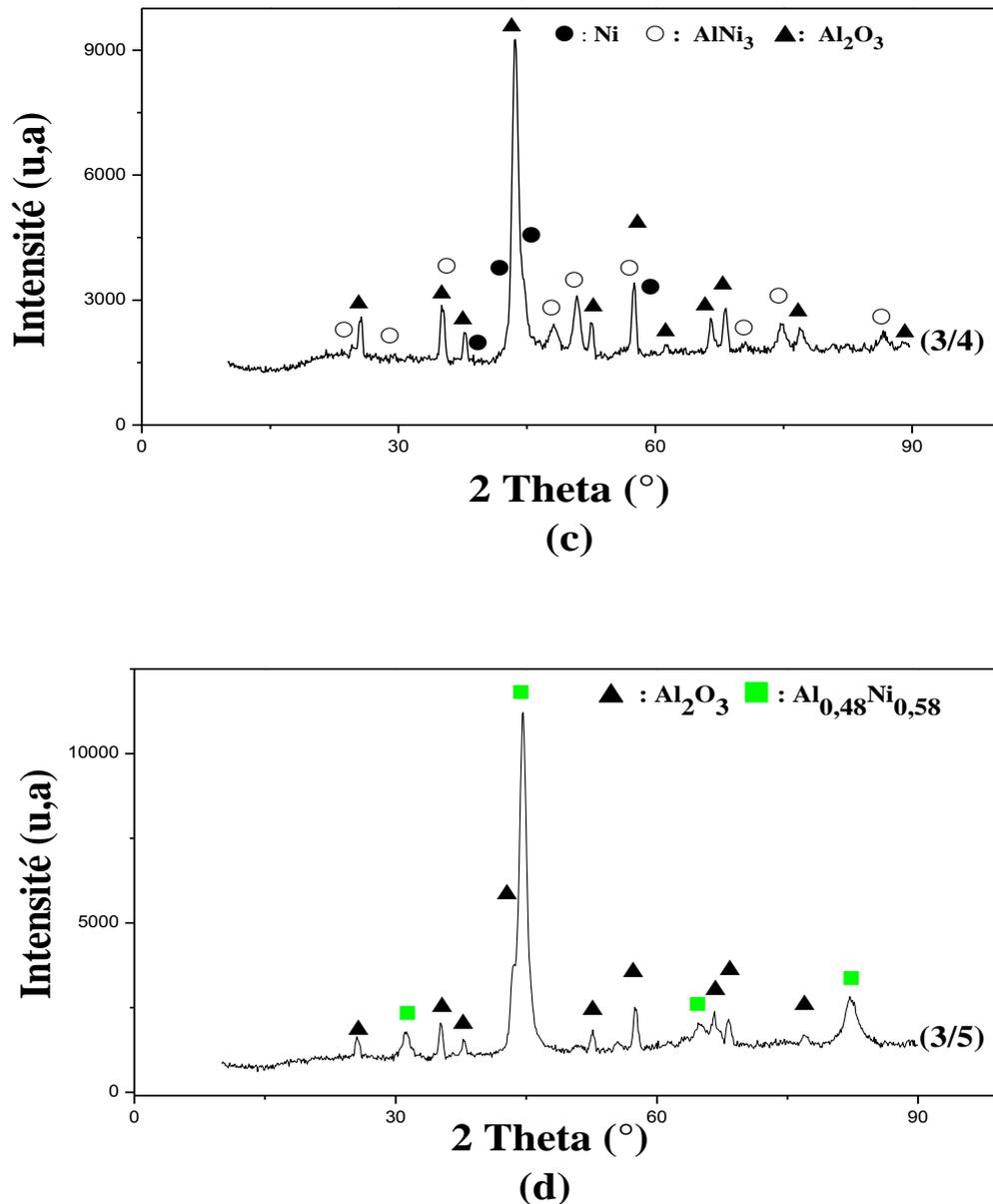


Figure IV.12. Diffractogrammes des mélanges NiO/Al à différents rapports molaires broyés 2 h.

Les diffractogrammes montrés sur la figure ne révèlent pas les mêmes phases. La figure IV.12.a, correspondant au rapport (3/2), des phases intermétalliques Ni_xAl_y ont été détectées au côté des poudres initiales (NiO, Al). Cela signifie qu'une réaction de réduction de NiO par Al a été initiée durant le broyage chose qui a permis la formation des deux phases intermétalliques mais la réaction est inachevée puisque les réactifs de départ sont révélés par l'analyse.

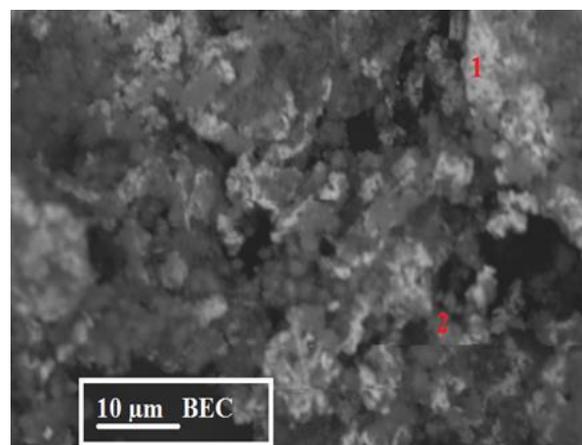
Avec un rapport molaire 3/3, la réaction aboutit à la formation du composite Ni-Al₂O₃ (figure IV.12.b). Ces deux phases sont les produits de la réaction aluminothermique avec la disparition complète des phases NiO et Al. Ceci permet de dire que cette réaction est complète pour le rapport 3/3 broyé pour 2 heures.

La figure IV.12.c montre le diffractogramme du mélange broyé pendant 2h avec un rapport NiO/Al qui est de 3/4. Le nickel et l'alumine (Al₂O₃) sont identifiés en présence d'une nouvelle phase NiAl₃. Cette dernière est formée par réaction du nickel, produit à partir de la réduction de NiO, avec l'excès d'aluminium.

Pour le rapport 3/5 (fig IV.12.d) le diffractogramme révèle la formation de l'intermétallique Ni_{0,48}Al_{0,52} avec la présence d'alumine tandis que les intensités des pics de nickel se réduisent en raison de sa réaction avec l'aluminium. Le produit de la réaction dans le mélange avec le rapport molaire 3/5 est un composite intermétallique-alumine (Ni_xAl_y-Al₂O₃) [22]. Avec le même rapport (3/5), Olezak [23] a obtenu le composite NiAl-Al₂O₃ après un broyage de 2 h du mélange NiO/Al ce qui est en accord avec nos résultats.

IV.5.1 Analyse EDS-X dans le mélange à rapport molaire 3/3

Pour conforter les résultats de DRX, la Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (EDS-X) a été utilisée pour analyser les phases formées dans le mélange à rapport molaire 3/3 après un broyage de 2 heures. La figure IV.13 montre les résultats de ces analyses.



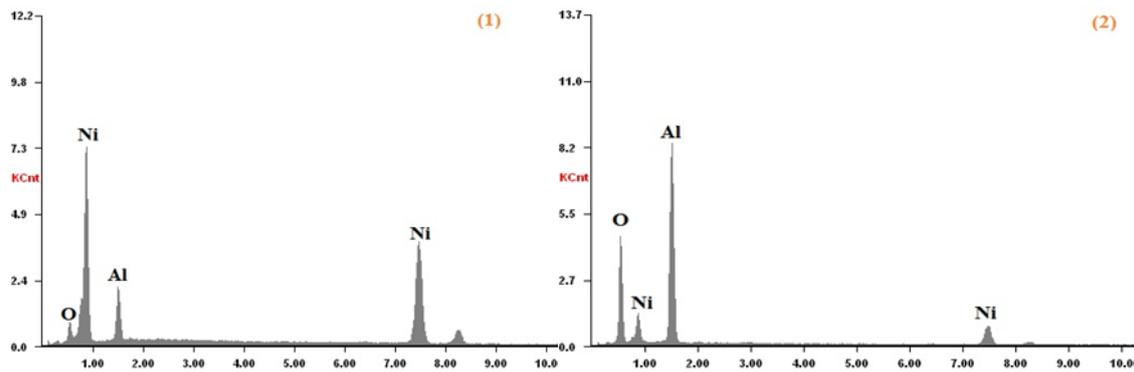


Figure IV.13. Analyse EDS-X du mélange NiO/Al (3/3) broyé 2 h.

L'analyse ponctuelle du mélange aux points 1 et 2 révèle la présence de nickel en quantité relativement importante au point 1 qu'au point 2 et inversement pour les quantités d'alumine.

Ainsi les résultats obtenus par analyse EDS confirment bien la formation des phases Ni et Al_2O_3 identifiées par diffraction des rayons X. Il apparaît donc qu'un broyage de 2 heures du mélange NiO/Al à rapport molaire 3/3 donne naissance au composite métal-oxyde ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$).

Il s'avère que le taux d'aluminium a un effet majeur sur la réaction aluminothermique, la réaction est complète pour un rapport 3/3 broyé pendant 2 heures tandis que pour un rapport 3/2 la réaction demeure toujours inachevée même au bout de 30 heures de broyage.

Pour des taux d'aluminium relativement plus grands (rapport 3/4 et 3/5), ce métal réagit avec le nickel naissant pour former des intermétalliques de type Ni_xAl_y . Ceci rend possible l'élaboration du composite intermétallique-oxyde ($\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$).

IV.6. Frittage du mélange à rapport 3/2 après broyage

IV.6.1 Frittage naturel à 800°C

L'objectif principal de cette étude est d'élaborer un composite massif à matrice métallique ou intermétallique renforcée par des particules d'alumine. Après avoir obtenu le composite sous forme de poudre, un traitement de frittage naturel est envisagé pour la densification du matériau.

Deux poudres broyées, à des temps de 2 et 30 heures, ont été frittées à 800°C pendant une heure après les avoir compactées sous une pression uni-axiale de 376 MPa.

Les produits frittés sont alors examinés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage.

IV.6.1.1 Analyse par DRX

Les diffractogrammes des produits frittés sont montrés sur la figure IV.14 qui révèle une similitude des phases obtenues après frittage des mélanges broyés 2 et 30 heures.

Le composite Ni-NiAl₂O₄ est formé quel que soit le temps de broyage subi par les deux poudres, on constate que les pics de Ni et NiAl₂O₄ sont plus prononcés pour 2 h de broyage, tandis qu'après un temps de broyage de 30 h les phases cristallines subissent une amorphisation qui se traduit par une diminution des intensités de certains pics et la disparition d'autres.

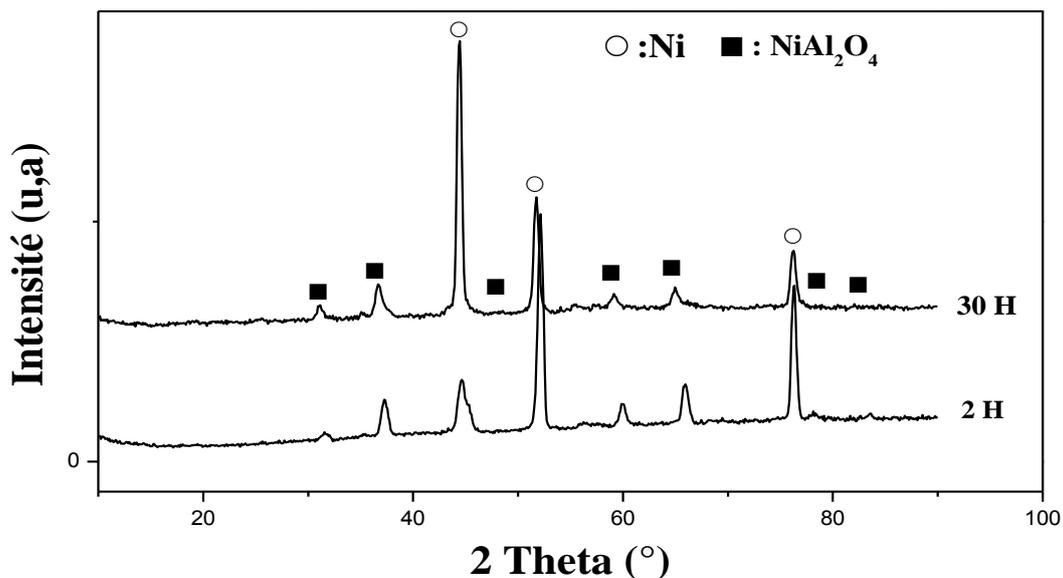


Figure IV.14. Diffractogrammes des échantillons broyés et frittés à 800 °C

La nouvelle phase produite, en l'occurrence le spinelle NiAl₂O₄, se forme par réaction entre le résidu du NiO et l'alumine déjà formé après broyage [3] :



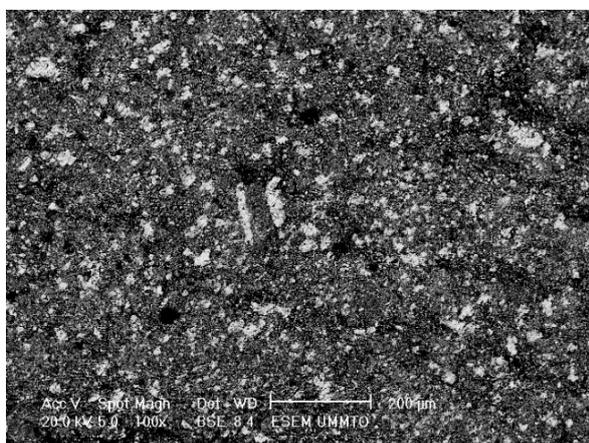
La comparaison de ce résultat avec ceux obtenus après frittage naturel à 800 °C d'un mélange non broyé (Figure IV.3) et d'un mélange avec NiO activé (Figure IV.5), il apparaît que le co-broyage initie la réaction thermité dans le mélange NiO/Al, qui s'achève complètement au cours du frittage.

IV.6.1.2 Observations au microscope électronique à balayage

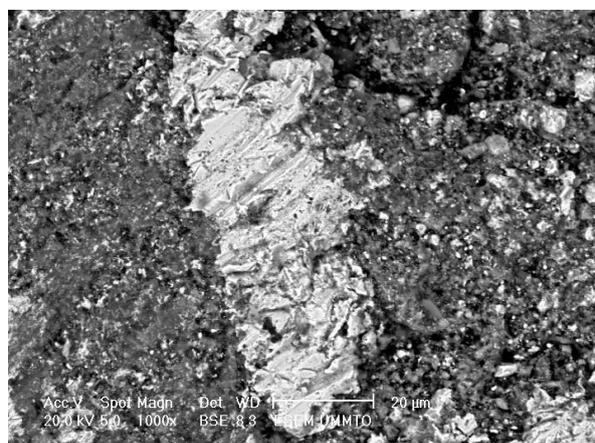
Les produits frittés ont été examinés au moyen du microscope électronique à balayage. Les micrographies sont montrées sur la figure IV.15.

La figure IV.15.a1 montre la micrographie du mélange NiO/Al (rapport molaire 3/2) après broyage de 2 heures et un frittage à 800°C. La microstructure présente une phase claire avec une répartition homogène dans une phase sombre. Les deux phases apparaissent avec un contraste chimique dû à l'observation en mode d'électrons rétrodiffusés. Ces phases correspondent à celles identifiées par DRX, en l'occurrence Ni et NiAl₂O₄ (figure IV.14).

Une porosité décelée dans l'échantillon montre une mauvaise densification du matériau fritté. Les figures IV.15a3 et a4 montrent des particules de forme parfaitement sphérique qui sont réparties dans la phase sombre. La forme sphérique de ces particules ne peut s'expliquer que par la formation d'une phase liquide sous l'effet thermique de la réaction aluminothermique. Ce liquide prend la forme sphérique en raison d'un mauvais mouillage de la phase sombre. Cette phase est probablement du nickel identifié par DRX.



a1



a2

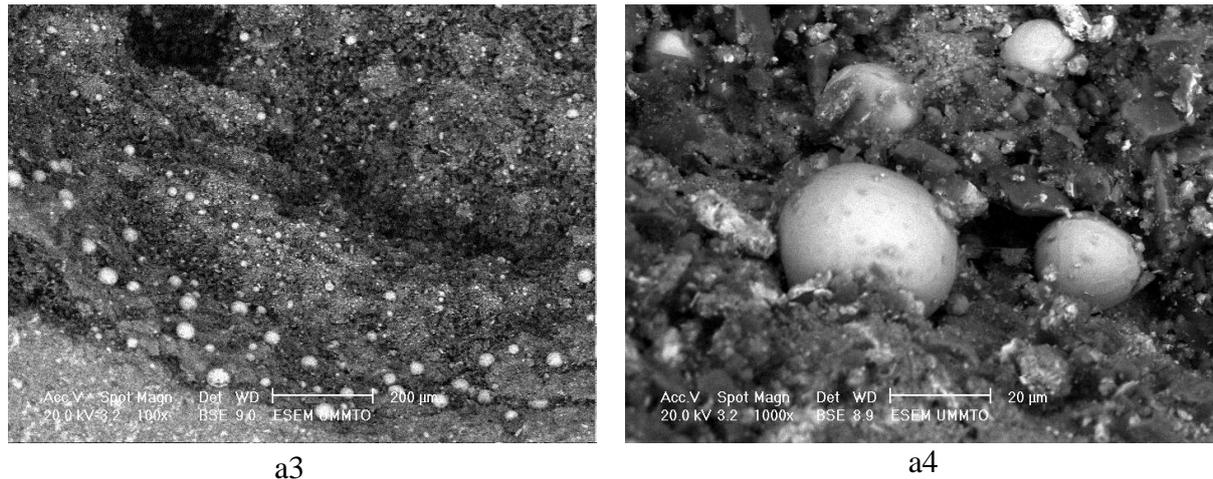
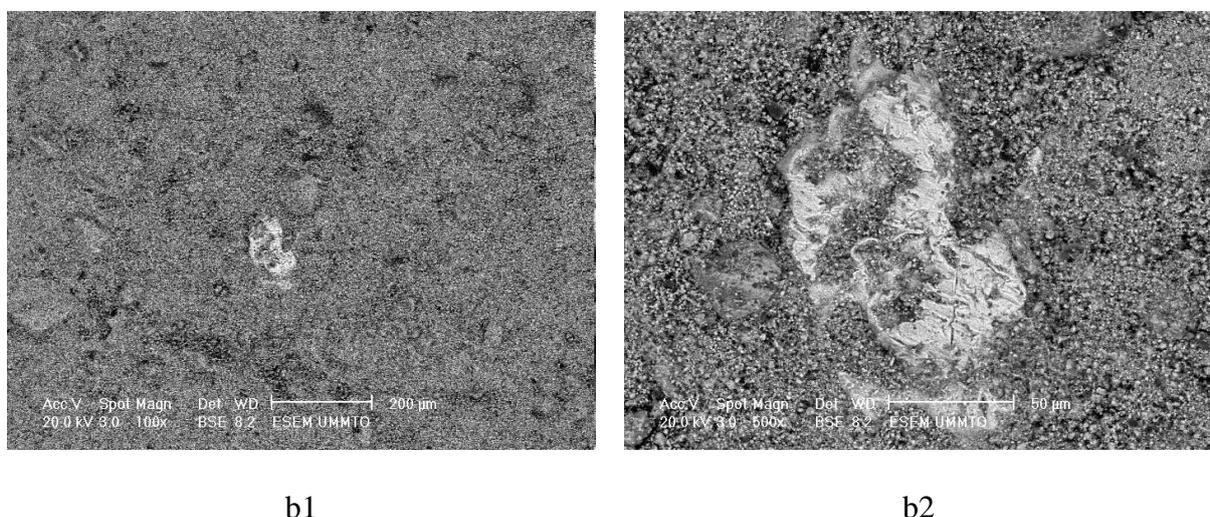


Figure IV.15a Observations au MEB du mélange 3/2 broyé 2 h et fritté à 800 °C

La figure IV.15.b montre l'échantillon broyé pendant 30 heures et fritté à 800°C. Le diffractogramme de la figure IV.14 révèle des raies relativement plus intenses du nickel dans le mélange broyé 30 heures. Ceci confirme que lorsque la durée du broyage augmente la réaction donne naissance à plus de nickel. La micrographie des figures IV.15. b3 et b4 révèlent plus de phase blanchâtre (Ni) que de phase sombre représentant l'oxyde mixte NiAl_2O_3 . Les particules de forme sphérique sont plus rares et de taille relativement faible par rapport à celles observées dans le mélange broyé pendant 2 heures.



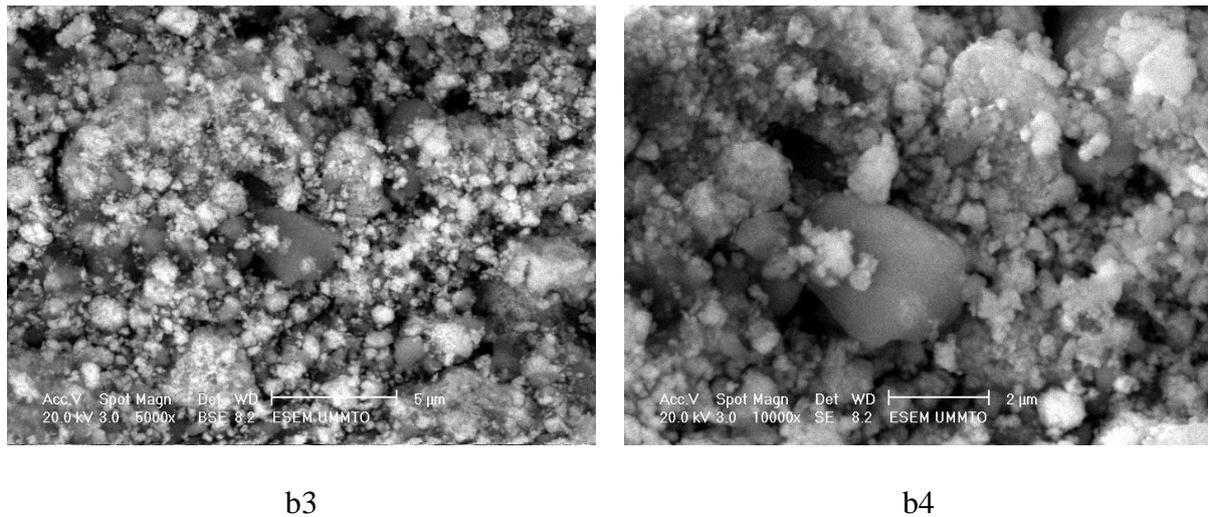
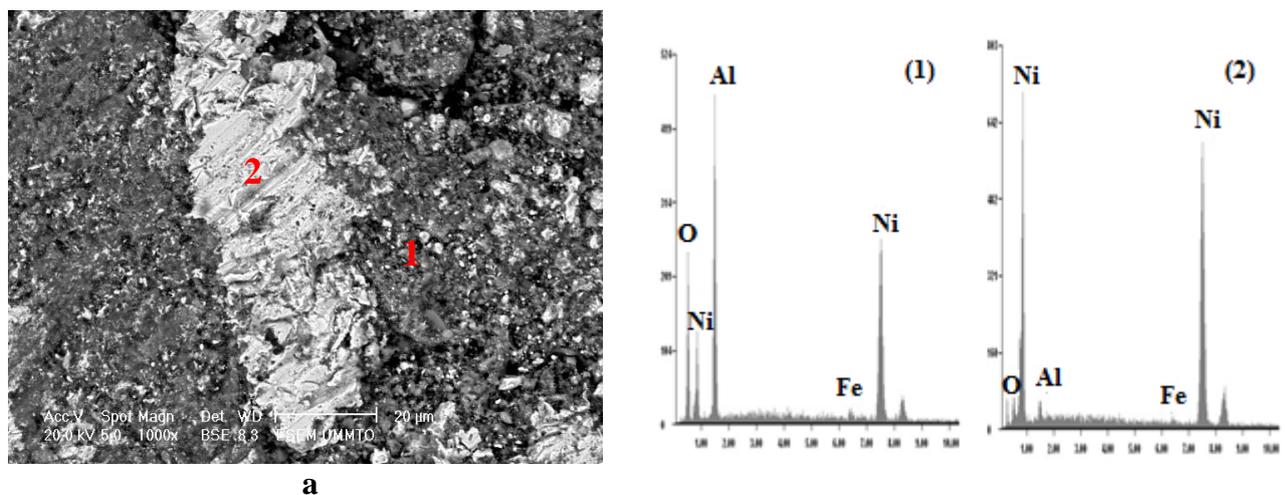


Figure IV.15 b. Observation au MEB du mélange 3/2 broyé 30 h et fritté à 800 °C.

IV.6.1.3 Spectrométrie à dispersion d'énergie

En utilisant le microscope électronique à balayage pour l'analyse chimique des pastilles frittées à 800°C après broyage aux différents temps, la figure IV.16 montre les spectres obtenus.

Les analyses ont révélé pour les deux échantillons la présence essentiellement des éléments nickel, oxygène et aluminium.



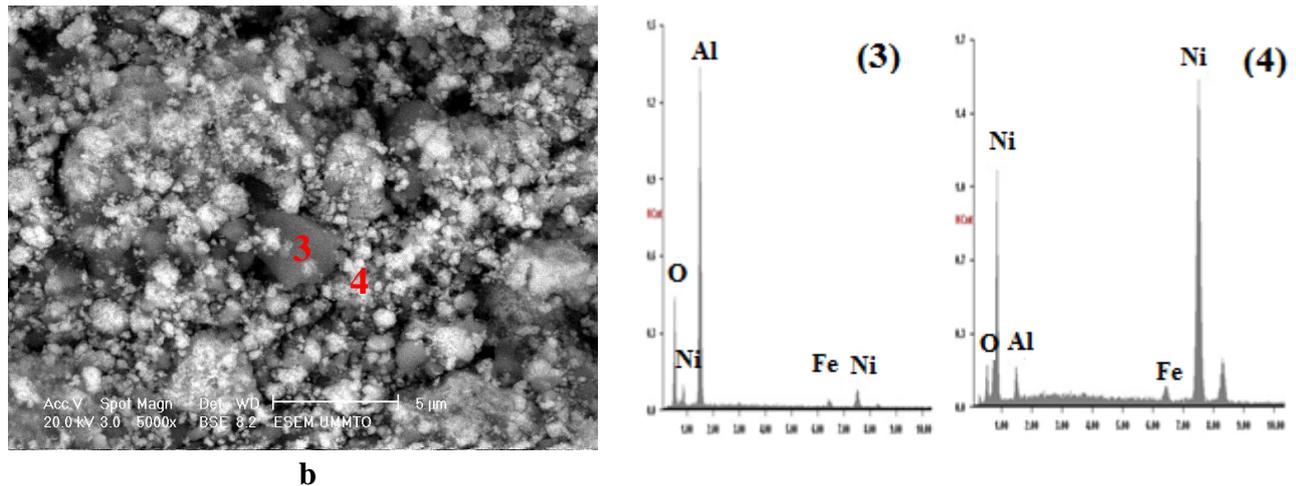


Figure IV.16. Analyses EDS des pastilles frittées à 800 °C après différents temps de broyage : (a) 2h, (b) 30 h.

Pour l'échantillon (a : broyé 2h) deux zones de contrastes différents, notées par 1 et 2, ont été analysées par spectroscopie EDS-X. Au point 1(phase sombre), l'analyse révèle la présence des éléments Al, O et Ni, ce qui correspond au composé NiAl_2O_4 identifié par DRX. Cependant un faible pourcentage de fer indique une contamination de la poudre au cours du broyage.

Le point 2, présentant un contraste relativement plus clair, révèle la présence du nickel avec une forte teneur qui correspond au métal pur identifié également par DRX. Ainsi, ces deux analyses confortent les résultats de DRX ayant révélé la formation du composite Ni/ NiAl_2O_4 .

Pour l'échantillon b (broyé 30 h), les analyses montrent au point 3 une présence d'Al, Ni et O, les trois éléments formant l'oxyde mixte NiAl_2O_4 . Au point 4 (zone plus claire), l'analyse révèle une forte teneur de nickel. On constate que le temps de broyage augmente le taux d'avancement de la réaction d'oxydo-réduction entre NiO et Al qui donne naissance à une grande quantité de nickel.

IV.6.2 Frittage naturel à 1200°C

Les mélanges NiO/Al aux rapports molaires 3/3, 3/4 et 3/5 ont été broyés pendant 2 heures et soumis à un frittage naturel à 1200°C, sous atmosphère d'argon pendant une heure. Les produits frittés sont ensuite analysés par diffraction des rayons X.

IV.6.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

La figure IV.17 montre les diffractogrammes des produits frittés.

L'analyse du mélange à rapport 3/3 révèle la formation des composés : Al_2O_3 , FeNi_3 , sachant que les phases obtenues après broyage sont le nickel et l'alumine. Il apparaît que l'alumine persiste après frittage en raison de sa grande stabilité thermique, tandis que le nickel réagit avec le fer pour donner naissance au composé intermétallique FeNi_3 .

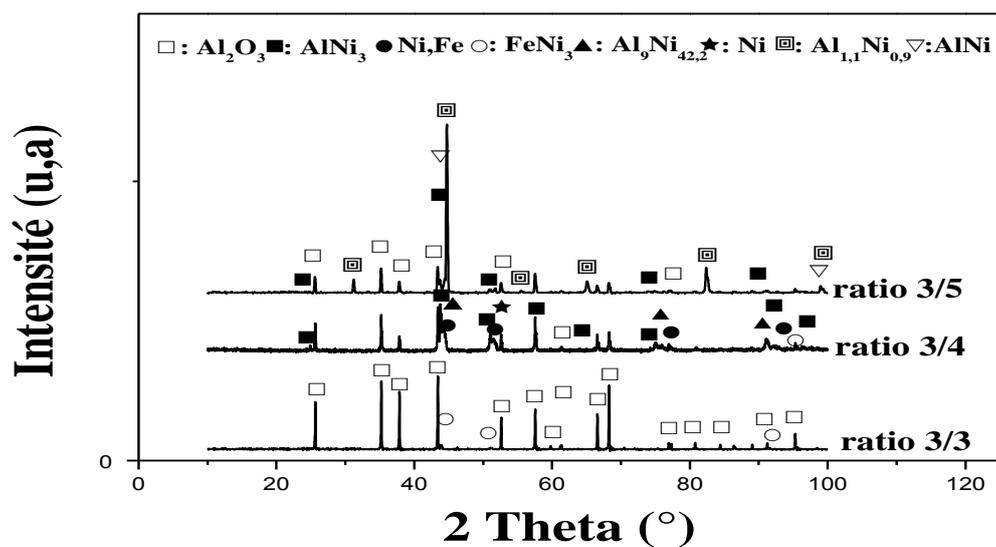


Figure IV.17. Diffractogrammes des pastilles frittées à 1200 °C après 2 h de broyage pour différents rapports molaires.

Pour un rapport de 3/4, relativement riche en aluminium, en plus des composés formés après broyage en l'occurrence Ni_3Al , Ni et Al_2O_3 , (figure IV.12), de nouvelles phases ($\text{Al}_9\text{Ni}_{42.2}$, NiFe) apparaissent après frittage à 1200°C par réaction en partie de nickel avec Al pour former l'intermétallique et avec le fer pour donner naissance au composé NiFe .

Le diffractogramme du mélange à rapport 3/5 (fritté à 1200 °C) révèle la formation de trois aluminures de type Ni_xAl_y qui sont : $Al_{1.1}Ni_{0.9}$, $AlNi_3$ et $NiAl$, coexistant avec de l'alumine. Ainsi le frittage à 1200 °C du mélange à rapport 3/5 permet d'obtenir un composite intermétallique-alumine ($Ni_xAl_y-Al_2O_3$).

IV.6.2.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

IV.6.2.2.1 Rapport 3/4

La figure 18 montre l'observation au MEB du mélange à rapport molaire 3/4 fritté à 1200°C. Cette observation a été effectuée en mode d'électrons rétrodiffusés permettant de révéler un contraste chimique des phases. En effet, la microstructure (Fig IV.18) révèle une phase claire et une autre relativement sombre. La phase claire émet plus d'électrons rétrodiffusés en raison des atomes qui la constituent, ayant des masses molaires plus grandes en l'occurrence le nickel et le fer. En outre, il apparaît une ségrégation de la phase claire en agglomérats de tailles considérables mais qui se présente aussi en fines particules.

Des analyses ponctuelles EDS-X ont été effectuées aux points 1 et 2 correspondants respectivement à la phase claire et la phase sombre.

L'analyse au point 1 révèle la présence des atomes de Ni, Al, Fe et O. Les atomes de Ni et Fe sont relativement lourds ce qui engendre un contraste chimique qui fait apparaître cette phase en surbrillance par rapport aux autres phases. En effet, l'analyse au point 2 montre la présence des atomes Al et O qui sont relativement plus légers ce qui donne une couleur plus sombre à la phase située en ce point. Ainsi les phases brillantes correspondent à celles contenant Ni, Fe et Al notamment Ni_xAl_y , Ni_xFe_y , Ni identifiés par DRX. En revanche la phase sombre ne contient que les atomes Al et O ne peut être que de l'alumine (Al_2O_3) également révélée par DRX.

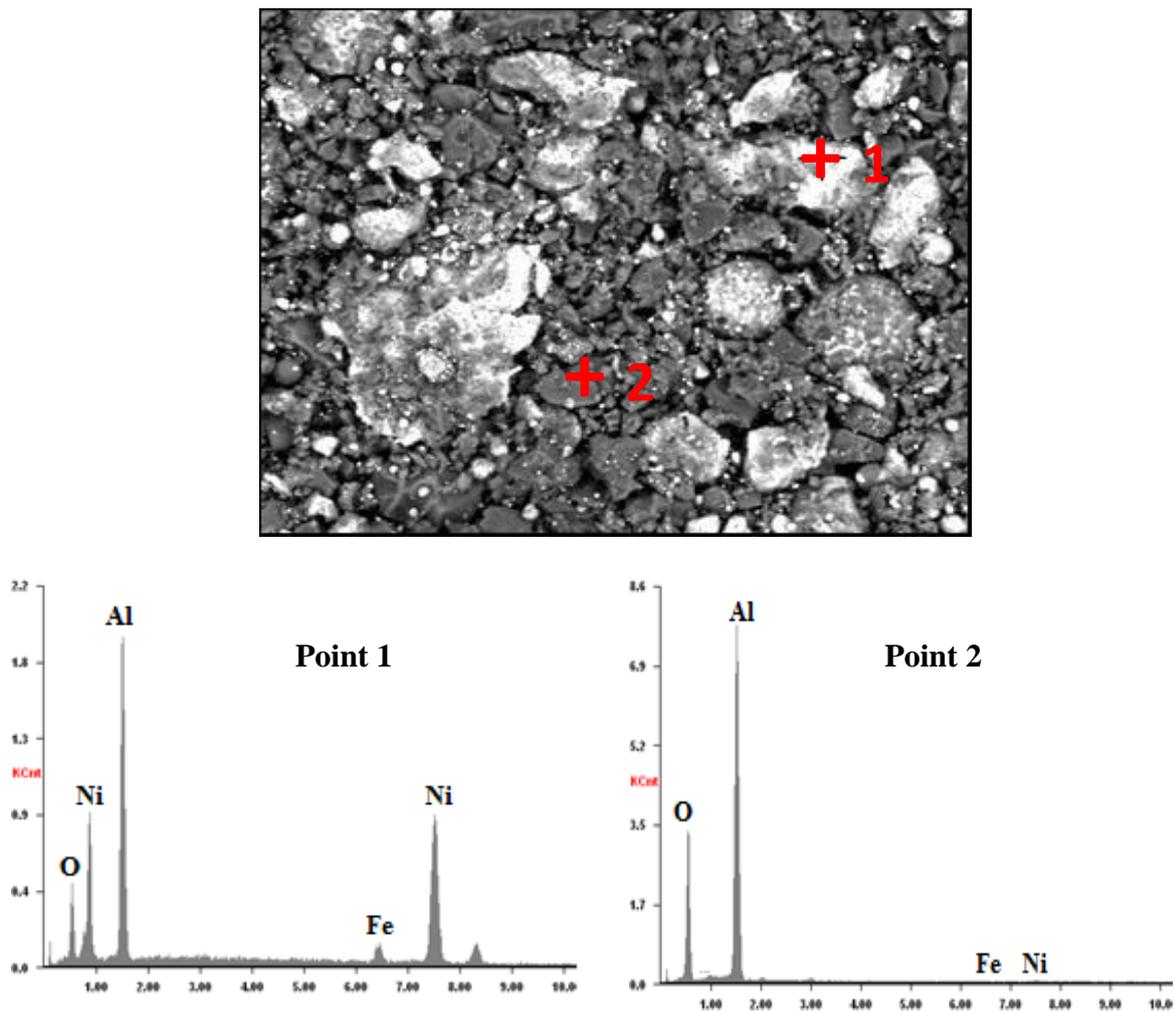


Figure IV.18 : Microstructure du mélange à rapport molaire 3/4 fritté à 1200°C et spectres EDS-X d'analyses ponctuelles

IV.6.2.2.2 Rapport 3/5

La figure IV.19 montre l'observation au MEB du mélange NiO/Al de rapport molaire 3/5, fritté à 1200°C. La micrographie montre une phase relativement grise en plus grande quantité qui contient une phase plus claire. Les analyses ponctuelles révèlent :

Au point 3 : des atomes d'Al et O qui forment l'alumine engendrée par réduction de NiO par Al. Cette phase a été révélée par DRX.

Au point 4 : La phase claire ciblée contient les atomes de Ni, Fe, Al qui rentrent dans la formation des composés Ni_xAl_y et Fe_xNi_y . Les atomes de fer proviennent d'une contamination de la poudre par les éléments de broyage.

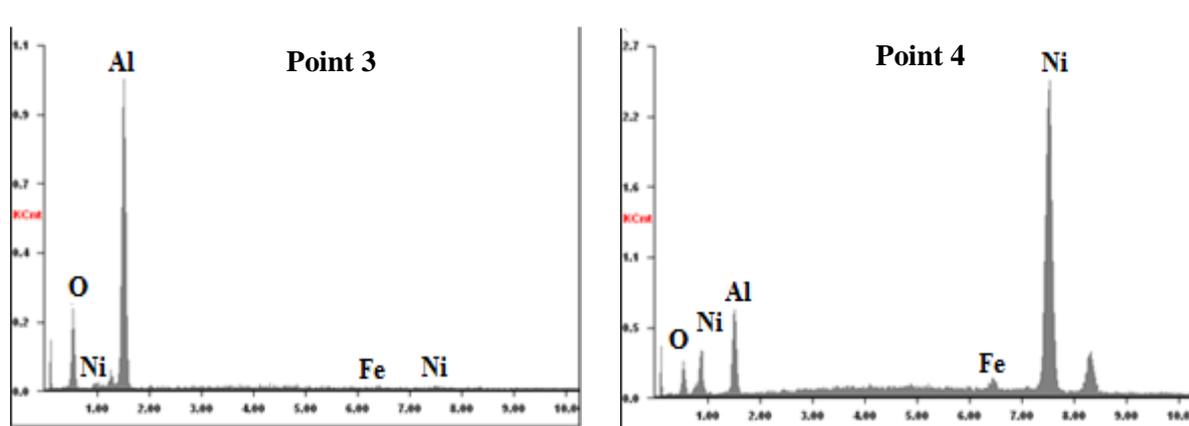
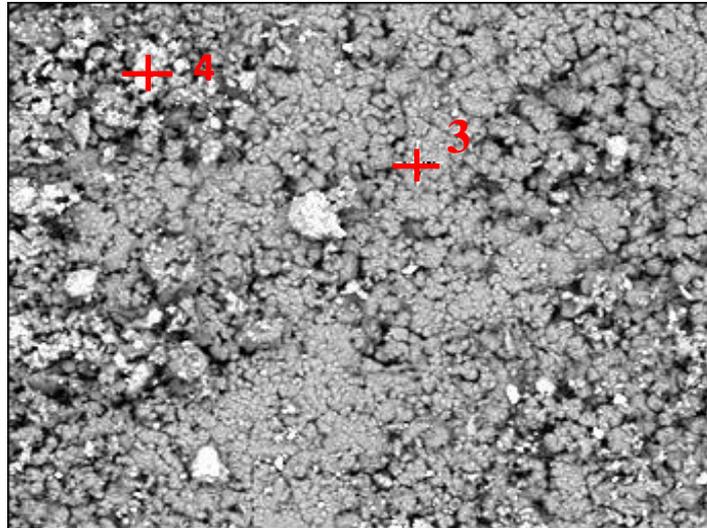


Figure IV.19 : Microstructure du mélange à rapport molaire 3/5 fritté à 1200°C et spectres EDS-X d'analyses ponctuelles

IV.7. Frittage à haute pression (HP)

Pour mieux densifier le matériau, les mélanges broyés à de différentes durées sont soumis à un frittage à haute pression (HP). Cette technique offre la possibilité de chauffer l'échantillon et de lui appliquer simultanément une pression. Les particules de poudres subissent alors des déformations plastiques à chaud qui confèrent au matériau une grande densité.

Les expériences ont été menées à 1000°C sous une pression de 50 MPa, pendant un temps de maintien de 20 minutes. La pression est appliquée sur la poudre placée dans une pastilleuse en graphite chauffée sous vide. Les cycles thermiques et de pression, montrés sur la figure IV.20 sont indépendamment régulés.

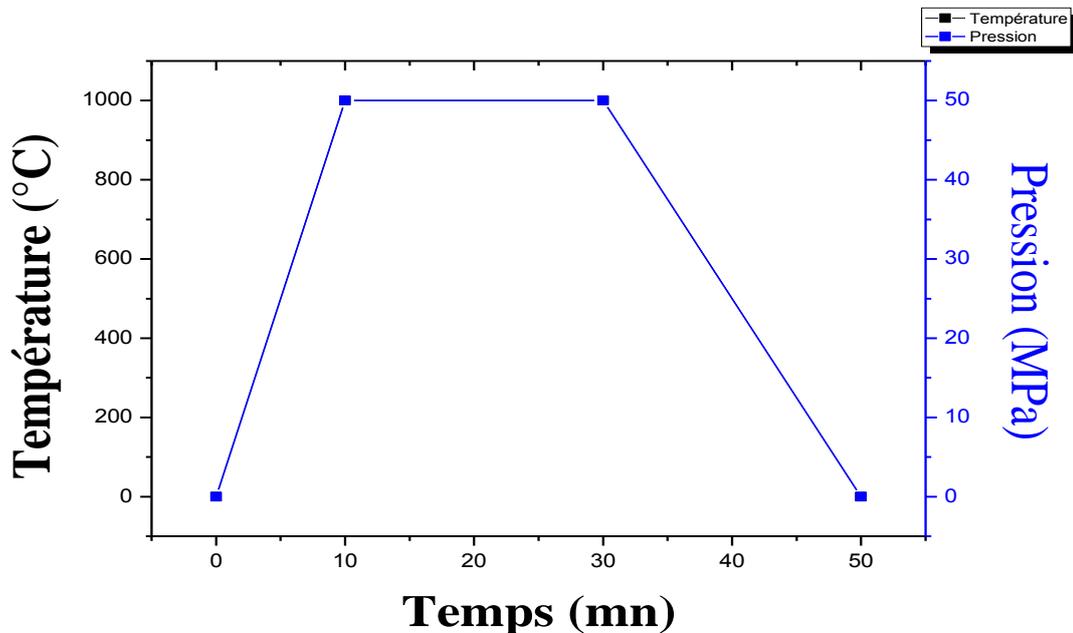


Figure IV.20 Cycles thermique et de pression du frittage HP.

VI.7.1 Mesure de la densité

Afin d'estimer le résultat du frittage, il est indispensable de mesurer la densité du produit fritté. Pour cela, nous avons utilisé une méthode basée sur la poussée d'Archimède décrite dans le chapitre III « matières premières et techniques expérimentales ». Les résultats de mesure de densité sont rassemblés dans le tableau IV.3.

Les résultats obtenus montrent une croissance de la densité en fonction du temps de broyage. En effet, la densité la plus élevée ($6,08 \text{ g/cm}^3$) est attribuée au temps de broyage le plus long (30 h), tandis que la plus faible densité revient à l'échantillon non broyé. Ces résultats mettent en évidence l'impact du procédé HP sur la densité qui est relativement importante que la densité du matériau ayant subi le frittage naturel. Il apparait aussi que le temps de broyage

élevé favorise la densification du matériau. Plus la durée de broyage est importante, plus on obtient de fines particules qui contribuent à une meilleure densification du matériau.

Tableau IV.3. Densité des pastilles après frittage HP en fonction du temps de broyage.

Echantillons	Temps de broyage (heures)	Densité (g/cm ³)
1	0	4.67
2	2	5.29
3	4	5.33
4	10	5.74
5	11	5.28
6	30	6.08

IV.7.2 Analyse par DRX

Afin de révéler les changements de phases qui se déroulent au cours du traitement, des analyses par DRX ont été menées sur les produits obtenus par le procédé HP. La figure IV.21 montre une superposition des diffractogrammes en fonction du temps de broyage.

Le dépouillement du diffractogramme de l'échantillon non broyé (0 h) et fritté révèle la présence de nouvelles phases qui sont Ni et Al₂O₃. Elles se sont formées lors de la réaction de réduction de NiO par Al. Cependant, la persistance d'un résidu de NiO montre que la réaction est inachevée.

La figure IV.21 révèle la présence du carbone qui provient du contact de l'échantillon avec le moule en graphite. Cet élément est révélé seulement dans le cas de l'échantillon non broyé et celui broyé pendant 30 heures. Par contre, dans les autres échantillons le carbone n'a pas été identifié ce qui laisse penser à une contamination en raison d'une mauvaise protection des deux échantillons.

Pour l'échantillon broyé 2 h, en plus du nickel, une nouvelle phase NiAl_2O_4 s'est formée par réaction entre NiO et Al_2O_3 qui a consommé complètement l'alumine pour former l'aluminate de nickel NiAl_2O_4 .

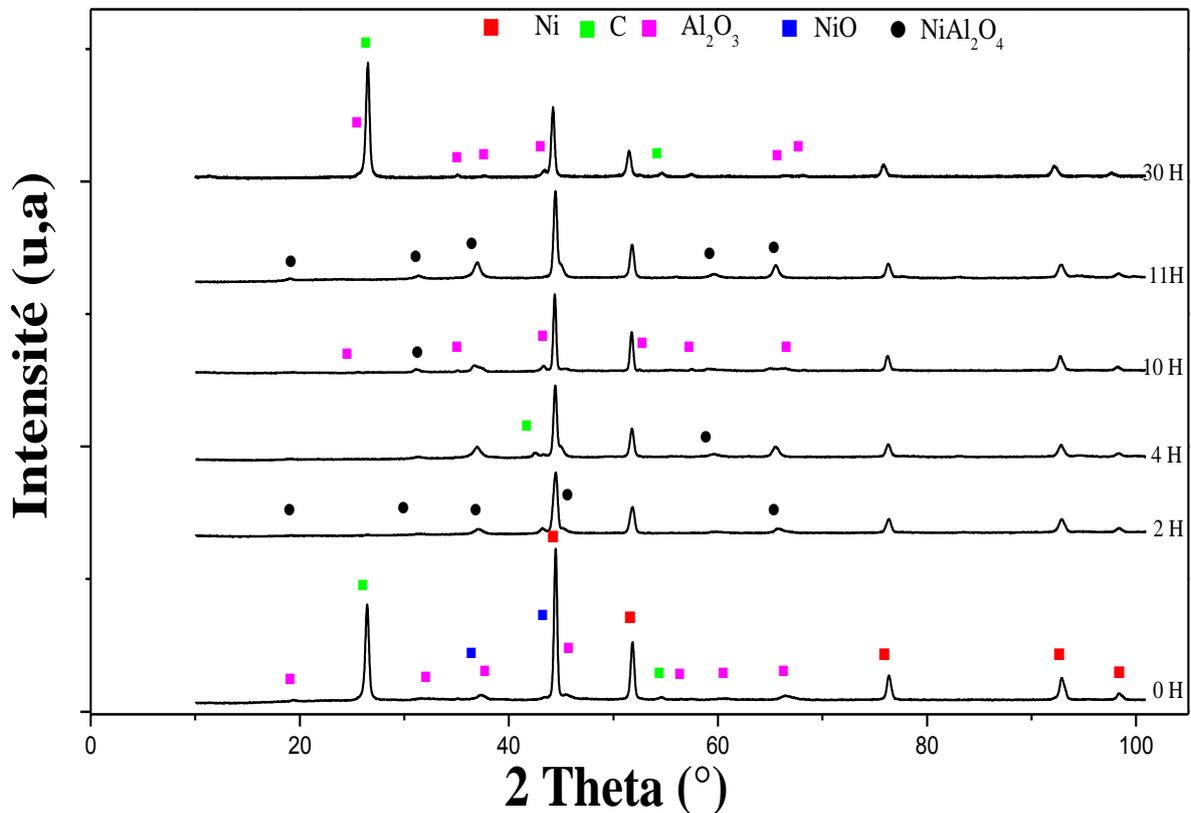


Figure IV.21 Diffractogrammes après frittage HP à 1000°C .

Les mêmes phases, notamment Ni, NiAl_2O_4 et NiO , coexistent dans le mélange broyé 4 heures tandis que les raies de NiO disparaissent complètement dans le mélange broyé pendant 10 heures. En revanche, les pics d'alumine apparaissent dans ce mélange. Cette phase est formée avec un fort taux, pendant le broyage, mais lors du frittage une partie d' Al_2O_3 est rentrée en réaction avec le résidu de NiO pour former l'aluminate de nickel NiAl_2O_4 . Dans l'échantillon broyé 11 heures, on y retrouve les phases similaires Ni, NiAl_2O_4 et Al_2O_3 . A 30 heures de broyage, les phases C, Ni, NiAl_2O_4 et Al_2O_3 sont révélées avec une quantité d'aluminate relativement plus faible.

IV.8. Etude tribologique

IV.8.1 Influence de la charge sur les propriétés tribologiques

a. Coefficient de frottement

Dans cette partie du travail, les pastilles frittées sous charge après différents temps de broyage pour un rapport NiO/Al de 3/2 ont fait l'objet d'une étude tribologique en utilisant deux charges différentes de 2 et 10 N.

Les évolutions des contacts sont caractérisées par la variation du coefficient de frottement en fonction du temps (figure IV.22).

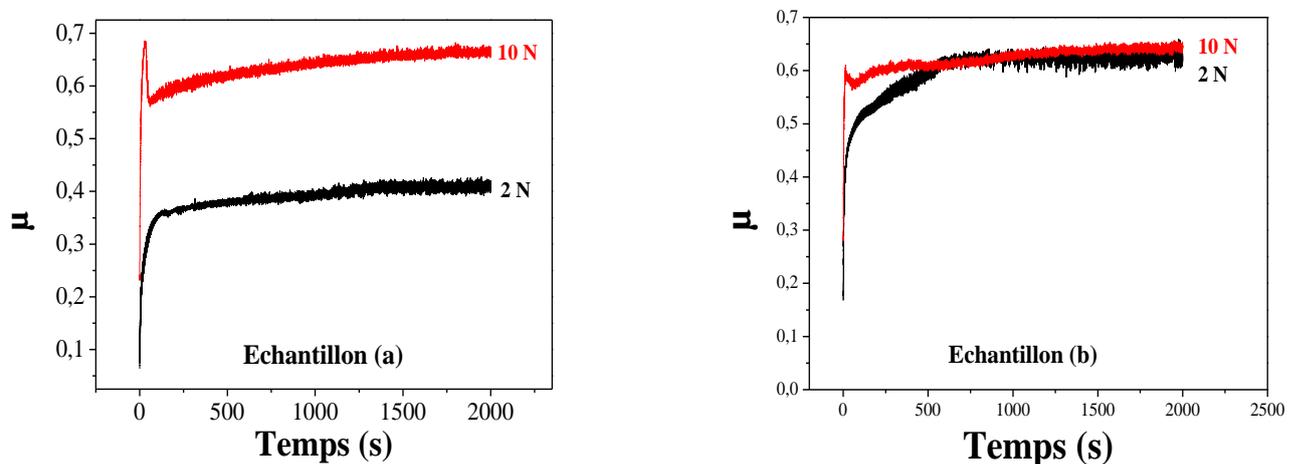


Figure IV.22. Coefficient de frottement sous différentes charges.
(a) : échantillon non broyé, (b) : échantillon broyé 11 h.

Pour une charge de 2 N, le coefficient de frottement en fonction du temps de l'échantillon (a) montre une augmentation rapide dans la première centaine de secondes jusqu'à une valeur de 0,35, il continue sa croissance progressivement avant de se stabiliser, après 1000 secondes, à une valeur de 0,4 et demeure stable jusqu'à la fin de l'essai.

Pour l'échantillon (b) le contact est plus important, le coefficient de frottement évolue rapidement dans les premiers mètres de contact et atteint une valeur de 0,5 et continue son évolution jusqu'à une valeur maximale de 0,63 où il reste stable jusqu'à la fin du test.

La différence révélée du coefficient de frottement entre les deux échantillons est liée à l'opération du broyage qui contribue pour l'échantillon (b) à la formation de fines particules, relativement plus dures, ce qui augmente le frottement.

L'élévation de la charge augmente également le contact bille-échantillon et par conséquent le coefficient de frottement.

La différence des microstructures des deux échantillons, modifie le comportement au frottement en raison des phases différentes qui rentrent en contact avec la bille. La figure IV.20 montre pour l'échantillon (a) non broyé un taux supérieur de nickel formé comparativement à l'échantillon (b) broyé 11 h. Ce métal relativement ductile facilite le glissement des surfaces en contact en diminuant le coefficient de frottement. Par contre la formation de la phase spinelle (NiAl_2O_4), pour l'échantillon (b), induit une augmentation du coefficient de frottement en raison de sa dureté relativement grande [24].

Ces résultats montrent que le coefficient de frottement est sensiblement lié à la charge appliquée et aux différentes phases composant le matériau.

b. Taux d'usure

La deuxième caractéristique étudiée est le taux d'usure qui renseigne sur la capacité du matériau à résister à l'usure. Le taux d'usure est calculé sur la base de la largeur de la piste d'usure mesurée sur les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage. Les relations de calcul sont présentées dans le chapitre III.

L'effet de la charge sur le taux d'usure est étudié sur les deux échantillons : broyé 11h et le non broyé. Les résultats sont illustrés sur la figure IV.23. Cette dernière montre que le taux d'usure (pour une charge de 2N) est plus important dans le cas de l'échantillon broyé par rapport au non broyé. Ceci s'explique par la formation du spinelle NiAl_2O_4 dans l'échantillon broyé. En effet cette phase, relativement dure [24] donne naissance à des particules abrasives qui accélèrent le processus d'usure.

L'échantillon non broyé est plus résistant à l'usure en raison de sa teneur relativement importante en nickel qui atténue le frottement. En augmentant la charge à 10 N, le taux d'usure augmente pour les deux échantillons broyé et non broyé.

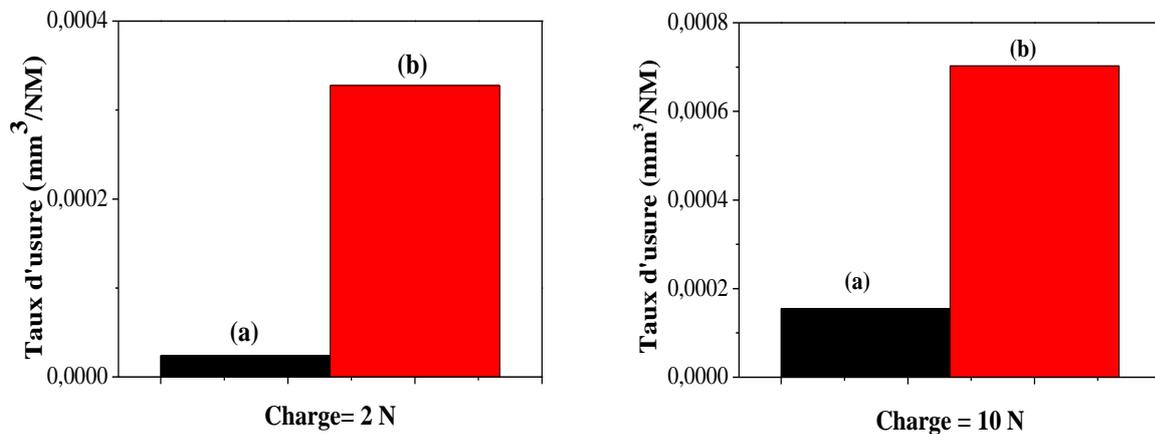


Figure IV.23. Taux d'usure sous différentes charges des pastilles : (a) : non broyé et fritté (HP) à 1000°C, (b) : broyé 11h et fritté (HP) à 1000°C.

La résistance à l'usure est liée à la charge appliquée ainsi que les phases mises en jeu pendant le frottement, comme l'aluminate de nickel (NiAl_2O_4) par sa dureté et le nickel par sa ductilité.

IV.8.2. Influence du temps de broyage sur les propriétés tribologiques

a. Le coefficient de frottement

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'influence du temps de broyage sur les propriétés tribologiques en fixant la charge à 10N pour les échantillons broyés et frittés.

La figure IV.24 illustre les coefficients de frottement des pastilles frittées après différents temps de broyage.

On remarque que l'allure des coefficients de frottement commence d'abord par une augmentation brutale puis diminue graduellement avant de se stabiliser. Cette diminution est attribuée à une phase de rodage de la surface d'usure. Cette étape est causée par des chocs

entre les aspérités antagonistes lors de la mise en contact puis le coefficient de frottement diminue et devient stable lorsque les surfaces antagonistes sont rodées [25].

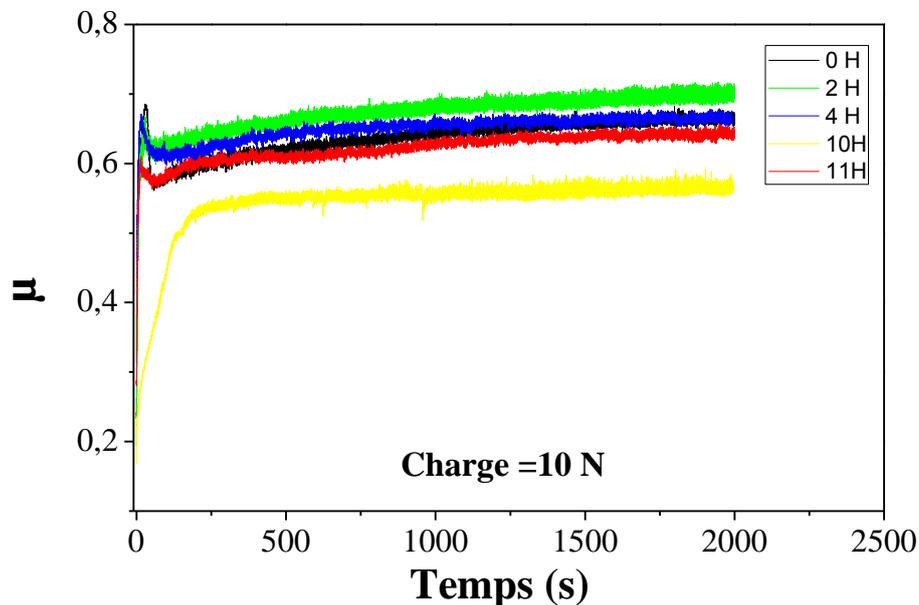


Figure IV.24. Coefficients de frottement pour une charge de 10 N.

L'échantillon broyé 10 h présente le plus faible coefficient de frottement. Le coefficient évolue pour atteindre une valeur de 0,5 après 200 secondes et tend à se stabiliser vers 0,56 jusqu'à la fin du test.

Pour l'échantillon broyé 11 h, le coefficient de frottement évolue rapidement avec une valeur de 0,56 après 62 secondes puis il poursuit sa progression lente avant de se stabiliser à une valeur de 0,64.

Les deux échantillons (broyé 4h et non broyé) enregistrent un coefficient de frottement relativement élevé. L'échantillon broyé 4h montre un coefficient de frottement de 0,61 au bout de 90 secondes et atteint une valeur maximale de 0,67 après 1000 secondes et reste stable jusqu'à la fin de l'essai.

Le coefficient de frottement de l'échantillon broyé 2h est le plus élevé avec une valeur de 0,7. Cette augmentation semble être liée à la coexistence de phases dures et ductiles qui influent

sur le coefficient de frottement en fonction de leurs quantités relatives. Le plus faible coefficient de frottement est montré par l'échantillon broyé 10 h, ce qui est dû à la présence de l'alumine, matériau de même nature que celui de la sphère d'usure utilisée ainsi qu'une grande quantité de nickel (phase ductile).

b. Le taux d'usure

Le taux d'usure est calculé pour les pastilles frittées sous charge après différents temps de broyage, les résultats sont représentés sur la figure IV.25.

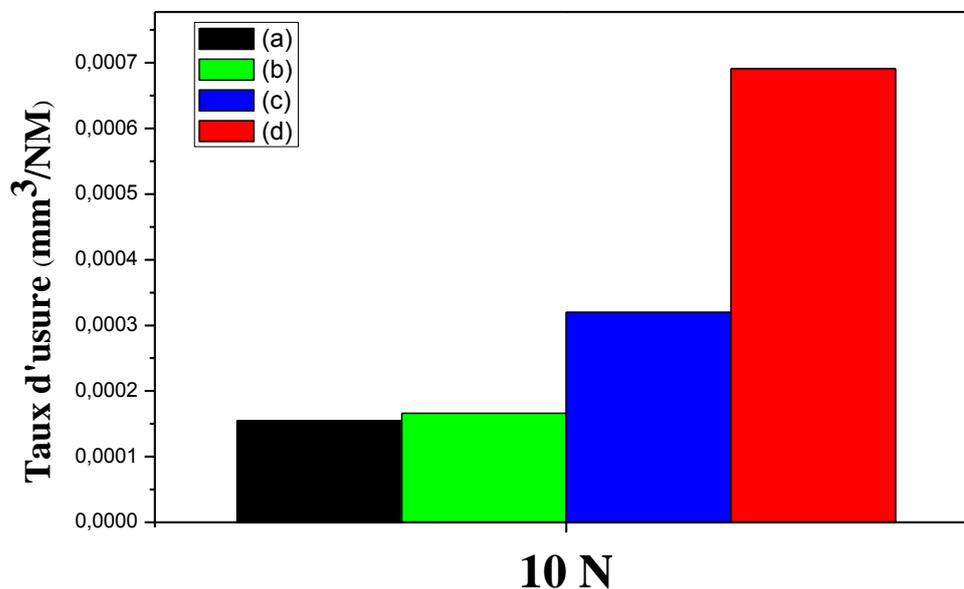


Figure IV. 25. Taux d'usure pour une charge de 10 N des pastilles frittées à 1000 °C après différents temps de broyage : a : non broyé, b : 2h, c : 10h, d : 11h

Les résultats présentés sous forme d'histogrammes montrent une différence de résistance à l'usure des échantillons.

L'échantillon (a), le plus résistant à l'usure, présente le plus faible taux d'usure. Il apparaît que plus le temps de broyage augmente plus le taux d'usure devient relativement important. Au faible temps de broyage (2h) le taux d'usure augmente légèrement en raison d'un faible taux de particules fines formées. Par contre, les échantillons qui ont subi des temps élevés de broyage (c, d) sont les moins résistants à l'usure ce qui peut s'expliquer par les changements

microstructuraux infligés par le broyage comme la réduction de la taille des particules. Ceci augmente la surface de contact entre la bille et l'échantillon ce qui engendre une élévation du taux d'usure. Ainsi il apparait que le taux d'usure n'est pas seulement lié à la force appliquée mais aussi à la microstructure de l'échantillon en l'occurrence les phases en contact et la taille des grains. Les résultats obtenus lors des essais tribologiques sont regroupés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Les propriétés tribologiques des échantillons lors d'essai de tribologie avec 10N de charge.

	Coeffecient de frottement	Taux d'usure (mm ³ /NM)
Echantillon (a)	0.63	1.54E-4
Echantillon (b)	0.67	1.65E-4
Echantillon (c)	0.54	3.19E-4
Echantillon (d)	0.62	6.91E-4

IV.8.3. Analyses par spectroscopie EDS-X

Afin d'observer l'effet d'usure sur les pastilles, des analyses par microscopie électronique à balayage ont été menées sur les pistes d'usure et en dehors de celles-ci.

a. Echantillon non broyé

Cet échantillon est examiné pour les deux charges et 2 et 10N. Des analyses EDS-X ont été effectuées à l'intérieur des pistes d'usure (points 2, 3 et 4) et en dehors de celles-ci pour analyser les débris arrachés (point 1).

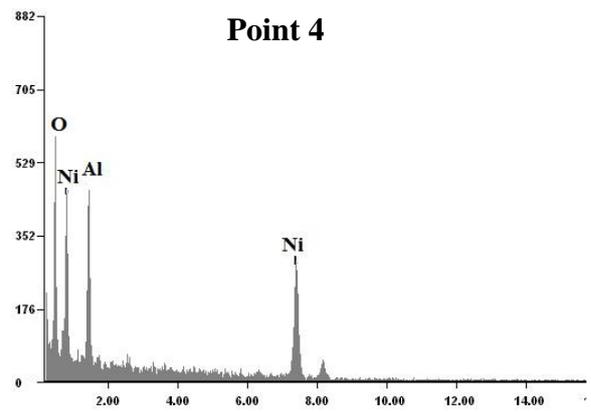
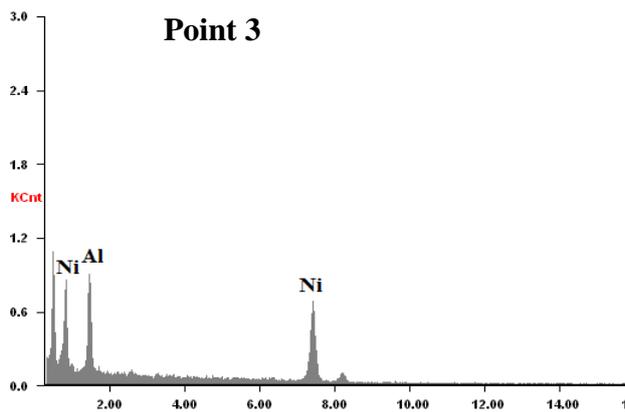
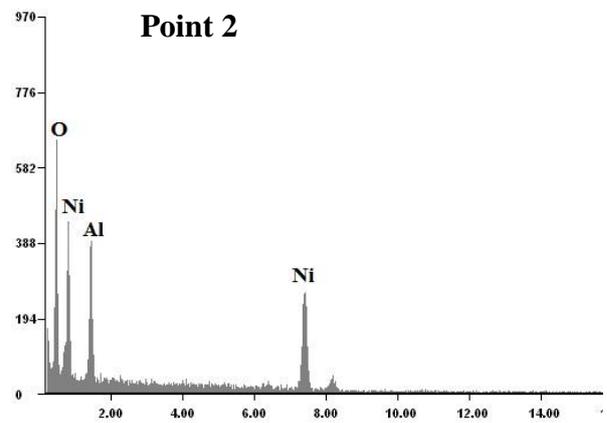
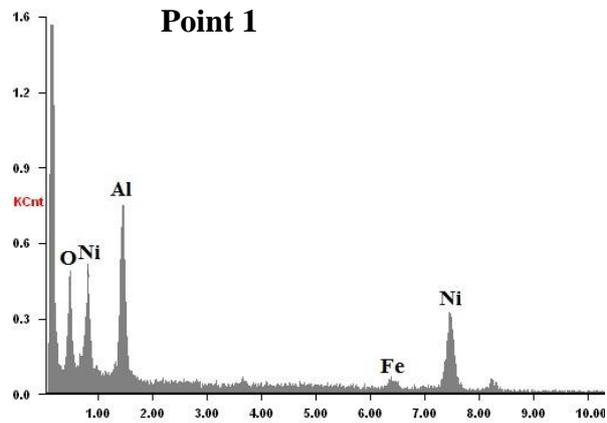
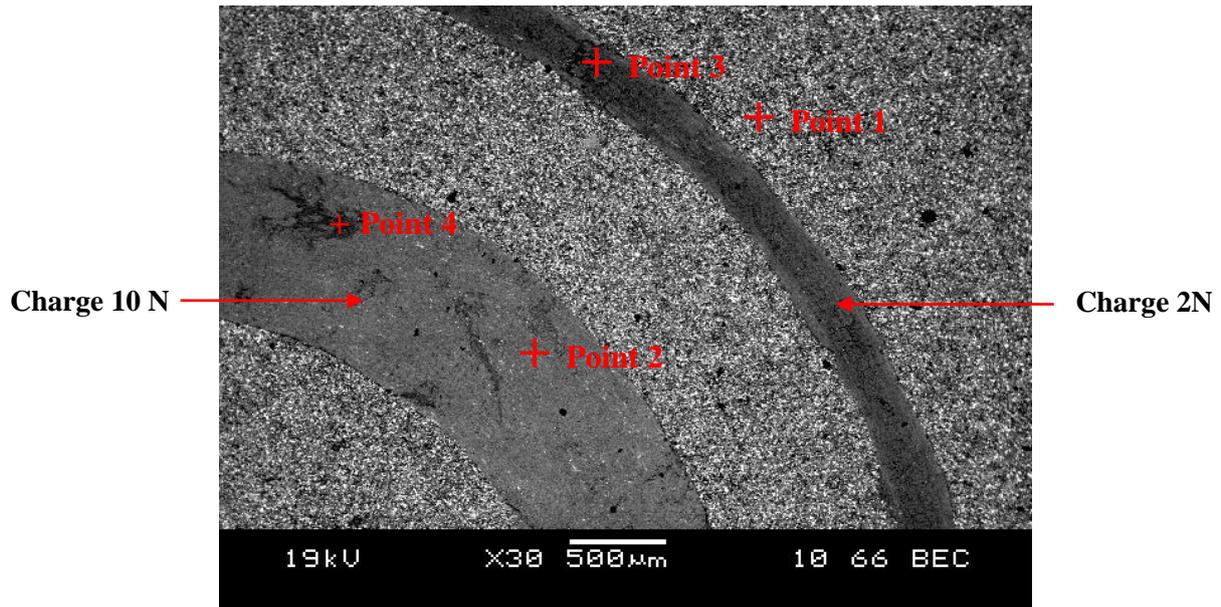


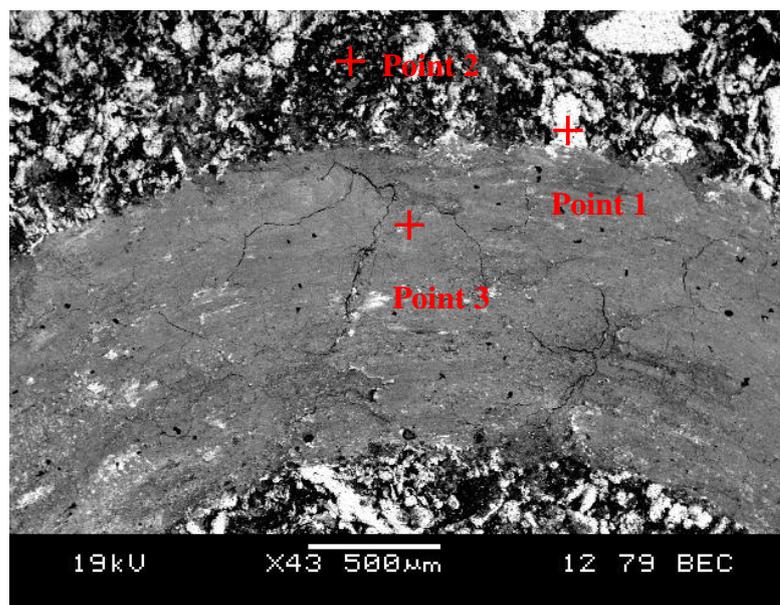
Figure IV.26. Analyses EDS-X des pistes d'usure sur l'échantillon non broyé et fritté sous charge à 1000 °C.

Cet échantillon possède une structure de contraste quasi-homogène. Les éléments détectés sont : Ni, Al, O, qui rentrent dans la formation de plusieurs phases révélées par diffraction des rayons X en l'occurrence : Ni, Al_2O_3 , NiAl_2O_4 et NiO. Une très faible contamination en fer, due au broyage, est également révélée.

L'effet d'usure sur l'échantillon non broyé se caractérise par la formation d'un sillon dont le rayon dépend de la charge appliquée (figure IV.26) ce qui confirme les résultats montrant que l'augmentation du taux d'usure, du même matériau, est fonction de la charge appliquée (figure IV.23).

b. Echantillon broyé 10 h

La figure IV.27 montre les analyses EDS-X effectuées sur la pastille frittée après 10 h de broyage. Cette figure montre l'échantillon avec une microstructure différente de celle de l'échantillon non broyé, où la distribution granulométrique est hétérogène avec une multitude de tailles de particules. L'observation en mode d'électrons rétrodiffusés révèle un contraste chimique qui permet de distinguer une phase lourde de couleur claire (point 1) au côté d'une phase plus sombre qui est relativement moins lourde (point 2).



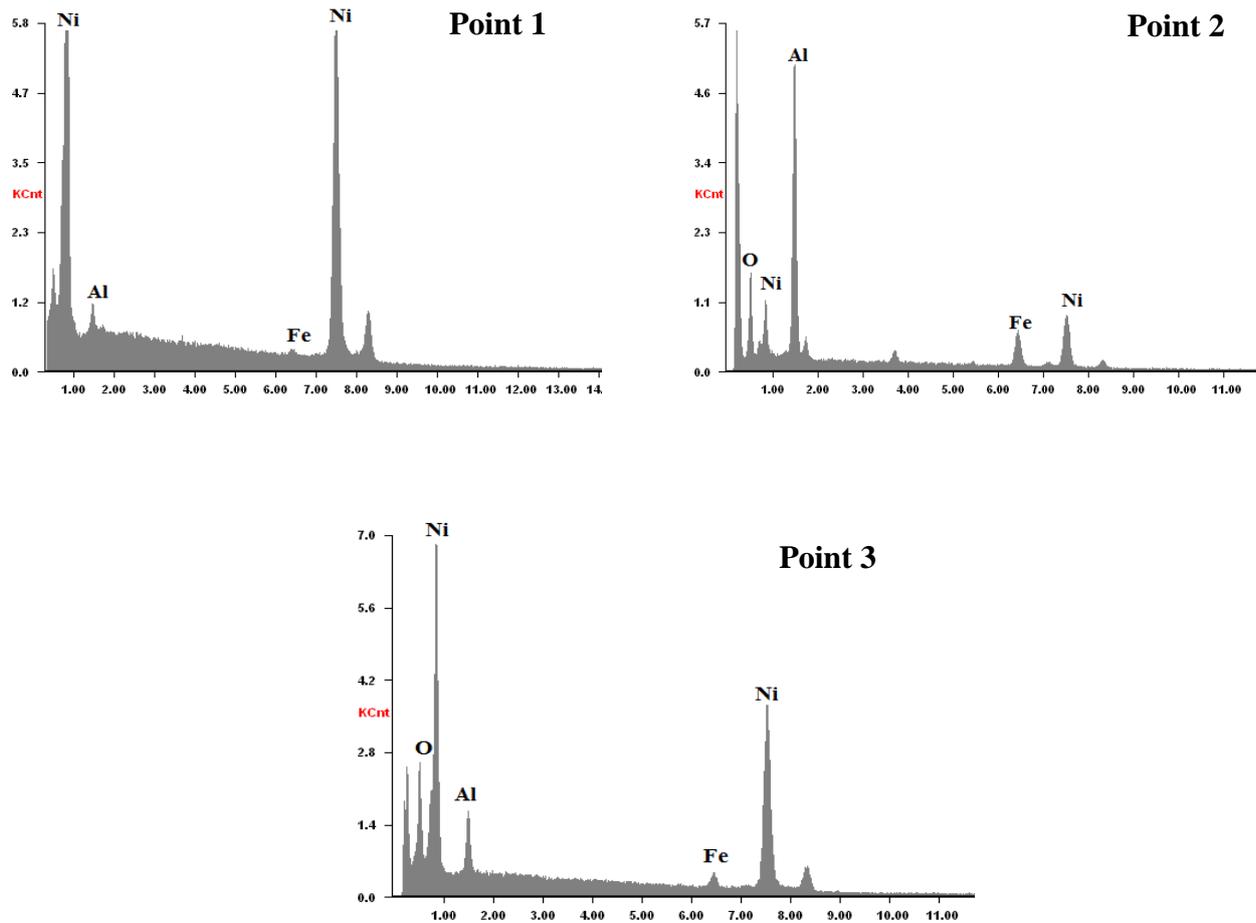


Figure IV.27. Analyses EDS de l'échantillon broyé 10 h et frittés sous charge à 1000°C après l'essai d'usure de 10 N.

L'analyse de la zone claire (point 1) révèle des pics de nickel de grandes intensités ce qui permet d'attribuer cette phase au nickel. L'autre zone sombre (point 2) révèle la présence de nickel, d'aluminium et d'oxygène qui rentre dans le spinelle NiAl_2O_4 . Ces résultats sont en accord avec ceux des rayons X (figure IV.20). Une faible quantité de fer détectée confirme la contamination produite au cours du broyage.

L'analyse chimique du sillon formé lors du frottement a montré des pics de Ni, Al et de l'oxygène. Ces éléments correspondent aux phases identifiés dans ce matériau en l'occurrence : Ni, Al_2O_3 , NiAl_2O_4 . Le coefficient de frottement dépend non seulement de la charge (10N) mais aussi des différentes phases formant le matériau. Dans ce cas, le taux

d'usure et le coefficient de frottement sont le résultat d'un compromis entre la phase ductile qu'est le nickel et deux phases dures qui sont Al_2O_3 et NiAl_2O_4 .

L'analyse au point 3 de la piste d'usure révèle un fort taux de nickel ce qui explique le plus faible coefficient de frottement enregistré pour cet échantillon (figure IV.24).

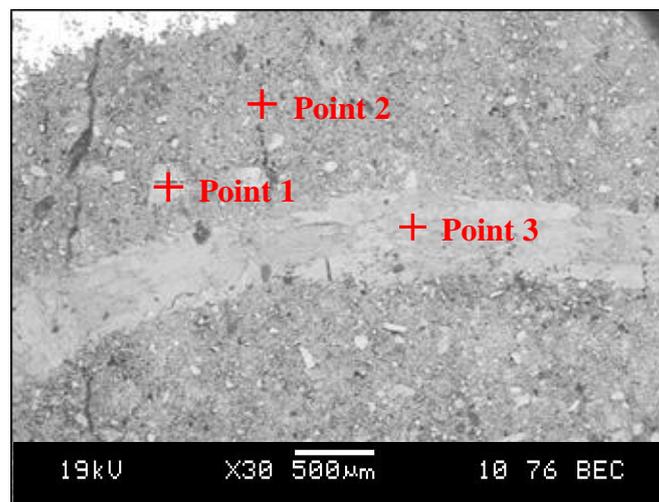
c. Echantillon broyé 11 h

Des analyses en mode d'électrons rétrodiffusé sont effectuées sur l'échantillon broyé 11 h.

La Figure (IV.28.a) montre la microstructure de cet échantillon avec le sillon de l'essai d'usure effectué sous une charge de 2N. Les analyses ponctuelles révèlent la présence de Ni, Al et O, qu'on peut attribuer à la phase de nickel et le spinelle (NiAl_2O_4), révélés par diffraction des rayons X.

Le sillon formé suite à l'essai d'usure montre une usure qui semble uniforme. L'analyse ponctuelle sur cette piste (point 3) révèle la présence de nickel en forte proportion, de l'aluminium et de l'oxygène.

Le coefficient de frottement élevé, enregistré pour cet échantillon (figure IV.22), peut être attribué à la phase spinelle (NiAl_2O_4). En effet, la dureté de cette phase ne favorise pas le glissement de la bille ce qui augmentera le contact et par conséquent le coefficient d'usure.



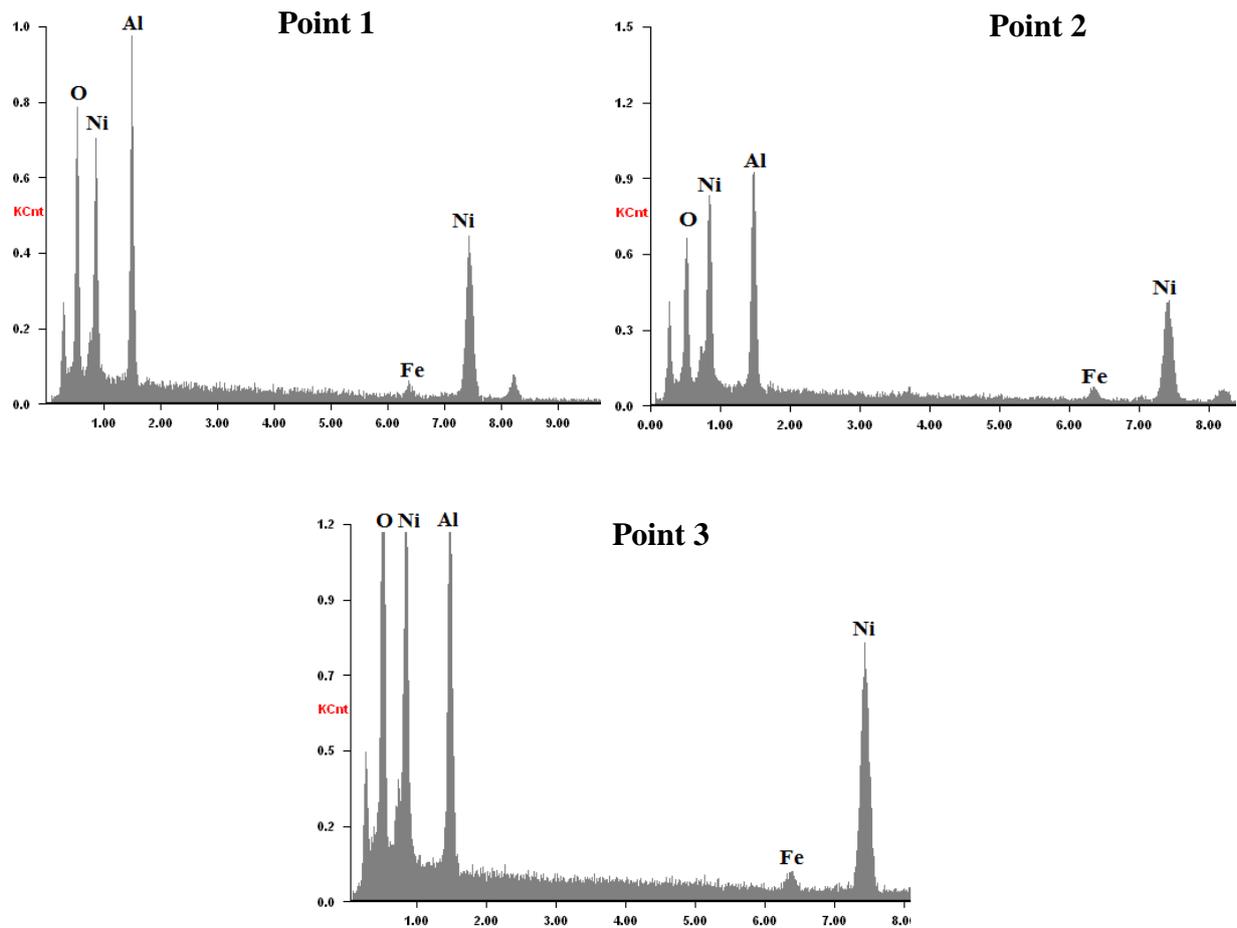


Figure IV. 28.a. Analyses EDS de l'échantillon broyé 11 h et fritté sous charge à 1000°C après l'essai d'usure sous une charge 2 N.

En augmentant la charge à 10 N, la piste d'usure montrée sur la figure IV.28.b est relativement plus large et profonde ce qui confirme l'augmentation du taux d'usure sous une plus grande charge. Un arrachement de matière révélé sur la piste d'usure justifie le taux d'usure relativement élevé de cet échantillon. La figure révèle également des débris, emprisonnés dans le sillon, qui peuvent favoriser l'usure par abrasion.

L'analyse dans le sillon (zone 1) révèle la présence des trois éléments Ni, O et Al ce qui coïncide avec la diffraction des rayons X qui a mis en évidence du nickel et le spinelle NiAl_2O_4 .

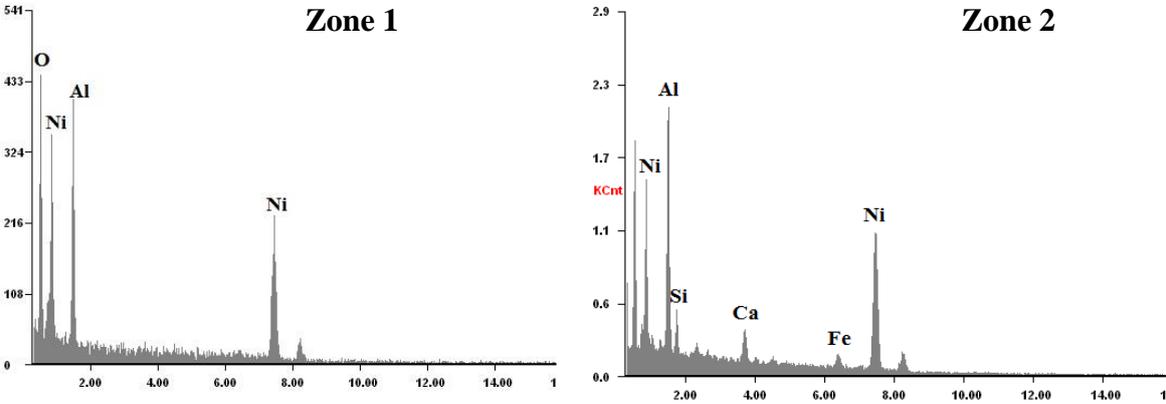
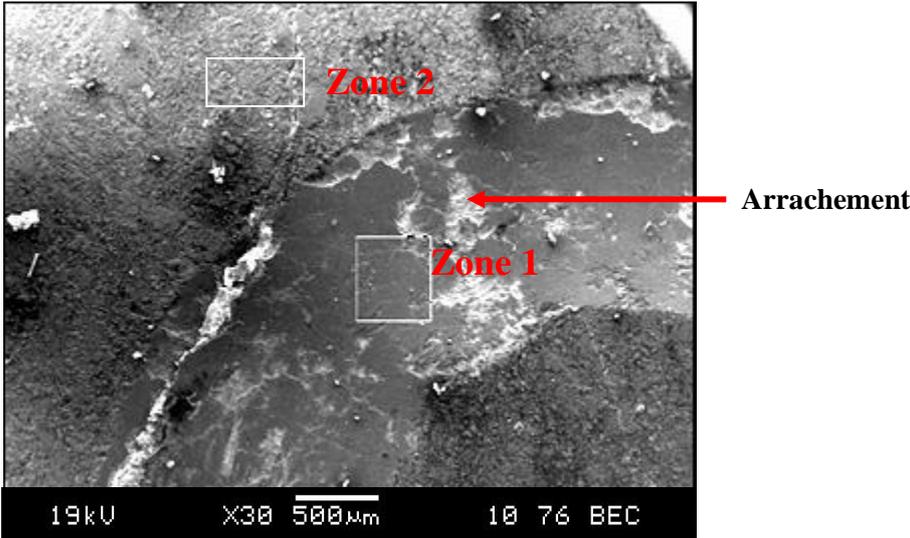


Figure IV.28.b Analyses EDS de l'échantillon broyé 11 h et fritté sous charge à 1000°C après l'essai d'usure de 10 N.

Références bibliographiques

- [1] - Kaili Zhang, Marine Petrantoni, and Carole Rossi, Integrating Al with NiO nano honeycomb to realize an energetic material on silicon substrate, *J Proc Power MEMS*. (2008) 213-216.
- [2] - Zhu, H. X., & Abbaschian, R. (2000). In-situ processing of NiAl–alumina composites by thermite reaction. *Materials Science and Engineering: A*, 282(1), 1-7.
- [3] - Han, Y. S., Li, J. B., Ning, X. S., Yang, X. Z., & Chi, B. (2004). Study on NiO excess in preparing NiAl₂O₄. *Materials Science and Engineering: A*, 369(1), 241-244.
- [4] - Pettit, F. S., Randklev, E. H., & Felten, E. J. (1966). Formation of NiAl₂O₄ by solid state reaction. *Journal of the American Ceramic Society*, 49(4), 199-203.
- [5] - Pantoya, M. L., & Granier, J. J. (2006). The effect of slow heating rates on the reaction mechanisms of nano and micron composite thermite reactions. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 85(1), 37-43.
- [6] - Li, C., & Chen, Y. W. (1995). Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochimica Acta*, 256(2), 457-465.
- [7] - Matteazzi, P., & Caer, G. L. (1992). Synthesis of Nanocrystalline Alumina–Metal Composites by Room-Temperature Ball-Milling of Metal Oxides and Aluminum. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(10), 2749-2755.
- [8] - GAFFET, E., & Le Caër, G. (2006). Broyage mécanique. *Nanomatériaux et nanochimie*, M. Lahmani, C. Bréchnignac et Ph. Houdy, Belin, Collection Echelles.
- [9] - RACELMA, G., SAIDANI, K., & Saïd, AZEM. (2012). Efect de l'activation mécanique sur la synthèse de carbure de titane par combustion auto-propagée SHS. In 3ème Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Matériaux et Alliages (IC-WNDT-MI'12). Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC).

- [10] - Padhan, A. M., Ravikumar, P., Saravanan, P., & Alagarsamy, P. (2016). Enhanced magnetic properties of NiO powders by the mechanical activation of aluminothermic reduction of NiO prepared by a ball milling process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 418, 253-259.
- [11] - Udhayabanu, V., Singh, N., & Murty, B. S. (2010). Mechanical activation of aluminothermic reduction of NiO by high energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 497(1), 142-146.
- [12] - Tomasi, R., Pallone, E. M. J. A., & Yavari, A. R. (2001). Nanostructured composites obtained by reactive milling. *Scripta materialia*, 44(8), 1735-1740.
- [13] - Anvari, S. Z., Karimzadeh, F., & Enayati, M. H. (2009). Synthesis and characterization of NiAl–Al₂O₃ nanocomposite powder by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 477(1), 178-181
- [14] - Malchere, A., Grosbras, M., Demenet, J. L., Bresson, L., & Gaffet, E. (1996). Study of an Al composite reinforced with nanometric SiC particles, produced by mechanical alloying. In *Materials Science Forum* (Vol. 225, pp. 763-768). Trans Tech Publications.
- [15] - Gaffet, E., & Le Caër, G. (2004). In *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* (Vol. 5, No. 129, pp. 91-129). Stevenson Ranch, Calif, USA: American Scientific Publishers.
- [16] - Suryanarayana, C. (2001). "Mechanical alloying and milling." *Progress in materials science* 46(1): 1-184.
- [17] - Liu, X., Ahn, H. J., & Ahn, I. S. (2012). Synthesis of Cathode Material-Nickel Sulfides by Mechanical Alloying for Sodium Batteries. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 19(3), 182-188.
- [18] - Hoa, N. K., Abd Rahman, H., & Rao Somalu, M. (2016). Preparation of Nickel Oxide-Samarium-Doped Ceria Carbonate Composite Anode Powders by Using High-Energy Ball

Milling for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. In *Materials Science Forum* (Vol. 840, pp. 97-102). Trans Tech Publications.

[19] - Nechiche, M., Gauthier-Brunet, V., Mauchamp, V., Joulain, A., Cabioch, T., Milhet, X., & Dubois, S. (2017). Synthesis and characterization of a new $(\text{Ti}_{1-\epsilon}\text{Cu}_\epsilon)_3(\text{Al}, \text{Cu})\text{C}_2$ MAX phase solid solution. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(2), 459-466.

[20] - Wolski, K., Le Caer, G., Delcroix, P., Fillit, R., Thevenot, F., & Le Coze, J. (1996). Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A*, 207(1), 97-104.

[21] - Siqueira, J. R. R., Simoes, A. Z., Stojanovic, B. D., Paiva-Santos, C. O., Santos, L. P. S., Longo, E., & Varela, J. A. (2007). Influence of milling time on mechanically assisted synthesis of $\text{Pb}_{0.91}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ powders. *ceramics International*, 33(6), 937-941.

[22] - Fogagnolo, J. B., Pallone, E. M. J. A., Martin, D. R., Kiminami, C. S., Bolfarini, C., & Botta, W. J. (2009). Processing of Al matrix composites reinforced with Al-Ni compounds and Al_2O_3 by reactive milling and reactive sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 471(1), 448-452.

[23] - Oleszak, D. (2004). "NiAl- Al_2O_3 intermetallic matrix composite prepared by reactive milling and consolidation of powders." *Journal of materials science* 39(16): 5169-5174.

[24]- Alice RAVAUX , thèse doctorat 2014, université Limoges..

[25] - M. Tchadja KAGNAYA. Thèse doctorat (2009), Ecole nationale des mines, Paris.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était l'élaboration d'un composite à matrice métallique ou intermétallique renforcée par des oxydes en utilisant le système binaire NiO/Al.

Le système NiO/Al possède un fort potentiel énergétique lors du déclenchement de la réaction aluminothermique. Plusieurs voies d'amorçage de cette réaction ont été explorées à l'effet de synthétiser un composite à matrice métallique (nickel) ou intermétallique (aluminure de Ni) renforcée par l'oxyde d'aluminium.

L'élévation de la température de frittage permet de déclencher la réaction et augmente le taux de réduction de l'oxyde de nickel. Ainsi, le frittage à 1200°C assure un taux d'avancement important de la réaction tandis qu'à 800°C l'ignition de la réaction n'est pas encore observée. Des analyses par diffraction des rayons X n'ont révélé que les réactifs de départ après frittage à 800°C ce qui montre que la réaction ne s'est pas déclenchée. Par contre, un traitement à 1200°C réduit complètement l'oxyde en donnant naissance au mélange nickel-alumine et le spinelle NiAl_2O_4 .

Une activation mécanique préalable du NiO a permis d'assurer le déroulement de la réaction thermitique à 800°C et l'obtention du composite Ni- Al_2O_3 . Ceci montre que l'activation mécanique de l'oxyde améliore sa réactivité et permet ainsi l'ignition de la réaction à des températures relativement basses.

Une activation mécanique du mélange NiO/Al avec un rapport molaire de 3/2 a montré que la réaction thermitique se déroule in situ dans la jarre de broyage sous l'effet de l'énergie mécanique de collisions des billes de broyage. Le procédé de mécanosynthèse constitue donc un moyen de déclenchement de la réaction thermitique et permet l'obtention des phases

Conclusion générale

recherchées. En effet, des analyses par diffraction des rayons X, des mélanges activés, ont révélé les produits de cette réaction en l'occurrence Ni et Al_2O_3 qui sont en quantités d'autant plus importantes que les durées d'activation sont élevées.

Des observations au MEB ont mis en évidence le résultat de l'activation mécanique qui est une succession de fractures et de soudures des particules sous l'effet de la haute énergie du broyage. Les distributions granulométriques ont révélés la formation d'agglomérats constitués de fines particules agglutinées. La population de fines particules augmente pour de longues durées d'activation ce qui élève la surface spécifique des mélanges et en conséquence leur réactivité.

L'influence d'un excès d'aluminium a été étudiée pour les mélanges NiO/Al à différents rapports molaires de 3/3, 3/4 et 3/5. Au bout de 2 heures d'activation, La réaction thermitique est complète et donne naissance au composite métal-oxyde (Ni- Al_2O_3) pour le rapport 3/3 tandis que pour les autres rapports des composites intermétalliques-oxyde ($\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$) ont été synthétisés.

Dans l'optique de densifier le matériau, les poudres composites obtenues ont été frittées à deux températures. A 800°C , le composite obtenu pour le mélange NiO/Al avec un rapport molaire de 3/2 est de type métal-spinelle (Ni- NiAl_2O_4). En revanche, le frittage à 1200°C permet d'obtenir les composites intermétalliques-Alumine ($\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$) pour les rapports 3/4 et 3/5.

Une meilleure densification a été obtenue par frittage sous charge de 50 MPa à la température de 1000°C . Les composites synthétisés par ce procédé sont : Ni- NiAl_2O_4 et Ni- Al_2O_3 .

Cependant, une densification relativement importante est obtenue pour des mélanges longuement activés.

Conclusion générale

L'étude tribologique des frittés a montré que le taux de nickel augmente la résistance à l'usure par un effet de lubrification. En revanche, la présence du spinelle NiAl_2O_4 rend le composite plus sensible à l'usure avec un taux d'usure relativement important aux plus fortes charges. L'observation au MEB a permis de mettre en évidence un mécanisme d'usure par abrasion.