Thèse de doctorat

Université de Limoges

Université de Limoges

École Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique (ED 522)

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (UMR CNRS 7315)

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Raphaëlle Bernardie

Le 5 mai 2017

Oxydation du nickel dans CO_2 et revêtement par l'alumine par voie plasma thermique

Thèse dirigée par M. Pierre LEFORT et co-encadrée par M. Stéphane VALETTE

JURY :

Président du jury
M. Yves WOUTERS, Professeur à l'université de Grenoble Alpes

Rapporteurs
Mme Laurence LATU-ROMAIN, Maître de Conférences à l'université de Grenoble Alpes
M. Frédéric JACQUEMIN, Professeur à l'université de Nantes IUT de Saint-Nazaire

Examinateurs
M. Joseph ABSI, Professeur à l'université de Limoges
M. Alain DENOIRJEAN, Directeur de Recherches au CNRS Centre Européen de la Céramique
M. Fabrice GOUTIER, Maître de Conférences à l'université du Littoral Côté d'Opale
M. Pierre LEFORT, Professeur à l'université de Limoge
M. Stéphane VALETTE, Maître de Conférences à l'université de Limoges

Invitée
Mme Aurélie ROUAIX-VAN DEPUT, Maître de Conférences à l'université de Toulouse

A ma famille

BY-NC-ND

Savoir écouter, c'est posséder, outre le sien, le cerveau des autres

Léonard De Vinci

BY-NC-ND

Remerciements

Ce doctorat s'est déroulé au laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS –UMR CNRS 7315) de l'Université de Limoges. Je remercie son directeur Thierry Chartier de m'y avoir accueillie et permis d'y réaliser ce travail.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Yves WOUTERS pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse ainsi qu'à Madame Laurence LATU-ROMAIN et Monsieur Frédéric JACQUEMIN pour avoir examiné ce travail en tant que rapporteurs.

Je tiens à remercier Monsieur Pierre LEFORT, directeur de cette thèse, pour m'avoir accompagnée et guidée pendant ces trois années. Je remercie Messieurs Stéphane Valette pour avoir co-encadrer cette thèse et Messieurs Joseph ABSI pour m'avoir appris les rudiments de la simulation.

Merci à l'indispensable Geoffroy pour son aide au labo, et à Nicolas et Sébastien nos indispensables supports de l'atelier. Merci également à toutes les personnes qui m'ont apporté une aide technique et scientifique telles que Ariane et Pierre pour caractériser tous ces dépôts et merci à Marina et Solange pour m'avoir aidé à réaliser de superbe courbe cinétique. Merci aussi à Marion et Emeline pour leur aide indéfectible autant scientifique que morale tout au long de cette thèse.

Je remercie également Isabelle JULIEN ma tutrice d'enseignement, Silvie Foucaud, pour m'avoir permis d'enseigner.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont supporté durant cette thèse est surtout qui sont devenu de véritables amis à commencer par Axelle (ma sœur jumelle) qui m'auras fait découvrir l'univers des jeux vidéo. Alice et Yohan pour les nombreux débats constructifs. Arnaud et Portus le duo infernal qui m'auras bien fait rire et qui par la suite fut rejoint par Vincent. Je tiens aussi à remercier les « pièces rapportées » de ce groupe de doctorant Julie (ma deuxième sœur) et Morgane qui sont devenus de véritables amies. Merci aussi aux deux papas Guillaume et Matthias.

Merci aussi à tous ceux qui m'ont apportée un soutien technique et moral : Stéphane, Camélia, Diane, Simon, Fabrice, Reda, Sandrine…

BY-NC-ND

Je voudrais surtout remercier ma famille sans qui je n’aurais jamais pu arriver jusque-là et qui m’auras supporté durant cette période. Et surtout mon frère Romain qui est et a été toujours présent pour moi.

BY-NC-ND

Droits d’auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :
« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »
disponible en ligne : *http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/*

BY-NC-ND

Table des matières

Introduction 15
Chapitre I. Etude bibliographique 17
I.1. La projection plasma 18
I.1.1. Principe du procédé 18
I.1.2. Injection de la poudre 19
I.1.3. La relation substrat-dépôt 20
I.1.3.1 L'étalement des splats 20
I.1.3.2 Effet de l'état de surface du substrat sur l'adhérence d'un dépôt 21
I.2. Oxydation des substrats métalliques 23
I.3. Oxydation du nickel à haute température dans l'oxygène 28
I.3.1. Les oxydes de nickel 29
I.3.2. Le nickel 29
I.3.3. Thermodynamique : le diagramme de phases Ni – O 32
I.3.4. Thermodynamique : les diagrammes de volatilité 33
I.3.4.1 Le carbone et ses oxydes 33
I.3.4.2 Le nickel et ses oxydes 34
I.3.5. Thermodynamique : les diagrammes d'Ellingham 35
I.3.6. Cinétique d'oxydation du nickel 36
I.3.6.1 Equation de vitesse 36
I.3.6.2 Les différentes morphologies des couches d'oxyde 39
I.4. Les méthodes de caractérisation de l'adhérence des dépôts plasma 41
I.5. Simulation par la méthode des éléments finis 45
I.5.1. Choix du domaine de calcul 46
I.5.2. Représentation des milieux hétérogènes 47
I.5.3. Choix des propriétés des matériaux 48
I.5.4. Conditions de fonctionnement (conditions aux limites, chargement, maillage) 48
I.5.5. Interprétation des résultats 49
Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales 51
II.1. Le Nickel 52
II.2. La poudre d'alumine 54
II.3. Les gaz 55
II.4. Diffraction des rayons X 55
II.5. Microscopie 55
II.5.1. Microscopie optique 55
II.5.2. Microscopie électronique à balayage 56
II.5.3. Microscopie électronique en transmission 56
II.6. Marqueur de platine 56
II.7. Thermogravimétrie 57
II.8. Oxydation en four 59
II.9. Projection plasma 59
II.10. Tests d'adhérence 61

BY-NC-ND

II.11. Simulation par méthode des éléments finis 62
Chapitre III. Cinétique d'oxydation du nickel sous CO_2 65
III.1. Oxydation du nickel 66
III.2. Caractérisation de la couche d'oxydes 71
III.2.1. Diffraction des rayons X 71
III.2.2. Observations en microscopie électronique à balayage.....76
III.2.3. Microanalyse par EDS 80
III.2.4. Test du marqueur de platine 82
III.3. Discussion des résultats et mécanisme réactionnel 83
III.3.1. Quelle est la réaction suivie ? 83
III.3.2. Exploitation des résultats cinétiques 86
III.3.3. Traitement des isothermes par la méthode des décrochements 88
III.3.4. Traitement des isobares par la méthode des décrochements 92
III.3.5. Mécanisme réactionnel 95
III.3.6. Oxydation en four 97
Chapitre IV. Réalisation et caractérisation des revêtements d'alumine sur nickel préoxydé ou non ..99
IV.1. Validation, sur substrats en acier C35, du test-ASTM C633-13 modifié 101
IV.1.1. Principe de la méthode modifiée 101
IV.1.2. Réalisation des essais et validation expérimentale du test 106
IV.1.3. Vérification par calcul numérique 108
IV.1.3.1 Dimensionnement du modèle et simplifications de calcul 109
IV.1.3.2 Mise en place du défaut d'argent dans le modèle.....111
IV.1.4. Propagation de la fissure 112
IV.1.5. Validation du test modifié.....115
IV.2. Réalisation des dépôts d'alumine sur nickel préoxydé 115
IV.2.1. Influence du préchauffage plasma sur les substrats 115
IV.2.2. Etalement des lamelles d'alumine.....117
IV.2.3. Caractérisation cristallographique et morphologique du multicouche Ni /NiO/Al_2O_3....118
IV.2.3.1 Morphologie du revêtement.....120
IV.2.3.2 Radiocristallographie 121
IV.2.3.3 Analyse au MET de la zone interfaciale.....123
IV.3. Adhérence du revêtement 127
IV.3.1. Mesures avec le test conventionnel 127
IV.3.2. Mesures avec le test à la peinture d'argent sur le nickel préoxydé revêtu d'alumine....129
IV.3.3. Influence de l'épaisseur de la couche de préoxydation 130
IV.3.4. Examen des surfaces créées après arrachement du revêtement.....133
IV.3.4.1 Substrats polis sans préoxydation.....134
IV.3.4.2 Substrats sablés sans préoxydation.....138
IV.3.4.3 Substrats préoxydés.....142
Conclusion 147
Annexes.....149

BY-NC-ND

Table des illustrations

Figure 1 : Schéma de principe du procédé de projection par plasma d'arc soufflé.....18

Figure 2 : Illustration de l'accrochage mécanique : (a) morphologie du substrat [25] et (b) déformation plastiques de la particule et du substrat [24]. 23

Figure 3 : Croissance de la wüstite sur une face d'un cristal de fer α lorsque la surface 25

Figure 4 : Interface acier/oxyde de fer pour un cristal « plat »[2].....27

Figure 5 : Construction schématique non à l'échelle de la continuité des phases du système substrat/oxyde de fer / Alumine-γ[2] 28

Figure 6 : Structures cristallographiques cubique à faces centrées (a) du nickel et (b) du protoxyde de nickel [58].....30

Figure 7 : Structures des interfaces 3D pour deux relations d'épitaxie entre Ni et NiO [60] : 31

Figure 8 : Diagramme calculé et expérimental de phase Ni-O [65] : (a) diagramme entier et (b) détail pour les faibles teneurs d'oxygène.....32

Figure 9 : Diagramme de volatilité du carbone et de ses oxydes à 1200K.....34

Figure 10 : Diagramme de volatilité du nickel et de ses oxydes à 1200 K.....35

Figure 11 : Diagramme d'Ellingham donnant l'enthalpie libre standard de formation de NiO en fonction de la température [68].....36

Figure 12 : Revue bibliographique des constantes paraboliques k_p de l'oxydation du nickel d'après PERALDI [69] 38

Figure 13 : Carte des morphologies de surface des couches d'oxyde en fonction du temps, de la température et de l'épaisseur moyenne de la couche [69].....40

Figure 14 : Carte des microstructures de NiO en fonction du temps d'oxydation de la température et de l'épaisseur moyenne de la couche [69] 40

Figure 15 : Schéma de principe du test ASTM C633-13 [66].....42

Figure 16 : Schéma du dispositif expérimental de Qian [83] 43

Figure 17 : Schéma du dispositif expérimental de Kishi et al.[78] 44

Figure 18 : Schéma du dispositif expérimental de Watanabe et al. [84] 44

Figure 19 : Milieu hétérogène et son VER, les différentes échelles [86] 48

Figure 20 : Diagramme de diffraction des RX du nickel a) sur un barreau b) sur une pastille.....53

Figure 21 : Microstructure du nickel observée en microscopie optique sur deux échantillons 53

Figure 22 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'alumine 54

Figure 23 : Schéma de principe du montage des échantillons pour l'amincissement ionique (microscopie en transmission).....56

Figure 24 : Schéma de principe de la thermobalance SETARAM TG Setsys Evo 2400 58

BY-NC-ND

Figure 25 : Schéma du four de préoxydation du nickel sous dioxyde de carbone avant déposition plasma de l'alumine 59

Figure 26 : Schéma du porte-échantillon utilisé en projection plasma 60

Figure 27: Oxydation du nickel en montée linéaire de température sous pression atmosphérique de CO_2 67

Figure 28 : Isothermes d'oxydation entre 800°C et 1000°C sous 10^5 Pa de CO_2 68

Figure 29 : Isobares d'oxydation du nickel à 940°C (mélanges CO_2 / Ar pour une pression totale 10^5 Pa). La pression indiquée sur la Figure est la pression partielle de CO_2. 68

Figure 30 : Test de répétabilité des isothermes d'oxydation du nickel à 960°C sous 10^5 Pa de CO_2 69

Figure 31: Test de répétabilité des isobares d'oxydation du nickel à 940°C sous 0,8x10^5 Pa de CO_2...70

Figure 32 : Isobares d'oxydation du nickel recuit à 940°C (mélanges CO_2 / Ar pour une pression totale 10^5 Pa). La pression indiquée sur la Figure est la pression partielle de CO_2. 71

Figure 33 : Diffractogrammes de la surface du nickel oxydé 70 h sous 10^5 Pa de CO_2.....72

Figure 34 : Diffractogrammes de la surface du nickel oxydé 70 h à 940°C sous des pressions de CO_2 de 0,25 10^5 Pa à 1,00 10^5 Pa 74

Figure 35 : Diffractogrammes X de la surface du nickel oxydé sous CO_2 à un degré d'avancement de 0,03 à différentes températures 75

Figure 36 : Micrographie MEB de la surface d'échantillons oxydés sous pression atmosphérique de CO_2 pendant 70h, (a) à 800°C (α = 0,02, (b) à 860°C (α = 0,040),(c) à 940°C (α = 0,059), (d) à 1000°C (α = 0,092). 76

Figure 37 : Détail de la Figure 36-c montrant l'hétérogénéité de la taille des grains de l'oxyde de nickel superficiel 77

Figure 38 : Détail des grains superficiels des échantillons présentés à la Figure 36 après 70 h d'oxydation sous 10^5 Pa de CO_2, (a) à 800°C, (b) à 860°C, (c) à 940°C, (d) à 1000°C 77

Figure 39 : Micrographie MEB de la surface d'échantillons oxydés sous pression atmosphérique CO_2 avec un degré d'avancement de 0,03, (a) à 800°C, (b) à 860°C, (c) à 940°C et (d) à 1000°C 78

Figure 40 : Micrographie en coupe d'échantillons oxydés sous CO_2 sous 10^5 Pa pendant 70h, (a) à 800°C (α = 0,020), (b) à 860°C (α = 0,040), (c) à 940°C (α = 0,059) et (d) à 1000°C (α = 0,092).....79

Figure 41 : Epaisseur mesurée de l'oxyde en fonction de la prise de masse.....80

Figure 42 : (a) micrographie MEB de la coupe d'un échantillon oxydé sous 10^5 Pa de CO_2 à 940°C, avec les cartographies correspondantes : (b) du nickel et(c) de l'oxygène 81

Figure 43 : Nickel oxydé à 940 °C sous 10^5 Pa de CO_2 durant 50h a) micrographie en coupe b) profil de concentration par EDS suivant la ligne d'analyse de la micrographie 82

Figure 44 : Oxydation du nickel à 940 °C sous 10^5 Pa de CO_2avec un marqueur en platine 83

Figure 45 : Schéma de principe de l'oxydation du nickel sous CO_2 (premiers instants exclus) 84

Figure 46 : Transformées des isothermes $(\Delta m/S)^2$ en fonction du temps.....86

BY-NC-ND

Figure 47 : Carré des prises de masse par unité de surface en fonction du temps $(\Delta m/S)^2$ d'une isotherme à 940°C sous une pression de CO_2 de 10^5 Pa 88

Figure 48 : Isothermes de la Figure 28 tracées après le décrochement explicité à la Figure 47 89

Figure 49 : Transformées des isothermes $(\Delta m/S)^2$ en fonction du temps après traitement par décrochement 89

Figure 50 : Isothermes de la Figure 48Erreur ! Source du renvoi introuvable. traitées par la méthode des affinités 90

Figure 51 : Influence de la température T sur les coefficients d'affinité des isothermes, après décrochement 91

Figure 52 : Influence de la température sur les constantes paraboliques (kp).....91

Figure 53 : Transformée $(\Delta m/S)^2$ de l'isobare sous 0,25 10^5 Pa de CO_2 (T = 940 °C) 93

Figure 54 : Isobares d'oxydation du nickel à 940°C après décrochement (mélanges CO_2 / Ar : pression totale 10^5 Pa ; la pression indiquée sur la Figure est la pression partielle deCO_2) 93

Figure 55 : Transformées $(\Delta m/S)^2$ des isobares après le décrochement 94

Figure 56 : Isobares de la Figure 54 traitées par la méthode des affinités 94

Figure 57 : Influence de la pression de CO_2 sur les coefficients d'affinité des isobares de la Figure 5495

Figure 58 : Micrographies MEB de la surface des substrats en nickel oxydés sous 10^5 Pa de CO_2a) 30 min soit une épaisseur d'oxyde de 0,8 µm ; b) 1h soit une épaisseur d'oxyde de 2,1 µm ; c) 2h soit une épaisseur d'oxyde de 2,9 µm ; d) 4h soit une épaisseur d'oxyde de 3,6 µm.....98

Figure 59 : Schéma du test au défaut d'argent.....102

Figure 60 : Ouverture d'une fissure selon le mode 1 [86] 103

Figure 61 : Substrats d'acier préparés en vue du test ASTM C633-13 modifié : a) Micrographie MEB de la laque d'argent b) photo d'une empreinte.....104

Figure 62 : Substrats d'acier préparés en vue du test ASTM C633-13 modifié a) aspect de la surface des échantillons avant projection plasma avec des défauts d'argent de différents diamètres ; b) diamètre des défauts et surface de contact correspondante.....104

Figure 63 : Micrographie MEB de la laque d'argent après préchauffage plasma : a) limite laque d'argent/ substrat et b) aspect de la surface du défaut d'argent.....105

Figure 64 : Micrographie MEB en coupe d'un échantillon ayant un défaut en argent après projection plasma.....105

Figure 65 : Test de traction avec empreinte d'argent sur acier sablé [93].....107

Figure 66 : Test de traction avec empreinte d'argent sur acier préoxydé [93].....107

Figure 67 : Schéma d'un échantillon défini pour la modélisation (échelle non réelle) 109

Figure 68 : Principe de la simplification du modèle 3D en un modèle 2D axisymétrique 110

Figure 69 : Schéma illustrant la distance d entre la limite du défaut et le bord de l'échantillon 112

Figure 70 : Comparaison des valeurs expérimentales et numériques.....115

BY-NC-ND

Figure 71 : Surface d'un échantillon de nickel poli après préchauffage plasma de 90 s : 116

Figure 72 : Micrographie MEB de la surface d'un échantillon préoxydé : 116

Figure 73 : Diffractogramme de la surface du nickel oxydé à 940°C avec une épaisseur d'oxyde de 1,5 µm sous 10^5Pa de CO_2, après 90 s de préchauffage plasma 117

Figure 74 : Lamelles obtenues sur un échantillon préoxydé à 940°C sous 10^5 Pa de CO_2avec une épaisseur d'oxyde de 1,5 µm 117

Figure 75 : Micrographie MEB vue en coupe du nickel préoxydé à 940°C sous 10^5 Pa de CO_2 avec une épaisseur d'oxyde de 1,8 µm, puis recouvert d'alumine 118

Figure 76 : Micrographie MEB en coupe du nickel oxydé durant à 940°C sous 10^5 Pa de CO_2avec une épaisseur d'oxyde de 5 µm puis recouvert d'alumine a) micrographie en BSE et cartographies b) de l'oxygène c) de l'aluminium et d) du nickel.....119

Figure 77 : Micrographie MEB du revêtement d'alumine vu en coupe 120

Figure 78 : Micrographie MEB du dépôt d'alumine a) de la fracture b) de la surface du dépôt 121

Figure 79 : Diagramme de diffraction des Rayons X de la surface du dépôt d'alumine 122

Figure 80 : a) Image MET de colonne d'alumine γ et b) cliché de diffraction des électrons correspondant selon l'axe de zone [-110] 123

Figure 81 : Observation en section transverse par MET de la région interfaciale de nickel préoxydé et revêtu 124

Figure 82 : Interface alumine/oxyde de nickel a) Micrographie en transmission, b) diagramme de diffraction et c) représentation schématique des taches de diffraction avec les axes de zone correspondants 125

Figure 83: Représentation schématique en 2D de l'adaptation possible des réseaux du protoxyde de nickel et de l'alumine γ 126

Figure 84 : Construction schématique de la continuité des phases du système substrat/oxyde de nickel/alumine.....127

Figure 85 : Test de traction avec défaut d'argent sur des échantillons en nickel préoxydé (épaisseur de l'oxyde = 1,8 ± 0,4 µm) 129

Figure 86 : Test de traction avec défaut d'argent sur des échantillons en nickel préoxydé (épaisseur de l'oxyde = 3,5 ± 0,4 µm) 131

Figure 87 : Adhérence des revêtements d'alumine sur nickel en fonction du mode de préparation des substrats.....132

Figure 88 : Nouvelles surfaces créées après test de traction.....133

Figure 89 : Dépôt d'alumine sur substrat poli arraché après le test de traction a) micrographie MEB en coupe b) micrographie MEB de la surface interne et analyse EDS c) diffractogramme des Rayons X de la surface interne 135

Figure 90 : Substrat (initialement nickel poli) après arrachement du dépôt d'alumine après le test de traction a) micrographie MEB en coupe b) micrographie MEB de la surface et analyse EDS c) diffractogramme des Rayons X de la surface 137

BY-NC-ND

Figure 91 : Dépôt d'alumine sur substrat sablé, arraché après le test de traction a) micrographie MEB de l'alumine en coupe b) micrographie MEB de la surface interne et analyse EDS c) diffractogramme des Rayons X de la surface interne 139

Figure 92 : Substrat sablé après arrachement du dépôt d'alumine par le test de traction a) micrographie MEB en coupe b) micrographie MEB de la surface et analyse EDS c) diffractogramme X de la surface.....141

Figure 93 : Dépôt d'alumine sur substrat préoxydé après arrachement par le test de traction a) micrographie MEB en coupe b) micrographie MEB de la surface interne et analyse EDS c) diffractogramme X de la surface interne.....143

Figure 94 : Substrat nickel préoxydé après arrachement du revêtement par le test de traction a) micrographie MEB en coupe b) micrographie MEB de la surface et analyse EDS c) diffractogramme X de la surface.....145

Figure 95 : Illustration schématique des deux épaisseurs optimales possibles pour obtenir la plus forte adhérence des revêtements d'alumine sur le nickel : a) épaisseur de l'ordre de 1,5 µm et b) épaisseur de l'ordre de 2 µm.....146

BY-NC-ND

Table des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques du nickel et du protoxyde de nickel [59] 30

Tableau 2 : Enthalpies libres standard des réactions possibles dans le systéme Ni-O 34

Tableau 3 : Principales impuretés du nickel 52

Tableau 4 : Composition de la poudre d'alumine 54

Tableau 5 : Principales impuretés du CO_2 55

Tableau 6 : Conditions générales des projections plasma 61

Tableau 7 : Paramètres de maille de Ni et de NiO mesurés sur du nickel oxydé 70 h sous 10^5Pa de CO_2 72

Tableau 8 : Hauteur relative des pics de diffraction X de Ni et de NiO à la surface du nickel oxydé 70 h sous 10^5Pa de CO_2 73

Tableau 9 : Paramètres de maille de Ni et de NiO mesurés sur du nickel oxydé 70 h à 940°C à différentes pressions de CO_2 74

Tableau 10 : Hauteur relative des pics de diffraction X de Ni et de NiO en fonction de la température et du temps d'oxydation, à degré d'avancement constant de 0,03 75

Tableau 11 : Comparaison des valeurs des forces à la rupture (F) déterminées par calcul analytique et en utilisant des modèles 2D axisymétrique et 3D 111

Tableau 12 : Propriétés mécaniques des matériaux utilisées dans le calcul numérique 112

Tableau 13 : Evolution des contraintes normales pour différents diamètres du défaut d'argent en fonction de la distance d à la tête de fissure 114

Tableau 14 : Résultat des tests de traction des revêtements d'alumine sur nickel 128

Tableau 15 : Données thermodynamiques pour le protoxyde de nickel [96] 150

Tableau 16 : Données thermodynamiques pour le nickel [96] 151

Tableau 17 : Données thermodynamiques pour le $CO_{2\,(g)}$[96] 152

BY-NC-ND

Introduction

La problématique de la dégradation des métaux soumis à une usure mécanique dans des environnements thermiquement et chimiquement agressifs a conduit au développement d'alliages résistants et de techniques de protection contre ces environnements. Le recouvrement surfacique des métaux par un matériau réfractaire et chimiquement inerte est un procédé qui a été étudié et caractérisé depuis une trentaine d'années [1]. Les matériaux de protection les plus intéressants sont les céramiques et l'une des techniques très utilisée pour appliquer ce dépôt est la projection plasma d'arc soufflé.

Pour obtenir une bonne adhérence du revêtement céramique, le sablage de la surface des pièces métalliques est traditionnellement employé car il favorise un bon accrochage des premières lamelles de céramiques par la création d'une surface rugueuse (Ra compris entre 3 et 10 µm). Cependant cette technique présente plusieurs inconvénients comme l'introduction d'impuretés à l'interface dépôt/substrat, le développement de contraintes résiduelles et elle peut aussi provoquer la déformation des substrats de faible épaisseur.

Pour les substrats métalliques, un procédé alternatif au sablage avant dépôt, développé depuis une quinzaine d'années, est la préoxydation de la surface du substrat. Ce procédé a été étudié au sein du laboratoire SPCTS de l'université de Limoges (UMR CNRS 6638) dans le cas d'un acier bas carbone C35 [2] , et l'on a montré que la couche d'oxyde formait une zone tampon, lorsque l'oxyde était la wüstite ($Fe_{(1-x)}O$), conférant à l'assemblage acier / alumine une continuité structurale entre le substrat et la céramique. L'adhérence des dépôts sur le multicouche ainsi constitué était très élevée et elle n'avait pas pu être mesurée avec le test de traction usuel (ASTM C 633). Des résultats similaires ont été obtenus avec des substrats en acier 304L [3].

Dans la suite de ces travaux, l'objectif de la présente étude est de réaliser un dépôt par projection plasma sur du nickel, qui pourrait trouver des applications en environnements gazeux agressifs tels ceux des chaudières multi-combustibles (biomasse, incinérateurs de déchets…). Le nickel a été retenu car les matériaux utilisés pour ce type d'usages sont très fréquemment des alliages à base nickel, et qu'il convenait donc, dans un premier temps, de tester comme référence le comportement du nickel pur. Le travail a donc consisté à préoxyder le nickel sous CO_2 (gaz choisi dans un souci de continuité par rapport aux études précédentes)

BY-NC-ND

puis d'étudier la qualité du revêtement par un dépôt d'alumine. Cette céramique a été choisie, elle aussi dans la continuité des études précédentes, mais d'abord parce que c'est un matériau de choix pour les applications envisagées du fait de son excellente résistance à l'abrasion et, naturellement, à l'oxydation.

Le premier chapitre de ce mémoire consiste en une étude bibliographique présentant le contexte des liaisons céramique-métal, les travaux antérieurs sur l'oxydation du nickel et les modes de caractérisation de l'adhérence des dépôts ainsi que leur modélisation.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales et les matériaux utilisés au cours de l'étude.

Le troisième chapitre est une étude cinétique de l'oxydation du nickel sous CO_2 et propose un mécanisme réactionnel.

Le quatrième chapitre consiste en la caractérisation des revêtements plasma d'alumine réalisés sur les échantillons de nickel préalablement oxydés sous dioxyde de carbone.

Le cinquième et dernier chapitre est dédié à l'étude de l'adhérence du dépôt.

BY-NC-ND

Chapitre I

Etude bibliographique

BY-NC-ND

Dans cette partie bibliographique on s'attache tout d'abord à présenter les nombreuses études sur les dépôts plasma de céramiques, et, particulièrement ce qui se passe lorsque les particules fondues s'écrasent sur la surface du substrat à revêtir.

I.1. La projection plasma

I.1.1. Principe du procédé

La projection thermique est largement répandue en industrie, avec 35 % des applications dans l'aéronautique, 25 % dans les turbines à gaz, 15 % dans l'automobile et les 25 % restant regroupe de nombreux autres secteurs (biomédical, sidérurgie, production d'énergie, etc.)[4]. Le marché mondial actuel est de l'ordre de 6,5 milliards de dollars [4]. Une des projections thermiques largement utilisée est celle qui met en œuvre les plasmas thermiques, dont le principe est donné à la Figure 1, ce procédé permettant de déposer des particules métalliques, céramiques… de taille comprise entre 10 à 100 µm.

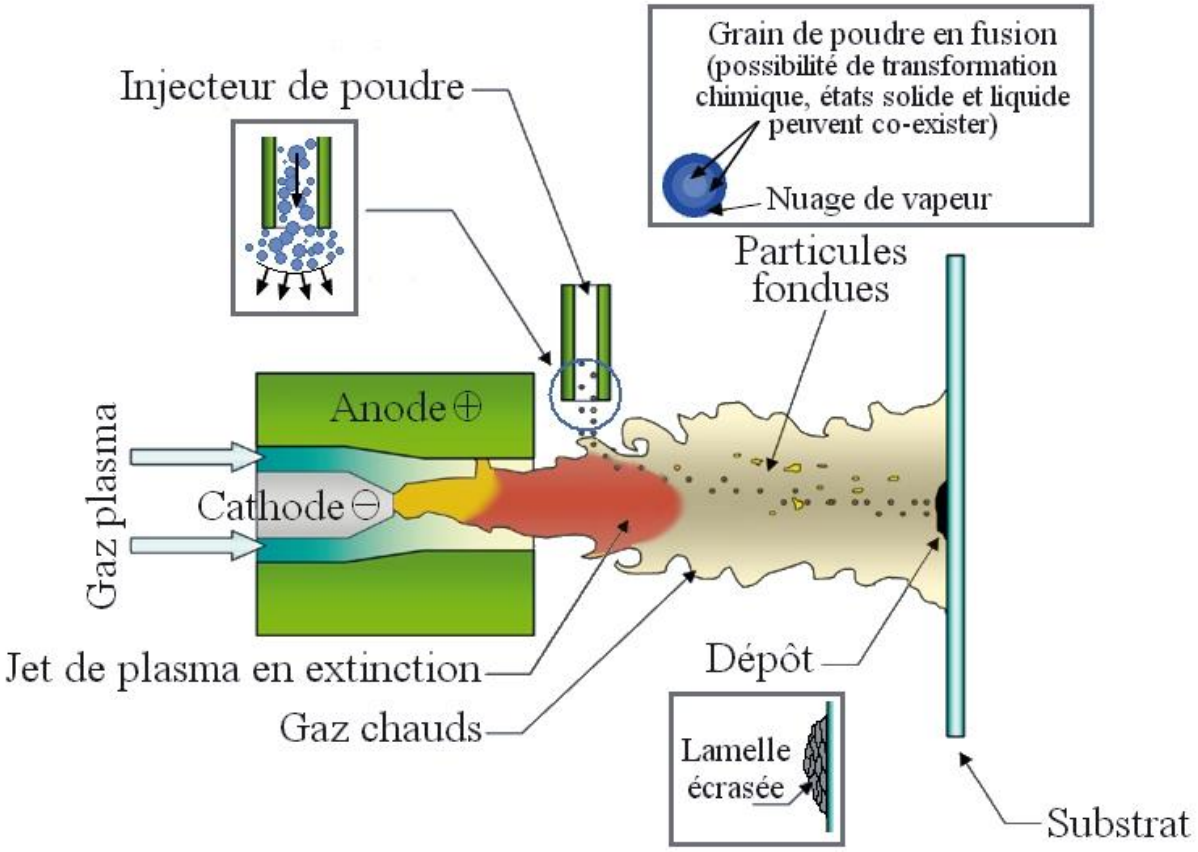


Figure 1 : Schéma de principe du procédé de projection par plasma d'arc soufflé

BY-NC-ND

La projection par plasma d'arc en courant continu consiste à créer un arc électrique entre l'anode et la cathode d'une torche plasma (voir Figure 1). L'intensité requise est en général comprise entre 400 et 800 A, et la tension entre 40 à 80 V [5]. Le gaz plasmagène principal est souvent de l'argon, gaz inerte assez lourd et de coût raisonnable, qui apporte la quantité de mouvement nécessaire aux particules. L'ajout d'hydrogène ou d'hélium permet au plasma de mieux leur transférer la chaleur, grâce à une conductivité thermique accrue, et d'augmenter la vitesse du jet de plasma [5]. Le jet sort de la tuyère à grande vitesse (de 500 à 2 000 m/s, en fonction des paramètres d'utilisation). L'ajout d'un système de refroidissement par eau à l'intérieur de la torche permet d'éviter sa détérioration.

I.1.2. Injection de la poudre

Les poudres sont introduites dans le plasma à l'aide d'un injecteur positionné à la sortie de la tuyère dans laquelle circule un gaz porteur (souvent de l'argon). L'injecteur possède un faible diamètre (quelques millimètres) afin de limiter la dispersion des particules dans le jet. Le débit de gaz porteur doit être adapté pour optimiser la pénétration de la poudre au cœur du jet plasma, zone où la vitesse d'écoulement et la température sont les plus importantes. Pour une injection optimale, il faut que les particules acquièrent une quantité de mouvement proche de celle du plasma [6]. Elles y sont à la fois chauffées et accélérées à une vitesse de 150 à 350 m/s vers le substrat, préalablement préparé (par sablage, préchauffage…) afin d'améliorer leur adhésion.

Les particules traitées se trouvent dans un état fondu ou semi-fondu. La température du jet dépasse 8 000 K, ce qui permet de fondre tout matériau dont l'écart des températures de fusion et de vaporisation (ou décomposition) est d'au moins 300 K [7]. Les particules amollies ou fondues, s'écrasent sur le substrat et s'empilent les unes sur les autres, formant des « splats » (ou lamelles) qui constituent ainsi progressivement le dépôt [8]. Au moment de l'impact, leur aplatissement et leur étalement provient du transfert de l'énergie cinétique en énergie d'écoulement visqueux et en tension de surface [6,8].

BY-NC-ND

I.1.3. La relation substrat-dépôt

I.1.3.1 L'étalement des splats

De nombreux travaux ont été réalisés afin de déterminer l'influence des paramètres liés au substrat sur l'étalement des splats, en particulier la mouillabilité des particules sur le substrat [9], la température du substrat [9,10], ses propriétés thermiques [11] et sa rugosité [11,12].

Sur un substrat lisse (Ra < 0,05 µm), deux morphologies principales des lamelles ont été observées [13] :

des lamelles circulaires dites « éclaboussées » [14] qui se forment surtout sur des substrats froids ; des lamelles de forme circulaire qui sont obtenues lorsque la température du substrat passe au-delà d'une température dite « de transition Tt ». Sur des substrats métalliques, lorsque la température passe très au-delà de Tt, on retrouve une morphologie «éclaboussée» [13-15].

On considère ainsi qu'il existe une température optimale du substrat, toujours déterminée expérimentalement pour un couple substrat/dépôt donné.

La projection d'alumine sur substrat métallique, qui a été très étudiée, mérite une attention particulière dans le cadre de ce travail, car c'est cette céramique qui est utilisée, et que le substrat choisi est un métal.

La variété prédominante de l'alumine, à l'interface lamelles-substrat, est l'alumine amorphe ou nanocristalline. On admet que cette structure apparaît du fait de la forte vitesse de refroidissement qui empêche la nucléation des phases ordonnées de l'alumine[16][17]. La structure des splats évolue progressivement au cours de leur empilement, en s'éloignant du substrat : l'alumine passe alors à une structure cristallisée ce qui se justifie en considérant que la structure amorphe sous-jacente possède une faible diffusivité thermique en comparaison au substrat et qu'elle agit comme une barrière thermique faisant diminuer la vitesse de refroidissement, favorisant ainsi la cristallisation du dépôt [18-20].

BY-NC-ND

I.1.3.2 Effet de l'état de surface du substrat sur l'adhérence d'un dépôt

Des travaux antérieurs ont permis d'établir une corrélation entre l'adhérence des dépôts plasma et l'état de surface des substrats, mais on sait que les interfaces solide/gaz et solide/liquides mises en jeu au cours du revêtement plasma d'un substrat sont d'une très grande complexité. Même la caractérisation fine des états de surface est difficile, et l'on ne connaît pas souvent à la fois la rugosité (le Ra ne donne pas tout, notamment la topologie surfacique), l'état des adsorbats / condensats et même la composition des surfaces (par exemple la présence, ou pas, d'oxydes de surface sur les substrats métalliques).

Lors d'une projection plasma de céramique sur un substrat métallique, les splats entrent ainsi en contact avec une surface dont on ne connaît souvent pas grand-chose et dont la modélisation est complexe. En fait il n'est actuellement pas raisonnable, dans la pratique, d'aller au-delà d'une approche phénoménologique.

Par contre, vu le très grand nombre de travaux consacrés depuis une cinquantaine d'années à la projection plasma, les phénomènes mis en jeu sont bien identifiés au niveau des surfaces : pour l'essentiel, mouillage et réactivité, qui dépendent des compositions et de la topologie surfaciques. Sur la base de considérations principalement empiriques on a ainsi établi, par exemple, que la bonne accroche des revêtements est favorisée par une élévation de la température des substrats [16-18] . Grâce à un préchauffage du substrat, les lamelles apparaissent mieux ancrées dans la rugosité de surface. En fait, le préchauffage des substrats a de multiples effets :

Le meilleur étalement des particules, vu précédemment ;

La meilleure accroche des particules sur les aspérités des substrats ;

La formation d'oxydes de surface qui est souvent considérée comme indésirable, car, lorsqu'ils sont fragiles, ils nuisent gravement à l'adhérence des dépôts (c'est le cas de l'hématite qui apparaît sur les substrats ferreux préchauffés trop longtemps [8,21]).

Concernant la rugosité des substrats, de nombreux travaux ont essayé d'y corréler l'adhérence mécanique. Ainsi, Cedelle *et al.* [22] ont montré que la rugosité Ra (moyenne arithmétique) ne suffisait pas pour établir une corrélation directe. Ainsi a été introduit un nouveau

BY-NC-ND

paramètre, nommé Skewness, pour caractériser la géométrie des aspérités et auquel l'adhérence mécanique semble corrélée de manière satisfaisante. Enfin il apparaît que la taille de la rugosité doit s'adapter à la taille des particules projetées afin d'améliorer l'adhérence [23].

L'une des façons techniquement les plus simples de faire varier la rugosité des substrats métalliques, et donc l'accrochage de type mécanique des particules projetées, est le sablage. Pour les substrats céramiques, cette méthode est plus délicate d'emploi, car elle génère des fissurations qui peuvent engendrer des problèmes ultérieurs. Concernant les métaux et alliages, de nombreuses études sur le sablage des substrats ont été réalisées [24]. D'après Mc Bain (1926) la théorie de l'ancrage mécanique s'explique par la pénétration de la matière dans les cavités ou les porosités de la surface d'un substrat comme indiqué sur la Figure 2-a. Cet ancrage est le résultat de la contraction des lamelles projetées autour des irrégularités de la surface du substrat, durant leur refroidissement (cf. Figure 2-b) [24,25]. L'adhérence de type mécanique est considérée comme le mécanisme principal expliquant l'adhérence des revêtements réalisés classiquement par projection plasma.

Ainsi, en comparant deux substrats, l'un considéré comme lisse, par exemple avec une rugosité Ra inférieure à 0,05 µm, et l'autre rugueux (Ra > 0,5 µm), pour le premier les mécanismes prépondérants mettent en jeu surtout la mouillabilité des particules fondues sur le substrat (le mouillage permet leur étalement) et éventuellement de la diffusion (réaction de surface), tandis que pour le second ces mécanismes sont relégués au second plan face à la contribution d'origine mécanique [26], les particules fondues ayant un étalement considérablement réduit après leur impact grâce aux aspérités, et elles présentent souvent une forme déchiquetée. Avec un substrat rugueux, les splats ainsi obtenus ont donc aussi une plus grande épaisseur et se refroidissent plus lentement, ce qui contribue à améliorer le contact entre splats [15].

BY-NC-ND

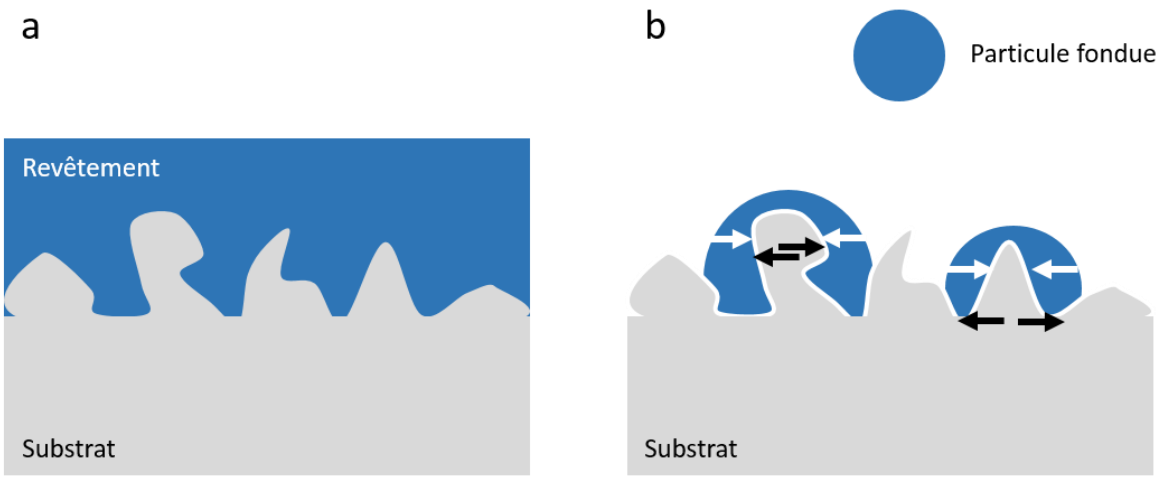


Figure 2 : Illustration de l'accrochage mécanique : (a) morphologie du substrat [25] et (b) déformation plastiques de la particule et du substrat [24].

I.2. Oxydation des substrats métalliques

On a constaté depuis longtemps que, si la formation d'oxydes fragiles était désastreuse pour l'adhérence des substrats, en revanche une certaine oxydation des substrats métalliques était parfois favorable à la bonne accroche des revêtements céramiques [27]. L'origine de ce résultat aléatoire n'était pas véritablement expliquée jusqu'à une étude sur le revêtement de l'acier XC38 [2,28].

En effet, deux hypothèses étaient alors avancées :

- L'oxydation créait une rugosité de surface, qui favorisait l'ancrage mécanique ;
- La surface sur laquelle arrivaient les splats changeait de nature : de métallique elle devenait céramique, ce qui rendait possible une réaction entre phases céramiques, et donc une continuité chimique à l'interface céramique substrat/céramique projetée.

Ce qui a été montré dans le cas de la liaison acier XC 38 /alumine, ou acier 304L /alumine [2,3] (avec préoxydation de l'acier), c'est que la formation d'oxyde(s) de surface est généralement catastrophique pour le revêtement plasma pour les raisons suivantes :

La liaison substrat / oxyde formé est le plus souvent fragile et entraîne un décollement du revêtement à ce niveau-là ;

BY-NC-ND

Le substrat est perturbé par la formation de l'oxyde avec apparition possible d'une porosité interne dans le cas d'une diffusion centrifuge du ou des métaux du substrat pour former la couche oxydée ;

Les coefficients de dilatation des substrats métalliques sont très supérieurs à ceux des oxydes de surface : lors des cyclages thermiques nécessaires au procédé, des contraintes de cisaillement apparaissent à l'interface substrat / couche d'oxyde(s) avec des conséquences désastreuses pour l'adhérence.

En fait, le seul cas où le revêtement se révèle plus solide en utilisant la technique de préoxydation du substrat est celui où la liaison substrat-oxyde est très forte, au point de supporter les cyclages thermiques. Ceci n'a été observé que lorsque l'oxyde formé par préoxydation croît par épitaxie sur le substrat métallique.

On examine ci-après en détail ce qui se produit aux deux interfaces substrat / oxyde et oxyde /dépôt dans un multicouche substrat métallique / oxyde / dépôt céramique, sur l'exemple de l'étude acier XC 38 /wüstite /dépôt d'alumine.

Interface substrat/oxyde

Il est connu dans la littérature que la wüstite possède une croissance épitaxiale à la surface du fer α [25,29], comme illustré à la Figure 3. Ceci est donc un élément très favorable pour utiliser la technique de préoxydation dans le cas du fer et des aciers bas carbone, mais le problème vient de ce que la wüstite ne se forme que sous très faible pression partielle d'oxygène.

BY-NC-ND

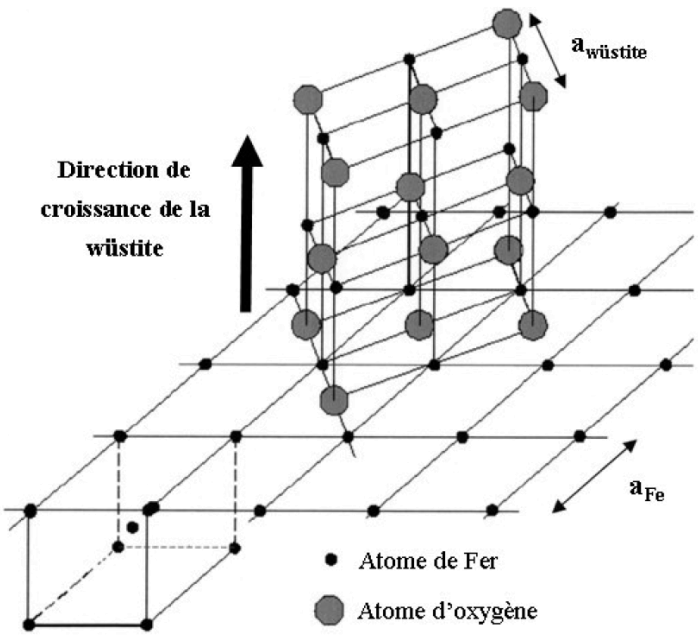


Figure 3 : Croissance de la wüstite sur une face d'un cristal de fer α lorsque la surface initiale du métal est un plan (001) d'après [29]

Dans l'air on obtient l'hématite Fe_2O_3, très fragile et peu cohérente. On est donc obligés de passer par une oxydation sous mélange hydrogène/vapeur d'eau, de mise en œuvre délicate, [30] ou bien sous CO_2, solution plus facile à réaliser industriellement [29].

La wüstite ($Fe_{1-x}O$) obtenue sous ces conditions expérimentales possède une structure cubique à faces centrées et elle croît de telle sorte qu'une face (001) du cube de la wüstite se retrouve parallèle à la face (001) du cube de fer α (cubique centré), mais sa maille a pivoté de 45° (dans le plan commun aux deux réseaux, les arêtes des cubes de $Fe_{1-x}O$ étant sur les diagonales de la face du cube de fer α). Cette relation peut être écrite de la façon suivante pour la face (001) du fer [31] :

(001) $Fe_{1-x}O$ // (001) Fe-α

[010] $Fe_{1-x}O$ // [110] Fe-α

En fonction de l'orientation initiale de la surface du métal, le monoxyde de fer croît selon les relations suivantes [29] :

BY-NC-ND

(001) Fe-α → (001) wüstite

(011) Fe-α → (111) wüstite

(111) Fe-α → (021) wüstite

Différents travaux [32-36] ont monté qu'au-dessus de 950°C l'oxydation initiale du fer débute par la nucléation de cristaux de wüstite à la surface du fer γ (à cette température, c'est le domaine de stabilité du fer γ de structure cubique à faces centrées), les cristaux de $Fe_{1-x}O$ possédant également une relation cristallographique forte avec le fer γ sous-jacent. En effet, Delaey et *al*. [37] rapportent que les deux mailles du fer α (cubique centrée) et γ (cubique à faces centrées) sont liées cristallographiquement par la relation (111) γ // (110) α. On retrouve ainsi la même relation qu'entre la wüstite et le fer α, c'est-à-dire que si la surface libre du métal est un plan de densité maximum de fer α (soit (110)), il vient s'y adapter exactement un plan de densité maximum (111) de $Fe_{1-x}O$ [29].

Cette relation cristallographique [32,35-36] entre le substrat et l'oxyde, en dépit de la forte valeur du coefficient d'expansion volumique à la formation de wüstite (Δ = 1,77), explique que cet oxyde possède une bonne adhérence sur le fer, alors que l'oxyde de degré supérieur (hématite) se détache facilement de la surface. Cette bonne tenue est aussi favorisée par la plus grande plasticité de la wüstite [38-40], probablement due à sa sous-stœchiométrie en fer, l'oxyde acceptant des déformations de fluage. Au contraire, lorsqu'il se forme de l'hématite, celle-ci, très peu plastique et de structure sans relation avec le substrat (hexagonale) conduit vite à la formation de soufflures très visibles [39,40].

Interface oxyde/dépôt

L'étude de l'interface wüstite / dépôt d'alumine par APS (Air Plasma Spraying) [2] a identifié un lien structural entre le substrat et le dépôt illustré par les clichés de microscopie électronique en transmission (MET) de la Figure 4. Durant le préchauffage précédent la projection plasma, la partie supérieure de la wüstite $Fe_{1-x}O$ s'oxyde en magnétite Fe_3O_4, dans une transformation cristallographique topotactique, si bien que les particules d'alumine fondue s'écrasent sur la magnétite et non sur la wüstite. On a constaté que la présence de la structure spinelle inverse de la magnétite entraîne, par hétéroépitaxie homoaxiale, la

BY-NC-ND

cristallisation des premières lamelles d'alumine dans sa variété γ (structure cubique), comme le montre la Figure 5.

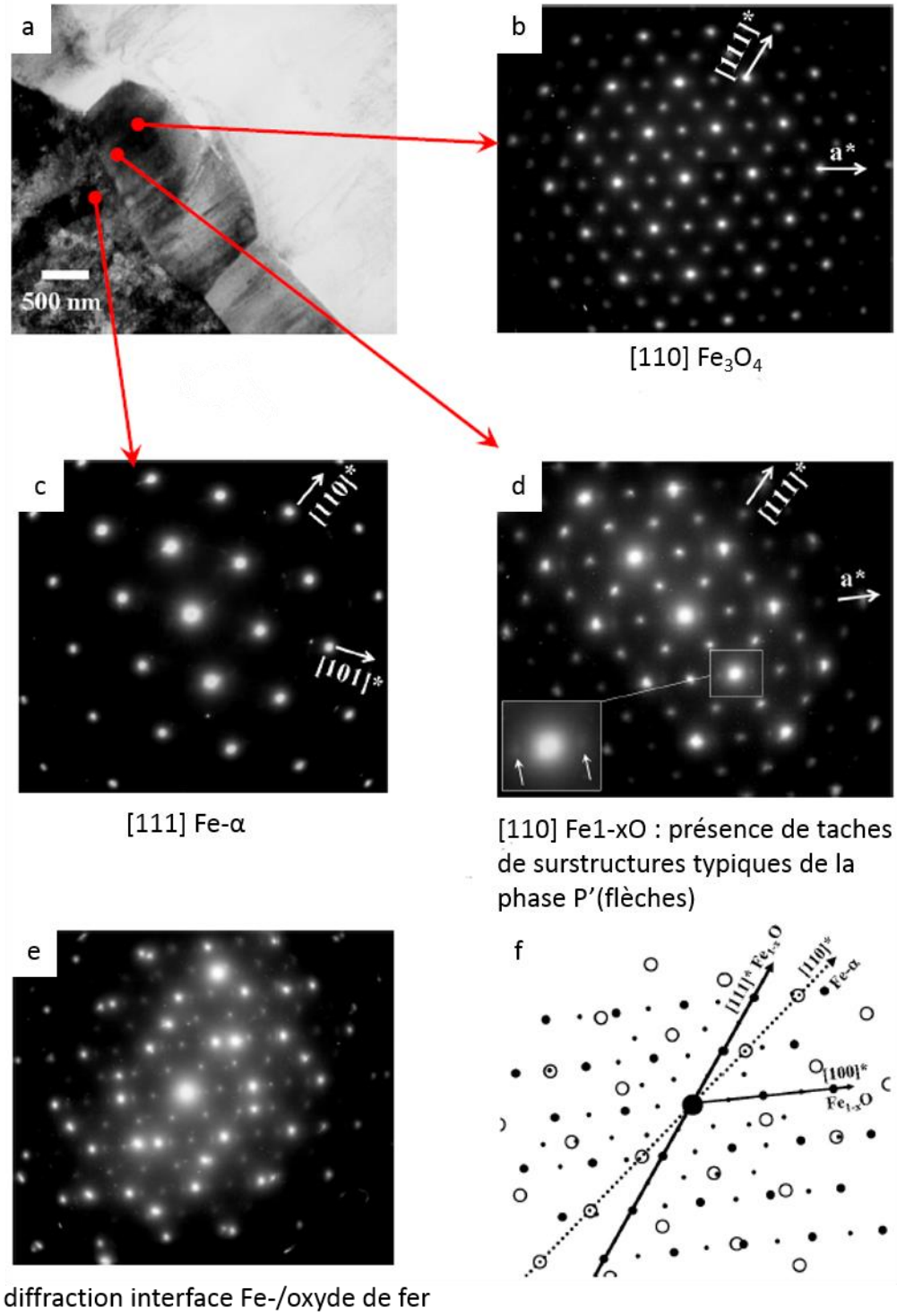


Figure 4 : Interface acier/oxyde de fer pour un cristal « plat » [2]

BY-NC-ND

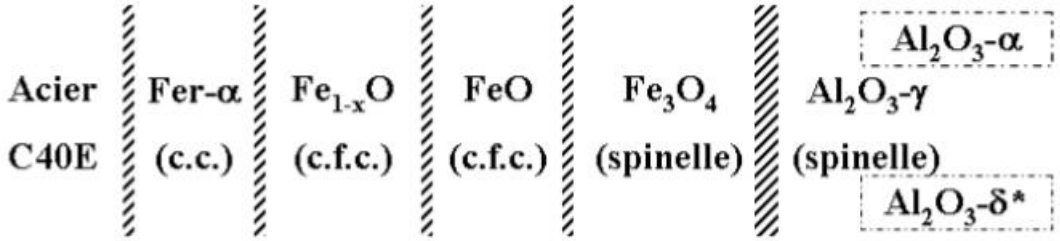


Figure 5 : Construction schématique non à l'échelle de la continuité des phases du système substrat/oxyde de fer / Alumine-γ [2]

Les valeurs d'adhérences élevées (> 50 MPa) obtenues par ce procédé ont été justifiées par la continuité physico-chimique des différentes phases présentes dans la zone interfaciale : on passe ainsi de l'acier XC 38 de structure Fe α à l'alumine α de surface par une succession de glissements de composition et de structures selon :

acier (Fe α) → fer (Fe α) → wüstite (c.f.c.) → magnétite (c.f.c.) → alumine (γ) → alumine (α)

La jonction la plus remarquable est celle entre la magnétite et l'alumine γ dont la très grande solidité a été attribuée à la continuité dimensionnelle des deux réseaux cristallins. La continuité cristallographique et les glissements de composition et donc de caractéristiques physico-chimiques observés en allant de l'acier vers l'alumine a conduit à proposer le nom de « liaison cristallographique » à ce type de jonction céramique / métal.

I.3. Oxydation du nickel à haute température dans l'oxygène

La corrosion sèche des métaux (c'est-à-dire dans les gaz chauds) a fait l'objet d'un très grand nombre d'études depuis la fin du XIXe siècle. On ne reprend pas ici de considérations générales sur la cinétique hétérogène, qui a fait, elle aussi, l'objet de nombreux travaux [41-45]. Cette branche de la physico-chimie fait appel à des considérations thermodynamiques, cinétiques et à des observations morphologiques, pour rechercher les mécanismes réactionnels, dans la perspective ultime d'améliorer la résistance des pièces industrielles soumises à ce genre de corrosion.

BY-NC-ND

A ce titre, le nickel, seul ou allié, a lui-même été très étudié, mais essentiellement dans l'oxygène ou dans l'air. Sachant qu'une part importante du présent travail est consacrée à l'oxydation du nickel sous CO_2, qui n'a été que très peu étudiée [46-48], il est apparu indispensable de faire le point sur les connaissances à propos de l'oxydation sous oxygène.

I.3.1. Les oxydes de nickel

L'oxydation du nickel par le dioxygène O_2, suit l'équation suivante :

Équation 1 : $Ni_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow NiO_{(s)}$

car on admet généralement qu'il n'existe qu'un seul oxyde de nickel, NiO, la bunsénite, oxyde ionique composé de Ni^{2+} et de O^{2-}, qui est donc à la fois le protoxyde et le monoxyde de nickel (les deux appellations étant utilisées). Cependant l'existence de deux autres oxydes, le sesquioxyde Ni_2O_3 et le dioxyde NiO_2 est attestée [49-51], impliquant la présence d'ions Ni^{3+} et Ni^{4+}, l'oxyde Ni_3O_4 ayant aussi été signalé. Cependant ces oxydes sont en fait anecdotiques et ils n'apparaissent pas dans les tables thermodynamiques.

Les procédés de fabrication de NiO_2 utilisent la voie humide à partir du nitrate hydraté $Ni(NO_3)_2,6H_2O$ [49] ou bien des techniques très particulières comme la vaporisation laser sous faible pourcentage de CO_2 [52].

La littérature montre que Ni_3O_4 existe sous la forme hydratée $Ni_3O_4,2H_2O$ et peut être formé à partir de dioxyde de sodium fondu sur du nickel [53], ou bien lorsque le nickel est immergé dans de l'acide sulfurique en suivant les réactions suivantes [54] :

Équation 2 : $Ni + OH^- \rightarrow NiOH^+ + 2e^-$

Équation 3 : $3\ NiOH^+ + OH^- \rightarrow Ni_3O_4 + 4H^+ + 2\ e^-$

I.3.2. Le nickel

Le nickel peut exister en variété cristalline hexagonale, dans certaines préparations particulières [55-57], mais en pratique on ne rencontre que sa structure cubique à faces centrées, qui est également celle de NiO, de type NaCl (cf. la Figure 6). Quelques-unes de leurs caractéristiques sont fournies au Tableau 1.

BY-NC-ND

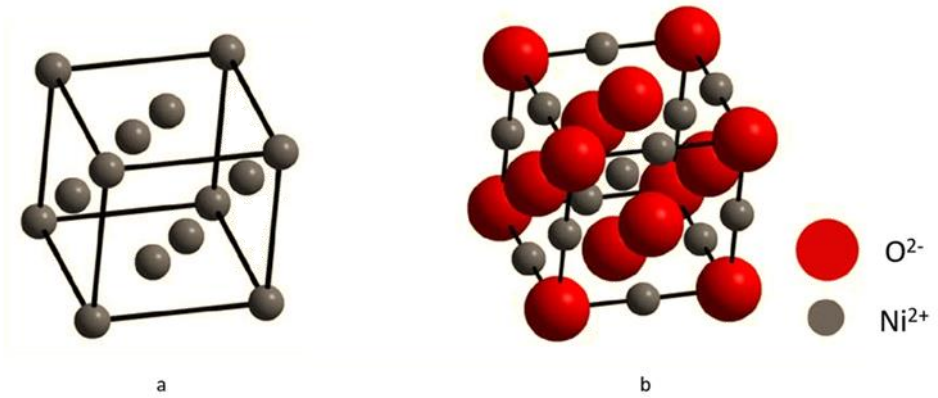


Figure 6 : Structures cristallographiques cubique à faces centrées (a) du nickel et (b) du protoxyde de nickel [58]

Tableau 1 : Caractéristiques du nickel et du protoxyde de nickel [59]

	Nickel	Protoxyde de nickel (NiO)
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	58,69	74,69
Paramètre de maille (nm)	0,3520	0,4176
Masse volumique à 25°C ($g.cm^{-3}$)	8,90	6,60-7,45
Température de fusion (°C)	1455	1957-2090

Il a été rapporté (Figure 7) l'existence de relations d'épitaxie lors de la croissance du NiO sur du nickel à haute température. La Figure 7-a montre la relation d'épitaxie lorsque le protoxyde de nickel se développe sur le plan (001) du nickel. Dans ce cas, les relations d'épitaxie sont les suivantes :

(001)Ni//(001)NiO

[001]Ni//[001]NiO

Lorsque le NiO croît sur le plan (111) du nickel (Figure 7-b), la relation d'épitaxie est alors (111) Ni // (001) NiO [60].

BY-NC-ND

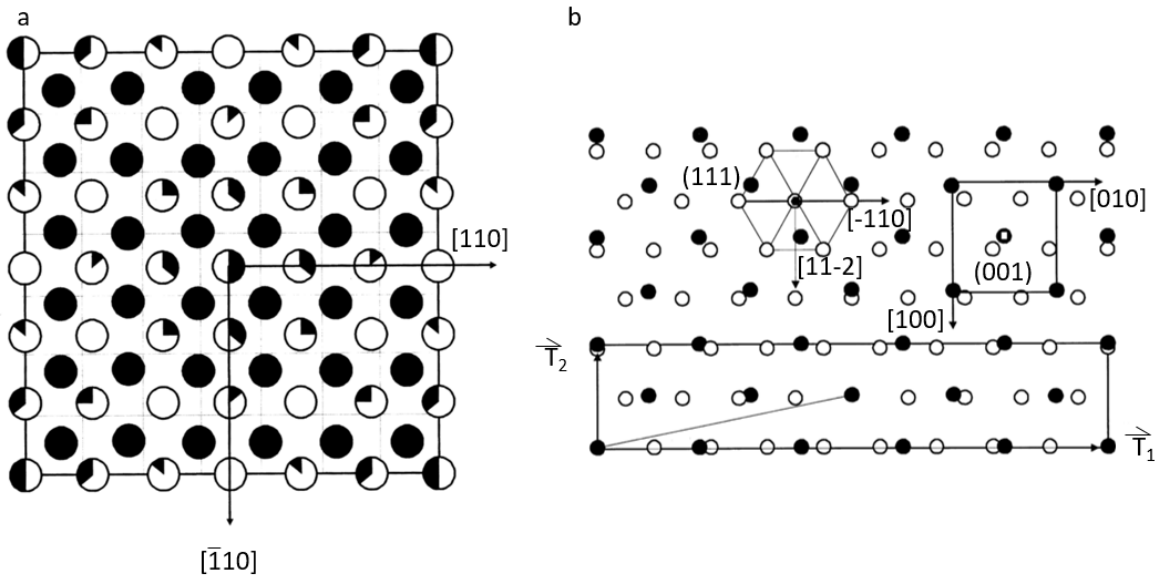


Figure 7 : Structures des interfaces 3D pour deux relations d'épitaxie entre Ni et NiO [60] :

(a) Relation d'épitaxie (001) Ni // (001) NiO avec les cercles noirs qui correspondent au sous-réseau d'oxygène alors que les cercles blancs sont les positions occupées par des ions Ni. Les cercles partiellement remplis correspondent à là présence de Ni.

(b) Relation d'épitaxie (111) Ni // (001) NiO ; les cercles pleins et vides représentent les positions des ions Ni au sein des réseaux du NiO et du nickel respectivement.

Il est admis que les défauts majoritaires dans l'oxyde sont des lacunes du sous-réseau cationique [61] dues à la présence d'ions Ni^{3+}, donnant la formule $Ni_{1-x}O$, l'écart à la stœchiométrie *x* dépendant de la température suivant la relation suivante [62,63]. :

$$\text{Équation 4 : } x = K \exp\left(-\frac{80}{RT}\right)$$

sous $P_{O_2} = 10^5$ Pa, K étant une constante pré-exponentielle où R est la constante des gaz parfait et T la température en K

L'Équation 5 explicite en notation de Kröger-Vink [64] la formation des lacunes de nickel doublement ionisés :

$$\text{Équation 5 : } \frac{1}{2} O_2 = [V''_{Ni}, 2h^{\bullet}] + O_O$$

où V''_{Ni} représente les lacunes de nickel doublement ionisées et O_O un ion O^{2-} à sa place dans le réseau de NiO.

BY-NC-ND

La présence d'atomes d'oxygène en positions interstitielles a également été mentionnée suite à des essais d'oxydation utilisant des marqueurs isotopiques (^{18}O). Néanmoins, le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans NiO reste 10^5 à 10^6 fois inférieur à celui des cations métalliques [62].

I.3.3. Thermodynamique : le diagramme de phases Ni – O

Le diagramme de phase de la Figure 8 montre que le seul oxyde stable est NiO avec une température de fusion de 1957°C à pression atmosphérique. Ce diagramme possède un point eutectique pour une température de 1440°C et un pourcentage de 1% atomique d'oxygène.

La solubilité de l'oxygène dans le nickel solide au-dessous de la température de l'eutectique est d'environ 0,05% atomiques [65].

La phase la plus importante par rapport au diagramme de phase à des températures élevées est le polymorphe à haute température de NiO : bunsenite. [65-67].

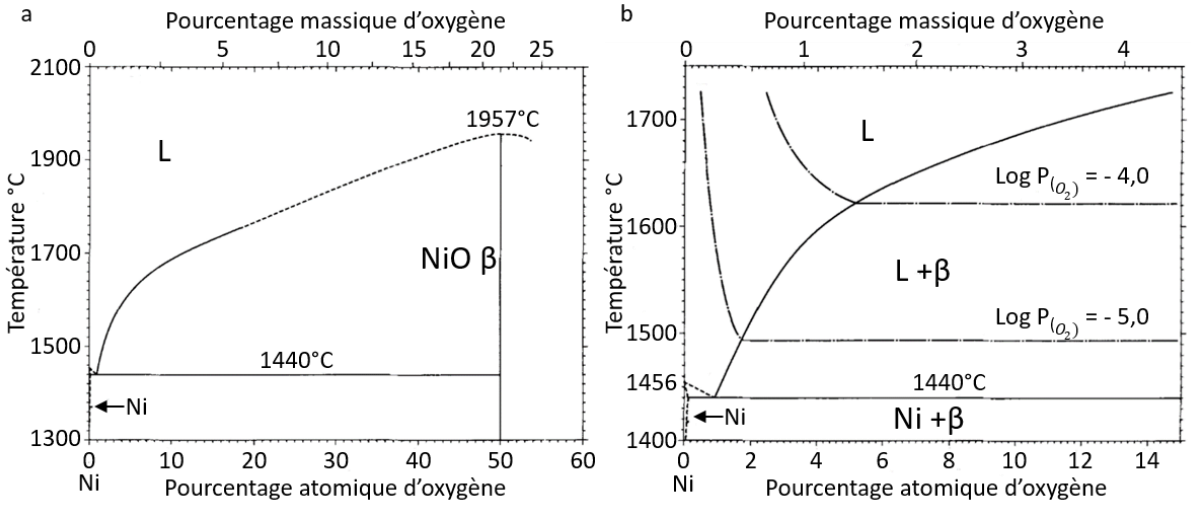


Figure 8 : Diagramme calculé et expérimental de phase Ni-O [65] : (a) diagramme entier et (b) détail pour les faibles teneurs d'oxygène

BY-NC-ND

I.3.4. Thermodynamique : les diagrammes de volatilité

Les diagrammes de volatilité [42] établissent les conditions d'existence des phases solides ou gazeuses d'un élément en fonction de la pression d'un gaz réactif à une température donnée [42]. Ils présentent donc en particulier de l'intérêt pour l'étude des réactions solide/gaz.

I.3.4.1 Le carbone et ses oxydes

Dans ce travail nous nous intéressons à des réactions d'oxydation sous CO_2. On peut ainsi considérer les différents équilibres susceptibles d'intervenir, à commencer par celui correspondant à l'Équation 6 :

Équation 6 : $2\ CO_{2(g)} = 2\ CO_{(g)} + O_{2(g)}$

auquel se rajoutent deux autres faisant intervenir le carbone solide :

Équation 7 : $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$

Équation 8 : $2\ C_{(s)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)}$

La Figure 9 présente le diagramme de volatilité de ces espèces à une température de 1200K. La ligne pointillée horizontale correspond à la pression en CO_2 de 10^5 Pa, valeur maximale dans les conditions expérimentales utilisées dans ce travail. Dans ces conditions, l'Équation 6 est la seule pouvant exister, tant que la pression partielle en O_2 est supérieure à 10^{-12} Pa.

BY-NC-ND

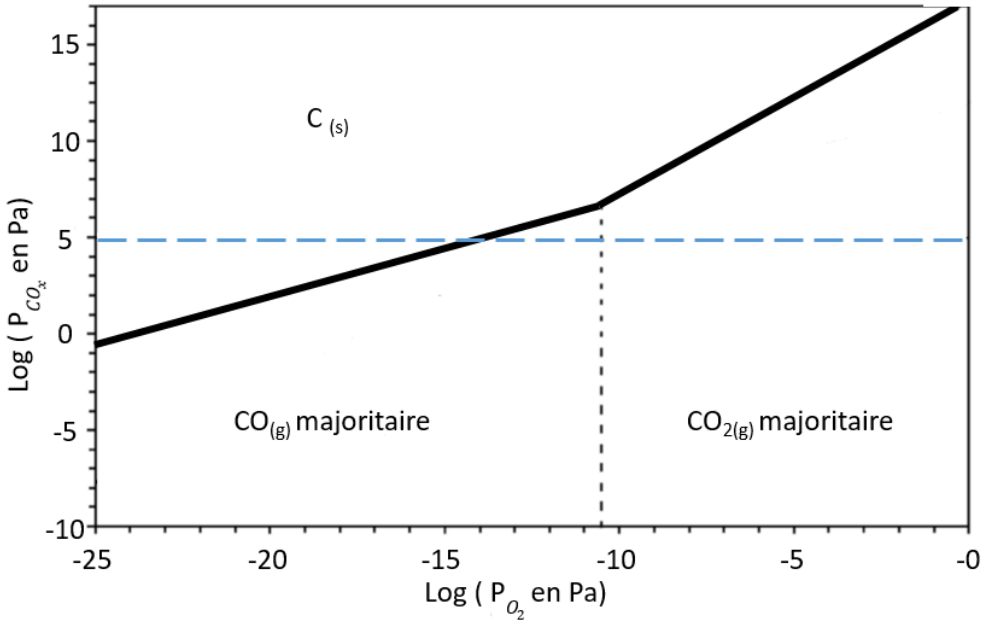


Figure 9 : Diagramme de volatilité du carbone et de ses oxydes à 1200K

A 1200 K, la constante de l'équilibre (6) vaut 3,05 10^{-16}, et on en déduit que la pression d'équilibre de l'oxygène, sous CO_2 seul, est P_{O_2}= 0,42 Pa soit log P_{O_2} = -0,37.

I.3.4.2 Le nickel et ses oxydes

L'Annexe 2 présente le mode de construction du diagramme de volatilité du nickel et de ses oxydes, en considérant toutes les réactions possibles de ce système, rapportées dans le Tableau 2. Le diagramme est présenté à la Figure 10 à une température de 1200 K.

Tableau 2 : Enthalpies libres standard des réactions possibles dans le systéme Ni-O

Réactions	ΔG° 1200K (kJ.mol^{-1})
$Ni_{(g)} = Ni_{(s)}$	-251,821
$Ni_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = NiO_{(s)}$	-383,979
$Ni_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = NiO_{(g)}$	185,019
$NiO_{(g)} = NiO_{(s)}$	-317,177
$Ni_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = NiO_{(s)}$	-132,158

BY-NC-ND

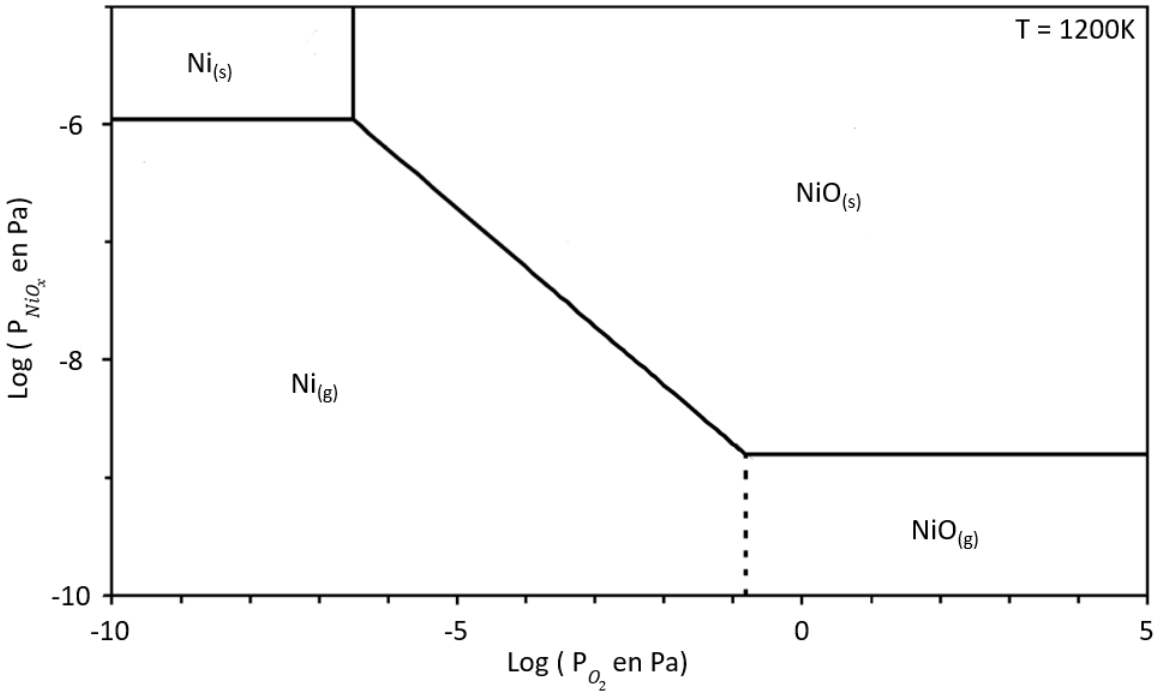


Figure 10 : Diagramme de volatilité du nickel et de ses oxydes à 1200 K

On voit que l'oxyde de nickel présente une très large zone de prédominance à 1200 K, pour des pressions d'oxygène supérieures à 3,18 10^{-7} Pa soit log P_{O_2} = - 6,5 et donc que, sous CO_2, c'est-à-dire sous une pression d'oxygène supérieur à $10^{-0,37}$ Pa, on se situe dans la zone de stabilité de $NiO_{(s)}$, cet oxyde étant d'ailleurs assez stable puisque sa pression partielle est limitée à 1,56 10^{-9} Pa.

Thermodynamiquement parlant, la réaction du nickel placé à 1200 K sous CO_2 forme donc le protoxyde NiO.

I.3.5. Thermodynamique : les diagrammes d'Ellingham

Les diagrammes d'Ellingham fournissent les conditions thermodynamiques de formation des oxydes, placés sous 10^5 Pa de dioxygène, en considérant la variation d'enthalpie libre des réactions considérées en fonction de la température. Pour le nickel et ses oxydes l'Annexe 2 détaille le mode de construction de ce diagramme à partir des données des tables thermodynamiques. Il a été tracé car il est usuellement très utilisé. Il est reproduit à la Figure 11, et permet de confirmer la formation de la bunsénite en fonction de la température sous pression de dioxygène de 1 Bar (# 10^5 Pa) et donc que l'oxydation du nickel est

BY-NC-ND

thermodynamiquement possible, cette réaction pouvant se produire à n'importe quelle température jusqu'à 2913 °C.

Ce diagramme trouve ici l'une de ses limites, puisqu'il ne fournit pas d'informations sur le comportement du nickel sous pression réduite d'oxygène, ce qui correspond aux conditions expérimentales de la présente étude, contrairement au diagramme de volatilité présenté précédemment.

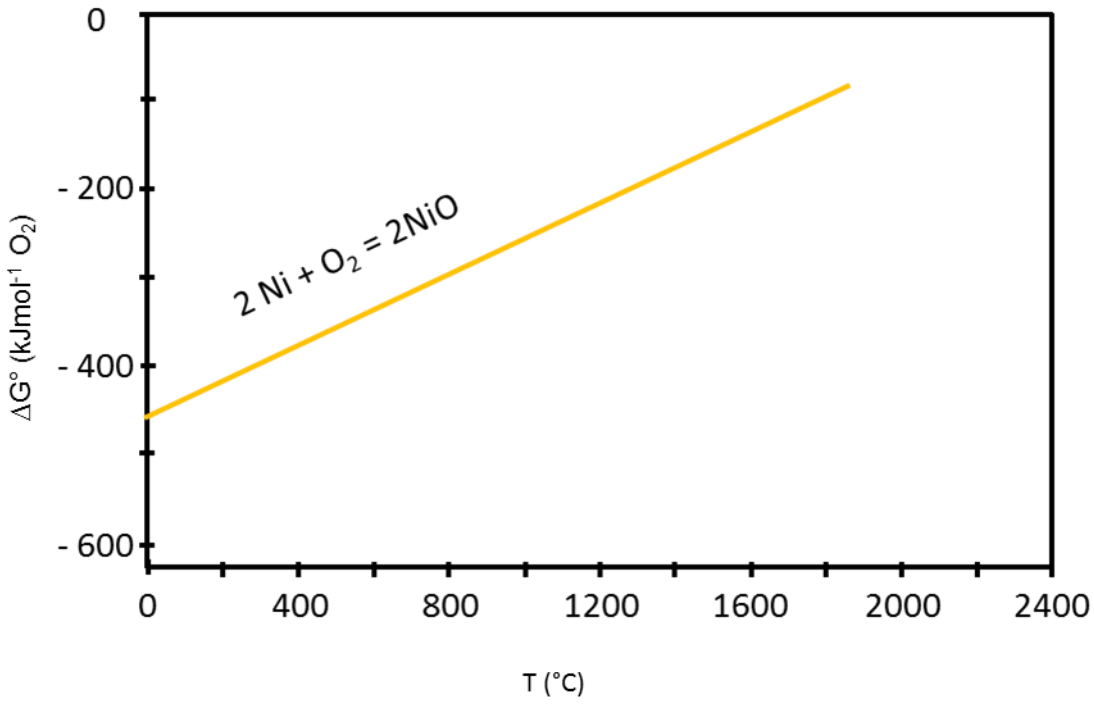


Figure 11 : Diagramme d'Ellingham donnant l'enthalpie libre standard de formation de NiO en fonction de la température [68]

I.3.6. Cinétique d'oxydation du nickel

Les études cinétiques disponibles sur l'oxydation du nickel portent sur la corrosion sèche dans l'air et dans l'oxygène pur [58,64,69].

I.3.6.1 Equation de vitesse

Selon les auteurs, il apparaît que le nickel en plaques s'oxyde dans l'oxygène ou dans l'air en suivant une loi parabolique simple :

BY-NC-ND

$$\text{Équation 9 : } \frac{1}{k_p}\Delta m^2 = t$$

ou complète :

$$\text{Équation 10 : } \frac{1}{k_l}\Delta m + \frac{1}{k_p}(\Delta m)^2 = t$$

Δm représentant le gain de masse par unité de surface à la formation de l'oxyde selon l'Équation 11 en fonction du temps t, k_l et k_p étant les constantes de vitesses linéaire et parabolique respectivement.

$$\text{Équation 11 : } Ni_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = NiO_{(s)}$$

La comparaison des valeurs expérimentales des constantes paraboliques k_p, obtenues par différents auteurs, a été établie par Peraldi [69] en coordonnées d'Arrhenius. Elle est reproduite à la Figure 12 et montre une très grande dispersion des valeurs pour des températures comprises entre 600°C et 1000°C, allant jusqu'à un facteur 10 000. Malgré ces écarts considérables, certains auteurs veulent voir une brisure dans la représentation d'Arrhenius à des températures comprises entre 900 et 1000°C [70] considérée comme pouvant être provoquée par l'état de surface ou des impuretés dans le nickel [71], cette dernière explication étant la plus probable pour justifier les écarts des constantes de vitesse. En effet, sachant que la semi-conduction de type p est due aux ions Ni^{3+} qui sont en petite quantité dans $Ni_{1-x}O$, il suffit que le nickel étudié contienne des traces d'un métal de degré d'oxydation inférieur à Ni^{2+} (alcalin Me^{+}) pour transformer la semi-conduction de type p en semi-conduction de type n. De même des traces de métaux de degré d'oxydation supérieur (Me^{3+}, comme le fer ou Me^{4+} comme le titane, ou Me^{5+} comme le vanadium, ou encore Me^{6+} comme le chrome) suffisent à accroître de façon considérable la quantité des porteurs de charge dans l'oxyde, et par conséquent la vitesse de corrosion, dans la mesure où l'étape limitante est admise comme étant la diffusion wagnérienne [72] dans la couche d'oxyde.

Il a également été mis en évidence que l'orientation cristalline du nickel induisait aussi de sensibles changements de la vitesse de diffusion dans l'oxyde. Ainsi l'oxydation de monocristaux de nickel orientés (100) est plus rapide que celle de monocristaux d'orientations (110), (111) et (112) [73], les énergies d'activation étant elles-mêmes modifiées, allant de 80 à 100 $kJ.mol^{-1}$. Il a aussi été observé par certains auteurs que les cinétiques de croissance des

BY-NC-ND

couches d'oxyde, pour les températures intermédiaires, sont plus rapides que celle prévues à partir des données diffusion en volume [74] ; la cinétique d'oxydation du nickel entre 800 et 1000°C est alors de type cubique [57,60] (« parabolique retardée »), ce qui reste difficile à expliquer de manière simple.

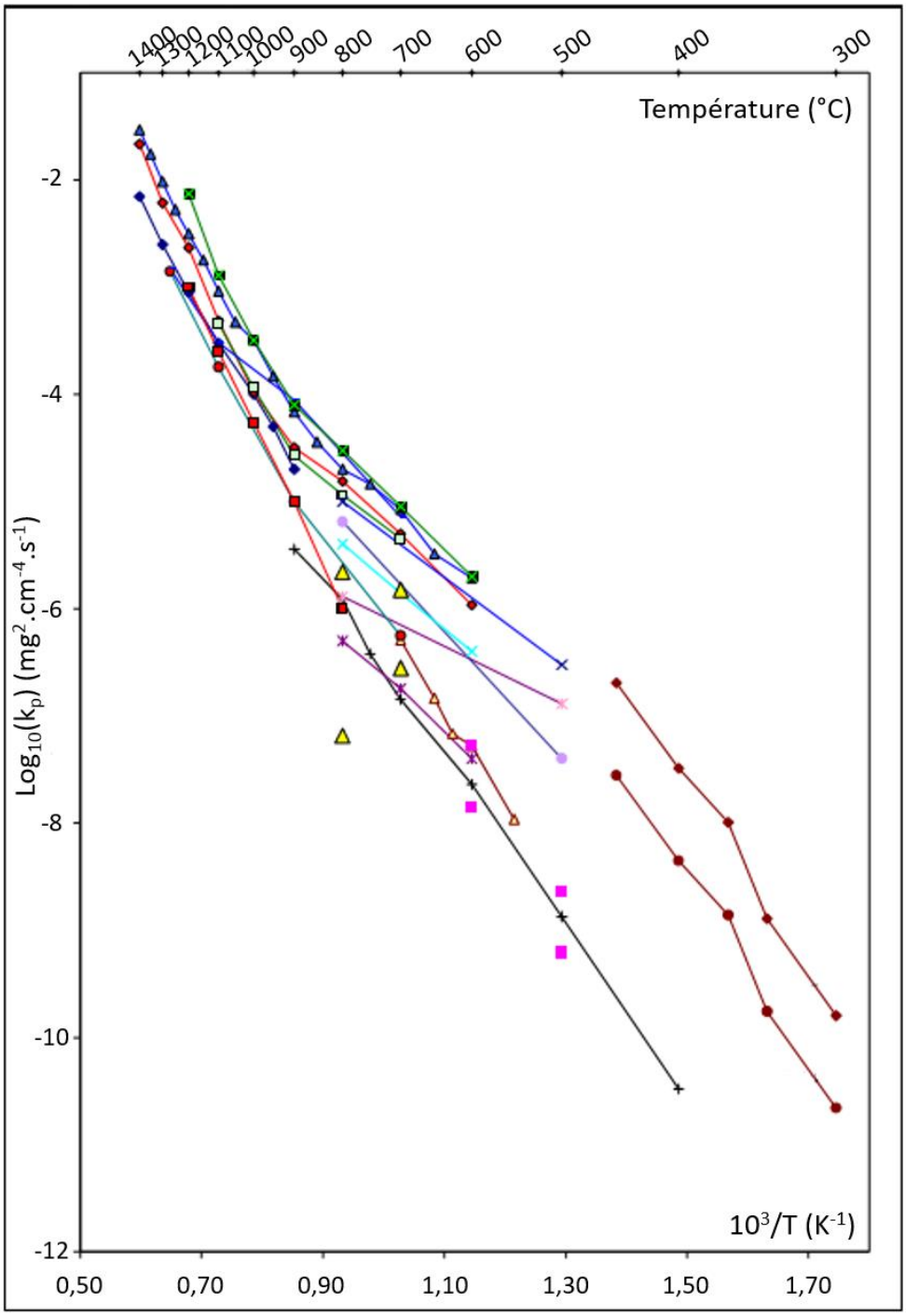


Figure 12 : Revue bibliographique des constantes paraboliques k_p de l'oxydation du nickel d'après PERALDI [69]

BY-NC-ND

I.3.6.2 Les différentes morphologies des couches d'oxyde

Des études ont été réalisées sur la morphologie des couches d'oxyde de nickel sous oxygène : dans le domaine de température 450 – 1200°C et pour des épaisseurs comprises entre 0,5 et 70 µm trois types de morphologies de surface sont observées, et reproduites à la Figure 13.

- Pour les plus hautes températures (> 900°C) les couches de NiO sont constituées de grains facettés ;
- Pour des faibles épaisseurs et des températures basses (≈ 600 °C), la morphologie est cellulaire ;
- À ces deux types de morphologies, se superpose, pour les températures dites intermédiaires, un domaine caractérisé par la croissance de plaquettes de NiO.

Pour les vues en coupe, de la même façon trois types de microstructures sont identifiées (cf. la Figure 14) :

- Pour les hautes températures la couche est simplex et compacte ;
- Pour les faibles épaisseurs et les basses températures, la microstructure est caractérisée par une forte porosité ouverte associée à l'aspect cellulaire : la couche est simplex et poreuse ;
- Pour des épaisseurs de couches d'oxydes comprises entre 3 et 30 µm et des températures d'oxydation comprises entre 600 et 800°C, la couche est duplex, c'est-à-dire, formée d'une couche externe compacte, parfois colonnaire, et d'une couche interne.

Ces morphologies distinctes sont de nature à entraîner des mécanismes réactionnels différents, et peuvent aussi justifier la dispersion des résultats cinétiques obtenus expérimentalement.

BY-NC-ND

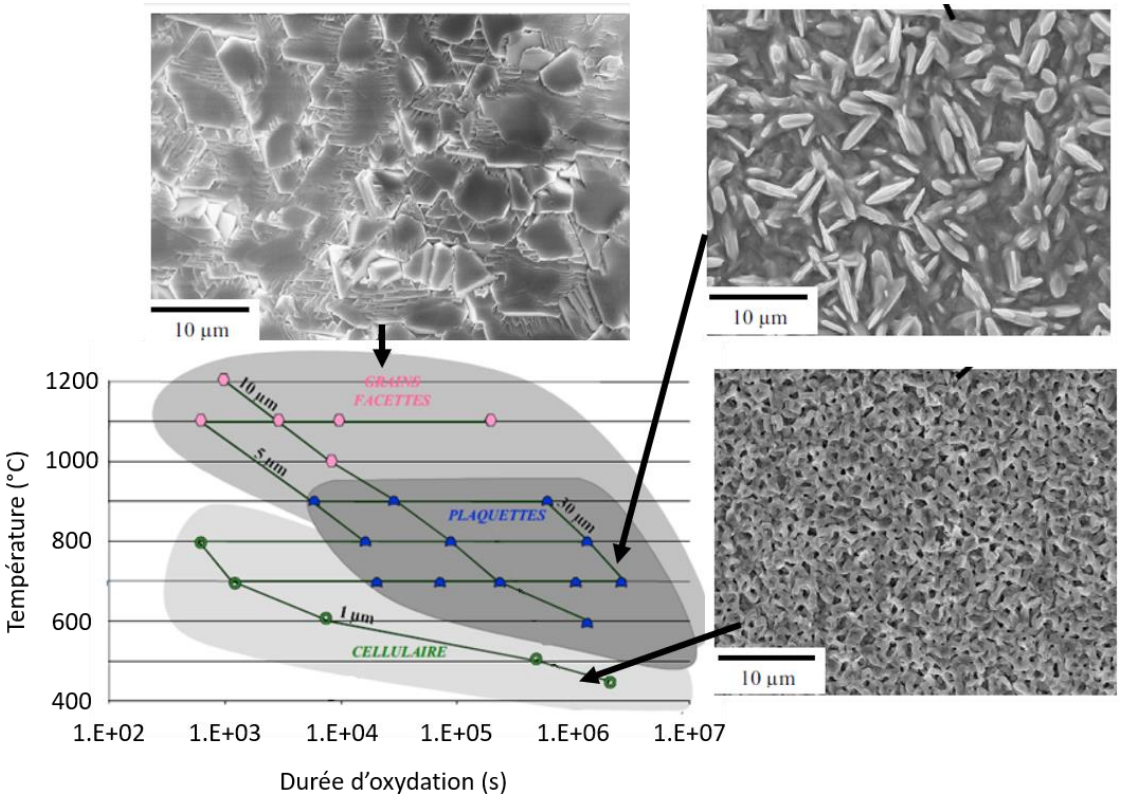


Figure 13 : Carte des morphologies de surface des couches d'oxyde en fonction du temps, de la température et de l'épaisseur moyenne de la couche [69]

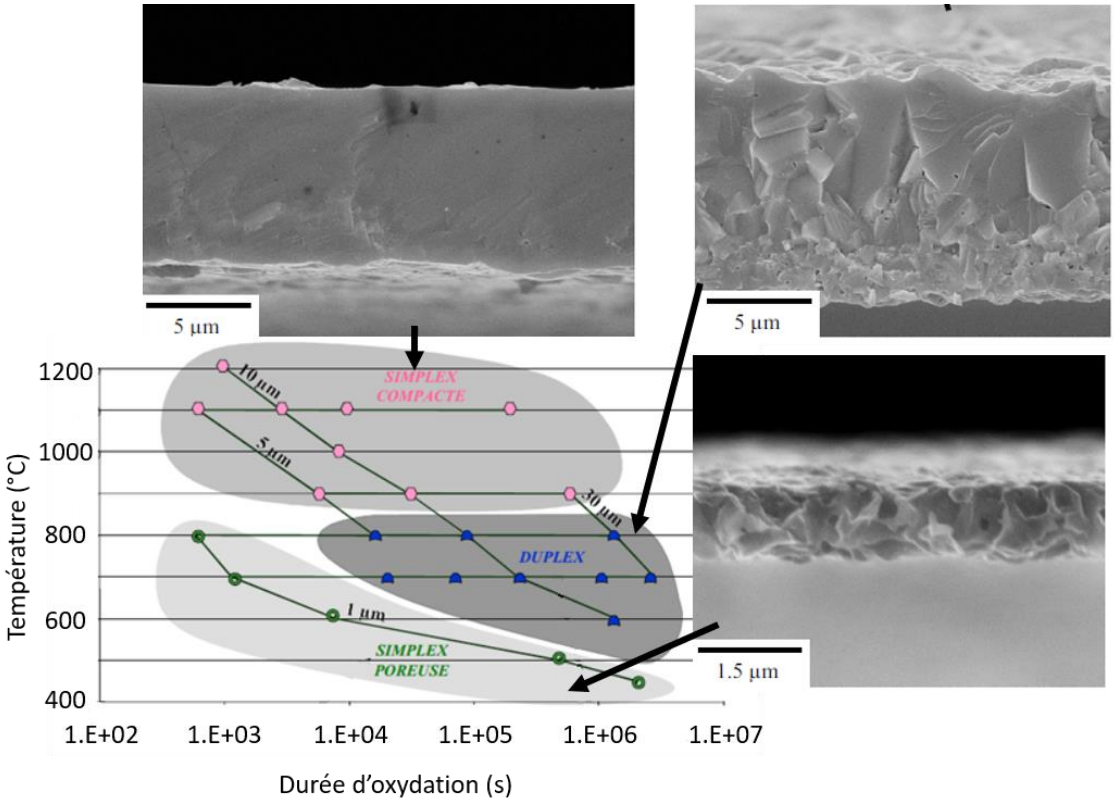


Figure 14 : Carte des microstructures de NiO en fonction du temps d'oxydation de la température et de l'épaisseur moyenne de la couche [69]

BY-NC-ND

I.4. Les méthodes de caractérisation de l'adhérence des dépôts plasma

Plusieurs méthodes d'essais mécaniques [77-84], ont été mis au point afin d'évaluer l'adhérence des revêtements, notamment des revêtements réalisés par projection plasma. Parmi les tests les plus répandus, on peut citer ceux de la broche [78], de l'indentation interfaciale [77,80], du cisaillement [81], le test d'adhérence par arrachement [82], les essais de flexion (trois ou quatre points [80]) et les essais sur double éprouvette en porte-à-faux (DCB) [77].

Parmi eux, l'essai normalisé d'adhérence par traction ASTM C633 [85] est la méthode la plus couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa fiabilité. Ce test consiste à coller de part et d'autre de l'échantillon des plots servant à fixer l'échantillon dans une machine de traction comme illustré à la Figure 15. Tous ces tests, y compris l'ASTM C633, ont leurs limites. Ainsi lors du test de traction ASTM C633, tous les composants du montage sont éprouvés, en particulier la colle époxy qui peut être le maillon limitant si elle casse avant le dépôt, ce qui est le cas quand celui-ci a des valeurs d'adhérence supérieures à environ 50 - 60 MPa, valeur d'adhésion des meilleures colles actuelles.

BY-NC-ND

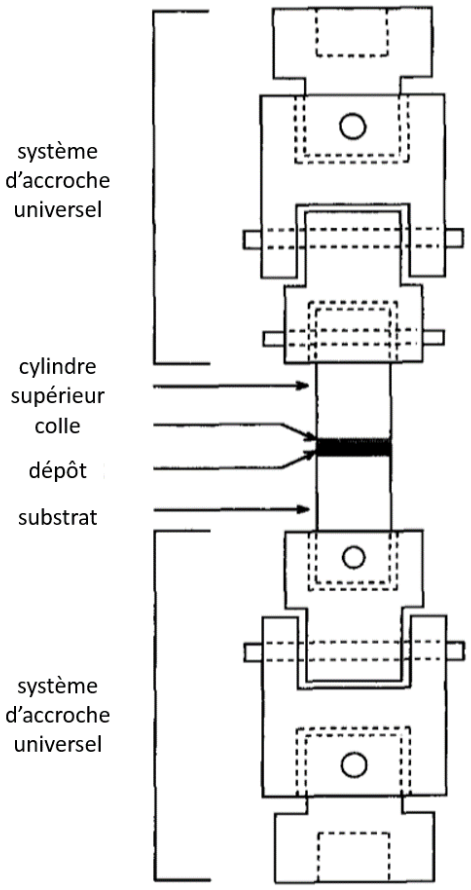


Figure 15 : Schéma de principe du test ASTM C633-13 [66]

Afin de contourner cette difficulté, plusieurs solutions ont été proposées [83,84] avec modifications de l'essai de traction. Par exemple, Qian et *al*. [83] ont introduit, avant la projection thermique, un disque central très mince de carbone (coloré en rouge sur la Figure 16), simulant une fissure à l'intérieur des revêtements. La couche de carbone, de 5 mm de diamètre, est située à des profondeurs différentes des revêtements de la barrière thermique (BT), ce qui favorise la propagation de la fissure pour des faibles charges de traction.

BY-NC-ND

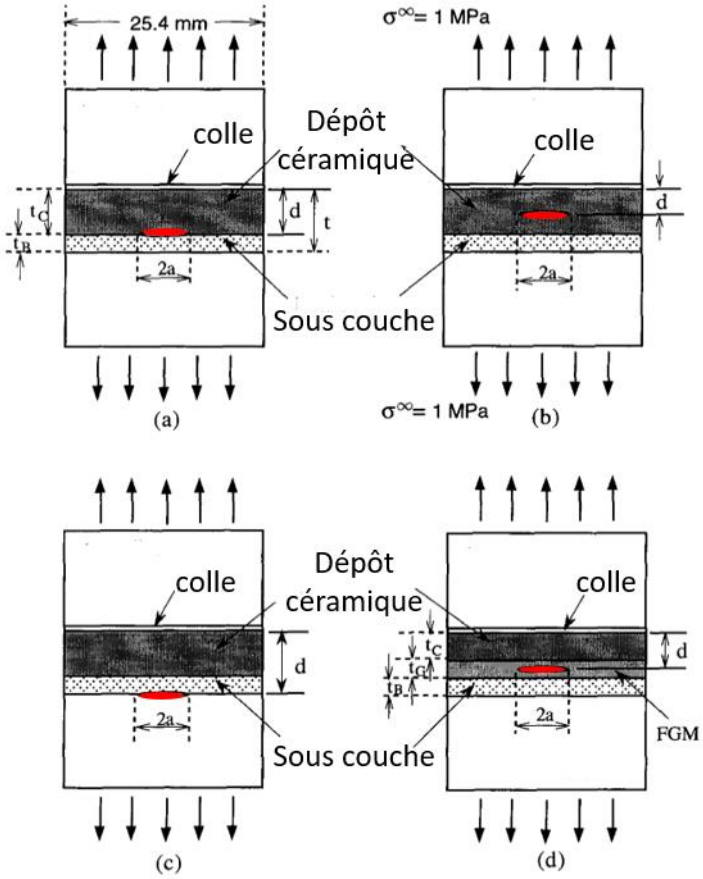


Figure 16 : Schéma du dispositif expérimental de Qian et *al.* [83]

Sur la même idée, Kishi et *al*. [78] ont modifié le test de la broche. Son principe, présenté sur la Figure 17, est de diminuer l'adhérence du dépôt en introduisant un défaut de carbone (graphite) à l'aide de la mine d'un crayon à papier 2B. La trace du crayon est posée sur la périphérie de l'échantillon, avec une largeur de 3 et 7 mm, entre l'étape de sablage et celle de projection. Le test de la broche qui ne nécessite pas la présence de colle, et ainsi modifié, est pertinent pour l'évaluation de l'adhérence des revêtements en projection thermique, mais la configuration des échantillons est assez compliquée, et la mise en œuvre est délicate.

BY-NC-ND

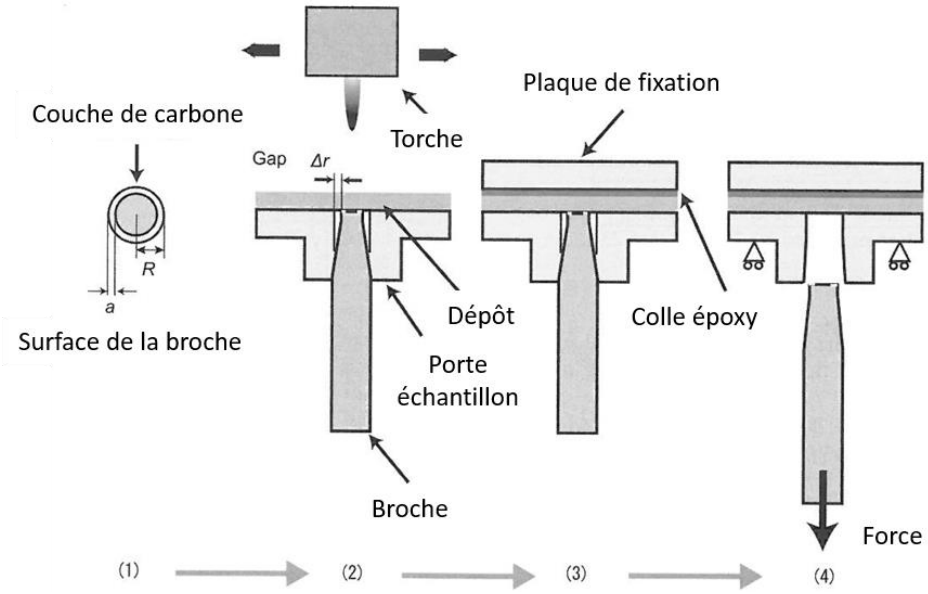


Figure 17 : Schéma du dispositif expérimental de Kishi et *al*. [78]

Ce test a aussi été utilisé par Watanabe et *al.* [84] pour des dépôts obtenus par High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) comme illustré à la Figure 18, cette méthode étant la seule applicable en l'occurrence en raison des déformations sévères des bords de l'échantillon dues au procédé HVOF.

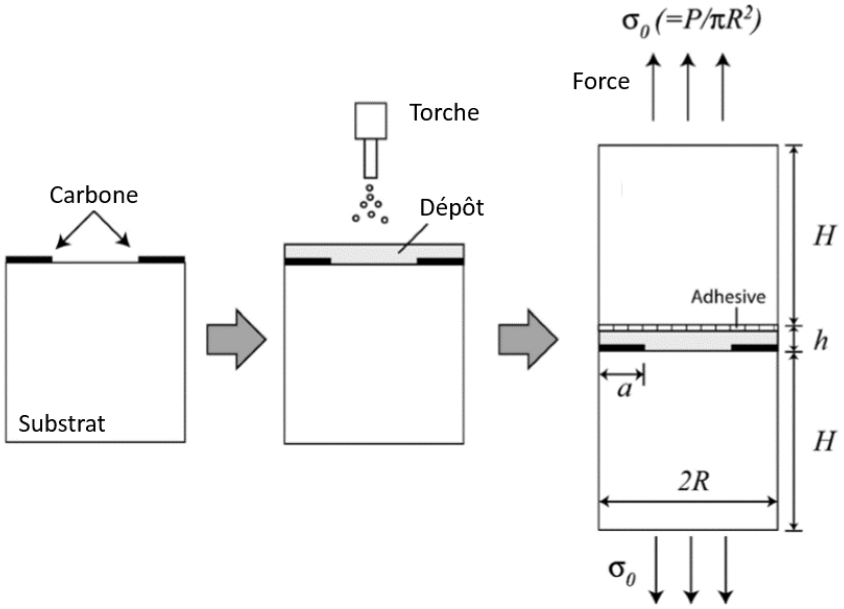


Figure 18 : Schéma du dispositif expérimental de Watanabe et *al*. [84]

BY-NC-ND

Dans le cadre de la présente étude, c'est le test ASTM C633 qui a été retenu, pour sa simplicité de mise en œuvre, et son utilisation courante au laboratoire.

I.5. Simulation par la méthode des éléments finis

La description d'un système mécanique ainsi que son comportement se font classiquement par la résolution d'équations aux dérivées partielles. Ce travail ne peut s'effectuer que pour des cas simples du fait de la complexité des équations différentielles et des intégrales associées. Ceci justifie le développement actuel d'une autre méthode basée sur le calcul numérique, rendue possible et bien répandue dans la recherche appliquée et fondamentale grâce :

- à l'accroissement des capacités des moyens de calcul tels stations et serveurs de calculs ;
- au développement de logiciels commerciaux basés sur la méthode des éléments finis (MEF) permettant de résoudre des problèmes complexes avec des géométries 1D, 2D ou 3D.

Bien évidemment, une approche analytique est toujours possible dans les cas simples comme le cas du système mécanique étudié ici, composé d'un dépôt plasma sur un substrat oxydé ou non, modélisable par un assemblage de deux ou trois couches (nickel / alumine ou nickel / oxyde NiO / alumine) soumis à un essai de traction. Sauf que, si on s'intéresse à une modélisation fine des phénomènes prenant naissance à l'interface dépôt/substrat et fortement influencés par la morphologie et les propriétés des matériaux présents, une modélisation numérique en temps réel des phénomènes transitoires trouve toute sa justification, notamment en ce qu'il permet de visualiser les décollements en fonction du temps.

Il est utile de présenter ici un bref rappel de la méthodologie de la méthode des éléments finis.

Cette méthode fait partie des outils des mathématiques appliquées. Il s'agit de développer, à l'aide des principes issus de la formulation variationnelle ou formulation faible, un algorithme mathématique permettant de rechercher une solution approchée d'une équation aux

BY-NC-ND

dérivées partielles sur un domaine avec conditions aux limites. On parle couramment de conditions de type Dirichlet (valeurs aux bords) ou Neumann (gradients aux bords) ou de Robin (relation gradient/valeurs sur le bord).

Sans prétendre à une description exhaustive, on peut dire que les simulations numériques peuvent permettre de comprendre (recherche fondamentale ou appliquée), de prédire ou de concevoir (automobile, aéronautique, génie civil...). Le calcul numérique permet au chercheur et à l'ingénieur d'analyser des phénomènes qui par leur complexité échappent au calcul « traditionnel ».

Cette complexité peut être de natures très différentes. Elle peut être liée :

- au nombre d'objets à prendre en compte ;
- au grand nombre de paramètres à incorporer dans un calcul.
- à l'évolution des caractéristiques en fonction des variations thermique, mécanique et temporelle…

Les principales étapes d'une simulation numérique par la méthode des éléments finis sont exposées ci-après.

I.5.1. Choix du domaine de calcul

Les problèmes de la mécanique introduisent des entités aux échelles très diverses telles qu'atomes, molécules, grains, inclusions, fibres…, outils et pièces. Pour une majorité de problèmes, une analyse considérant un comportement moyenné sur l'ensemble du système est suffisante. Cependant, certains problèmes soulevés par les avancées dans l'élaboration des matériaux nécessitent une analyse plus fine, avec une prise en compte du couplage entre le comportement des entités à l'échelle inférieure (que nous désignerons par l'échelle microscopique) et la réponse globale du système (que nous désignerons par l'échelle macroscopique). Ce genre de prévision, nécessite des modèles macroscopiques impliquant la description microscopique des phénomènes physiques.

Un des objectifs important de l'étude d'un matériau non homogène est la déduction du comportement global "effectif" ou "apparent" du matériau à partir du comportement des

BY-NC-ND

constituants, du comportement des interfaces entre elles et de l'arrangement géométrique des phases. C'est ce qu'on appelle l'homogénéisation. Il existe plusieurs approches de l'homogénéisation.

Les approches analytiques sont historiquement les plus anciennes, les formulations utilisées considèrent un comportement élastique linéaire. L'extension des formulations au domaine non linéaire n'est pas triviale et reste un domaine ouvert de recherche.

I.5.2. Représentation des milieux hétérogènes

Travailler sur des milieux hétérogènes impose d'avoir une représentation d'une certaine forme de base de ces derniers, on définit alors un volume d'homogénéisation, le VER ou Volume Élémentaire Représentatif. Dans le cas idéal, le VER devrait être choisi pour être un volume élémentaire approprié, c'est un volume secondaire statistiquement représentatif de la géométrie microscopique du matériau (Figure 19). Son choix est conditionné par 3 paramètres :

- d : la taille caractéristique des hétérogénéités et des propriétés sujettes à l'analyse ;
- L : la taille de la structure à analyser ;
- l : la taille du VER proprement dit.

La condition entre ces paramètres est :

$d \ll l \ll L$

BY-NC-ND

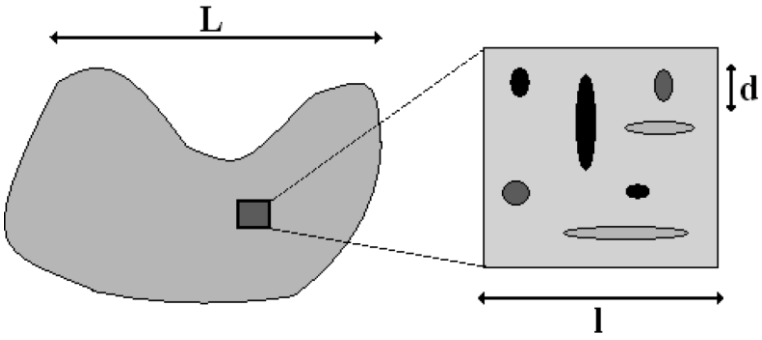


Figure 19 : Milieu hétérogène et son VER, les différentes échelles [86]

I.5.3. Choix des propriétés des matériaux

A l'échelle macroscopique, on constate souvent que les matériaux d'un assemblage multicouche n'ont pas tous un comportement purement élastique. Ces différences de propriétés compliquent l'état des contraintes dans l'assemblage.

Une fois le VER défini, les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux existant dans le VER doivent être obligatoirement spécifiés.

Les matériaux peuvent être considérés dans leur domaine élastique linéaire ou bien viscoélastique.

Les propriétés des matériaux peuvent être également dépendantes de la température, ce qui peut être à l'origine de contraintes thermomécaniques dues principalement aux différences de valeurs de coefficient de dilatation thermique.

I.5.4. Conditions de fonctionnement (conditions aux limites, chargement, maillage)

Les conditions aux limites influencent par leur importance la convergence ou la divergence du calcul numérique. De plus les conditions aux limites appropriées permettent de réduire le domaine représentatif de l'étude de façon à ce que les résultats soient révélateurs du comportement de la pièce à l'échelle macroscopique. Le chargement, ou force appliquée, quant à lui, doit être représentatif de la façon la plus fidèle possible des conditions expérimentales. Bien qu'il soit appliqué sur un VER, le chargement doit être à l'image du chargement macroscopique. Il peut être une source de divergence du calcul numérique s'il est mal modélisé.

BY-NC-ND

Pour finir et avant de lancer le calcul numérique, il faudra passer par l'étape du maillage qui, par son importance, peut être une source d'erreurs non négligeable. L'opération du maillage consiste à transformer un domaine mathématique D à frontière C et un nombre indéfini de points, en un domaine D de frontière C avec un nombre fini de points. Ces points peuvent être obtenus par l'intersection d'horizontales et de verticales servant à découper le domaine d'une façon appropriée à la géométrie en étude. La forme des éléments de découpage obtenus peut être triangulaire ou quadrilatère en 2D ou encore, tétragonale ou cubique en 3D. La densité du maillage doit être adaptée aux particularités du domaine et des zones sous chargement. Dans le cas de l'assemblage nickel / oxyde NiO / alumine, la zone critique est située à l'interface dépôt/substrat où la zone de l'oxyde présente une dimension géométrique (épaisseur) largement inférieure à celle du dépôt ou du substrat. Cette particularité doit être considérée avec soin dans l'opération du maillage, de façon à tenir compte des phénomènes qui peuvent apparaitre au niveau de cette zone, ce qui exige un maillage assez fin. Ce choix peut ne pas s'appliquer au reste de l'assemblage, du fait que le dépôt et le substrat ont des épaisseurs largement plus importantes. Un maillage à densité variable a été choisi, allant de valeurs élevées au voisinage de l'interface à des valeurs plus lâches quand on s'en éloigne dans les deux sens (« vers le haut » dans le dépôt et « vers le bas » dans le substrat).

I.5.5. Interprétation des résultats

Des moteurs graphiques équipent la majorité des logiciels de calculs et leurs offrent la possibilité de visualiser les résultats en fonction du temps et de l'espace. Il est également possible de zoomer aux endroits critiques, ainsi que d'afficher des valeurs maxi et mini de la variable étudiée ; une communication des résultats à des logiciels de traitement de données est également possible.

Pour finir, une visualisation de l'évolution des valeurs des variables en fonction de l'étude est possible sous la forme d'une vidéo.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

BY-NC-ND

II.1. Le Nickel

Le nickel, en provenance de Goodfellow Ldt, se présente sous forme de barreaux de 25 et 12 mm de diamètre et de 20 cm de long, ainsi que de pastilles de 8 mm de diamètre, 0,25 mm d'épaisseur et de masse initiale 111,8 mg. Sa masse volumique est de 8,90 $g.cm^{-3}$, sa pureté est de 99,98% et le Tableau 3 liste les principales impuretés et leur teneur fournies par le fabriquant.

Tableau 3 : Principales impuretés du nickel

Elément	C	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti	Co	Cr	Si
Pourcentage en ppm (atomique)	70	10	10	10	10	10	8	8	8

Les barreaux sont utilisés par la suite pour les tests de revêtement et les pastilles pour l'étude cinétique de l'oxydation sous CO_2.

Les échantillons destinés à être revêtus d'alumine par projection plasma, sont des disques de 25 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur coupés à la scie lente dans les barreaux. Les échantillons sont ensuite soit sablés avec du sable F 36 (corindon 0,420-0,595 mm) pour ceux qui ne sont pas destinés à être préoxydés, soit polis manuellement sur leurs deux bases avec des papiers abrasifs en carbure de silicium (de 120 à 4000 mesh) afin d'assurer une bonne reproductibilité de l'état de surface initial avant préoxydation.

La Figure 20-a représente l'allure du diagramme de diffraction X du nickel en barreau, où l'on observe seulement la réponse du nickel dans sa structure c.f.c. (fiche JCPDS 04-007-0407 cf annexe 4). Sur la Figure 20-b qui fournit le cliché X d'une pastille, on voit que le pic (111) est toujours le plus intense, suivi par le pic (200) et par le pic (220) conformément à la fiche JCPDS.

BY-NC-ND

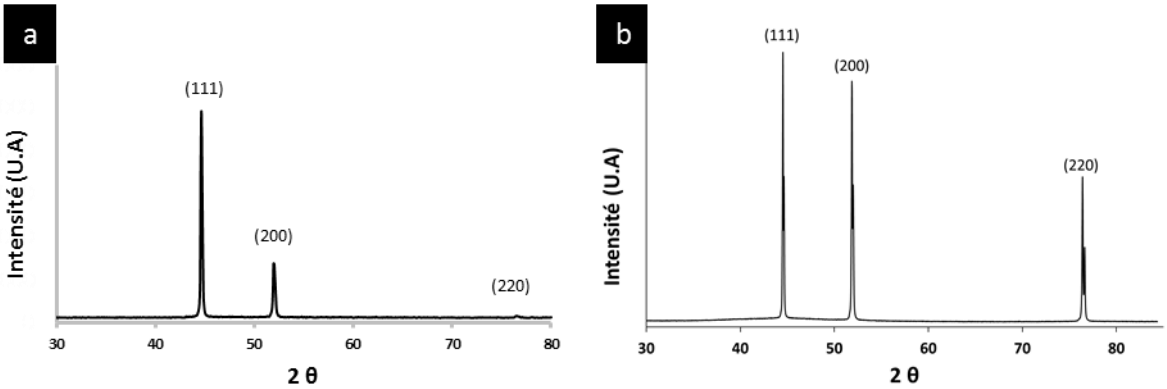


Figure 20 : Diagramme de diffraction des RX du nickel a) sur un barreau b) sur une pastille

La microstructure du nickel, observée en microscopie optique, est illustrée à la Figure 21 après polissage à la silice colloïdale (ϕ = 0,5µm) et attaque chimique par une solution composée de 50 % d'acide acétique et 50 % d'acide nitrique. Les grains sont équiaxes avec des tailles hétérogènes. La Figure 21 illustre la forte variabilité de la taille des grains d'un échantillon à l'autre. La Figure 21-a est composée de gros grains de 75 µm en moyenne. La Figure 21-b quant à elle est constituée de grains dont la taille moyenne est de 40 µm avec des grains allant de quelque micromètre à une centaine de micromètre. En plus de cette hétérogénéité l'attaque chimique montre que l'orientation cristallographique des grains n'est, elle non plus, pas homogène d'un échantillon à l'autre.

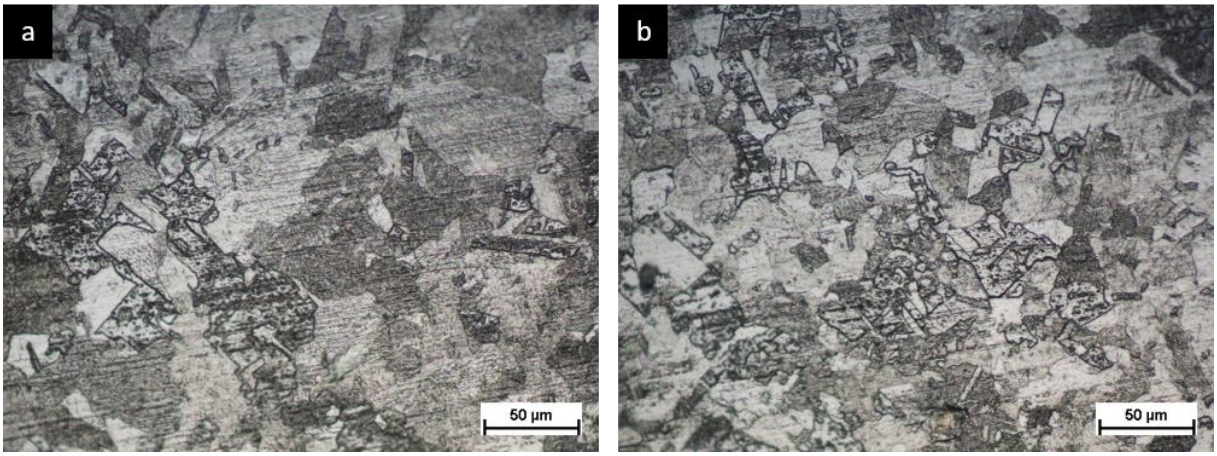


Figure 21 : Microstructure du nickel observée en microscopie optique sur deux échantillons après attaque chimique

BY-NC-ND

II.2. La poudre d'alumine

La poudre d'alumine utilisée pour la réalisation des dépôts est fabriquée et commercialisée par la société HERMAN C. STARCK (Allemagne). C'est une poudre fondue broyée de référence AMPERITE 740.1 [-45, +22 µm]. La micrographie MEB de la poudre est typique d'une poudre fondue et broyée. Cette poudre est constituée essentiellement de la phase stable α (corindon) comme le montre son diagramme de diffraction des rayons X (fiche JCPDS 46-1212) reproduit à la Figure 22. On note la présence de nombreux petits pics qui proviennent de la source X du diffractomètre (tungstène).

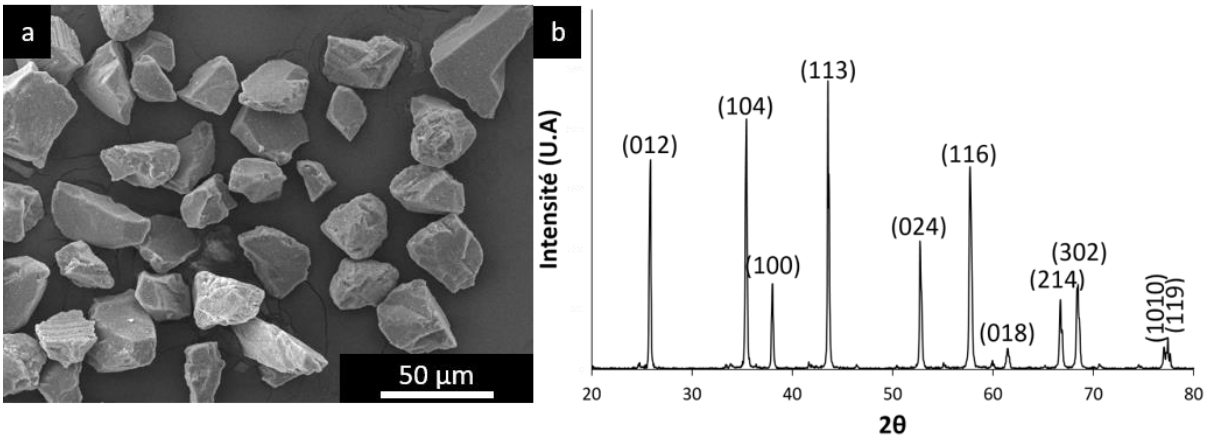


Figure 22 : a) Micrographie MEB de la poudre d'alumine b) Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'alumine

Sa pureté globale est de 99,55 % d'après la fiche de composition du fabriquant présentée dans le Tableau 4. On note la présence du fondant Na_2O en teneur faible, mais qui peut cependant abaisser légèrement sa température de fusion.

Tableau 4 : Composition de la poudre d'alumine

Composés	% massiques
Al_2O_3	99,55
Fe_2O_3	0,05
Na_2O	0,30
SiO_2	0,1

BY-NC-ND

II.3. Les gaz

L'oxydation du nickel a été suivie sous dioxyde de carbone. Il s'agit d'un gaz de qualité courante, dans la perspective d'une éventuelle industrialisation ultérieure du procédé. Sa composition est donnée au Tableau 5.

Tableau 5 : Principales impuretés du CO_2

Eléments	N_2	O_2	H_2O	C_nH_n	CO	H_2
Pourcentage en ppm (atomique)	25	10	7	5	2	1

Pour la thermogravimétrie, on utilise de l'argon fourni par la société Alphagaz, de pureté 99,999 %, les traces résiduelles étant des hydrocarbures C_nH_n< 0,5 ppm, de l'eau H_2O < 3 ppm et de l'oxygène O_2< 2 ppm.

Pour la projection plasma, le gaz vecteur est également de l'argon, mais de qualité U (avec <5ppm de H_2O et <5ppm O_2)

II.4. Diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé est de marque Bruker (D8 ADVANCE) avec anticathode de cuivre (longueur d'onde du rayonnement $\lambda CuK_{\alpha 1}$ = 0,15406 nm) couplé à un monochromateur arrière servant à éliminer la raie K_β du cuivre et la fluorescence éventuelle de l'échantillon. Les acquisitions ont été faites en 2 θ, sur la plage angulaire [30°, 80°] avec un pas de 0,015° et un temps d'exposition de 0,3 s. Les diagrammes de diffraction ont été indexés en utilisant le logiciel DIFFRAC+ qui contient la base de fiches JCPDS.

II.5. Microscopie

Les observations des échantillons ont été faites, selon les cas en microscopie optique ou électronique, à balayage ou en transmission.

II.5.1. Microscopie optique

Les micrographies optiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope NIKON ECLIPSE LV100 permettant des grossissements allant de 50 à 1000. Elles sont numérisées par une caméra NIKON Digital Sight reliée à un ordinateur via l'unité de contrôle NIKON DS-U2. Un logiciel de

BY-NC-ND

traitement d'images (NIKON NIS-Elements BR 3.0) permet de régler les paramètres d'acquisition de la micrographie et de l'exporter en format image (TIF par exemple).

II.5.2. Microscopie électronique à balayage

Les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été obtenues sur un appareil PHILIPS XL30, équipé d'un dispositif EDS avec un détecteur silicium-lithium permettant d'identifier tout élément dont la masse molaire est supérieure à celle du carbone.

II.5.3. Microscopie électronique en transmission

L'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) a été réalisée avec un microscope JEOLJEM-2100F fonctionnant sous une tension d'accélération de 200 kV, muni d'une sonde EDS. La préparation des échantillons par amincissement ionique se fait, en coupe, suivant le schéma sur la Figure 23.

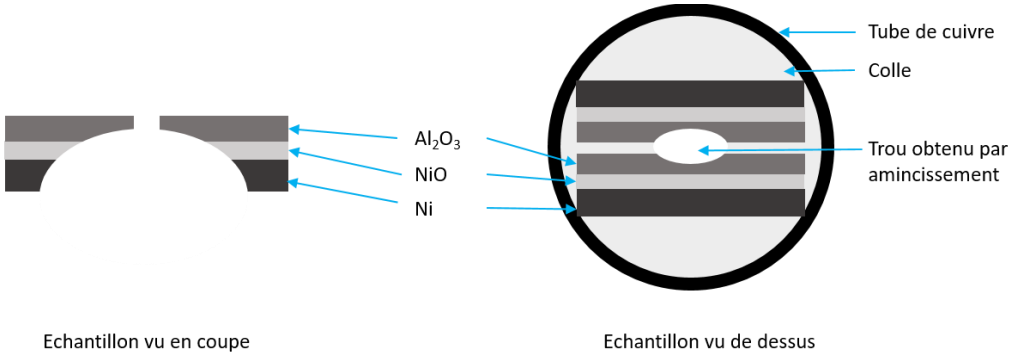


Figure 23 : Schéma de principe du montage des échantillons pour l'amincissement ionique (microscopie en transmission)

II.6. Marqueur de platine

Pour connaître la direction de croissance d'une couche d'oxydes (épaississement par l'interface externe oxyde/gaz ou par l'interface interne oxyde/substrat) on dépose du platine par métallisation. Pour cela un masque est déposé sur les échantillons ne laissant qu'un trait visible, dont l'épaisseur est inférieure à 1 mm. L'échantillon est ensuite métallisé durant 20 min afin de déposer une couche de platine suffisamment épaisse (quelques µm) pour qu'elle puisse être repérée sur les échantillons en coupe par observation en microscopie électronique

BY-NC-ND

à balayage, sans pour autant perturber sensiblement la réaction. Ensuite, les échantillons sont oxydés sous CO_2 puis observés au MEB.

II.7. Thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été menée à l'aide d'une thermobalance de type SETARAM TG Setsys Evo 2400. Elle est constituée d'un four à résistance de graphite permettant de chauffer les échantillons jusqu'à 2400°C, la température étant régulée par un thermocouple de type Pt/Pt-Rh. Les échantillons massifs sont suspendus à l'aide d'un crochet situé à l'extrémité d'une suspension en platine reliée à la balance.

La balance comprend un fléau porté par un ruban de torsion. L'asservissement de ce système par des bobines magnétiques permet de compenser la prise de masse en maintenant le fléau dans la même position horizontale. Le courant circulant dans les bobines est mesuré par un contrôleur et il est transmis au micro-ordinateur qui le convertit alors en variation de masse. On peut mesurer en continu la prise de masse des échantillons jusqu'à 35 g avec une sensibilité est de 0,002 µg.

Les conditions opératoires ont été les mêmes pour tous les échantillons. Ils sont d'abord chauffés à la vitesse de 20°C par minute puis à 5°C par minute pour les cinquante derniers degrés. Cette montée en température se fait sous un balayage de 20 mL/min d'argon (cf. § II-3). Durant cette première partie de l'expérience, la prise de masse est enregistrée afin de s'assurer que l'échantillon ne s'oxyde pas de façon mesurable. Ensuite l'arrivée d'argon est coupée au profit du gaz réactif (CO_2, cf. § II-3) dont le débit est fixé à 12 mL/min.

Après le palier d'oxydation, l'alimentation du four est arrêtée et l'échantillon revient à température ambiante en 50 min environ. Les données recueillies sur ordinateur sont converties au format ASCII pour être traitées sous forme de prise de masse par unité de surface ($\Delta m/S$). En fonction du temps t, on obtient alors une représentation du type :

$$\text{Équation 12 : } \frac{\Delta m}{S} = f(t)$$

Un simple calcul permet de suivre aussi, éventuellement, l'évolution au cours du temps de l'épaisseur *e* du produit formé (ici l'oxyde) par l'Équation 13 :

BY-NC-ND

Équation 13 : $e = \frac{M_{ox} \text{ x } \Delta m/S}{\rho_{ox} \text{ x } a \text{ x} M_O} = 0{,}684\ \Delta m/S$

e étant exprimée en cm, $\Delta m/S$ en g.cm^{-2}.

M_{ox} représente la masse molaire de l'oxyde formé (M_{NiO} = 74,69 g.mol^{-1}), M_O la masse molaire de l'oxygène (16,00 g.mol^{-1}), ρ_{ox} la masse volumique de l'oxyde (ρ_{NiO} = 6,82 g.cm^{-3}, valeur calculée à partir du paramètre de maille déterminé expérimentalement, cf. infra Tableau 8) et *a* le nombre de mole d'oxygène réagissant avec une mole de métal pour former l'oxyde (*a* = 1 pour NiO).

Dans ces conditions, le coefficient 0,684 est exprimé en cm^3/g.

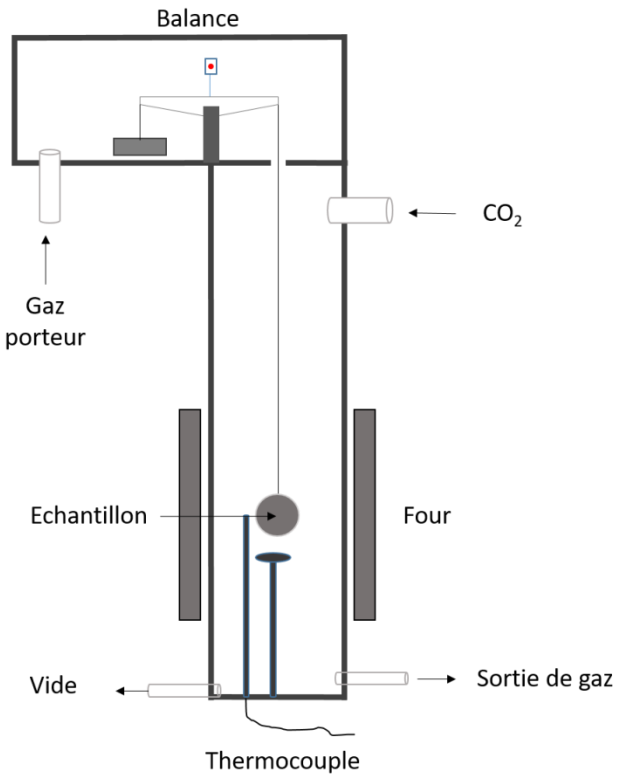


Figure 24 : Schéma de principe de la thermobalance SETARAM TG Setsys Evo 2400

BY-NC-ND

II.8. Oxydation en four

La préoxydation du nickel avant projection plasma se fait dans un four tubulaire conventionnel sous balayage de CO_2. Il se compose d'un tube d'alumine vertical entouré d'un résistor de $MoSi_2$ schématisé à la Figure 25. L'échantillon peut être descendu dans la zone chaude, ou retiré à l'aide d'un dispositif de suspension constitué d'une tige mobile. Le balayage de CO_2 est vérifié par un bulle à bulle à huile qui permet par ailleurs d'avoir une légère surpression dans le four.

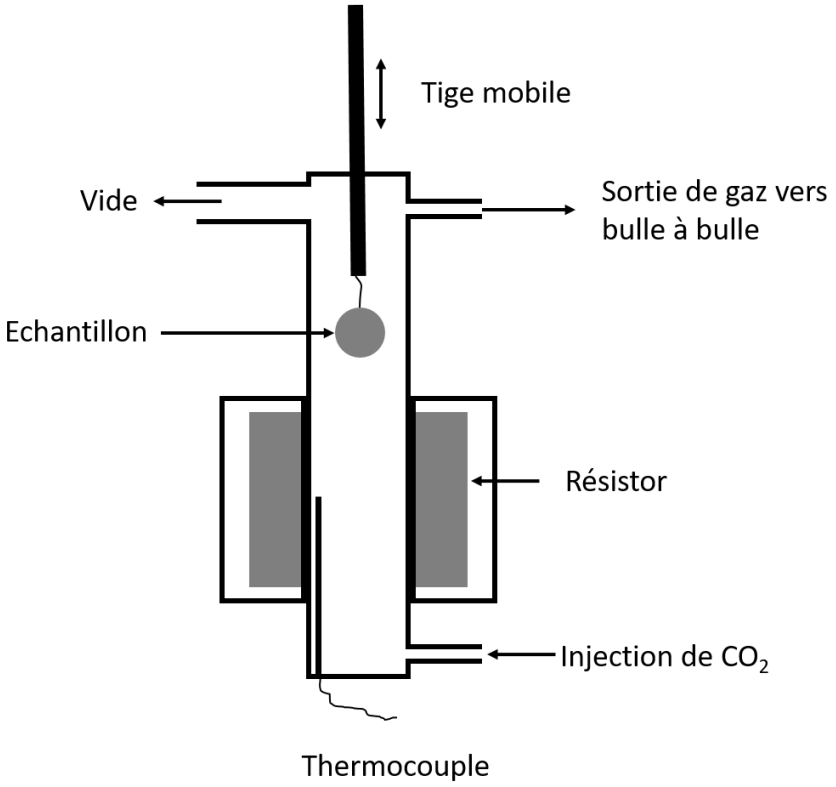


Figure 25 : Schéma du four de préoxydation du nickel sous dioxyde de carbone avant déposition plasma de l'alumine

II.9. Projection plasma

La torche utilisée est de type Sulzer Metco PTF4 équipée d'une anode en cuivre de diamètre interne 7 mm avec un insert en tungstène qui limite son usure. Elle fonctionne avec un mélange plasmagène argon/hydrogène. Le distributeur de poudre utilisé, de marque Sulzer Metco 9MPE, permet d'injecter les poudres perpendiculairement à l'axe du jet de plasma avec un injecteur de diamètre 1,8 mm. Celui-ci est positionné à 3 mm de la sortie de tuyère et à 6,5

BY-NC-ND

mm au-dessus de l'axe de la torche. Le porte-échantillon, schématisé à la Figure 26, est cylindrique (120 mm de diamètre), rotatif, et permet la fixation de 8 substrats de 25 mm de diamètre. Il est mis en rotation selon un axe horizontal et la torche est translatée parallèlement à cet axe, à la distance de projection choisie. Les vitesses de rotation du cylindre est de(180 tr/min) et de translation de la torche (25 mm/s).

Le Tableau 6 donne l'ensemble des paramètres de tir utilisé lors de la projection.

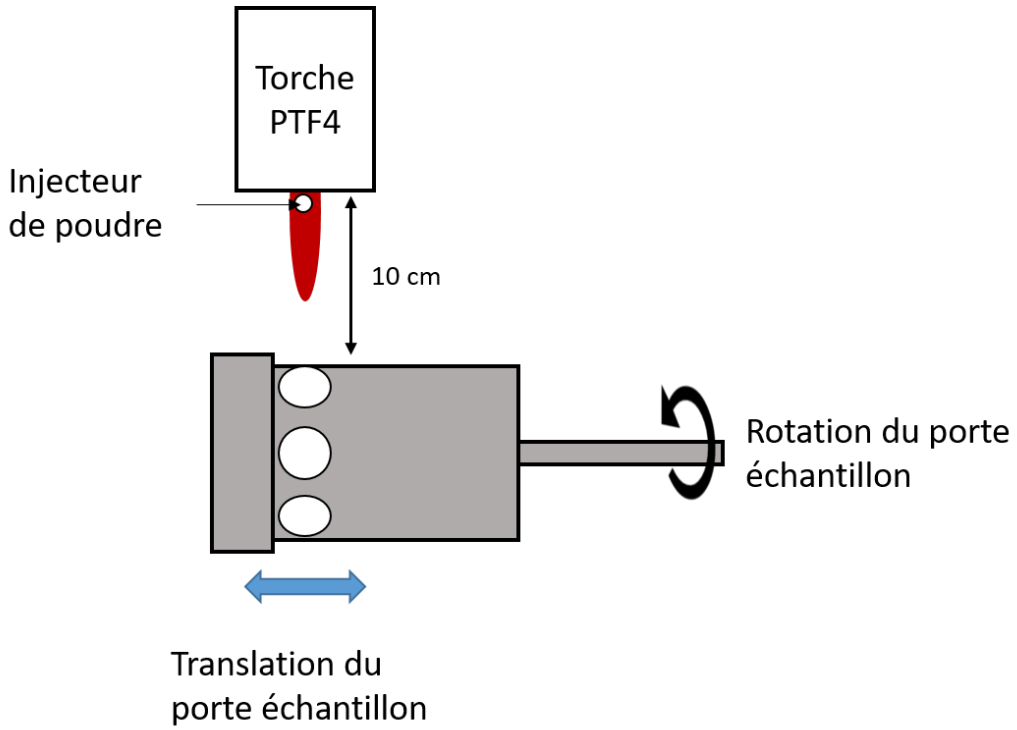


Figure 26 : Schéma du porte-échantillon utilisé en projection plasma

BY-NC-ND

Tableau 6 : Conditions générales des projections plasma

Type de torche	PTF4
Tension (V)	62
Intensité (A)	600
Diamètre de l'anode (mm)	7
Débit d'argon (NL/min)	45
Débit de dihydrogène (NL/min)	15
Distance de préchauffage (mm)	100
Température de préchauffage (°C)	350
Temps de préchauffage (s)	90
Distance d'injection de poudres (mm)	3 (en amont de la sortie de tuyère)
Diamètre de l'injecteur de poudres (mm)	1,8
Débit de gaz porteur (L/min)	5,5
Débit de poudres (g/min)	20
Vitesse de rotation des échantillons (tr/min)	180
Vitesse de translation de la torche (mm/sec)	25
Distance de projection (mm)	100

II.10. Tests d'adhérence

L'adhérence des dépôts est mesurée suivant le test ASTM Standard C633-13. On a vu précédemment (cf. Figure 15) qu'il nécessite l'utilisation d'une machine de traction ; celle utilisée est de marque ADAMEL-LHOMARGY 26. Le collage requis des échantillons sur les plots de la machine de traction est fait avec une colle HTK Ultra Bond 100.

Les plots de traction sont usinés au tour afin que leurs faces soient rigoureusement parallèles, puis leurs surfaces sont sablées sous 7 bars au corindon brun F20 pour améliorer la solidité du collage, avant dégraissage à l'acétone dans un bain d'ultrasons pendant 5 minutes.

Concernant les échantillons, la surface du substrat (du côté où il n'y a pas de dépôt) est elle aussi sablée de la même façon que les plots puis dégraissée. Afin de protéger le dépôt pendant

BY-NC-ND

le sablage, pour ne pas le polluer par du sable ou l'endommager, une pièce métallique de même diamètre est scotchée sur celui-ci.

Les étapes du collage consistent à :

- protéger les plots de traction avec du téflon pour éviter que la colle ne coule dans l'étau spécialement conçu pour optimiser l'alignement plot/ échantillon/plot ;
- sécher les surfaces à coller au décapeur thermique ;
- appliquer une très fine couche de colle sur les plots et l'échantillon ;
- chauffer la colle au décapeur thermique afin d'éliminer les bulles pouvant s'être formées.

Une fois l'empilement plot / échantillon / plot réalisé et ajusté, l'ensemble est mis en compression en ajoutant un poids de 2 kg dans un étau spécialement conçu pour cela, et placé dans une étuve à une température de 150 °C, contrôlée par un thermocouple mis au contact de l'un des plots. L'échantillon est maintenu en température pendant 1,5 h, après quoi l'alimentation électrique de l'étuve est arrêtée et sa porte ouverte, pour refroidir l'échantillon plus rapidement tout en évitant un choc thermique.

II.11. Simulation par méthode des éléments finis

Le logiciel utilisé pour le calcul par éléments finis est Abaqus. Ce logiciel est capable de faire propager une/des fissure(s) au sein d'un matériau ou à l'interface de deux matériaux. Les conditions de propagation des fissures peuvent être de type énergétique ou bien plus classiquement de type contrainte seuil ou déplacement seuil. Une fois ce seuil dépassé, les nœuds en tête de fissure se dédoublent pour former une nouvelle frontière avec des nœuds de part et d'autre de la fissure. Auparavant, un chemin préférentiel de propagation de fissure est défini.

A ce stade, la notion de surface « Maître » et surface « Esclave » est définie. Cette étape permet de gérer les problèmes de maillage entre deux zones à densité variable, où les nœuds du maillage ne sont pas forcément en vis-à-vis. Pour chaque nœud de la surface de contact, le code recherche le point le plus proche de la surface « Maître » et effectue sa projection

BY-NC-ND

orthogonale sur la surface « Esclave », l'objectif étant de gérer l'ouverture d'une frontière d'une façon stable sans générer de perturbations numériques conduisant souvent à la divergence des calculs.

D'un point de vue programmation informatique, la gestion de la propagation de fissure se fait à l'aide la commande « DEBOND » préprogrammée dans le logiciel Abaqus. Cette commande assure les fonctions suivantes :

- Empêcher l'interpénétration des deux surfaces « Maître » et « Esclave » ;
- Maintenir le contact entre les deux surfaces tant que le niveau de contrainte n'a pas atteint la contrainte de fracture imposée ;
- Provoquer la séparation des nœuds « Maître » et « Esclave » dès que la contrainte locale a atteint le seuil critique.

Cet outil permet de rendre possible la propagation d'une fissure entre deux matériaux en utilisant trois de ses « commandes », décrites ci-dessous, et qui prennent en compte les conditions expérimentales.

La commande « Conditions Initiales »

Elle définit le type de contact (permanent, autorisant la séparation, sans frottement, avec frottement…) ; elle choisit la nature de chaque nœud, en particulier ceux de l'interface (ceux des surfaces « Esclave » et « Maître ») ; elle détermine quels nœuds de la surface « Esclave » seront initialement liés à leurs nœuds « Maître » et lesquels en seront séparés dès le début, ce qui représente le cas où le substrat et son revêtement sont séparés localement, ce qu'on nomme fréquemment, dans la partie expérimentale « pré-fissure ». La taille des pré-fissures est choisie suffisamment petite afin de limiter la fragilisation du matériau par des artifices de calcul. Ainsi son influence sur le niveau de contrainte à la rupture avant l'agrandissement de la fissure peut être négligée.

BY-NC-ND

La commande « Debond »

Elle demande à l'utilisateur de lui indiquer le futur trajet de la fissure. Selon ce trajet, l'interface se séparera en deux surfaces distinctes, dès lors que les critères d'ouverture de l'interface seront remplis (voir commande suivante).

La commande « Critère de Fracture »

Elle assigne à chaque nœud de l'ensemble la contrainte critique, et sa distance par rapport à la tête de fissure. Le niveau de contrainte à une distance donnée du front de fissure est considéré comme étant le critère d'ouverture pertinent. Par conséquent, le nœud de la tête de fissure s'ouvre lorsque la contrainte normale σ_n et les contraintes tangentielles τ_1 et $\tau_2$au niveau de l'interface à la distance considérée rendent la valeur du seuil critique fixée (f) égale à 1. Ce critère est typiquement utilisé pour la propagation de fissure dans les matériaux fragiles.

Le seuil critique (f) est défini par l'Équation 14 :

$$\text{Équation 14 : } f = \sqrt{\left(\left(\frac{\sigma_n}{\sigma^f}\right)^2 + \left(\frac{\tau_1}{\tau_1^f}\right)^2 + \left(\frac{\tau_2}{\tau_2^f}\right)^2\right)}$$

Où σ_n est la composante normale de la contrainte appliquée le long de l'interface à la distance spécifiée ; τ_1 et τ_2 sont les composantes de contrainte de cisaillement dans l'interface ; σ^f et τ_2^f la contrainte et le cisaillement devant être renseignées lors de la programmation.

Lors de l'utilisation du critère de fracture les relaxations de contrainte sont calculées par la méthode dite « de l'intégrale-J ». Cette intégrale, aussi appelée intégrale curviligne, représente un moyen de calculer le taux de restitution de l'énergie de déformation par unité de surface de la zone rompue au sein d'un matériau. Le concept théorique de l'intégrale-J a été développé, de façon indépendante, en 1967 par Cherepanov [87] et en 1968 par Jim Rice [88]. Ces travaux mettent en évidence que le contour délimitant la zone plastique aux abords du front de fissure (appelé J) est indépendant du profil (contour) de la fissure.

BY-NC-ND

Chapitre III

Cinétique d'oxydation du nickel sous CO_2

BY-NC-ND

L'objectif de cette partie consiste à comprendre l'enchaînement des réactions élémentaires qui se produisent au cours de la formation de la couche d'oxyde de nickel lorsqu'il est placé en température sous dioxyde de carbone. Cette connaissance est indispensable si l'on espère maîtriser les conditions d'élaboration d'une couche de préoxydation contrôlée en épaisseur et en morphologie.

III.1. Oxydation du nickel

Le nickel utilisé pour l'étude se présente sous forme des pastilles de 8 mm de diamètre et 0,25 mm d'épaisseur caractérisées au § II-1 ci-avant.

Pour déterminer la zone des températures de l'étude isotherme, les échantillons ont tout d'abord été chauffés en montée linéaire de température sous 10^5 Pa de dioxyde de carbone à une vitesse de 5°C.min^{-1} à partir de la température ambiante et jusqu'à 1400°C. Le thermogramme de la Figure 27, qui présente le début de l'oxydation, montre une première accélération à partir du tout début de réaction qui est visible dès 400 °C environ. L'oxydation ralentit ensuite vers 820°C pour ré-accélérer par la suite, laissant suggérer d'emblée que le mécanisme de la réaction n'est probablement pas simple. Sur cette base, on a choisi de réaliser l'étude isotherme entre 800°C et 1000°C.

Une échelle graduée en degré d'avancement est placée à droite de la Figure 27 ainsi que dans les figures suivantes présentant des courbes cinétiques. Elle est établie en considérant comme valeur maximale (100 %) la transformation complète du nickel en monoxyde NiO, et elle souligne que seul le tout début de la réaction est étudié ici. On rappelle à ce sujet que la finalité de cette étude cinétique est de comprendre la formation de couches d'accrochage de dépôts d'alumine sur le nickel, lesquelles doivent présenter une épaisseur peu importante.

BY-NC-ND

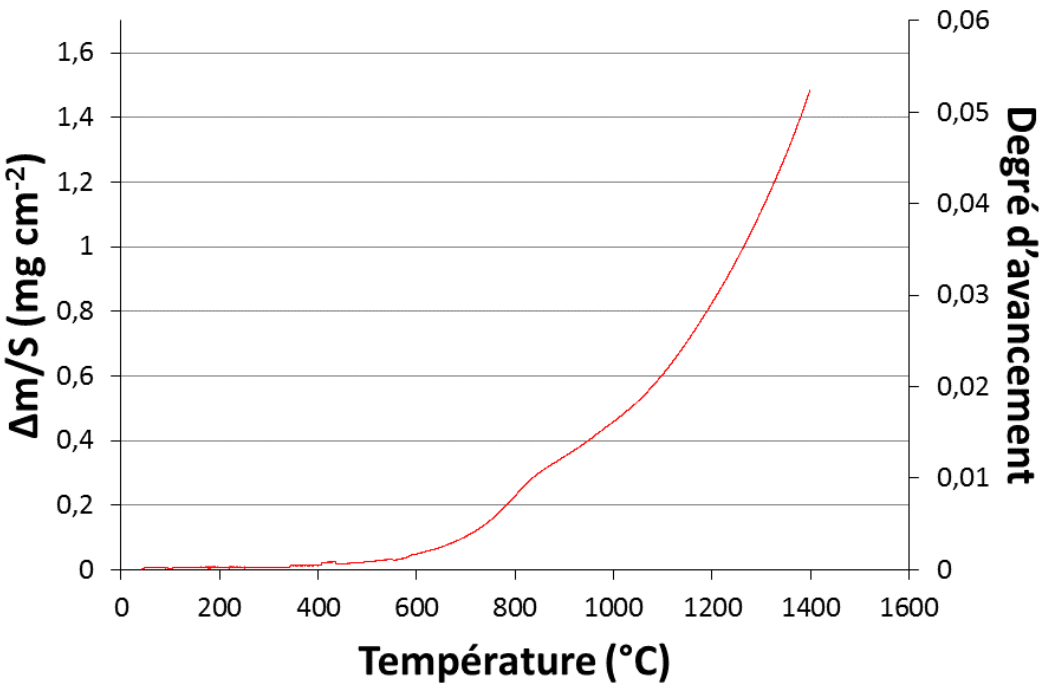


Figure 27 : Oxydation du nickel en montée linéaire de température sous pression atmosphérique de CO_2

La Figure 28 présente ainsi l'évolution du gain de masse par unité de surface (Δm/S) et du degré d'avancement α pour des isothermes d'oxydation de 70 heures, pour 11 températures échelonnées tous les 20 °C. Les courbes cinétiques correspondent au tout début de la réaction ($\alpha < 0,1$), soit un faible gain de masse (inférieur à 2,75 $mg.cm^{-2}$), et elles présentent un aspect régulièrement décéléré.

Les isobares d'oxydation présentées à la Figure 29 pour des pressions de CO_2 comprises entre $0,25x10^5$ et 10^5 Pa, à une température de 940°C, se caractérisent toutes par une décélération au cours du temps, mais avec des allures très différentes selon la pression, surtout à partir de gains de masses de 0,6 $mg.cm^{-2}$ environ. Par exemple, pour des temps inférieurs à 40 000 s, la réaction est plus rapide sous $0,60x10^5$ Pa que sous 10^5 Pa, et, de même la courbe à $0,80x10^5$ Pa est plus rapide que celle sous 10^5Pa jusqu'à 220 000 s environ.

BY-NC-ND

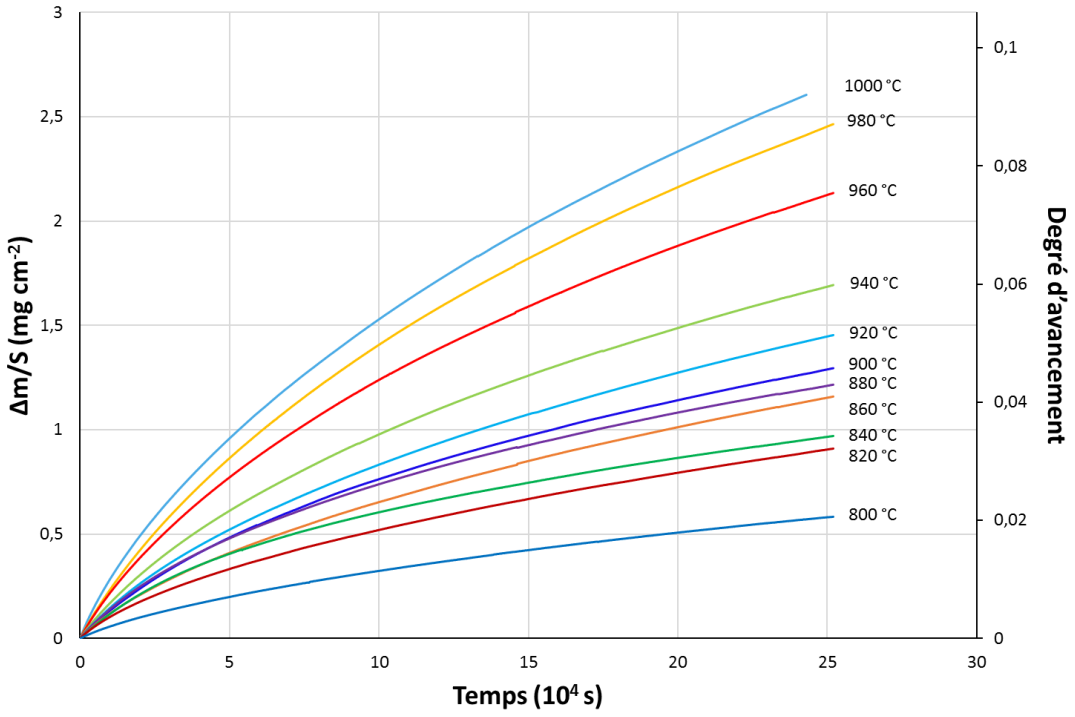


Figure 28 : Isothermes d'oxydation entre 800°C et 1000°C sous 10^5 Pa de CO_2

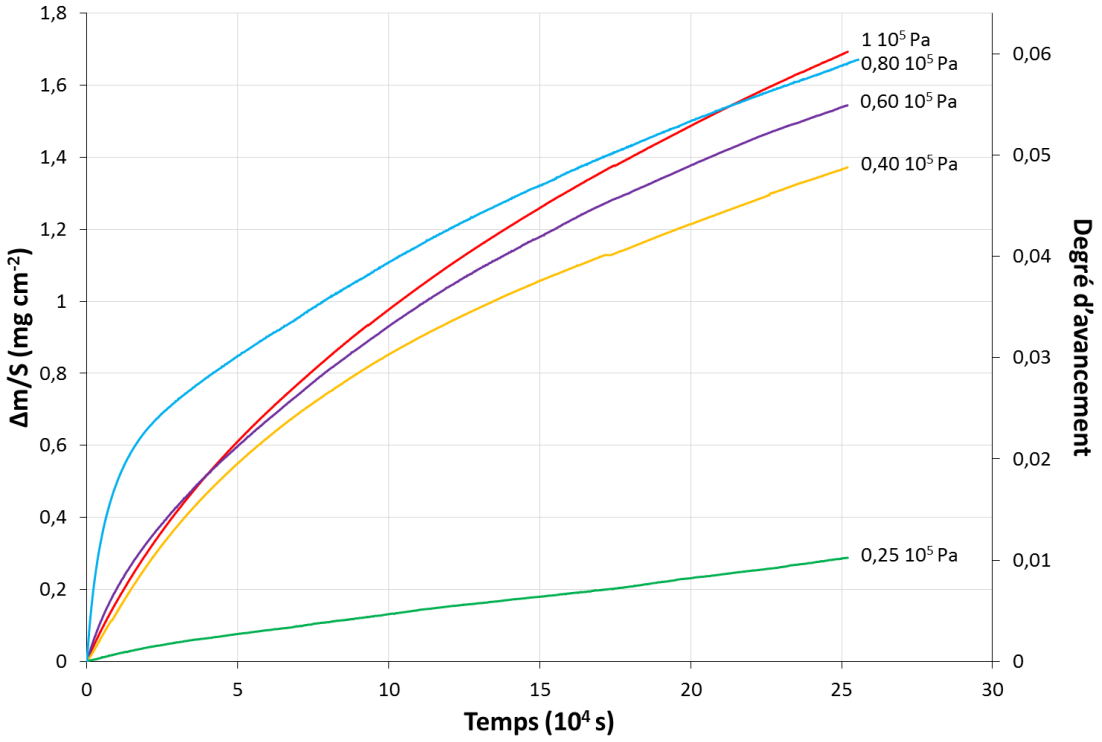


Figure 29 : Isobares d'oxydation du nickel à 940°C (mélanges CO_2 / Ar pour une pression totale de 10^5 Pa). La pression indiquée sur la Figure est la pression partielle de CO_2.

BY-NC-ND

La très mauvaise répétabilité des isothermes est illustrée à la Figure 30 qui présente trois courbes obtenues dans les mêmes conditions expérimentales (960 °C sous 10^5 Pa de CO_2). On peut constater par exemple que, après 50 000 s, le degré d'avancement varie dans une fourchette de 1,8 à 3,0 %.

Ainsi, les courbes fournies à la Figure 28 représentent la moyenne de 3 courbes obtenues à la même température.

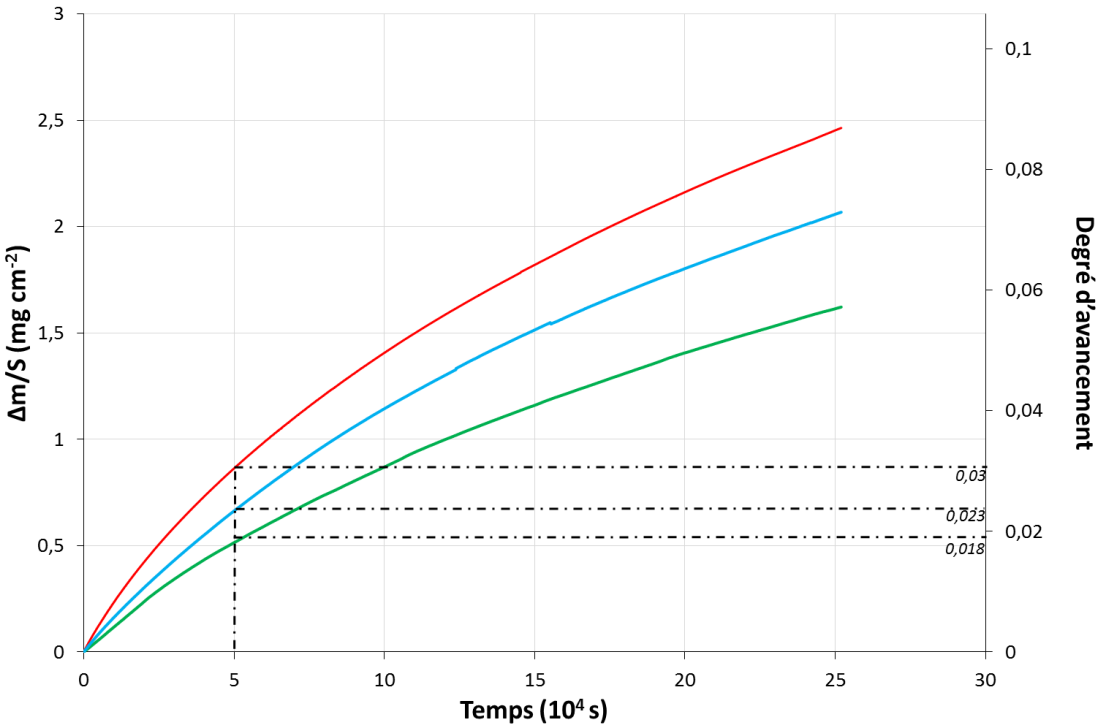


Figure 30 : Test de répétabilité des isothermes d'oxydation du nickel à 960°C sous 10^5 Pa de CO_2

Les tests montrent aussi une très mauvaise répétabilité des isobares comme l'illustre la Figure 31 qui présente trois courbes obtenues dans les mêmes conditions expérimentales (940 °C et $0{,}8 \times 10^5$ Pa de CO_2).

BY-NC-ND

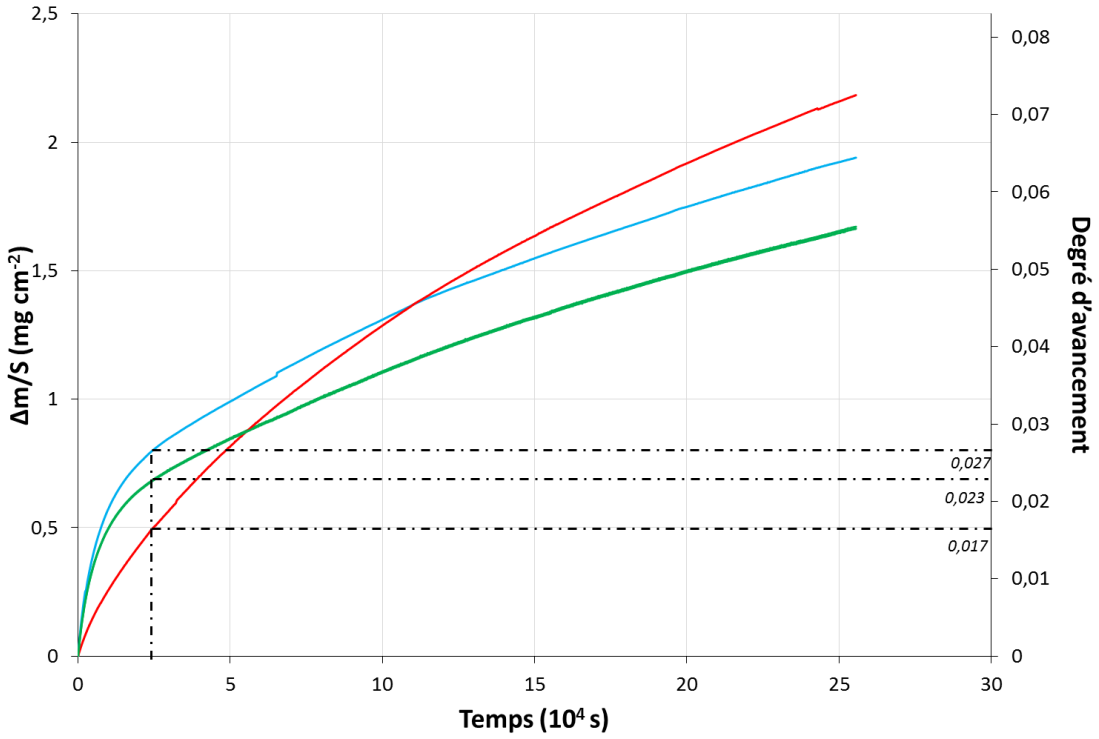


Figure 31: Test de répétabilité des isobares d'oxydation du nickel à 940°C sous 0,8x10^5 Pa de CO_2

Le manque de reproductibilité des cinétiques sur des substrats métalliques trouve fréquemment son origine dans l'histoire du substrat. Pour y remédier, on procède alors classiquement à un recuit de tous les échantillons à étudier, qui les normalise. Un recuit de 35 min à 1350 °C a ainsi été effectué sur un lot d'échantillon soumis ensuite à une étude isobare. Les résultats bruts (un seul test par température) sont fournis à la Figure 32. On peut constater que le recuit n'a aucun effet sur la répétabilité, qui est toujours aussi mauvaise. Pour la suite, les études ont donc été menées sur des échantillons non recuits.

BY-NC-ND

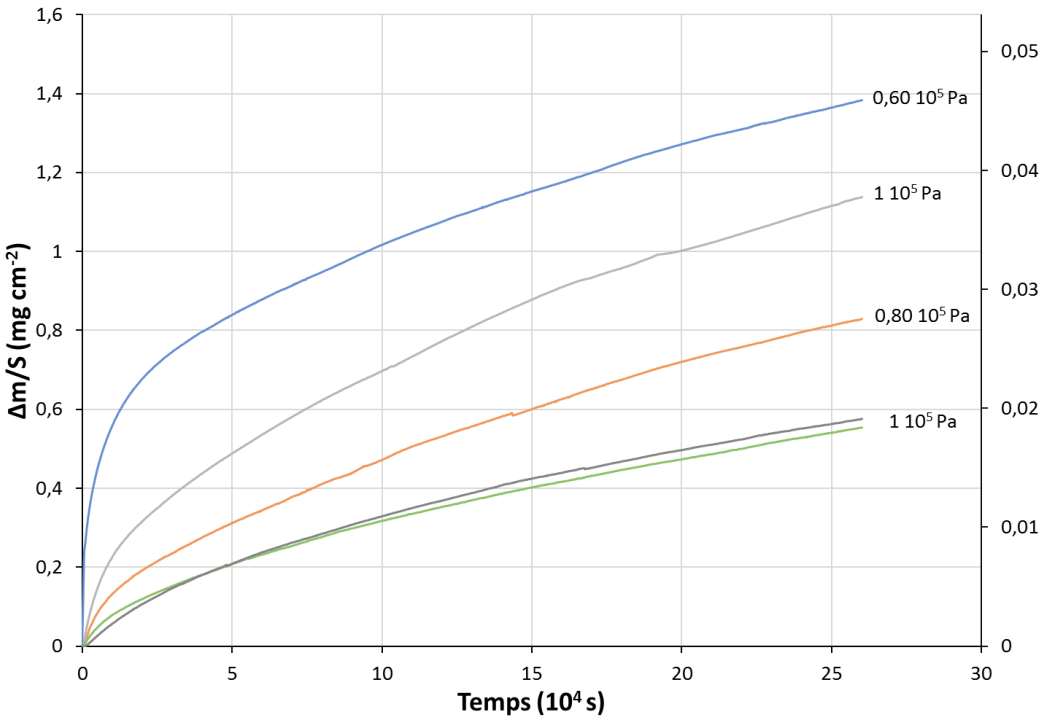


Figure 32 : Isobares d'oxydation du nickel recuit à 940°C (mélanges CO_2 / Ar pour une pression totale 10^5 Pa). La pression indiquée sur la Figure est la pression partielle de CO_2.

III.2. Caractérisation de la couche d'oxydes

III.2.1. Diffraction des rayons X

Des analyses de surface par diffraction des Rayons X, rapportées à la Figure 33 ont été faites pour quatre températures d'oxydation comprises entre 800 et 1000°C sous 10^5 Pa de CO_2, pour un même temps d'oxydation de 70 h, et donc à degré d'oxydation variable.

On identifie l'oxyde de nickel (fiche JCPDS 04-007-0407, cf. annexe 4) comme seul produit formé, quelle que soit la température de traitement. La présence des pics du nickel (fiche JCPDS 04-012-6347, cf. annexe 5) est due au faible degré d'avancement des réactions après 70 h qui correspondent à des épaisseurs de la couche d'oxyde de quelques microns seulement, aisément traversées par le faisceau des RX. L'intensité de ces pics diminue ainsi logiquement lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde s'accroît, c'est-à-dire lorsque la température s'élève (la durée d'oxydation restant constante). Le dédoublement des pics provient des réponses aux raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ de l'anticathode du tube de production des RX.

BY-NC-ND

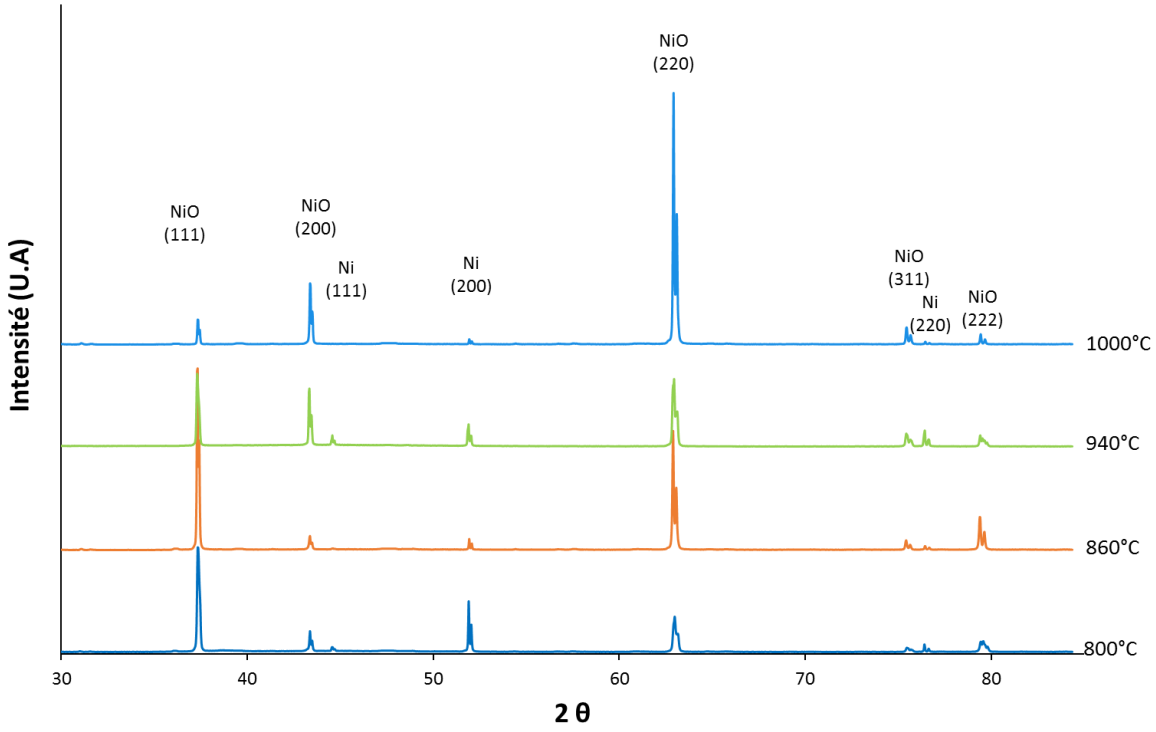


Figure 33 : Diffractogrammes de la surface du nickel oxydé 70 h sous 10^5 Pa de CO_2

Le paramètre de maille du nickel et de NiO, déterminé sur la base des clichés X, est présenté pour chaque température au Tableau 7, à comparer avec la valeur donnée par la fiche JCPDS 04-007-0407 du nickel (3,5240 Å) et avec la fiche JCPDS 04-012-6347 de l'oxyde de nickel (4,1733 Å). Les valeurs obtenues pour NiO sont cohérentes avec celles de la fiche JCPDS, celles du nickel lui étant légèrement inférieures, mais en restant toutes compatibles avec celles déterminées avant oxydation, à savoir 3,5215 ± 0,0019 Å.

Tableau 7 : Paramètres de maille de Ni et de NiO mesurés sur du nickel oxydé 70 h sous 10^5Pa de CO_2

Température (°C)	Paramètre de maille de NiO (Å)	Paramètre de maille de Ni (Å)
800	4,1709 ± 0,0019	3,5209 ± 0,0015
860	4,1724 ± 0,0025	3,5185 ± 0,0014
940	4,1724 ± 0,0016	3,5198 ± 0,0021
1000	4,1717± 0,0021	3,5195 ± 0,0018

On remarque aussi que la hauteur relative des différents pics de l'oxyde et du nickel varie fortement et de façon aléatoire d'un diffractogramme à l'autre.

BY-NC-ND

Ceci apparaît clairement sur le Tableau 8 qui donne les hauteurs des pics (111), (200) et (222) du nickel et de l'oxyde de nickel sur la base des clichés X de la Figure 33, et qui quantifie ainsi la variation aléatoire des intensités des raies de l'oxyde et de celles du substrat, qui, toutefois, conservent l'ordre décroissant des raies (200), (220) et (111).

Tableau 8 : Hauteur relative des pics de diffraction X de Ni et de NiO à la surface du nickel oxydé 70 h sous 10^5Pa de CO_2

	Pic (111)		Pic (200)		Pic (220)	
Température (°C)	Ni	NiO	Ni	NiO	Ni	NiO
800	13,2	100	100	21,6	18,4	35,1
860	28,4	100	100	8,7	45,0	66,0
940	56,4	100	100	80,6	75,6	93,2
1000	38,2	10,5	100	24,8	66,4	100

L'origine de ces différences ne provient pas de ce que la surface couverte par le pinceau de RX serait trop petite, et ne couvrirait qu'une faible part de la surface de l'échantillon, non représentative de l'ensemble, car le diamètre de focalisation du faisceau des RX, prend la totalité de la surface de l'échantillon, ce qui fait que l'analyse doit donc être considérée comme statistiquement représentative de la surface de l'échantillon.

La Figure 34, qui collecte les diffractogrammes de surface des plaquettes de nickel oxydées pendant 70 h à différentes pressions de dioxyde de carbone, met en évidence les mêmes phases que celles identifiées pour les isothermes, et les paramètres de mailles calculés dans le Tableau 9 sont en accord avec celui de la fiche JCPDS pour NiO (4,1733 Å) et, pour le nickel, très proches de celui (3,5215 ± 0,0019 Å) déterminé avant oxydation.

BY-NC-ND

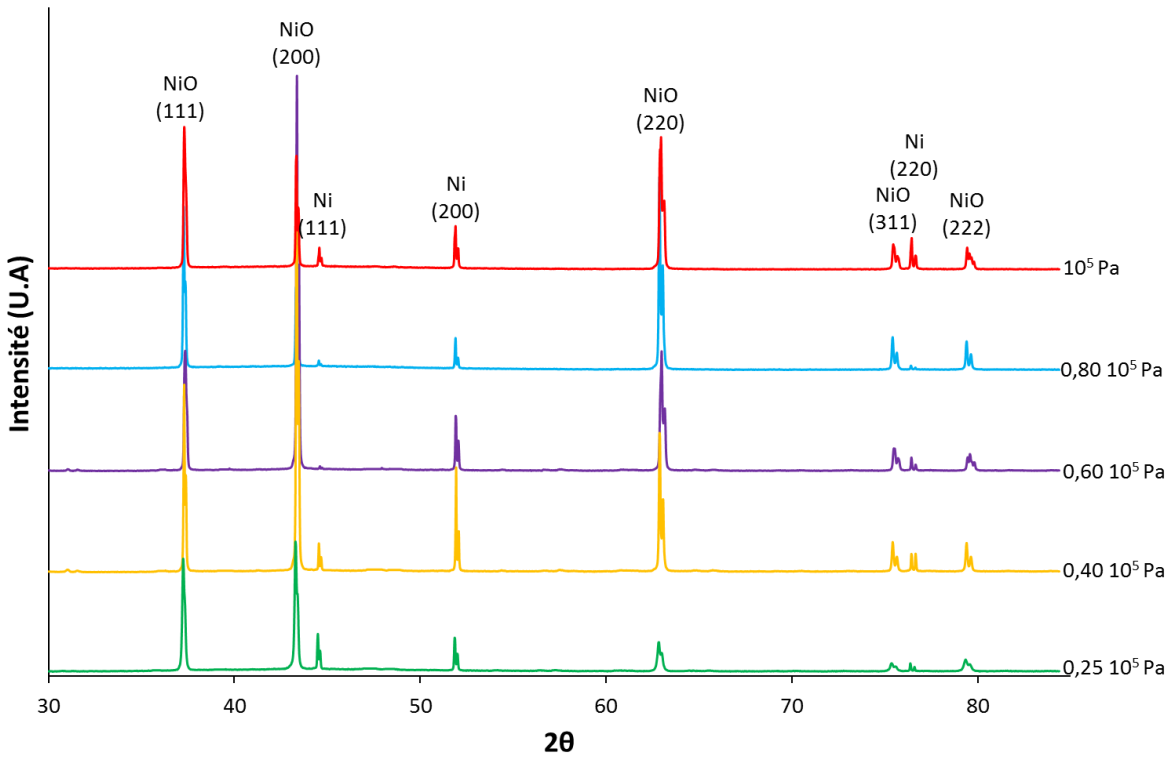


Figure 34 : Diffractogrammes de la surface du nickel oxydé 70 h à 940°C sous des pressions de CO_2 de 0,25 10^5 Pa à 1,00 10^5 Pa

Tableau 9 : Paramètres de maille de Ni et de NiO mesurés sur du nickel oxydé 70 h à 940°C à différentes pressions de CO_2

Pression (10^5 Pa)	Paramètre de maille de NiO (Å)	Paramètre de maille de Ni (Å)
0,25	4,1785 ± 0,0018	3,5243 ± 0,0018
0,40	4,1746 ± 0,0030	3,5203 ± 0,0018
0,60	4,1701 ± 0,0017	3,5195 ± 0,0025
0,80	4,1754 ± 0,0038	3,5213 ± 0,0029
1	4,1727 ± 0,0021	3,5198 ± 0,0021

Des échantillons de nickel ont été oxydés jusqu'à un degré d'avancement identique de 0,03, à différentes températures, 800, 860, 940 et 1000°C sous 10^5 Pa de CO_2, puis analysés par diffraction des Rayons X ; les diffractogrammes correspondants sont reproduits à la Figure 35. Le Tableau 10 donne les hauteurs relatives des pics de diffraction de Ni et de NiO (le pic 100 correspondant aux plans (200) pour le nickel et (111) pour NiO), ainsi que le temps d'oxydation pour chaque température d'oxydation.

BY-NC-ND

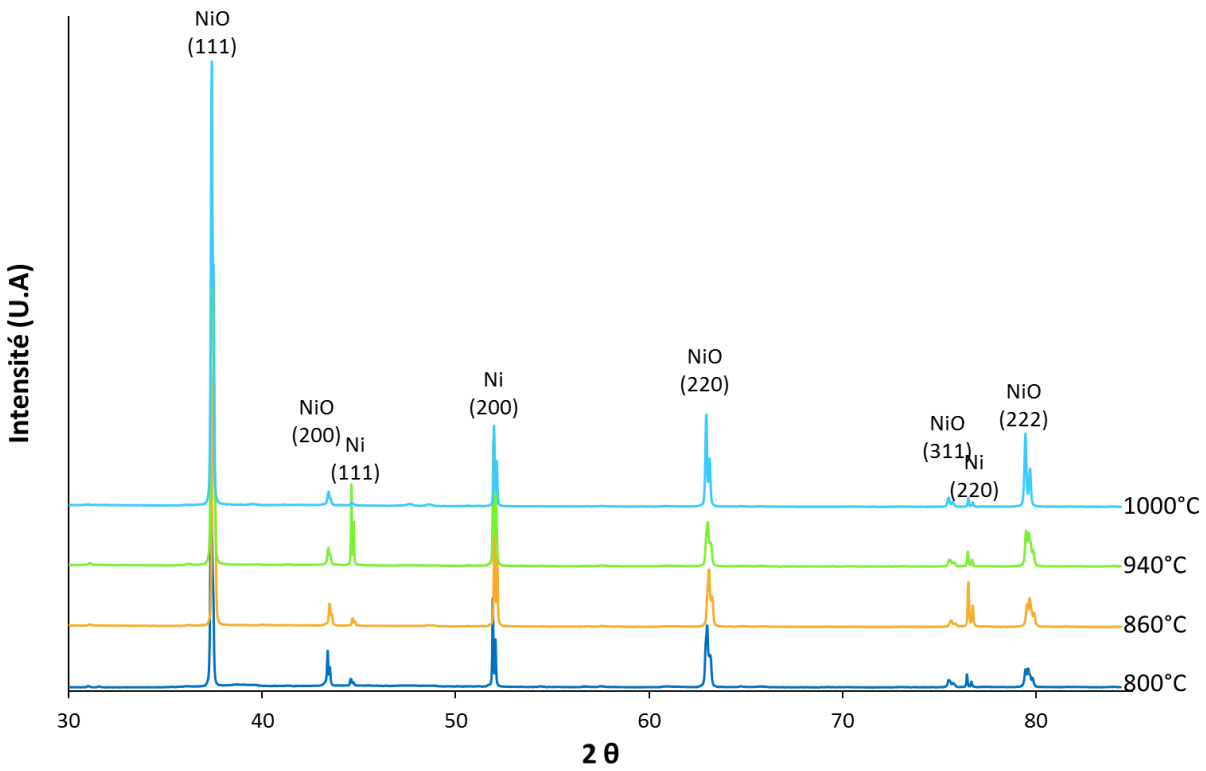


Figure 35 : Diffractogrammes X de la surface du nickel oxydé sous CO_2 à un degré d'avancement de 0,03 à différentes températures

Tableau 10 : Hauteur relative des pics de diffraction X de Ni et de NiO en fonction de la température et du temps d'oxydation, à degré d'avancement constant de 0,03

Température (°C)	Durée de réaction (h)	Pic (111)		Pic (200)		Pic (220)	
		Ni	NiO	Ni	NiO	Ni	NiO
800	72	3,5	100	100	21,6	18,4	35,1
860	22	10,2	100	100	10,4	39,3	23,5
940	12	67,0	100	100	6,5	11,8	14,0
1000	6	10,1	100	100	4,4	15,6	21,5

On retrouve ici le caractère aléatoire de l'intensité des pics du nickel : par exemple, à 940°C et après 12 h de réaction, le pic (111) est plus haut que le (220), alors qu'il est 5 fois plus faible à 800°C pour 72 h d'oxydation. Il en est de même pour NiO, sans qu'apparaisse de relation entre les variations aléatoires de ces deux phases.

BY-NC-ND

III.2.2. Observations en microscopie électronique à balayage

Les images de la surface des échantillons, après 70 h d'oxydation sous pression atmosphérique de dioxyde de carbone pour différentes températures d'oxydation de 800, 860, 940 et 1000°C (donc à degré d'avancement α variable) montrent à la Figure 36 que la surface s'est totalement recouverte d'oxyde. Aux températures et avancements les plus forts, où les grains sont les plus gros, apparaissent des zones très hétérogènes en tailles de grains. Ceci est particulièrement visible sur la Figure 36-c où les grains font environ 15 µm au centre de la micrographie, pour seulement environ 2 µm ailleurs (voir l'agrandissement de la Figure 36-c reproduit à la Figure 37). On remarque également que la zone aux gros grains couvre une surface comparable à celle des plus gros grains du nickel vus à la Figure 21, dont la taille est de l'ordre de 75 µm.

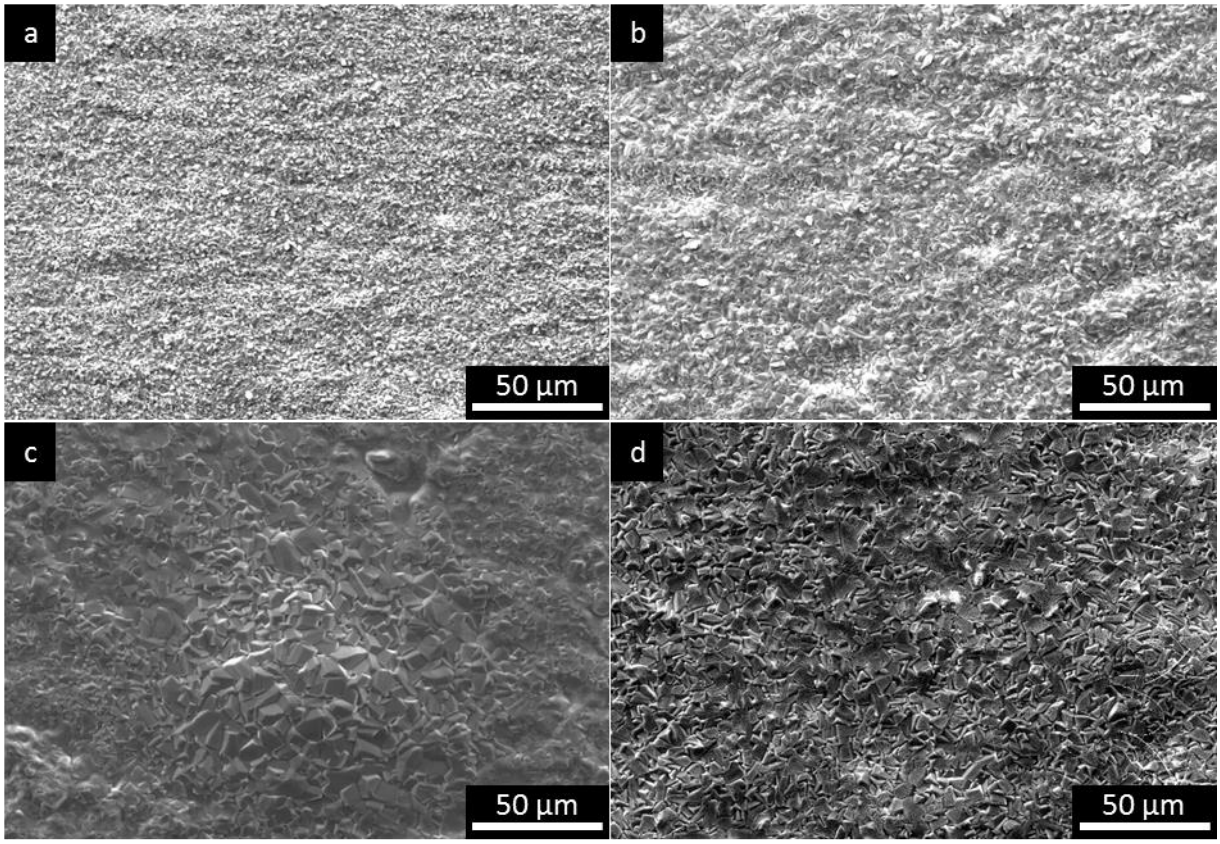


Figure 36 : Micrographie MEB de la surface d'échantillons oxydés sous pression atmosphérique de CO_2 pendant 70h, (a) à 800°C (α = 0,02, (b) à 860°C (α = 0,040),(c) à 940°C (α = 0,059), (d) à 1000°C (α = 0,092).

BY-NC-ND

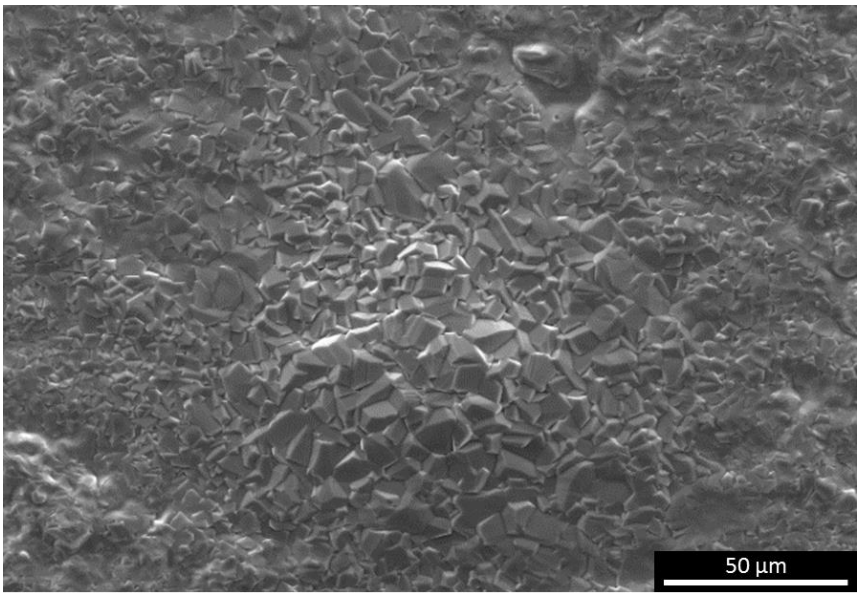


Figure 37 : Détail de la Figure 36-c montrant l'hétérogénéité de la taille des grains de l'oxyde de nickel superficiel

Le grossissement des grains entre les Figure 36-a et d, est mieux visible sur les agrandissements de la Figure 38, où l'on peut également observer les faciès particuliers des plans associés aux croissances cristallines sur les grains présentés aux Figure 38-c et d.

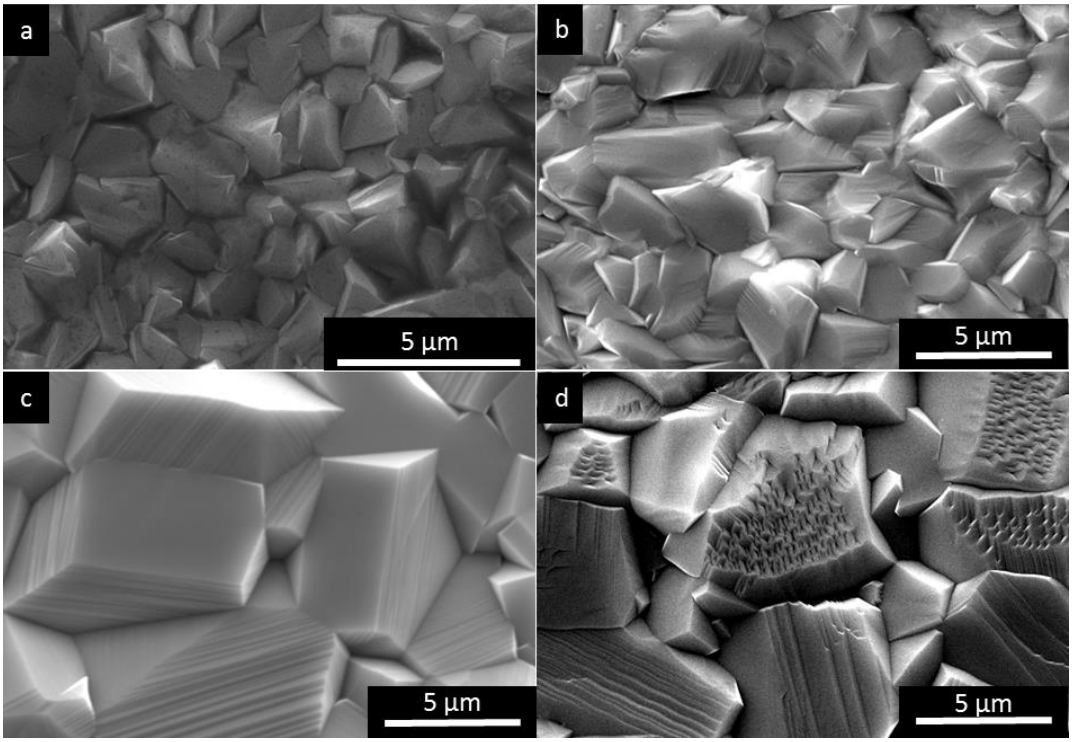


Figure 38 : Détail des grains superficiels des échantillons présentés à la Figure 36 après 70 h d'oxydation sous 10^5 Pa de CO_2, (a) à 800°C, (b) à 860°C, (c) à 940°C, (d) à 1000°C

BY-NC-ND

Le grossissement des grains peut être dû à l'augmentation du degré d'avancement de la réaction (qui passe de 0,020 à la Figure 38-a à 0,092 à la Figure 38-d), mais il peut aussi avoir été causé par l'augmentation de la température qui augmente simultanément de 800 à 1000°C).

Pour lever le doute, une série d'observations au MEB des surfaces d'échantillons oxydés sous pression atmosphérique de dioxyde de carbone à un degré d'avancement constant mais à températures différentes a été réalisée ; les résultats sont donnés à la Figure 39. On y voit que la taille des grains est sensiblement la même, la variabilité étant due aux anisotropies locales signalées plus haut. Il apparaît donc que la taille des grains est principalement dépendante de l'avancement de l'oxydation, et qu'elle augmente fortement avec ce paramètre.

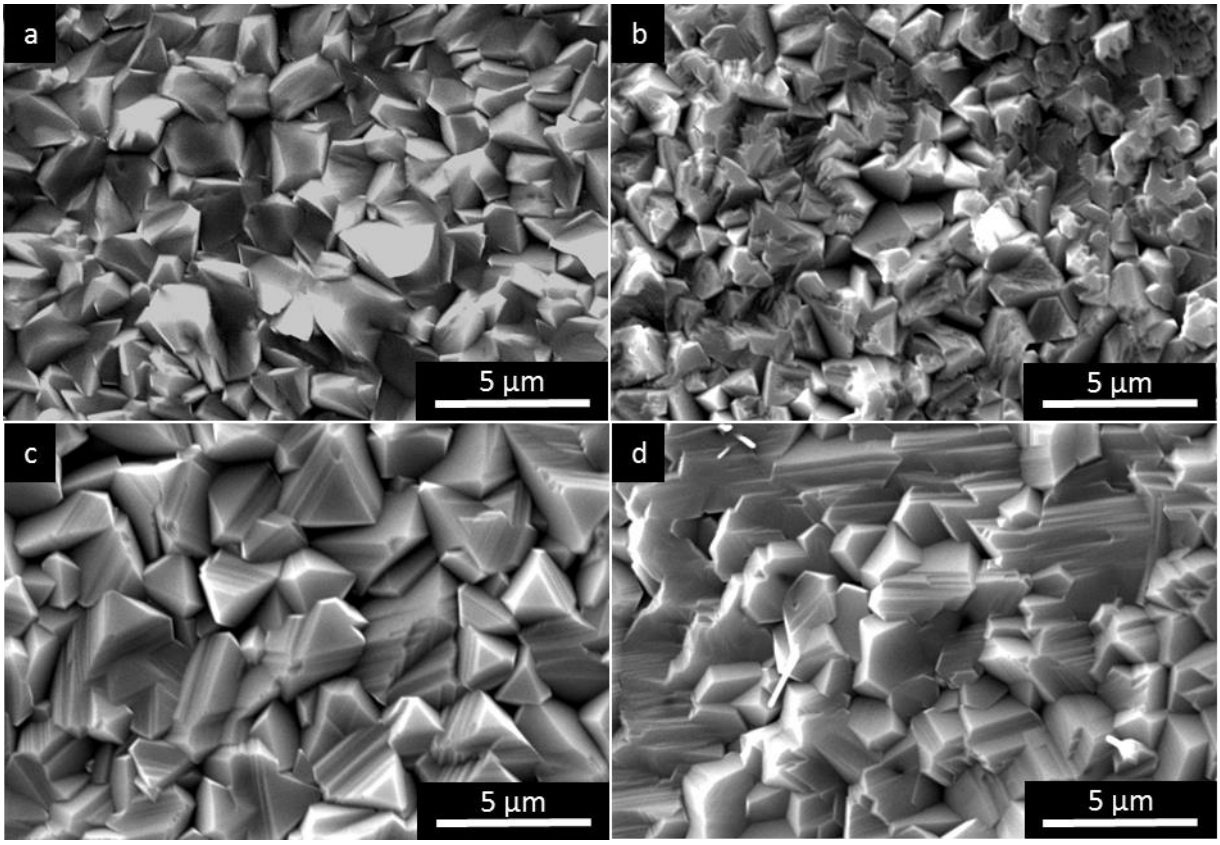


Figure 39 : Micrographie MEB de la surface d'échantillons oxydés sous pression atmosphérique CO_2 avec un degré d'avancement de 0,03, (a) à 800°C, (b) à 860°C, (c) à 940°C et (d) à 1000°C

La Figure 40 présente des micrographies de coupe des mêmes échantillons, observés précédemment en surface. L'épaisseur de l'oxyde augmente logiquement avec le degré

BY-NC-ND

d'oxydation passant de 3 µm à 800°C (α = 0,020), jusqu'à 14,5 µm à 1000°C (α = 0,092). L'oxyde est dense et polycristallin, avec plusieurs grains sur l'épaisseur de la couche d'oxyde, les manques qui apparaissent sur les clichés MEB de la Figure 40 étant attribuables à des arrachements de polissage. L'interface interne (Ni / NiO) n'est pas régulière, avec des avancées de l'oxyde dans le métal, probablement localisées aux joints de grains du nickel. L'irrégularité de l'interface interne elle-même n'est pas constante : elle est plus ou moins grande d'un échantillon à l'autre, cette observation étant à mettre en relation avec la taille des grains, dont la variabilité a déjà été soulignée au § II-1. Il est ainsi probable que, dans les zones à petits grains, donc ayant de nombreux joints de grains, l'interface interne soit plus irrégulière que dans les zones à gros grains du substrat.

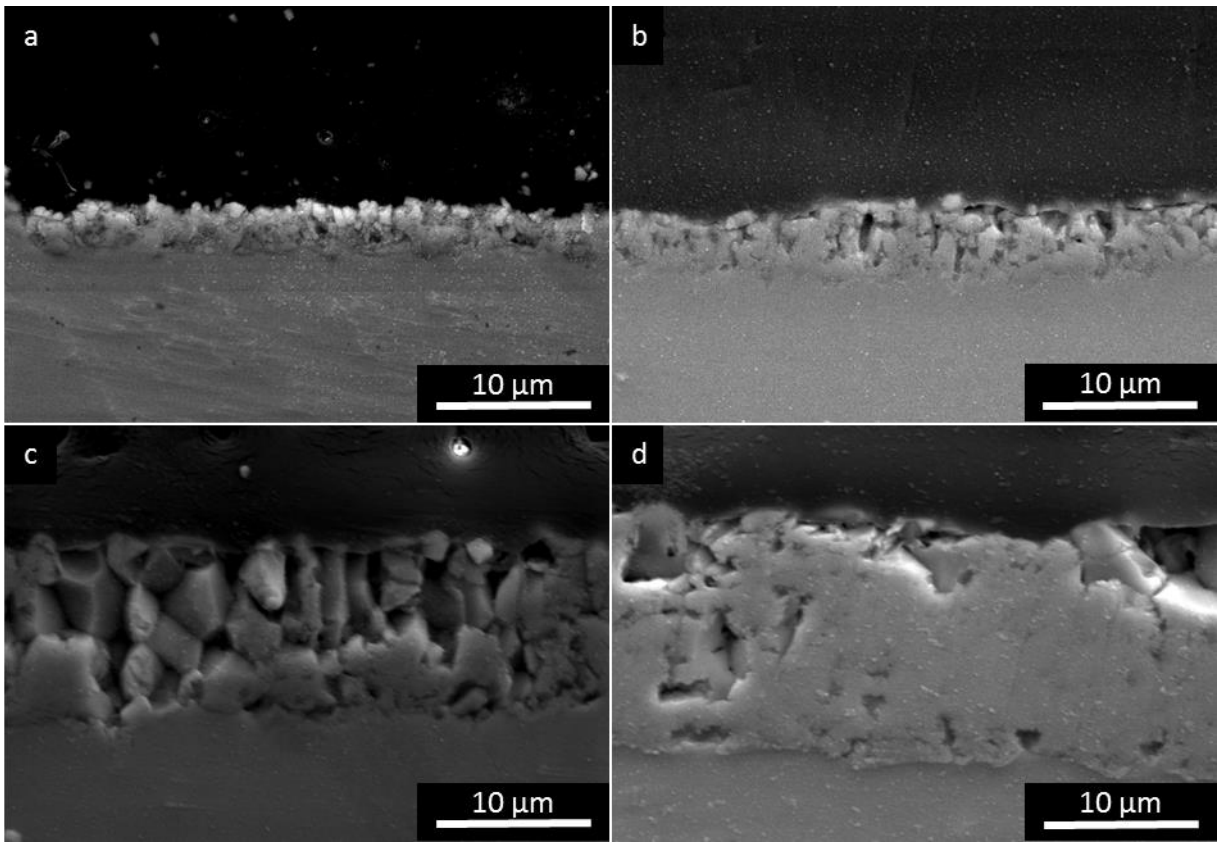


Figure 40 : Micrographie en coupe d'échantillons oxydés sous CO_2 sous 10^5 Pa pendant 70h, (a) à 800°C (α = 0,020), (b) à 860°C (α = 0,040), (c) à 940°C (α = 0,059) et (d) à 1000°C (α = 0,092)

BY-NC-ND

On a pu établir une relation linéaire entre l'épaisseur de la couche d'oxyde et le gain de masse observé, en utilisant pour les mesures les échantillons oxydés en régime isotherme. Celle-ci, tracée à la Figure 41, passe par l'origine, comme attendu, et la pente de cette droite, de 0,672 ± 0,093 cm^3/g, est en bon accord avec celle calculée (0,684 cm^3/g, cf. l'Équation 13).

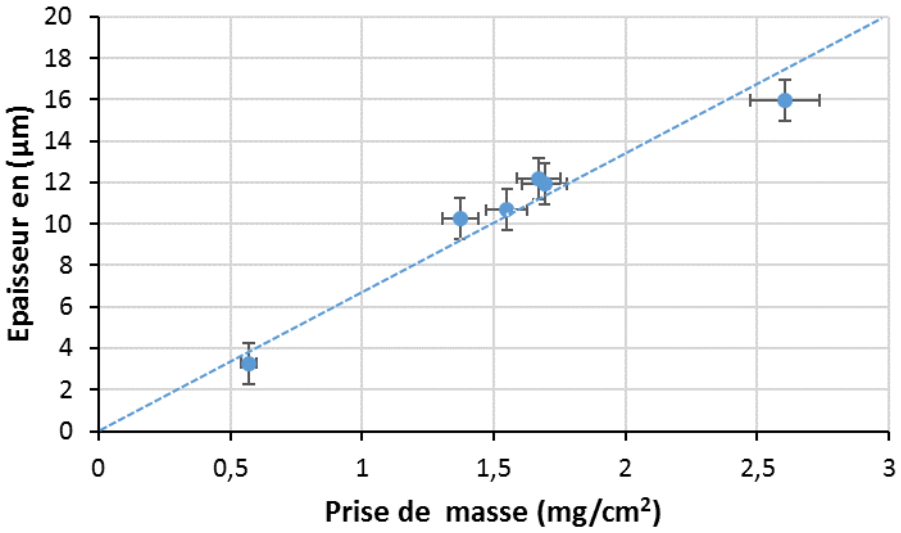


Figure 41 : Epaisseur mesurée de l'oxyde en fonction de la prise de masse

Cela signifie qu'il n'y a pas de dissolution quantitative d'oxygène dans le substrat, laquelle aurait donné une ordonnée à l'origine significativement négative (si la dissolution d'oxygène avait précédé l'oxydation, comme cela a été observé dans l'oxydation d'autres métaux [43,89]) ou une pente plus faible (si la dissolution avait été simultanée à la formation de la couche d'oxyde).

III.2.3. Microanalyse par EDS

L'absence de dissolution d'oxygène dans le métal a été confirmée par l'analyse EDS d'un échantillon en coupe, présentée à la Figure 42, et réalisée sur un échantillon oxydé à 940°C durant 4 h sous 10^5 Pa de CO_2 dont la micrographie par MEB est fournie à la Figure 42-a. L'oxygène (cf. Figure 42-b) n'est repéré en forte quantité qu'au niveau de l'oxyde, alors que la présence du nickel (cf. Figure 42-c) se réduit dans cette zone, en accord avec la formation de NiO. L'oxygène n'apparaît pas de façon décelable en-dessous de la couche d'oxyde.

BY-NC-ND

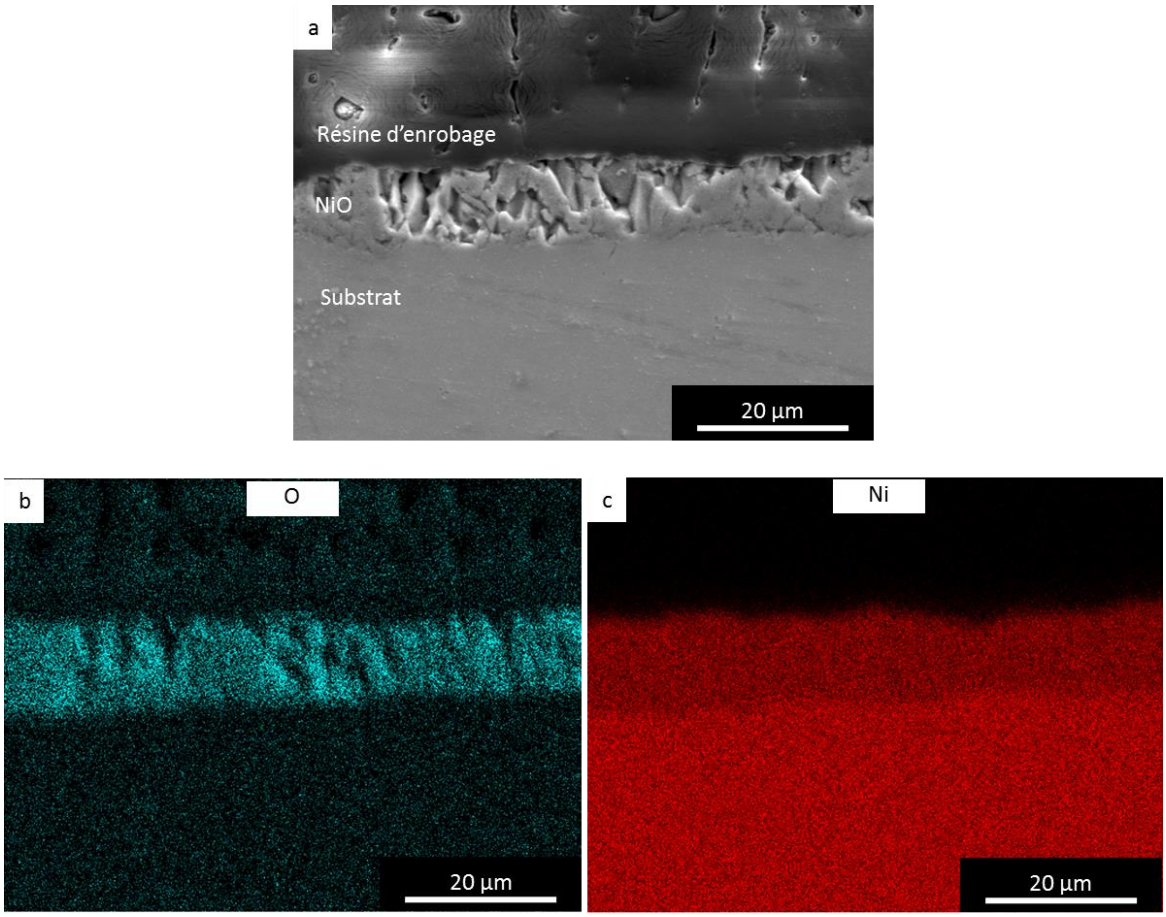


Figure 42 : (a) micrographie MEB de la coupe d'un échantillon oxydé sous 10^5 Pa de CO_2 à 940°C, avec les cartographies correspondantes : (b) du nickel et (c) de l'oxygène

Pour compléter les cartographies de la Figure 42 un profil de concentration par EDS a été réalisé. Il est fourni à la Figure 43 qui confirme l'absence d'oxygène dissous de façon significative dans le substrat, le faible signal repéré sur le profil de concentration de l'oxygène, à l'intérieur du métal correspond au bruit de fond du capteur.

On peut aussi remarquer, au niveau de la zone de transition entre le substrat et l'oxyde, que les deux profils du nickel et de l'oxygène présentent une pente, et non un brusque décrochement. Ceci n'a pas de signification physique et provient simplement de la résolution de l'appareillage, la « poire d'analyse » ayant un diamètre maximal de l'ordre de 2 à 3 µm.

BY-NC-ND

On confirme donc ici que, dans les limites de détection de l'appareillage utilisé (de 1 à 2 % environ pour les éléments Ni et O), il n'y a pas d'oxygène dissous quantitativement à l'intérieur du nickel.

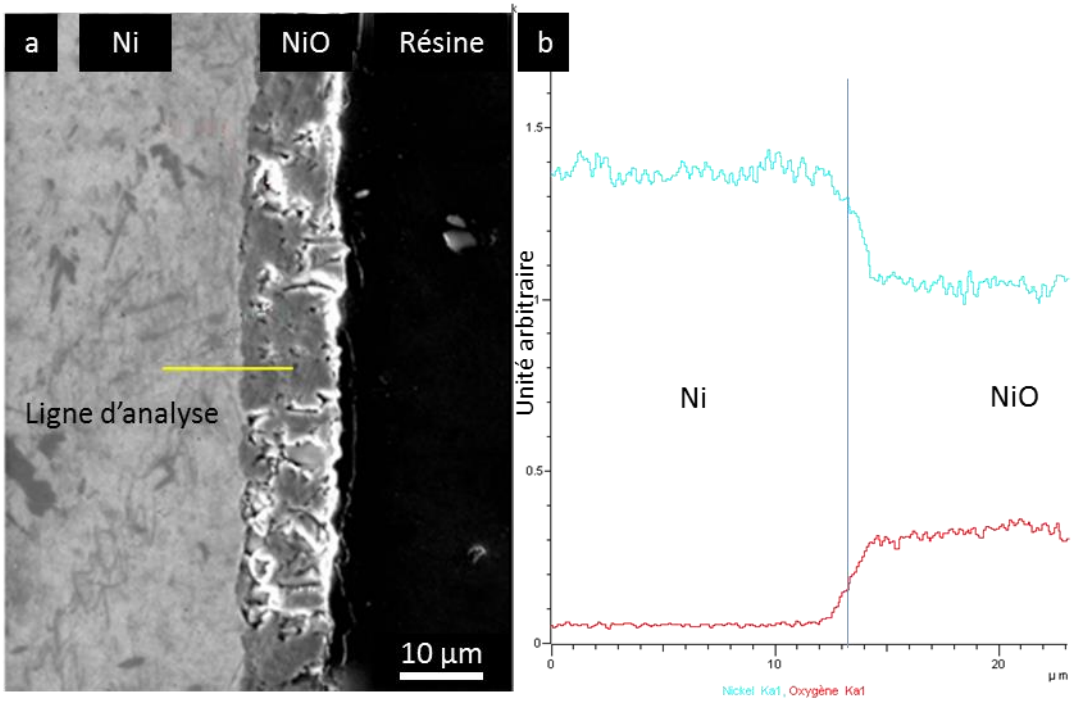


Figure 43 : Nickel oxydé à 940 °C sous 10^5 Pa de CO_2 durant 50h a) micrographie en coupe b) profil de concentration par EDS suivant la ligne d'analyse de la micrographie

III.2.4. Test du marqueur de platine

Des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur deux pastilles de nickel préalablement marquées au platine, dans les conditions précisées au § II-5, puis oxydées à 940 °C sous 10^5 Pa de CO_2 pendant 1,5 h pour la première ($\Delta m/ S = 0,8$ mg/cm²) et 50 h pour la seconde ($\Delta m/ S = 1,5$ mg/cm²). La Figure 44 montre que l'oxyde a une croissance à la fois externe et interne, avec une croissance externe majoritaire. La couche située sous le marqueur de platine atteint, sur la Figure 44-a, l'épaisseur de 2 à 3 µm après 1,5 h d'oxydation, et on peut remarquer que cette valeur reste sensiblement la même après 50 h de réaction (cf. la Figure 44-b).

BY-NC-ND

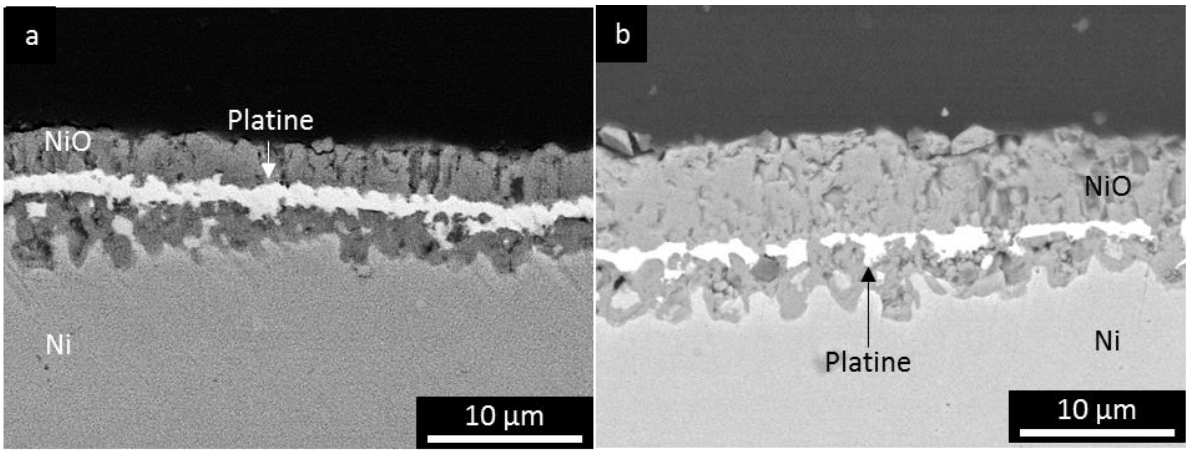


Figure 44 : Oxydation du nickel à 940 °C sous 10^5 Pa de CO_2 avec un marqueur en platine
a) 1,5 h ; b) 50h

L'interface Ni / NiO apparaît ici comme particulièrement tourmentée, avec des inclusions de grains de métal à l'intérieur de la zone interne de l'oxyde. Ceci est sans relation avec la présence du platine car les pénétrations de l'oxyde dans le métal ne correspondent pas avec les zones où il y a des manques dans la couche de platine. Il s'agit probablement des zones où le métal est constitué des grains les plus fins, ainsi que cela a été noté précédemment.

III.3. Discussion des résultats et mécanisme réactionnel

III.3.1. Quelle est la réaction suivie ?

L'oxydation du nickel sous dioxyde de carbone forme le seul oxyde NiO, sans dissolution quantitative d'oxygène dans le métal, comme cela a toujours été constaté dans les travaux antérieurs portant sur la réaction dans l'oxygène [78], et comme vu également sur le diagramme de phases de la Figure 8. Il y a donc lieu de considérer que la réaction globale correspondante est la suivante :

Équation 15 : $Ni + CO_2 \rightarrow NiO + CO$

Si l'on exclut les tout premiers instants de la réaction, sur lesquels on s'attarde ci-après, on doit considérer que le gaz réagissant est en contact avec l'oxyde de nickel NiO qui est recouvrant et protecteur, comme cela a été montré par les observations microscopiques, et conformément au calcul du coefficient d'expansion volumique Δ (dit de Pilling et Bedworth [90]) qui est de 1,66. Cette valeur représente le rapport du volume de NiO formé à celui du nickel consommé, calculé suivant l'Équation 16 :

BY-NC-ND

Équation 16 : $\Delta = \frac{M_{NiO} \text{ x } \rho_{Ni}}{\rho_{NiO} \text{ x } a \text{ x} M_{Ni}} = 1{,}66$

M_{NiO} et M_{Ni} étant respectivement les masses molaires de l'oxyde de nickel et du nickel, ρ_{NiO} et ρ_{Ni} les masses volumiques de ces deux solides, respectivement de 6,83 et 8,90 g.cm^{-3}. La masse volumique de l'oxyde, ρ_{NiO}, est calculée sur la base du paramètre moyen de la maille de l'oxyde déterminé précédemment au Tableau 9 (4,175 Å).

Ainsi, lorsqu'une couche épaisse d'oxyde est formée, donc <u>premiers instants exclus</u>, on admettra le schéma de la Figure 45 comme représentatif d'une coupe du nickel en cours d'oxydation.

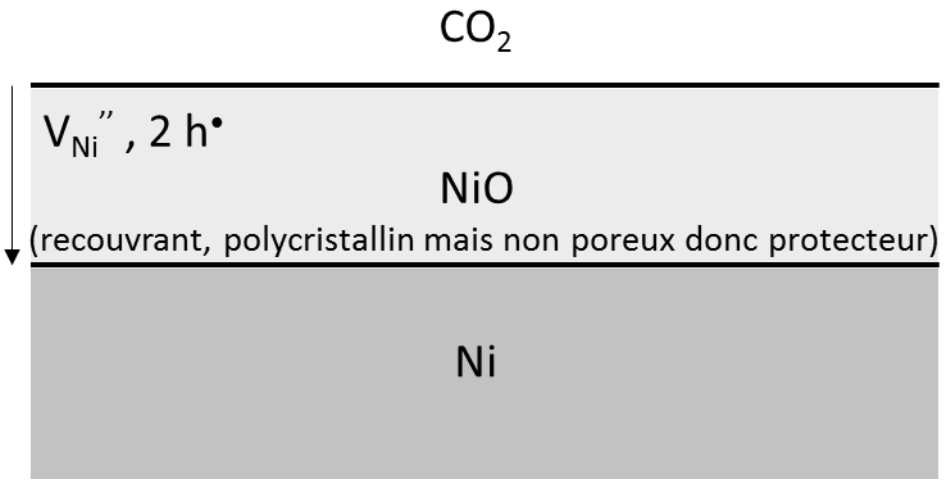


Figure 45 : Schéma de principe de l'oxydation du nickel sous CO_2 (premiers instants exclus)

Dans ce schéma, l'oxydation se fait par diffusion de défauts ponctuels, habituellement considérés, dans la gamme des températures d'étude, comme constitués de lacunes métalliques (V_{Ni}'' , 2 h•) [69]. Il est envisageable, aussi, que s'ajoute à cette diffusion dite wagnérienne [72] une diffusion aux joints de grains, comme observé dans l'oxydation sous oxygène [58].

Le devenir des lacunes, qui pose problème dans ce modèle (que deviennent-elles ?), est évoqué plus loin, au § III.3.5 consacré au mécanisme réactionnel.

BY-NC-ND

La question qui peut se poser est de savoir si la réaction suivie correspond à une action directe du dioxyde de carbone sur l'oxyde NiO (avec sorption de CO_2, rupture de la molécule, désorption de CO et insertion de l'atome d'oxygène restant dans le réseau de NiO) ou bien s'il s'agit de la réaction avec l'oxygène provenant de l'équilibre en phase gazeuse suivant :

$$\text{Équation 17 : } 2\ CO_2 = 2\ CO + O_2$$

Cette question ne pourrait être résolue, éventuellement, que par une analyse fine des espèces adsorbées ou par l'étude de l'influence de la pression (selon la nature de l'étape limitante de la réaction [24]) mais le manque de répétabilité constaté ne permet pas de déterminer une loi de pression précise qui permettrait de trancher.

En fait, si on reprend le diagramme de volatilité du carbone et de ses oxydes à une température de 1200 K (très voisine de celle de 940 °C retenue pour l'étude isobare), on peut voir, sur la Figure 9, que le CO_2 est l'espèce majoritaire au-dessus de 10^{-12} Pa d'oxygène, et le calcul donne une pression d'équilibre d'oxygène de 0,42 Pa sous pression atmosphérique de CO_2 pour l'équilibre de l'Équation 18.

Cette pression est faible, mais elle peut parfaitement justifier la réaction avec le nickel suivant l'Équation 18.

$$\text{Équation 18 : } Ni_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow NiO_{(s)}$$

De plus cette pression de 0,94 Pa d'oxygène est comparable à celle de l'oxygène contenu dans le dioxyde de carbone industriel utilisé (10 ppm soit 1 Pa), ou dans l'argon employé pour les études isobares (< 2 ppm soit 0,2 Pa), et l'on pourrait aussi prendre en considération l'équilibre H_2O / H_2 puisque ces gaz contiennent de la vapeur d'eau, et sans compter les désorbats probables en provenance de l'enceinte durant les cinétiques.

Malgré ces remarques, on admettra simplement par la suite que la réaction est celle du nickel avec CO_2, et l'on prendra en compte la pression d'oxygène résultant de l'Équation 17 sans considération de son origine, et en soulignant d'ailleurs que, vu le grand excès de CO_2 dans l'enceinte, les ajouts d'oxygène listés ci-dessus ne font sans doute que déplacer légèrement cet équilibre dans le sens de la formation de CO_2, tandis que la réaction elle-même produit du monoxyde de carbone CO et déplace aussi légèrement cet équilibre, mais en sens inverse.

BY-NC-ND

On rappelle enfin que, concernant la décomposition de NiO, celle-ci demeure négligeable, puisque la pression d'équilibre de $NiO_{(g)}$ au-dessus de $NiO_{(s)}$ avoisine 10^{-9} Pa aux pressions d'oxygène considérées, si l'on se réfère à la Figure 10.

III.3.2. Exploitation des résultats cinétiques

En traçant à la Figure 46 les transformées paraboliques des isothermes :

$$\text{Équation 19: } (\Delta m/S)^2 = f(t)$$

on voit que, s'il y a bien un régime parabolique caractérisé par la linéarité de cette représentation, il ne s'établit qu'après une période transitoire initiale au cours de laquelle on passe d'un régime cinétique sans doute quasi-linéaire (au tout début) à un régime parabolique pour les longues durées d'oxydation.

Il est donc clair qu'il y a au moins deux mécanismes réactionnels.

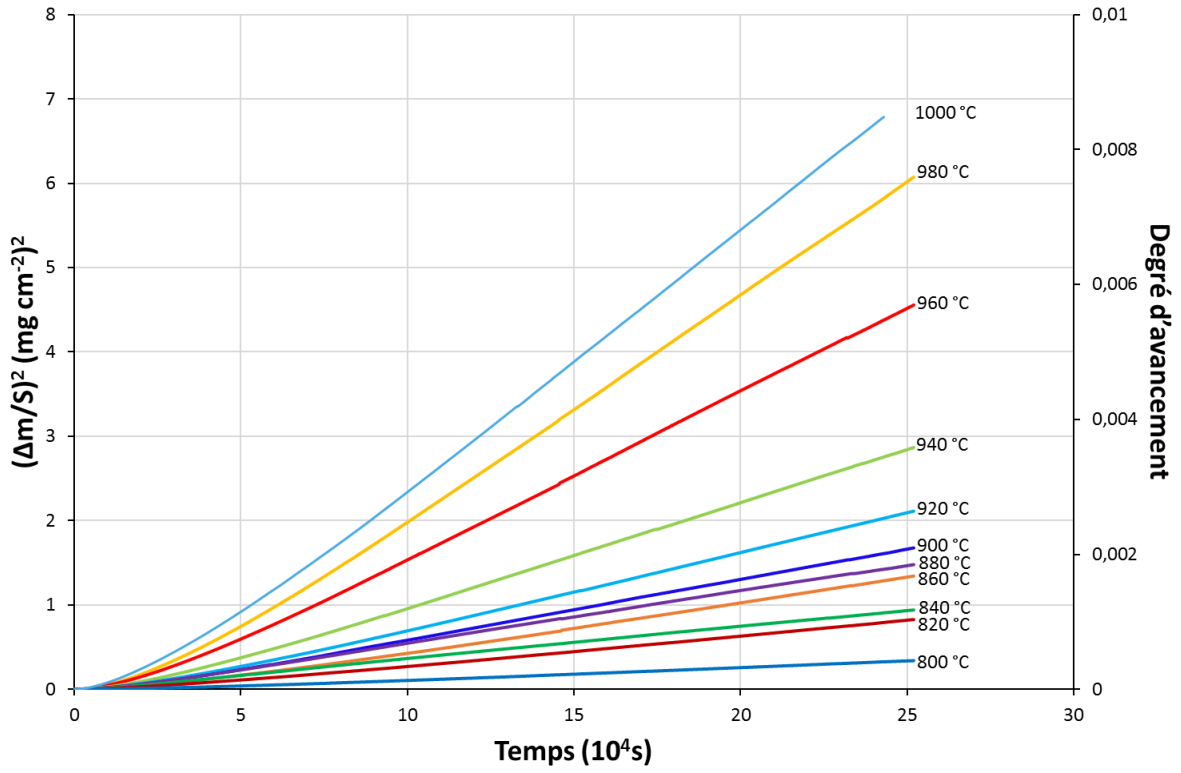


Figure 46 : Transformées des isothermes $(\Delta m/S)^2$ en fonction du temps

BY-NC-ND

La méthode habituelle de traitement analytique des cinétiques comprenant deux mécanismes successifs est de procéder à un décrochement lors des oxydations. Cela consiste à préparer un lot d'échantillons ayant réagi à une même température jusqu'à un degré d'avancement précis situé au-delà de la transition entre les deux mécanismes, puis de réaliser l'étude isotherme à partir de ce lot d'échantillons ayant partiellement réagi [41]. Cette méthode présente l'inconvénient de ramener les échantillons ainsi prétraités à la température ambiante, et donc de générer un cyclage thermique lorsqu'ils sont portés, dans un second temps, à la température requise pour l'étude isotherme : ce cyclage peut induire des contraintes dans la couche de produit formé, et même de provoquer des ruptures en son sein, de nature à perturber le comportement cinétique.

Pour pallier cet inconvénient, il est possible de construire le réseau d'isothermes en traitant les échantillons à la température la plus basse du réseau, jusqu'au degré d'avancement où l'on fait le décrochement, puis d'augmenter la température pour la porter à celle de l'isotherme désiré. Cette méthode évite effectivement le cyclage thermique, mais elle crée une incertitude sur le temps de départ des isothermes, temps variable d'une isotherme à l'autre (par exemple, il faut beaucoup plus de temps pour porter un échantillon de 800 à 1000 °C que pour le porter de 800 à 820 °C).

Sachant qu'aucune méthode de décrochement n'est exempte de critiques, dans le cas présent, et compte tenu des difficultés liées à la répétabilité des cinétiques, nous avons fait le choix d'étudier le régime parabolique des courbes par un simple traitement analytique explicité à la Figure 47 : pour délimiter les deux mécanismes, on s'est placé dans le réseau des transformées $(\Delta m/S)^2$ puis on a tracé la droite affine, représentée en pointillés sur la Figure 47, qui recouvre la partie linéaire de la courbe expérimentale, c'est-à-dire celle qui correspond au régime parabolique. L'origine des temps utilisée pour traiter ensuite analytiquement les thermogrammes est le point où les deux courbes se séparent.

BY-NC-ND

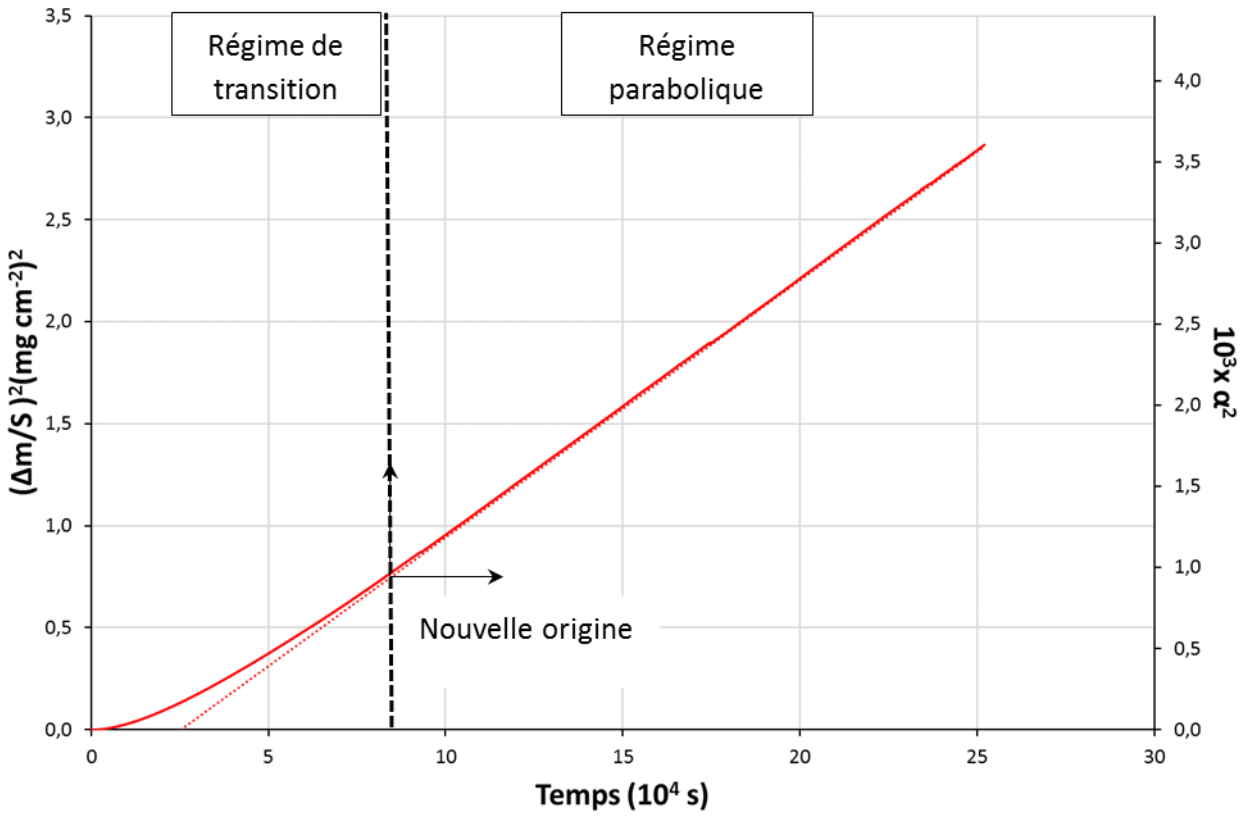


Figure 47 : Carré des prises de masse par unité de surface en fonction du temps $(\Delta m/S)^2$ d'une isotherme à 940°C sous une pression de CO_2 de 10^5 Pa

III.3.3. Traitement des isothermes par la méthode des décrochements

Les isothermes obtenues de cette façon sont présentées à la Figure 48, et leurs transformées par la fonction $(\Delta m/S)^2$ sont tracées à la Figure 49.

On constate que les transformées ne sont pas linéaires, alors que les représentions directes de la Figure 46 le sont, après le régime transitoire. Ce résultat est particulièrement intéressant car il démontre que, après le régime transitoire, c'est la totalité de l'épaisseur de l'oxyde formé qui constitue l'espace de diffusion (c'est-à-dire l'oxyde formé depuis le début de la réaction), et non pas seulement l'oxyde formé après l'achèvement de la période transitoire. Autrement dit, l'oxyde formé en début de réaction est non protecteur pendant les premières minutes ou les premières heures, puis il le devient par la suite.

BY-NC-ND

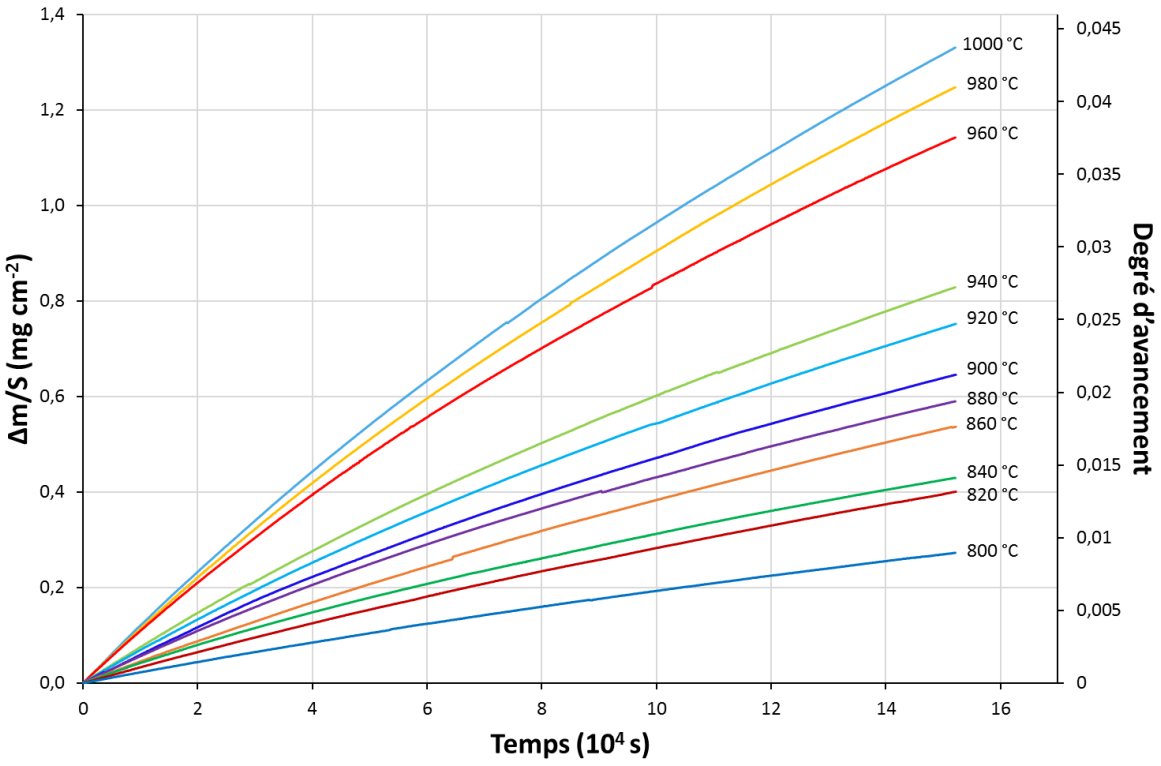


Figure 48 : Isothermes de la Figure 28 tracées après le décrochement explicité à la Figure 47

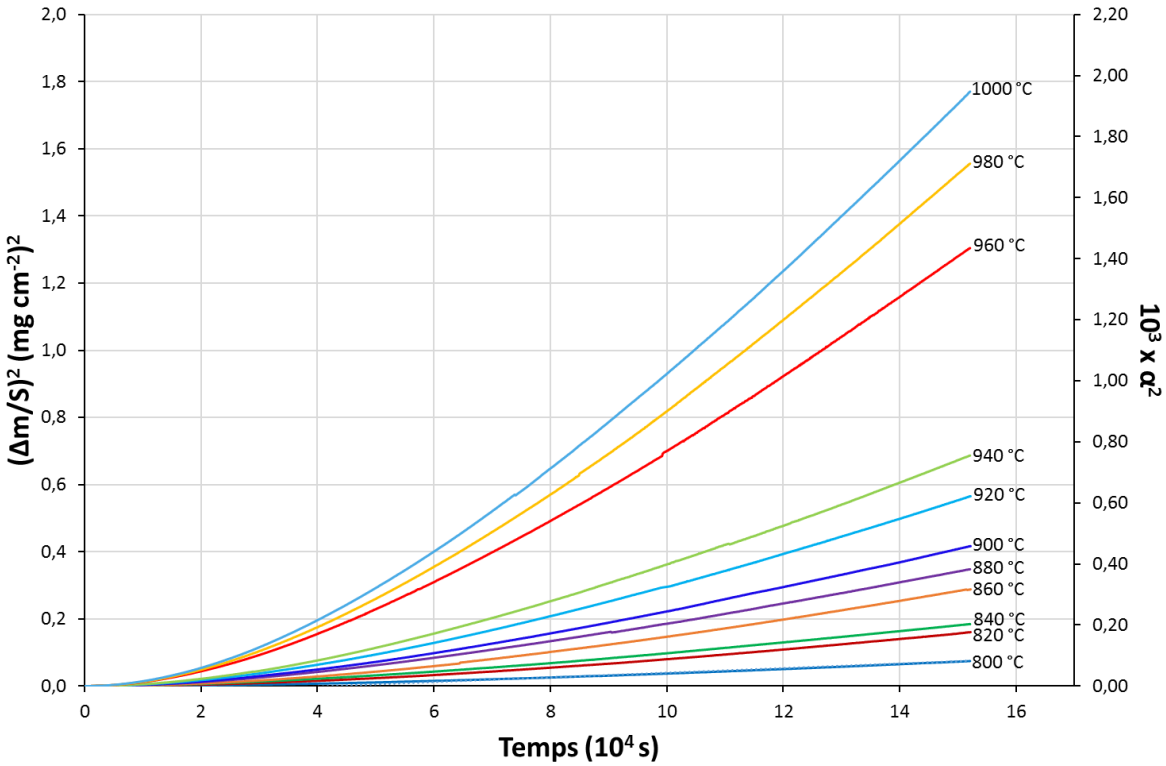


Figure 49 : Transformées des isothermes $(\Delta m/S)^2$ en fonction du temps après traitement par décrochement

BY-NC-ND

S'il n'est donc pas possible de déterminer les constantes de vitesse paraboliques sur la base du réseau de la Figure 49, on peut en revanche calculer l'énergie d'activation de la réaction par un simple traitement analytique en utilisant la méthode des affinités [41,43].

Les courbes d'un réseau sont dites affines si elles sont toutes superposables à l'une quelconque d'entre elles, en dilatant ou en contractant l'échelle des temps pour chacune d'elles [41,43]. La constante utilisée pour changer l'échelle du temps d'une courbe donnée, appelée coefficient d'affinité du thermogramme, notée A_T, est déterminée expérimentalement. La détermination du coefficient A_T se fait à partir d'une courbe de référence, choisie arbitrairement parmi les thermogrammes expérimentaux. Pour chacune des courbes, le coefficient A_T se définit par le ratio du temps de la courbe de référence à celui de la courbe étudiée pour une même prise de masse.

Le traitement des isothermes de la Figure 28 par la méthode des affinités [43] est fourni à la Figure 50 en prenant comme courbe de référence l'isotherme à 940 °C : il montre une affinité satisfaisante entre les différentes courbes.

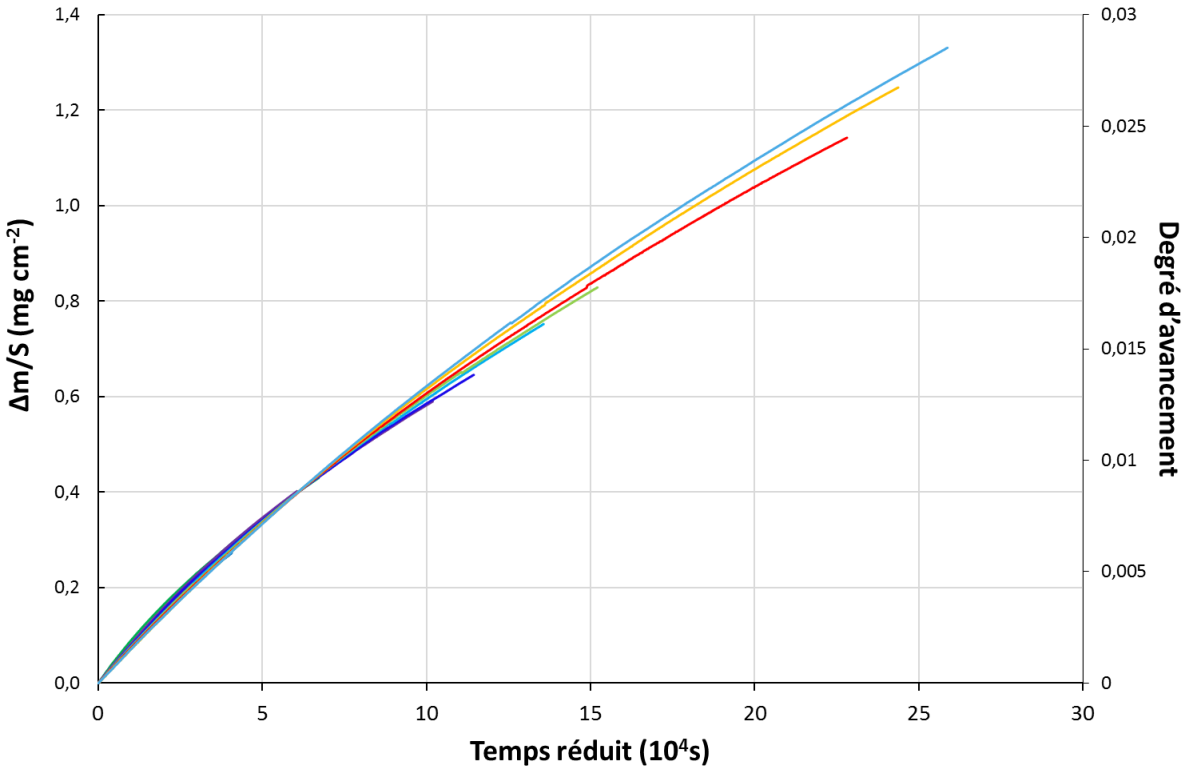


Figure 50 : Isothermes de la Figure 48 traitées par la méthode des affinités

BY-NC-ND

Les coefficients d'affinité, placés en coordonnées d'Arrhenius à la Figure 51 fournissent une valeur de l'énergie d'activation de 92 ± 8 kJ/mol.

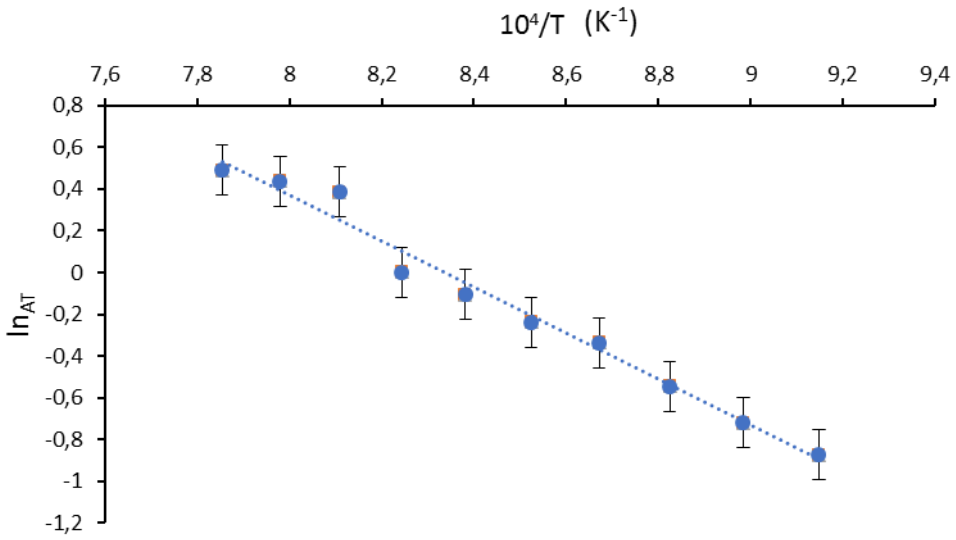


Figure 51 : Influence de la température T sur les coefficients d'affinité des isothermes, après décrochement

Ce résultat est confirmé en utilisant directement les valeurs des constantes paraboliques (kp) déterminées par les pentes des parties linéaires de chaque isotherme transformée du réseau de la Figure 48 comme le montre la représentation d'Arrhenius de la Figure 52. La valeur de l'énergie d'activation est de 97 ± 7 kJ/mol.

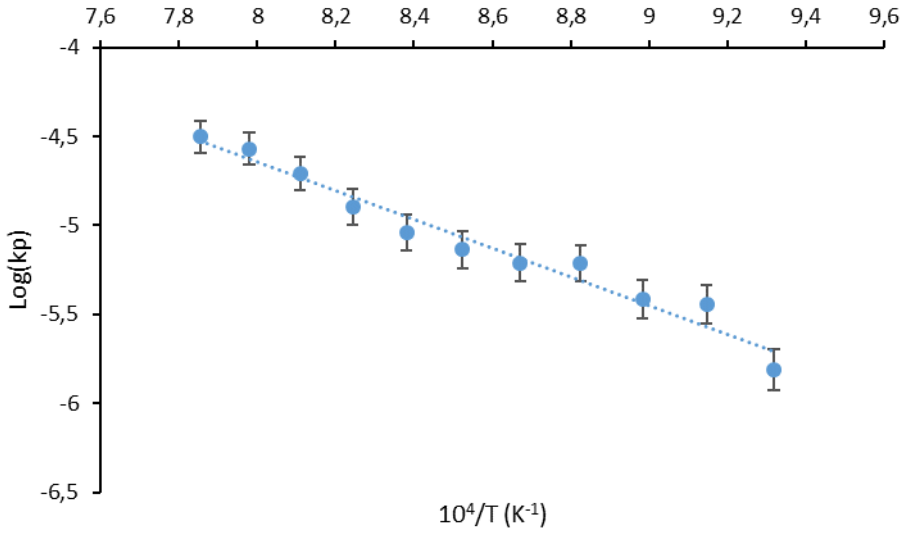


Figure 52 : Influence de la température sur les constantes paraboliques (kp)

BY-NC-ND

On peut remarquer que les valeurs de l'énergie d'activation correspondant à la partie parabolique des isothermes déterminées par ces deux méthodes sont équivalentes et correspondent au domaine (80-100 $kJ.mol^{-1}$) déterminé dans la littérature [69] pour l'oxydation du nickel dans l'oxygène.

III.3.4. Traitement des isobares par la méthode des décrochements

En utilisant la méthode des décrochements sur les isobares on constate que pour 0,25 10^5 Pa de CO_2 la réaction n'atteint jamais le régime parabolique, ainsi qu'on peut le voir sur la Figure 53 qui représente le carré des prises de masse par unité de surface $(\Delta m/S)^2$ en fonction du temps pour cette isobare, à 940°C.

Les autres isobares, tracées à la Figure 54 après le décrochement défini précédemment pour les isothermes, présentent une allure régulière, et continûment décélérée.

Comme pour les isothermes, les transformées des isobares $(\Delta m/S)^2$ après décrochement, tracées à la Figure 54, ne sont pas linéaires, et on en conclut que, comme pour les isothermes, après la période initiale ralentie, c'est la totalité de la couche d'oxyde qui constitue la barrière de diffusion.

BY-NC-ND

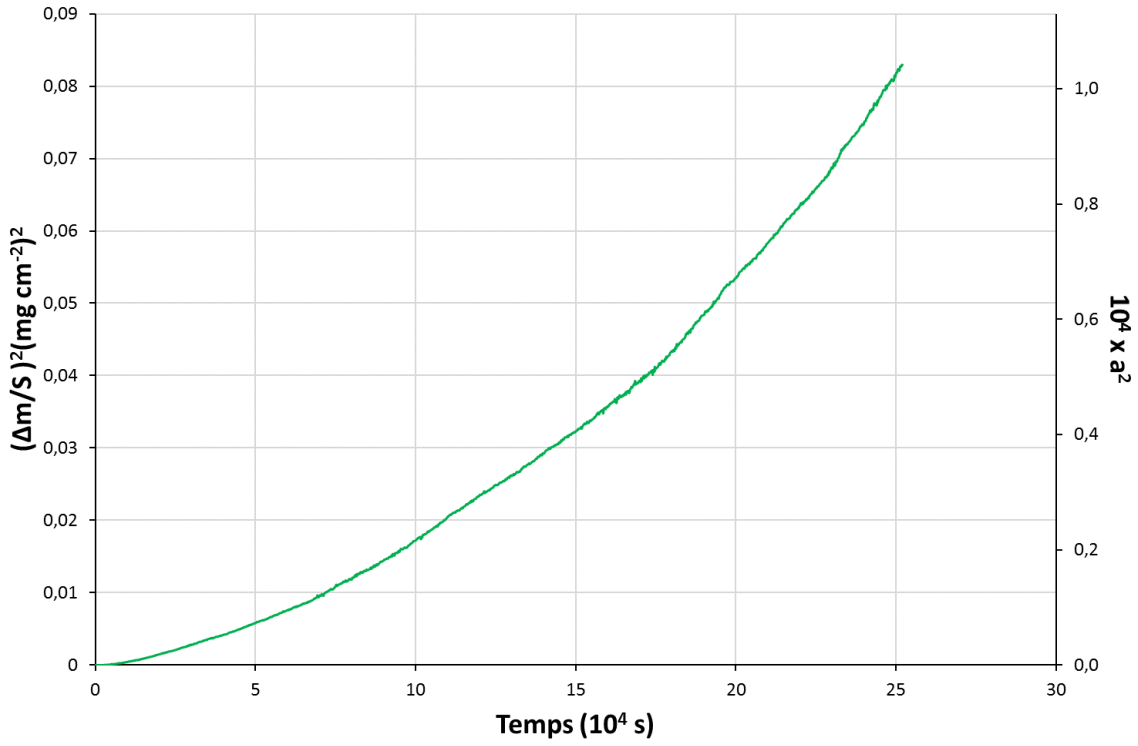


Figure 53 : Transformée $(\Delta m/S)^2$ de l'isobare sous 0,25 10^5 Pa de CO_2 (T = 940 °C)

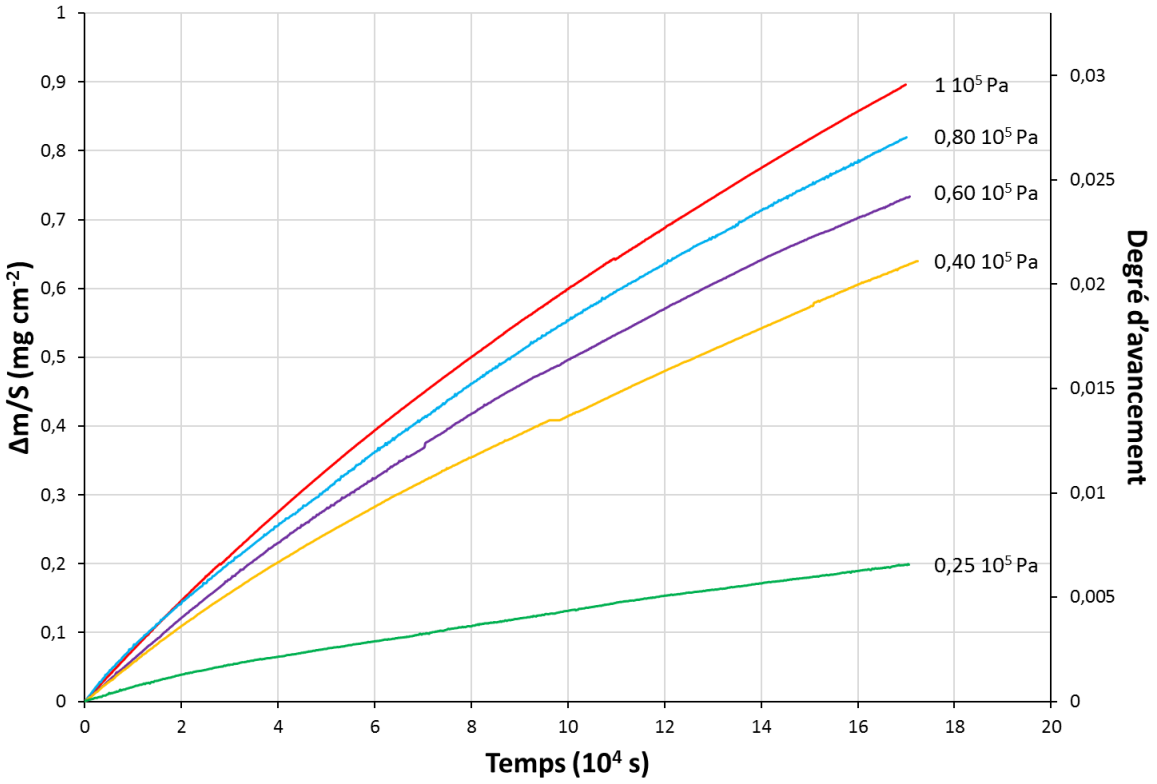


Figure 54 : Isobares d'oxydation du nickel à 940°C après décrochement (mélanges CO_2 / Ar : pression totale 10^5 Pa ; la pression indiquée sur la Figure est la pression partielle de CO_2)

BY-NC-ND

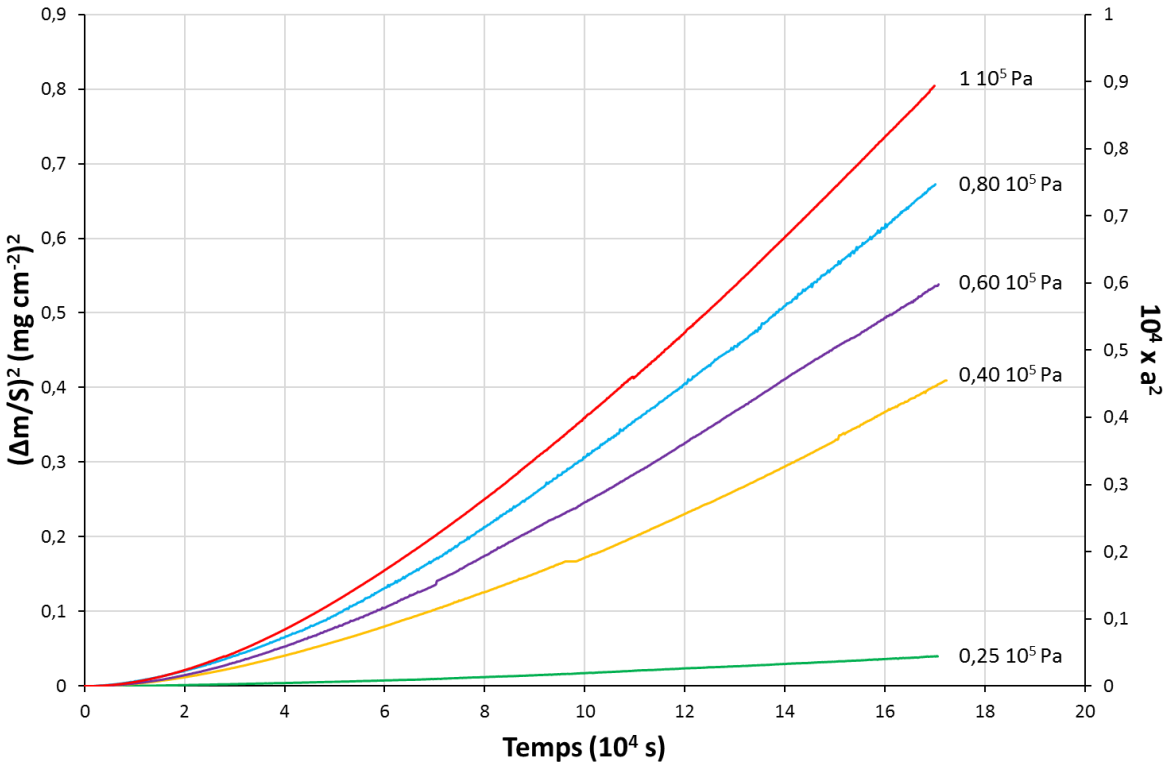


Figure 55 : Transformées $(\Delta m/S)^2$ des isobares après le décrochement

Enfin, de même que pour les isothermes, les isobares sont affines entre elles comme le montre la Figure 56.

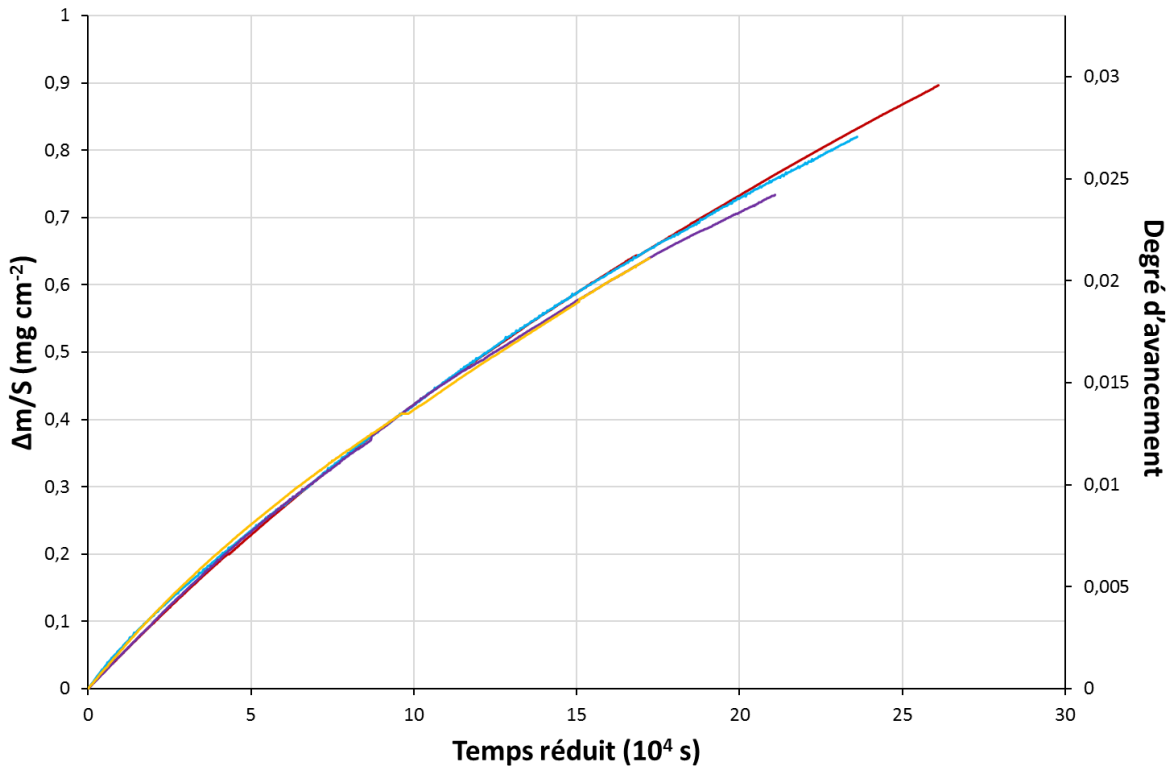


Figure 56 : Isobares de la Figure 54 traitées par la méthode des affinités

BY-NC-ND

L'exploitation cinétique (qui se limite donc à quatre isobares) montre que les coefficients d'affinité s'alignent en fonction de la pression à la Figure 57. La loi de pression est donc linéaire et suit l'Équation 20:

$$\text{Équation 20 : } A(p) = 8{,}81\ 10^{-6}\ P_{(CO2)} + 0{,}6726$$

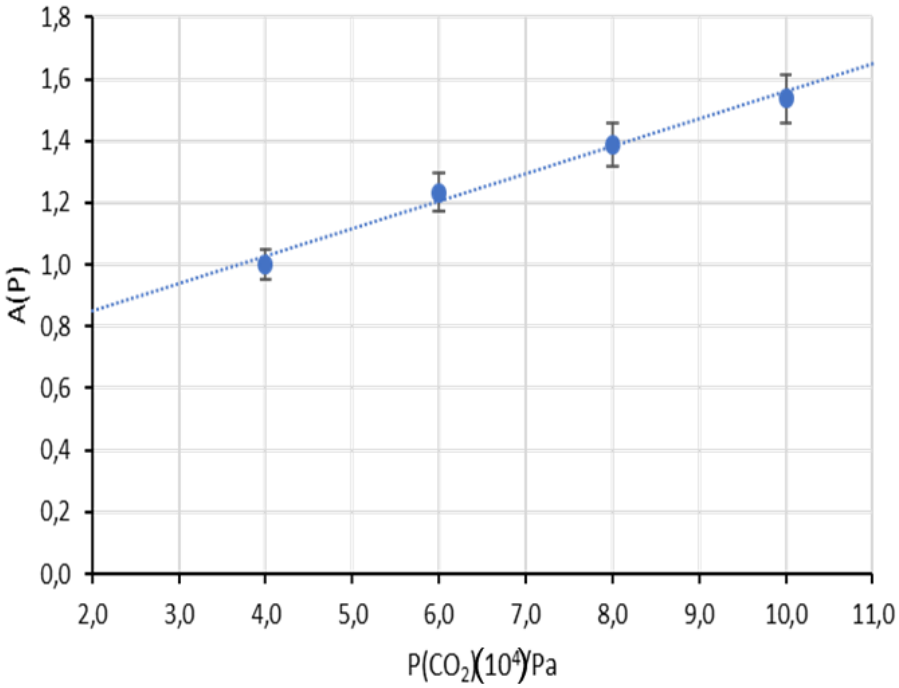


Figure 57 : Influence de la pression de CO_2 sur les coefficients d'affinité des isobares de la Figure 54

On notera qu'il n'est pas possible d'exploiter directement les constantes paraboliques kp qui pourraient être calculées par une représentation transformée $(\Delta m/S)^2$ comme cela a été fait pour les isobares en raison des trop grandes différences de comportement initial des échantillons (cf. Figure 31).

III.3.5. Mécanisme réactionnel

L'ensemble des éléments rassemblés font apparaître un panorama d'une très grande complexité.

BY-NC-ND

Au début de la réaction, c'est à dire pour des gains de masse inférieurs à environ 0,6 à 0,7 mg/cm², soit lorsque les couches de protoxyde de nickel formé restent minces (moins de 4 à 5 µm, si l'on se rapporte à l'Équation 13), les cinétiques sont décélérées, passant progressivement d'une allure linéaire (signe d'un régime d'interface) à une allure parabolique (caractéristique d'un régime diffusionnel), sans que la nature de l'oxyde soit modifiée. L'existence même d'un régime d'interface est plutôt étonnant, et il faut donc commencer par la justifier.

En effet, la valeur élevée du coefficient d'expansion volumique Δ (1,66) devrait entraîner l'apparition d'un régime diffusionnel (au travers de la couche d'oxyde) dès le début de la réaction. L'oxyde NiO, considéré habituellement comme un semi-conducteur de type p par lacunes cationiques [43], fixerait alors seul les conditions de la corrosion.

Pour de tels semi-conducteurs de type p, le processus de croissance de la couche d'oxyde implique que le réseau cristallin de NiO se construit à l'interface externe (NiO / CO_2) en donnant naissance à des lacunes V_{Ni}''. Dans le même temps, à l'interface interne (Ni / NiO), les atomes métalliques du substrat se transforment en ions Ni^{2+} qui migrent vers l'extérieur, c'est-à-dire que les lacunes cationiques formées en surface partent vers l'intérieur.

Dans ce mécanisme, le substrat métallique devrait donc « se vider » de ses atomes, entraînant l'apparition d'une porosité dans le métal près de l'interface interne, voire même d'un trou central si les lacunes diffusent dans le substrat. Rien de tel n'a été observé ici, et pourtant le déficit d'atomes métalliques du substrat est très important, puisqu'il disparaît 1 cm^3 de Ni lors de la formation de 1,66 cm^3 de NiO, en considérant la valeur du coefficient d'expansion volumique.

L'hypothèse la plus vraisemblable est que les lacunes ponctuelles V_{Ni}'' s'annihilent au cours de leur migration ce qui confère une porosité à l'oxyde aux premiers instants de la réaction, porosité suffisante pour permettre le libre accès du gaz réagissant à la surface du métal, et justifiant ainsi un régime de réaction. A ce moment-là (tout au début de la réaction) un marqueur de platine resterait en surface ou presque, puisque l'oxyde se formerait principalement au-dessous de lui par la réaction directe du métal avec le gaz. La cinétique associée serait alors linéaire.

BY-NC-ND

Par la suite, on peut admettre que l'oxyde, dont la température de Tammann [91] est de l'ordre de 850 °C et qui est porteur du flux de lacunes cationiques, présente une frittabilité importante, et que, assez rapidement, le frittage se charge d'évacuer vers l'extérieur la porosité naissante de l'interface interne ou à l'intérieur de l'oxyde. Le frittage peut alors être considéré comme responsable de la compacité (ou de la "compacification") de la couche de protoxyde de nickel.

Lorsque la réaction se développe, et que la couche interne est devenue compacte, donc protectrice, le mécanisme change. D'un régime mixte diffusion / réaction, on passe à un régime purement diffusionnel à travers la totalité de la couche d'oxyde (par défauts ponctuels et/ou aux joints de grains). Mais en même temps que le nickel migre vers la surface, les lacunes qu'il laisse derrière lui disparaissent par suite du frittage simultané de l'oxyde qui reste toujours dense. Tout ceci s'accompagne d'une cinétique parabolique, et le marqueur de platine se recouvre progressivement. A son sujet, on comprend qu'il reste à l'intérieur de la couche durant le temps du régime mixte (c'est-à-dire ni en surface comme ce serait le cas avec un régime purement de réaction, ni à l'interface interne comme pour un régime purement diffusionnel) ; mais, quand le régime diffusionnel reste seul, le marqueur ne bouge plus, et on trouve effectivement qu'il garde la même position, environ 3 µm au-dessus de l'interface interne pour les longues durées d'oxydation.

On voit donc que l'oxydation du nickel sous CO_2 répond à un mécanisme très complexe qu'on pourrait appeler "de diffusion-frittage" qui présente une certaine parenté avec ce qui a été observé pour la corrosion sous oxygène (en ce qui concerne l'énergie apparente d'activation en particulier). Cependant, à notre connaissance, un tel mécanisme mixte impliquant cinétiquement à la fois la réaction avec l'oxygène et le frittage de l'oxyde produit n'a jamais été évoqué en tant que tel dans l'oxydation sous oxygène.

III.3.6. Oxydation en four

Indépendamment de ses aspects fondamentaux de compréhension du mécanisme réactionnel, cette étude cinétique a permis de cadrer les conditions de l'oxydation préalable au dépôt d'alumine par voie plasma.

BY-NC-ND

Ainsi, au début du procédé de déposition utilisé, les substrats de nickel sont oxydés dans un four tubulaire à 940°C sous 10^5 Pa de CO_2 durant 30min, 1 h, 2 h et 4 h. En cohérence avec ce qui est écrit précédemment sur le mécanisme réactionnel, les micrographies MEB de la Figure 58 montrent que, pour la plus courte oxydation, de 30 min, la taille des grains est nettement inférieure (environ 500 nm) à celles obtenues après les autres oxydations. Pour les oxydations comprises entre 1h et 4h la taille des grains est du même ordre de grandeur (environ 1µm) malgré une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Ces quatre catégories de substrats préoxydés ont été revêtus, puis analysés au chapitre suivant.

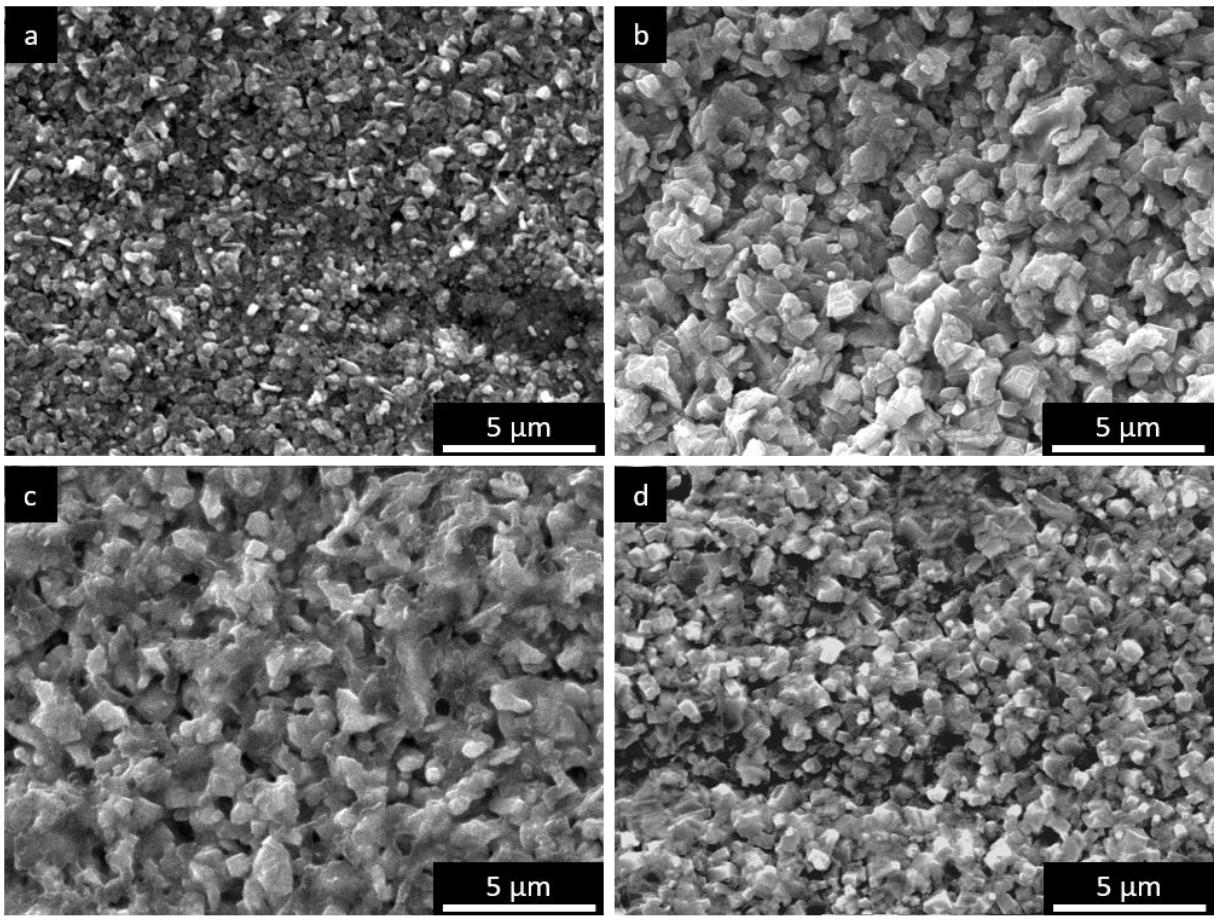


Figure 58 : Micrographies MEB de la surface des substrats en nickel oxydés sous 10^5 Pa de CO_2 a) 30 min soit une épaisseur d'oxyde de 0,8 µm ; b) 1h soit une épaisseur d'oxyde de 2,1 µm ; c) 2h soit une épaisseur d'oxyde de 2,9 µm ; d) 4h soit une épaisseur d'oxyde de 3,6 µm

BY-NC-ND

Chapitre IV

Réalisation et caractérisation des revêtements d'alumine sur nickel préoxydé ou non

BY-NC-ND

Les études cinétiques réalisées précédemment ont permis de déterminer les conditions dans lesquelles le nickel se recouvre d'une couche d'oxyde par réaction avec le dioxyde de carbone. Cette couche de préoxydation présente des analogies avec celle de wüstite obtenue sur l'acier C35, et qui favorise grandement l'adhérence des revêtements d'alumine sur ce type de substrat [28]. Cette analogie était espérée dès le début du présent travail, et, à partir de là, il s'est donc agi de vérifier si la présence d'une couche superficielle d'oxyde NiO favorisait bien l'adhérence des revêtements d'alumine sur nickel, comme c'est le cas dans le système acier C35 / alumine. Au vu du caractère aléatoire de l'oxydation du nickel mise en évidence au chapitre III, dans la suite de ce travail nous prendrons comme paramètre d'évaluation du degré de préoxydation les épaisseurs des couches d'oxydes et non leurs conditions d'oxydation.

Dans ce chapitre, trois sortes de substrats ont été revêtues d'un dépôt d'alumine obtenu dans les conditions expérimentales indiquées au Tableau 6 :

- de simples disques de nickel découpés dans le barreau livré par le fournisseur et polis comme décrit au § II-1 ;
- des disques préparés de façon semblable mais, en plus, sablés ;
- des disques préparés de façon semblable mais, au lieu d'être sablés, préoxydés sous CO_2 à une température de 940°C, et dont l'épaisseur de l'oxyde varie entre 1,0 µm et 3,8 µm, conditions choisies sur la base de l'étude précédente.

Les revêtements réalisés sur ces différents substrats sont présentés ci-après au § IV-2 et caractérisés ensuite. Mais, avant cela, dans ce chapitre IV, nous avons été amené préalablement à prolonger les études antérieures concernant l'acier C35 [69,70]. En effet, comme nous l'avons vu dans la bibliographie au Chapitre I, les dépôts d'alumine réalisés sur des substrats en acier C35 préoxydé ont une adhérence trop forte pour être quantifiée par le test d'adhésion normalisé ASTM C633-13. Dans la perspective de l'étude des revêtements sur nickel, nous avons donc cherché tout d'abord à modifier ce test pour le rendre apte à la mesure de très fortes adhérences, selon une méthode originale détaillée ci-après au § IV.1.1. Il a fallu ensuite « qualifier » ce test modifié, et cette « qualification » a été menée à partir de revêtements d'alumine sur substrats en acier C35 sablé qui présentaient l'avantage d'être

BY-NC-ND

bien connus. Cette adaptation du test ASTM C633 est ainsi présentée en préambule dans ce chapitre, avant l'étude des revêtements sur nickel.

IV.1. Validation, sur substrats en acier C35, du test-ASTM C633-13 modifié

IV.1.1. Principe de la méthode modifiée

Le test ASTM C633 de traction classique a été présenté au § I-4. C'est de loin, le plus utilisé pour caractériser l'adhérence des revêtements obtenus par projection thermique car il est simple à mettre en place et fiable, mais, dès que l'adhérence des revêtements est supérieure à environ 50 MPa, aucune colle actuelle ne possède une adhérence suffisante et, au cours du test de traction, la rupture se produit à son niveau au lieu de se produire au niveau des revêtements.

On a donc modifié le test ASTM C633 en créant un défaut artificiel, avant l'étape de projection, entre le substrat préoxydé et le revêtement, favorisant ainsi une rupture à ce niveau et une propagation de fissure dans cette zone. Le défaut est constitué d'une couche fine de laque d'argent déposée manuellement avec un pinceau, avant l'étape de projection, en utilisant des pochoirs en forme d'anneaux de diamètre variable.

La peinture d'argent a été choisie pour quatre raisons :

- la température de fusion de l'argent est suffisamment élevée (962 °C) pour qu'au moment de la projection plasma il ne fonde pas (le bombardement des particules fondues d'alumine, dont la température dépasse celle de la fusion de l'alumine soit 2072 °C, échauffe le substrat, mais celui-ci est suffisamment conducteur de la chaleur pour l'évacuer de sorte que la température n'atteigne pas celle de fusion de l'argent). Ce point a été vérifié, cf. *infra* (IV.1.1) ;

- l'argent est un excellent conducteur thermique (430 $W.m^{-1}.K^{-1}$) ce qui favorise le transfert de chaleur, au cours de la déposition plasma, entre le revêtement et le substrat ;

- l'oxydation de l'argent dans l'air est très faible [92] et ne risque donc pas de détruire le masque durant le processus de dépôt ;

BY-NC-ND

- la laque d'argent est un accessoire courant au laboratoire, en raison notamment de son utilisation en microscopie électronique à balayage.

Le défaut ainsi créé est positionné au centre du disque à revêtir ; il est circulaire et de diamètre variable allant de 4 mm à 20 mm par pas de 4 mm. L'échantillon ayant un diamètre égal à 25mm, la surface de l'interface alumine / substrat se trouve ainsi réduite à un simple anneau dont la surface est, par exemple, égale à 1,77 cm² avec le plus grand diamètre de défaut, au lieu de 4,91 cm² pour l'échantillon non peint.

La Figure 59 illustre cette méthode expérimentale [93].

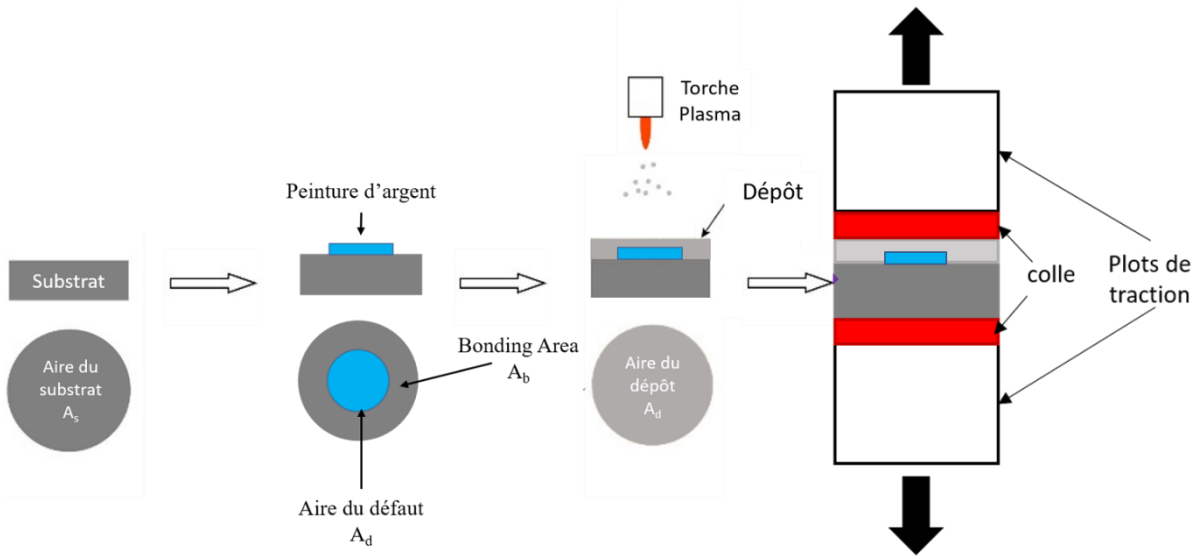


Figure 59 : Schéma du test au défaut d'argent

La forme circulaire du défaut a été retenue pour garder une symétrie axiale de l'interface substrat / revêtement, ce qui vise à limiter l'effet d'un éventuel léger désalignement dans la machine de traction et de garder une ouverture de fissure uniquement en mode 1 c'est-à-dire que, lors de l'application d'une force selon l'axe y, la fissure se propage uniquement dans le sens x (Figure 60).

BY-NC-ND

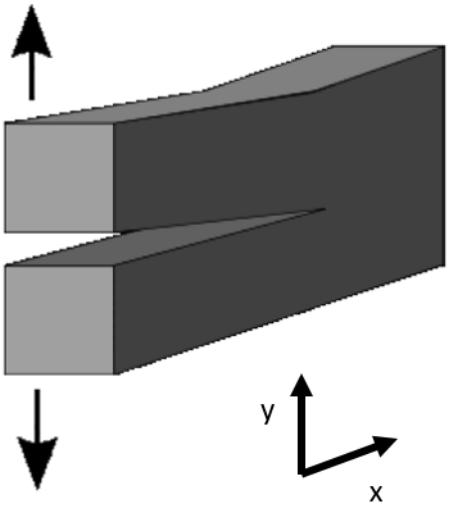


Figure 60 : Ouverture d'une fissure selon le mode 1 [86]

En faisant varier le diamètre du défaut, on provoque une variation de surface de la zone d'adhérence alumine/substrat. La zone d'adhérence {échantillon/plot de traction} est, quant à elle, toujours la même, d'une surface de 491 mm². Ainsi, pour une force de traction donnée, la contrainte en tête de défaut, calculée par l'Équation 21, voit sa valeur augmenter plus rapidement que la contrainte moyenne subie au niveau de la colle (même force pour deux surfaces différentes) :

Équation 21 : $\sigma_r = F/S$

où σ_r est la contrainte à la rupture, F la force et S la surface.

L'idée est ainsi de provoquer une rupture à l'intérieur du multicouche, au niveau du revêtement, avant que la contrainte subie au niveau de la zone de collage atteigne la valeur de la contrainte à la rupture.

Avec ce procédé, après déposition de la peinture et séchage pendant 12 h à 20 °C, le milieu des substrats se retrouve masqué par une couche continue et mince (environ 8 à 10 µm d'épaisseur) de grains d'argent, dont la morphologie est présentée à la Figure 61-a.

BY-NC-ND

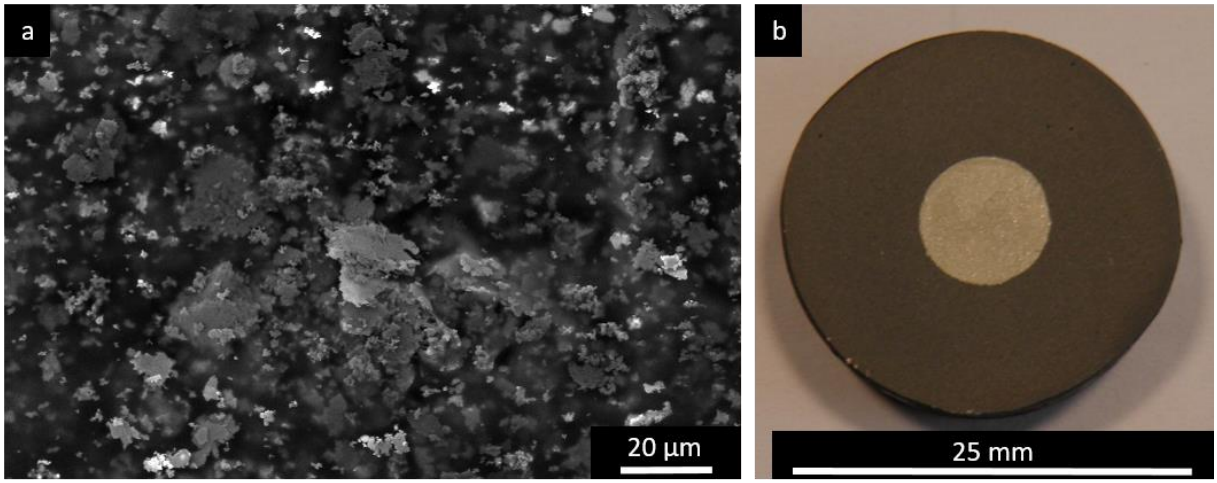
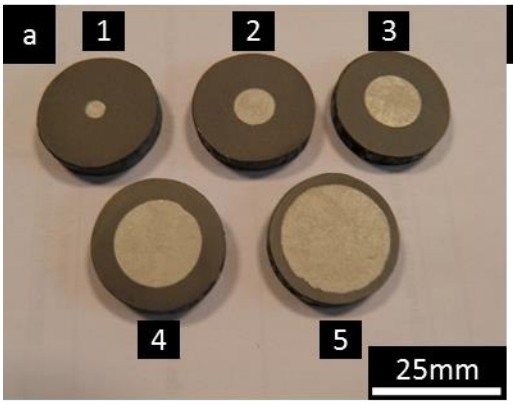


Figure 61 : Substrats d'acier préparés en vue du test ASTM C633-13 modifié : a) Micrographie MEB de la laque d'argent b) photo d'une empreinte

L'illustration de l'ensemble des différentes tailles de défauts posés est fournie à la Figure 62-a et les caractéristiques des défauts sont contenus dans le Tableau de la Figure 62-b.



b

Disque n°	Diamètre du défaut (mm)	Aire de contact (mm^2)
1	4	478
2	8	441
3	12	378
4	16	290
5	20	177

Figure 62 : Substrats d'acier préparés en vue du test ASTM C633-13 modifié a) aspect de la surface des échantillons avant projection plasma avec des défauts d'argent de différents diamètres ; b) diamètre des défauts et surface de contact correspondante

Après la pose de la peinture d'argent a lieu la projection plasma, laquelle commence par le préchauffage sous air par le jet de plasma à environ 350 °C pendant 90 s, destiné à éliminer les adsorbats de surface et les condensats (cf. § I.1.3.2 et Tableau 6). La température de préchauffage et la durée sont strictement limitées à ces valeurs, car, pour des traitements plus drastiques, la couche de wüstite se convertit complètement en magnétite (Fe_3O_4) avec des traces d'hématite friable (Fe_2O_3), aboutissant à des revêtements d'alumine peu adhérents [2].

BY-NC-ND

Au cours du préchauffage on a vérifié que le masque d'argent ne s'oxydait pas, mais un frittage des petits grains se produit, la limite wüstite /peinture d'argent (Figure 63-a) restant bien définie. Le frittage partiel de la couche d'argent la rend plus lisse, la porosité restant importante (Figure 63-b), mais le défaut d'argent ne subit aucune variation dimensionnelle sensible.

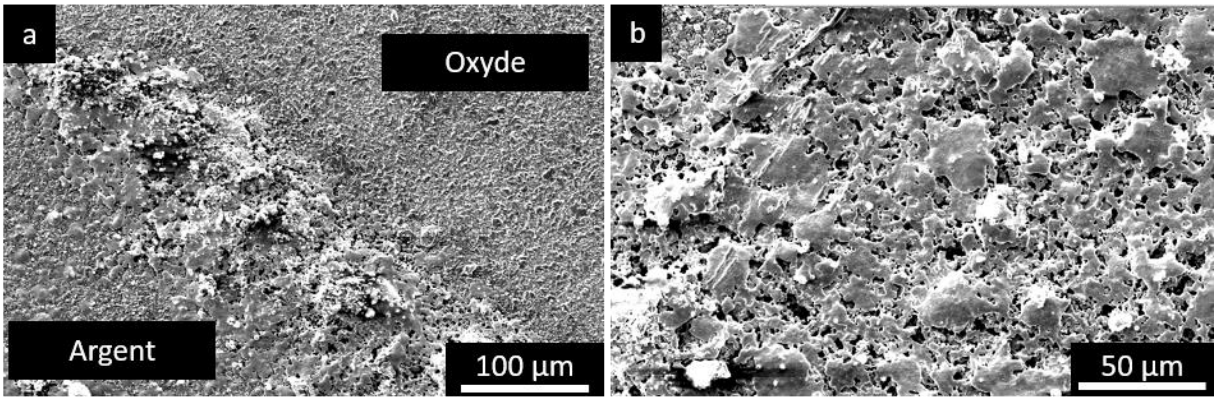


Figure 63 : Micrographie MEB de la laque d'argent après préchauffage plasma : a) limite laque d'argent/ substrat et b) aspect de la surface du défaut d'argent

Après la projection plasma, les échantillons ont été observés en coupe et la Figure 64, montre que le masque d'argent est resté inchangé malgré sa minceur, et aucun point de contact entre le substrat et l'alumine n'a été observé, ce qui signifie que la couche d'argent n'a pas fondu, et par conséquent qu'elle constitue une barrière efficace entre le substrat et le revêtement.

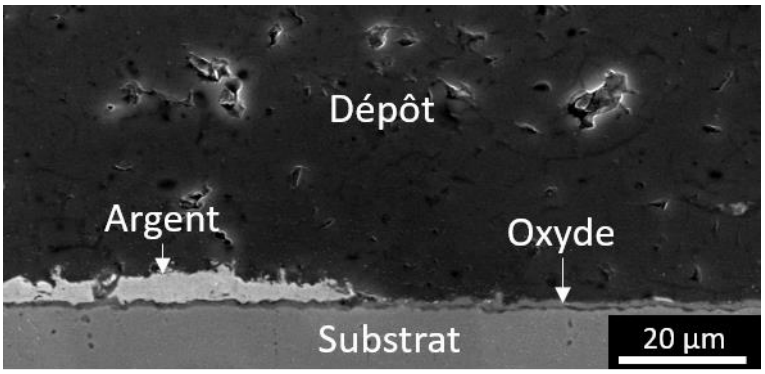


Figure 64 : Micrographie MEB en coupe d'un échantillon ayant un défaut en argent après projection plasma

BY-NC-ND

Enfin, un échantillon a été entièrement recouvert de peinture d'argent, puis revêtu d'alumine pour tester l'adhérence du dépôt sur la couche d'argent. On a ainsi constaté que le revêtement se détachait par simple contact manuel, ce qui a permis de considérer, par la suite, que l'adhérence du revêtement était nulle sur les zones couvertes par la couche d'argent.

IV.1.2. Réalisation des essais et validation expérimentale du test

Deux familles d'échantillons ont été préparées, selon la même méthode de dépôt (APS d'alumine) décrite au § II.9, l'alumine utilisée étant présentée au § II-2 :

la première famille comprend des échantillons d'acier C35 simplement sablés, ce qui doit conduire à une adhérence des revêtements connue, de 40 ± 4 MPa [94] ;

la seconde famille est constituée de substrats d'acier C35 préoxydés à 1000 °C sous 10^5Pa de CO_2 pendant 15 min [2], dont l'adhérence du revêtement est bien plus élevée, et n'avait pas pu être déterminée avec le test ASTM C633-13.

La Figure 65 et la Figure 66 représentent respectivement les résultats du test de traction avec empreinte d'argent menés sur les échantillons sablés et sur les échantillons oxydés. Pour chaque mesure, 10 échantillons ont été utilisés et les barres d'incertitude représentent l'écart type de chacune des mesures.

BY-NC-ND

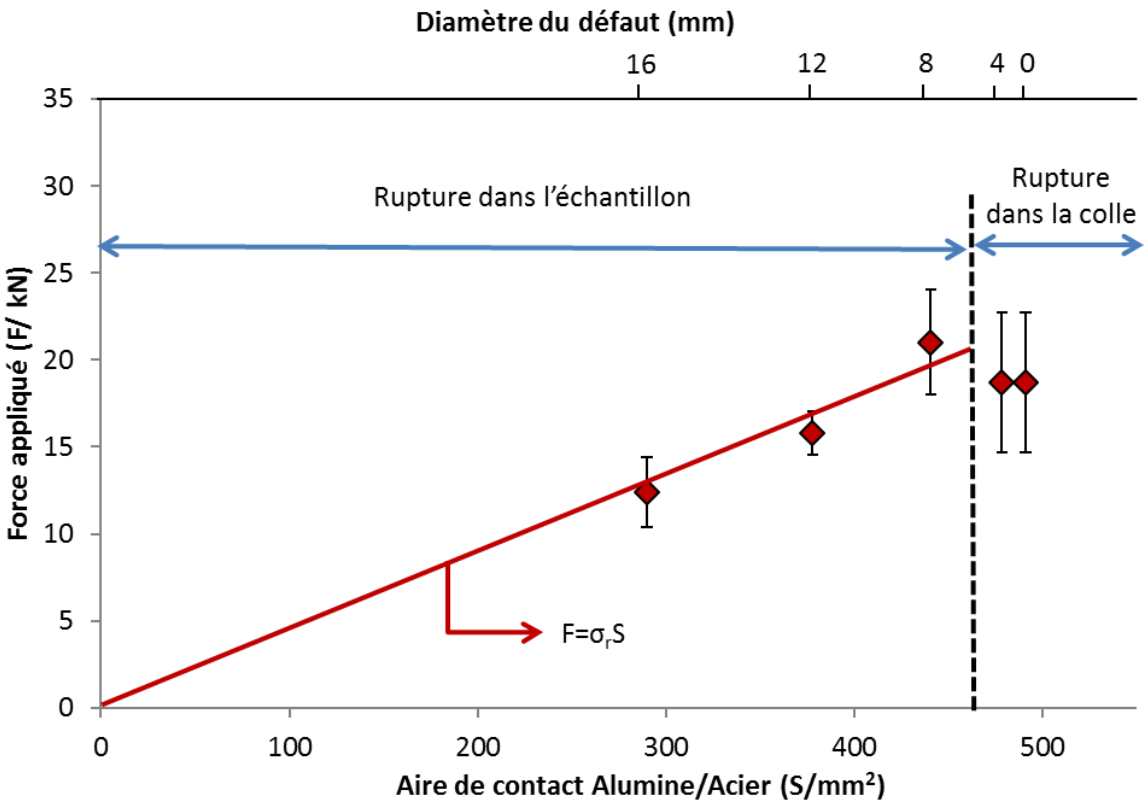


Figure 65 : Test de traction avec empreinte d'argent sur acier sablé [93]

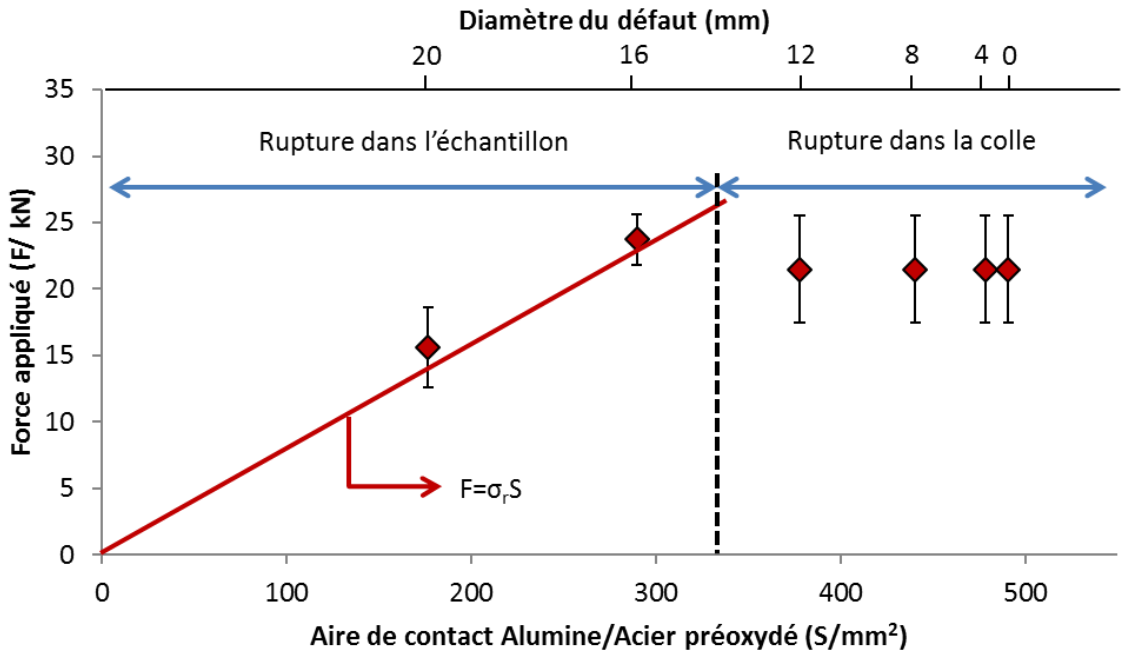


Figure 66 : Test de traction avec empreinte d'argent sur acier préoxydé [93]

BY-NC-ND

Comme attendu, on observe que la présence de défauts dans le multicouche entraîne une diminution de la force nécessaire pour provoquer la rupture mais que, pour les plus grandes surfaces de contact entre le substrat et le dépôt (échelle du bas) ou pour les plus faibles diamètres du défaut (échelle du haut), l'adhérence du multicouche reste supérieure à l'adhérence de l'interface plot/échantillon (la rupture est notée comme se produisant dans la colle). Dans les autres cas, les résultats nous donnent des informations sur l'adhérence de l'alumine sur l'acier.

Dans ces zones, il y a proportionnalité entre l'aire de contact et la force appliquée nécessaire à la rupture, quand celle-ci se produit à l'interface alumine /oxyde ou alumine /substrat. L'adhérence du revêtement σ_R représente alors la pente des droites F = f(S), (cf. l'Équation 21), S étant la surface de l'anneau entourant le défaut, c'est à dire la surface totale de l'échantillon moins la surface du défaut. Le calcul de la pente donne l'adhérence dont la valeur de 45,0 ± 3,6 MPa pour les échantillons sablés, en conformité avec ce qui avait été mesuré antérieurement (40 ± 4 MPa) [94].

Pour les échantillons préoxydés on constate que pour les quatre plus grandes surfaces de contact entre l'oxyde et le dépôt (diamètres du défaut de 0, 4, 8 et 12 mm), l'adhérence du multicouche reste supérieure à celle de l'interface mors/échantillon. Seuls deux points expérimentaux pour les diamètres de défaut de 16 et 20 mm sont exploitables, avec une proportionnalité entre l'aire de contact et la force appliquée nécessaire à la rupture qui donne une adhérence de 82,0 ± 6,5 MPa.

Pour valider définitivement la méthode du test ASTM modifié par le défaut d'argent, on a cherché à vérifier par calculs numériques les valeurs ainsi déterminées.

IV.1.3. Vérification par calcul numérique

Nous avons simulé numériquement l'arrachement d'un dépôt d'alumine sur le substrat d'acier préoxydé avec la présence d'un défaut. Pour réaliser ce modèle nous avons utilisé le logiciel Abaqus (cf. Chapitre II.11).

BY-NC-ND

IV.1.3.1 Dimensionnement du modèle et simplifications de calcul

Dans le modèle, les échantillons sont considérés comme constitués d'une couche d'alumine de 300 µm, d'une couche d'oxyde de 2 µm et d'un substrat en acier de 5 mm d'épaisseur et le tout avec un diamètre de 25 mm (cf. Figure 67).

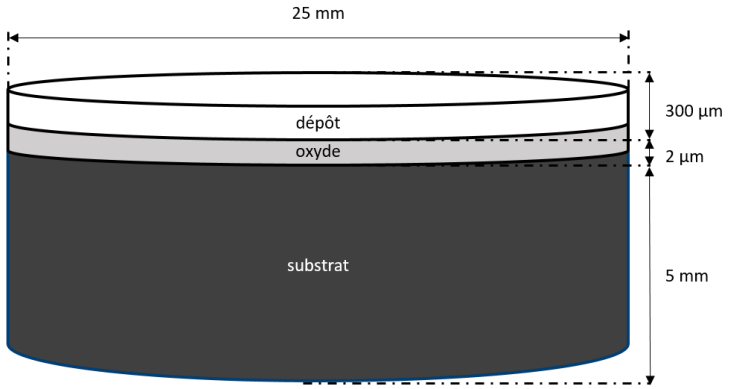


Figure 67 : Schéma d'un échantillon défini pour la modélisation (échelle non réelle)

Un échantillon ainsi défini nécessite la création de nombreux nœuds lors du maillage en vue du calcul si l'on veut une bonne précision. Pour des pièces axisymétriques, Abaqus permet de réduire les modèles 3D en 2D en ramenant la forme cylindrique de l'échantillon à un rectangle tournant selon un axe de symétrie (cf. Figure 68), ce qui minimise fortement le volume de calculs.

Par la suite seul le modèle 2D axisymétrique est utilisé, et, également pour limiter les calculs, l'épaisseur de l'acier a été limitée à 900 µm, des tests de calcul numérique ayant montré qu'il n'y avait pas de différence entre les contraintes obtenues dans les deux cas au niveau des têtes de fissures.

BY-NC-ND

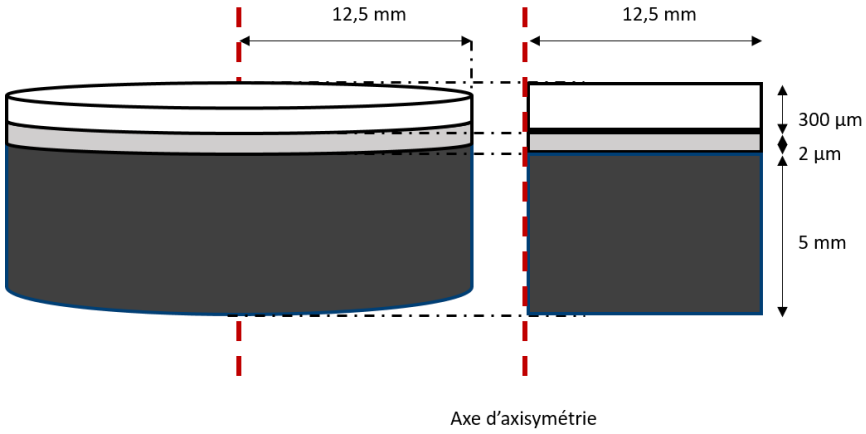


Figure 68 : Principe de la simplification du modèle 3D en un modèle 2D axisymétrique

Le Tableau 11 permet de comparer les forces à la rupture F déterminées en utilisant des modèles en 3D et en 2D axisymétrique, avec les résultats du calcul analytique suivant l'Équation 22 :

Équation 22 : $F = \varepsilon \times E \times S$

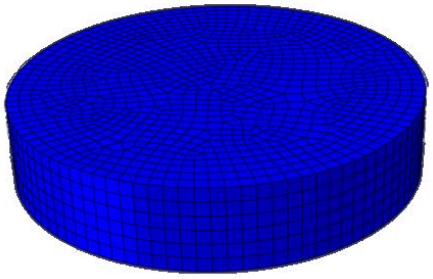
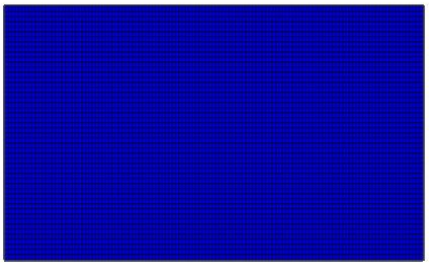
Pour ces trois modèles c'est le substrat en acier, de module d'Young E = 210 10^9 Pa, qui est modélisé et il subit un allongement relatif ε de $1{,}62.10^{-4}$ (déterminé numériquement) sur une surface S.

Les forces obtenues par ces trois modes opératoires sont similaire. Néanmoins pour le modèle axisymétrique 126 nœuds suffisent contre 7441 nœuds pour le modèle 3D. Par conséquent dans la suite de ce travail seul le modèle 2D axisymétrique sera utilisé.

Afin de palier au problème de dimension relatif au trop grand écart d'épaisseur entre l'oxyde et le substrat il a été décidé de modéliser seulement 900 µm de l'acier sachant que les contraintes étudiées sont les contraintes en tête de fissure.

BY-NC-ND

Tableau 11 : Comparaison des valeurs des forces à la rupture (F) déterminées par calcul analytique et en utilisant des modèles 2D axisymétrique et 3D

Calcul analytique	Modèle 3D	Modelé 2D axisymétrique
Echantillon de 25 mm de diamètre et un substrat acier de 5 mm d'épaisseur	 7441 nœuds	 126 nœuds
F = 16 699 N	F = 16 690 N	F = 16 685 N

IV.1.3.2 Mise en place du défaut d'argent dans le modèle

L'introduction du défaut d'argent dans le modèle numérique a été faite dans les conditions générales suivantes :

i) Une zone de décollement, en forme de disque, a été créée entre l'alumine et les couches de wüstite. Il n'y a pas de jonction entre les mailles du substrat et celles du revêtement dans cette zone dont le rayon R varie en fonction des valeurs expérimentales utilisées ($0 \leq R \leq 10$ mm) ;

ii) Les interfaces acier / wüstite et alumine / wüstite où il n'y a pas de laque d'argent ont été modélisées de sorte à avoir une cohérence dans la propagation de contrainte. La fonction « TIE », présente dans le logiciel ABAQUS, a été utilisée pour créer cet état d'adhérence complète ;

iii) Les conditions aux limites ont été choisies de sorte que la base inférieure de la couche d'acier soit bloquée dans la direction verticale tandis que la surface supérieure circulaire de l'alumine soit soumise au déplacement vertical imposé expérimentalement (Δl = 0,0042 mm, valeur conforme à la condition expérimentale de rupture);

BY-NC-ND

iv) Le maillage utilisé est de types CAX4R : il s'agit d'éléments rectangulaires à 4 nœuds prenant en compte la symétrie cylindrique. La densité de mailles est commandée par l'épaisseur de la couche de wüstite (2 µm) : au moins quatre subdivisions sont présentes dans l'épaisseur de cette couche. Pour les deux côtés de la frontière alumine / acier, la même densité de maillage a été utilisée, puis la densité a été diminuée en s'éloignant de la zone de propagation de fissure pour minimiser les temps de calcul.

Les caractéristiques mécaniques des trois matériaux entrés dans les calculs sont résumées dans le Tableau 12 ci-après.

Tableau 12 : Propriétés mécaniques des matériaux utilisées dans le calcul numérique [95-97]

Matériaux	Modules d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson
Alumine	400	0,27
Wüstite	130	0,33
Acier	210	0,30

IV.1.4. Propagation de la fissure

L'évolution des contraintes en tête de fissure en fonction de la taille du défaut initial a été suivie pour cinq tailles de défaut, soit des rayons de 0 (absence de défaut d'argent), 2, 4, 6, 8 et 10 mm.

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 13 sous forme de valeurs des contraintes en fonction de la distance *d* entre la limite du défaut et le bord de l'échantillon (cf. Figure 69) Ils sont exprimés en contrainte normale à la surface.

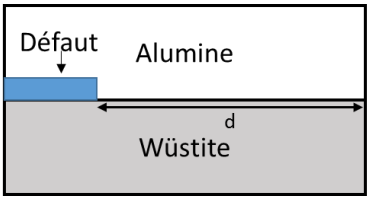


Figure 69 : Schéma illustrant la distance *d* entre la limite du défaut et le bord de l'échantillon

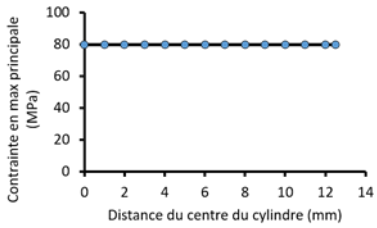
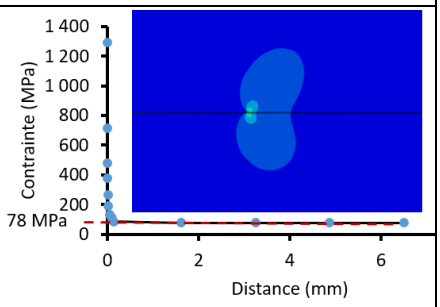
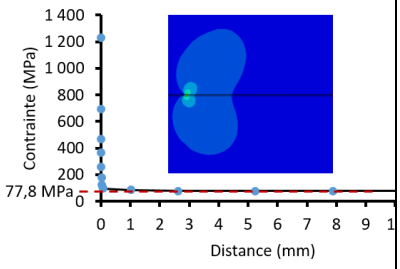
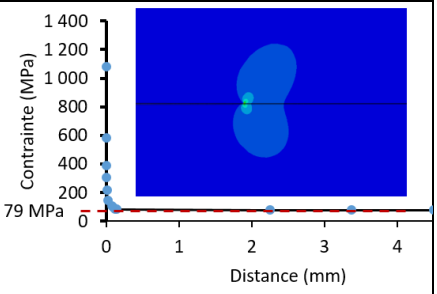
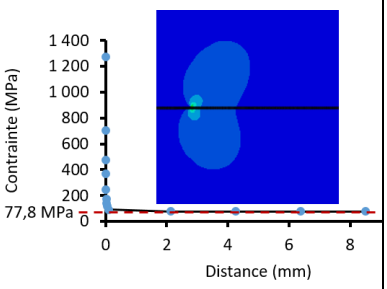
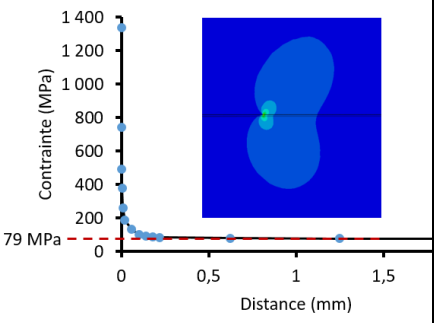
BY-NC-ND

On constate que pour toutes tailles du défaut, la contrainte atteinte au niveau de la tête de fissure est toujours très élevée, supérieure à 1000 MPa, ce qui entraîne l'ouverture de la fissure. A partir de là, la valeur de la contrainte est limitée par l'adhérence du revêtement, et elle se stabilise à une asymptote qui correspond à la valeur atteinte au moment du décollement du dépôt, laquelle représente l'adhérence du revêtement d'alumine.

Les valeurs de l'adhérence ainsi calculées, quel que soit le diamètre du défaut d'argent, et même lorsqu'il n'y en a pas, se situent dans la fourchette 77,8 - 80,0 MPa, valeurs très proches de la valeur expérimentale de 82 ± 7 MPa. De plus les cartographies de contraintes présentées Tableau 13 sont similaires.

BY-NC-ND

Tableau 13 : Evolution des contraintes normales pour différents diamètres du défaut d'argent en fonction de la distance *d* à la tête de fissure

Diamètre du défaut (mm)	Evolution de la contrainte	Diamètre du défaut (mm)	Evolution de la contrainte
0		12	
4		16	
8		20	

La valeur ainsi calculée de l'adhérence pour chaque rayon de défaut, permet de positionner les valeurs calculées des charges à la rupture dans la Figure 70 (qui représente la charge à la rupture en fonction de l'aire de contact Alumine/Acier préoxydé).

BY-NC-ND

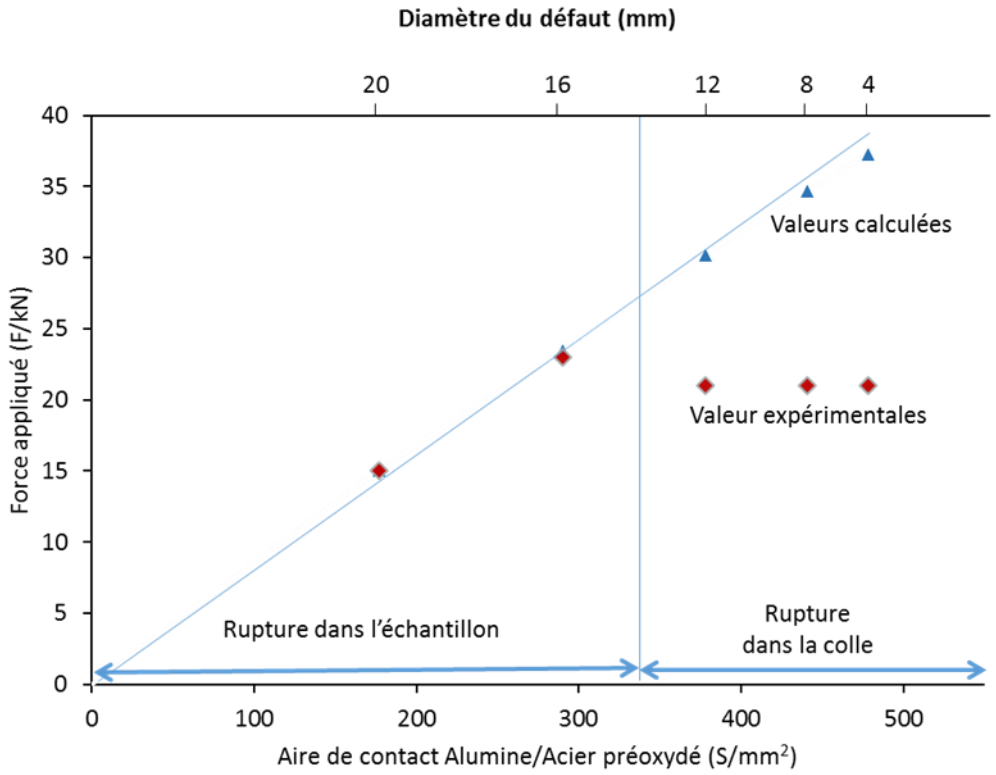


Figure 70 : Comparaison des valeurs expérimentales et numériques

Pour les cas où l'aire de contact est trop élevée pour permettre les mesures en raison des ruptures dans la colle, le calcul numérique fournit ainsi une information sur la valeur de la charge nécessaire à la rupture. En comparant les valeurs calculées et expérimentales telles que présentées à la Figure 66, la Figure 70 montre qu'il y une excellente convergence des résultats.

IV.1.5. Validation du test modifié

L'ensemble de ces résultats montre que le test ASTM C633-13 modifié par l'introduction du défaut d'argent permet effectivement de déterminer de manière satisfaisante l'adhérence des revêtements dans le cas d'un système connu où les revêtements sont fortement adhérents à leur substrat. Sur cette base, la modification du test ASTM C633-13 est donc considérée comme validée et sera utilisée par la suite dans le système Ni / Al_2O_3.

IV.2. Réalisation des dépôts d'alumine sur nickel préoxydé

IV.2.1. Influence du préchauffage plasma sur les substrats

Lors de la projection plasma les substrats sont préchauffés durant 90 s pour permettre l'accroche du dépôt d'alumine (cf. Tableau 6). Contrairement aux substrats ferreux, le

BY-NC-ND

préchauffage ne provoque qu'une légère oxydation du nickel comme le montre la Figure 71 obtenue sur un échantillon poli (Figure 71-a), où l'on voit la formation de germes de très petite taille (quelques dizaines de nm), constitués très vraisemblablement de l'oxyde NiO, sans que cette composition ne soit cependant vérifiée sur le diffractogramme X de la Figure 71-b, certainement en raison de leur trop faible quantité.

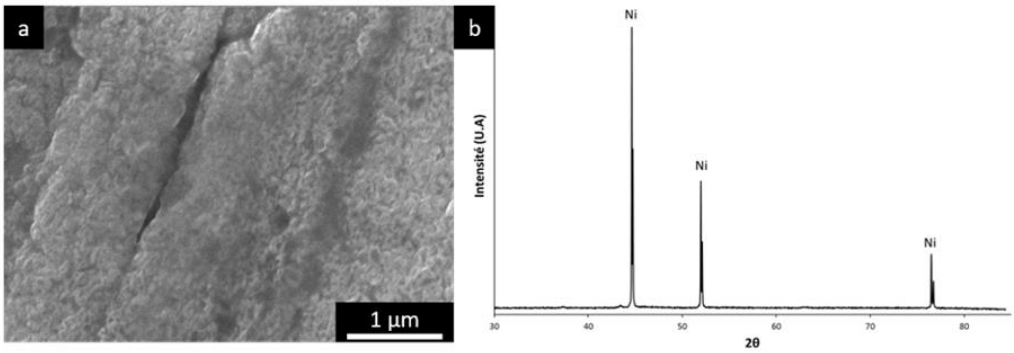


Figure 71 : Surface d'un échantillon de nickel poli après préchauffage plasma de 90 s :
a) micrographie MEB et b) diffractogramme X

Pour les échantillons préoxydés on peut constater à la Figure 72 qu'il n'a pas de changement notable des grains de nickel avant préchauffage (Figure 72-a), et après (Figure 72-b).

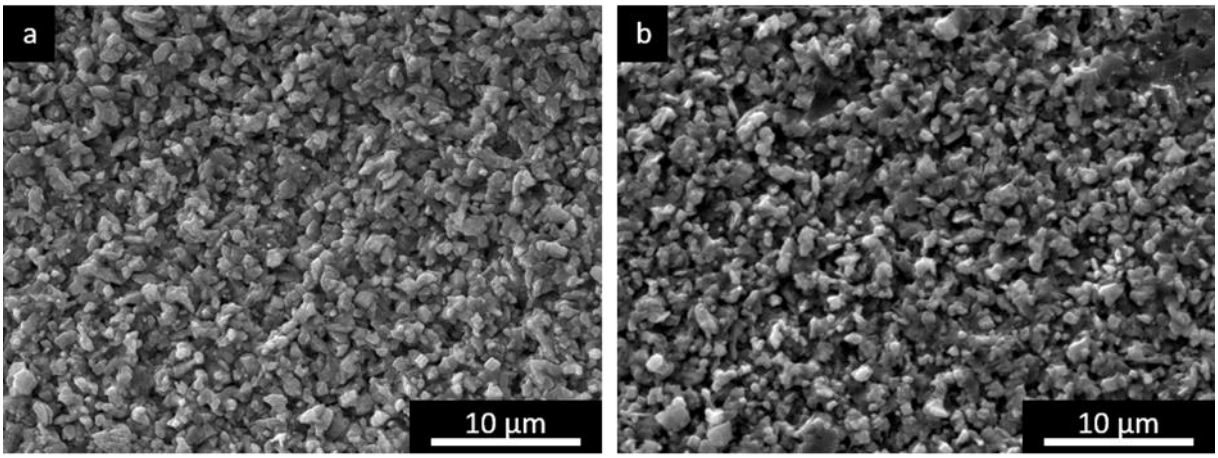


Figure 72 : Micrographie MEB de la surface d'un échantillon préoxydé :
a) avant préchauffage plasma et b) après préchauffage plasma

Le diffractogramme présenté à la Figure 73 correspond à un échantillon de nickel oxydé sous CO_2 avec une épaisseur d'oxyde de 1,5 µm ayant subi un préchauffage par jet plasma confirme la seule présence du nickel et du monoxyde de nickel.

BY-NC-ND

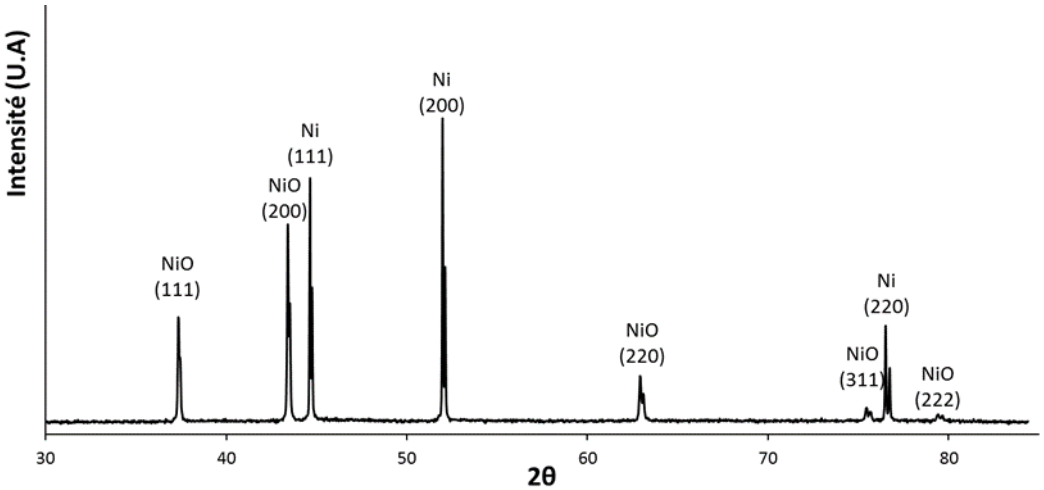


Figure 73 : Diffractogramme de la surface du nickel oxydé à 940°C avec une épaisseur d'oxyde de 1,5 µm sous 10^5Pa de CO_2, après 90 s de préchauffage plasma

IV.2.2. Etalement des lamelles d'alumine

La Figure 74 est une micrographie MEB de l'étalement d'un splat d'alumine à la surface d'un substrat avec une couche d'oxyde de 1,5 µm à 940°C sous 10^5 Pa de CO_2. Lorsque la surface est couverte de cristaux d'oxyde, les splats produisent le plus souvent des éclaboussures au moment de l'étalement du matériau fondu sur le substrat (Figure 74-a) même si l'on en retrouve certains de forme circulaire (Figure 74-b).

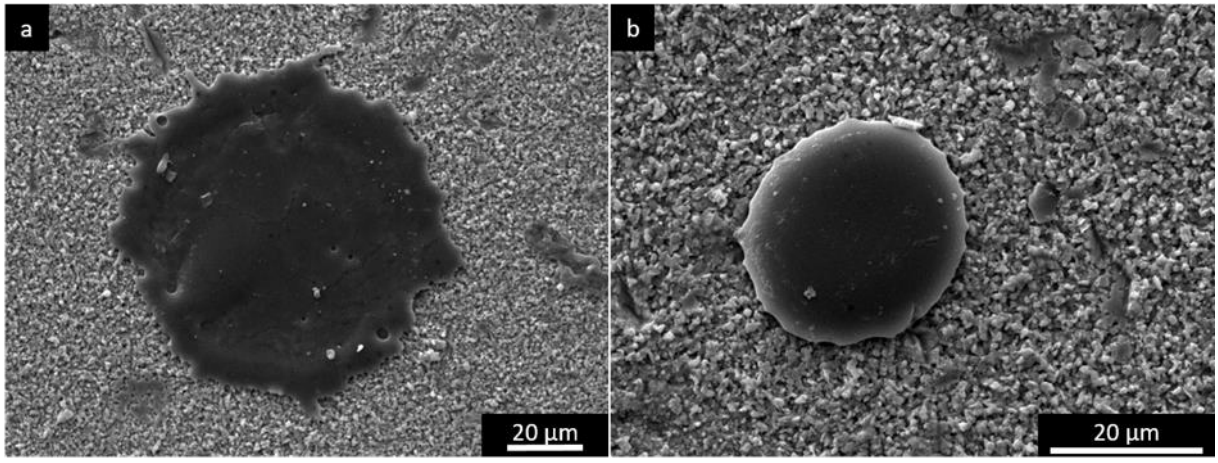


Figure 74 : Lamelles obtenues sur un échantillon préoxydé à 940°C sous 10^5 Pa de CO_2 avec une épaisseur d'oxyde de 1,5 µm

BY-NC-ND

IV.2.3. Caractérisation cristallographique et morphologique du multicouche Ni /NiO/Al_2O_3

La Figure 75 présente une vue transverse, après découpe à la scie lente et polissage, du nickel recouvert d'oxyde de nickel et d'alumine.

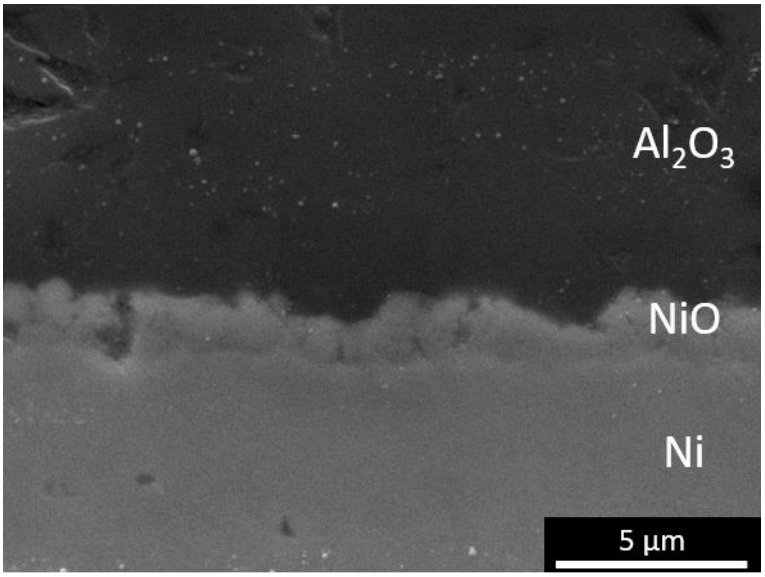


Figure 75 : Micrographie MEB vue en coupe du nickel préoxydé à 940°C sous 10^5 Pa de CO_2 avec une épaisseur d'oxyde de 1,8 µm, puis recouvert d'alumine

La couche d'oxyde, où les cristaux microniques de NiO sont bien visibles, présente une épaisseur irrégulière, en moyenne d'environ 1,8 µm, et des surfaces supérieure et inférieure tourmentées comme observé précédemment au Chapitre III pour l'étude cinétique (cf. Figure 40). Les deux interfaces ne présentent aucune fissure, ce qui démontre le bon accrochage entre les différents matériaux, que n'a pas affecté le tronçonnage et le polissage effectués pour préparer l'échantillon à l'observation.

La Figure 76-a présente l'image en BSE (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon revêtu où l'épaisseur de la couche d'oxyde de nickel est de 5 µm après une oxydation à 940°C sous 10^5 Pa de CO_2. Elle regroupe les cartographies correspondantes, obtenues par EDS, des éléments du système, à savoir l'oxygène (Figure 76-b), l'aluminium (Figure 76-c), et le nickel (Figure 76-d). Sur la cartographie de l'oxygène, on observe une concentration d'oxygène légèrement plus grande dans l'alumine que dans l'oxyde de nickel, en relation avec les concentrations

BY-NC-ND

d'oxygène dans les phases cubiques NiO (55,0 atomes/nm^3) et γ-Al_2O_3 (21,0 atomes/nm^3). Il n'apparaît aucune interdiffusion entre les deux phases oxydes, mais les cartographies n'autorisent pas à conclure car le diamètre de la zone excitée par le faisceau électronique (≈ 1 µm^3) ne permet pas d'observer d'éventuelles phases mixtes d'épaisseurs fines, et l'appareillage utilisé ne permet pas de microanalyse quantitative de l'élément oxygène.

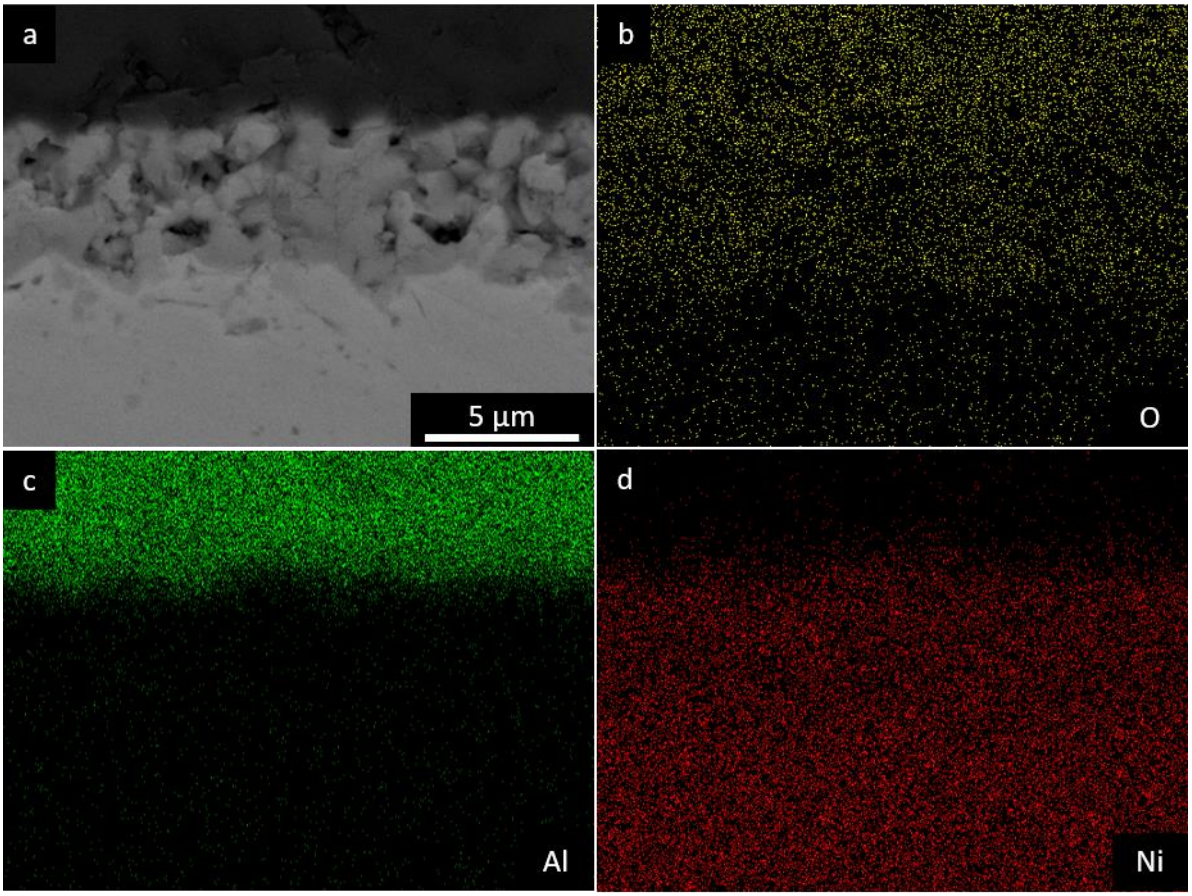


Figure 76 : Micrographie MEB en coupe du nickel oxydé à 940°C sous 10^5 Pa de CO_2 avec une épaisseur d'oxyde de 5 µm puis recouvert d'alumine a) micrographie en BSE et cartographies b) de l'oxygène c) de l'aluminium et d) du nickel

BY-NC-ND

IV.2.3.1 **Morphologie du revêtement**

Le dépôt d'alumine a été observé en coupe et il est illustré par la Figure 77. Ce dépôt a été réalisé sur un substrat en nickel préoxydé, mais il est identique avec les autres substrats : comme attendu, la morphologie de l'empilement des splats ne dépend pas de la nature du substrat.

Cette micrographie nous renseigne sur la construction lamellaire du revêtement et sur la répartition homogène des pores d'environ 2 µm qui découle d'un empilement successif des splats.

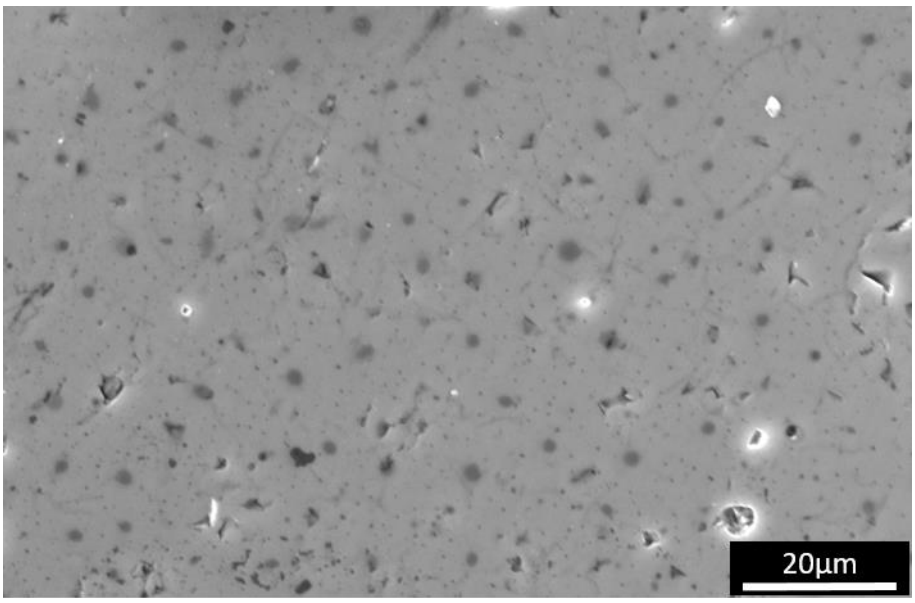


Figure 77 : Micrographie MEB du revêtement d'alumine vu en coupe

Une micrographie MEB à plus fort grossissement et sur fracture du dépôt, Figure 78-a, montre que les grains d'alumine issus des splats font environ 5 à 10 µm, soit bien moins que les particules de l'alumine projetée ([-45, +22 µm]). Le cliché de la surface du dépôt de la Figure 78-b présente des particules fondues ou semi fondues ainsi que des microfissures typiques de la projection plasma.

Ces observations vérifient que la présence d'oxyde n'influe pas sur la structure et la morphologie du dépôt d'alumine, comme montré déjà depuis longtemps sur d'autres substrats [18-20].

BY-NC-ND

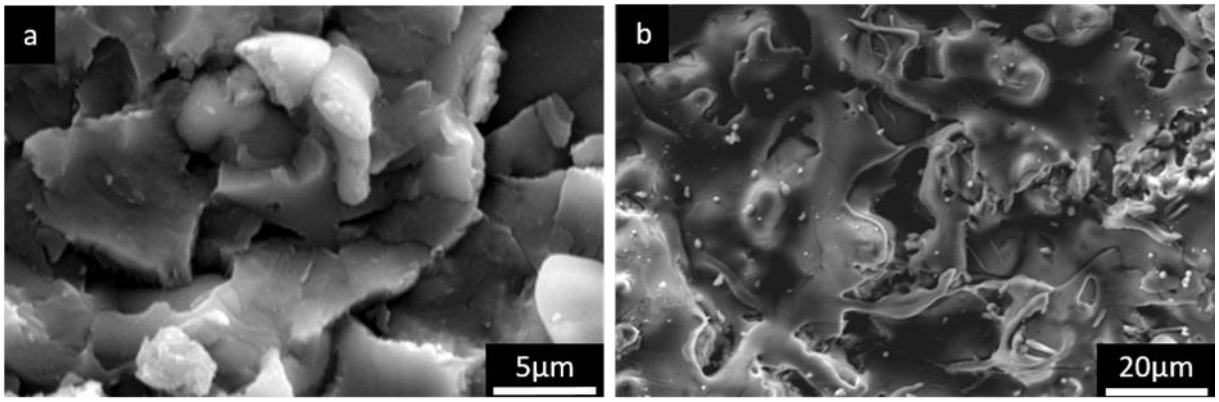


Figure 78 : Micrographie MEB du dépôt d'alumine a) de la fracture b) de la surface du dépôt

IV.2.3.2 Radiocristallographie

Le dépôt a été réalisé à partir de poudre d'alumine constituée de corindon α (voir page 54). Cependant après projection, le diagramme de diffraction des Rayons X de la Figure 79 montre la présence majoritaire en surface de la phase métastable cubique de l'alumine γ (fiche JCPDS 01-077-0396). Les raies (400) et (440) sont intenses, bien définies et relativement étroites. L'amplitude plus faible et l'élargissement des raies (222), (311) et (511), souvent observés en APS de l'alumine sont généralement attribués à la présence de lacunes dans le réseau cationique des ions aluminium [28]. En effet, la structure de l'alumine γ a été souvent décrite simplement comme étant de type spinelle lacunaire sur la base de 32 atomes d'oxygène dans un réseau cubique à faces centrées, les atomes d'aluminium occupant la moitié des sites octaédriques (16) et 8 des 64 sites tétraédriques, avec l'existence de lacunes sur le réseau cationique (d'autres structures plus complexes ont aussi été proposées [98]).

La phase α qui correspond à la poudre initiale (fiche JCPDS 00-010-0173), thermodynamiquement stable au-dessous de 2300 K [99], est repérée à l'état de traces, de même que les alumines de transition δ* qui résultent de la transformation en phase solide de l'alumine γ suite à l'impact d'une particule liquide sur une lamelle solide [40, 42].

BY-NC-ND

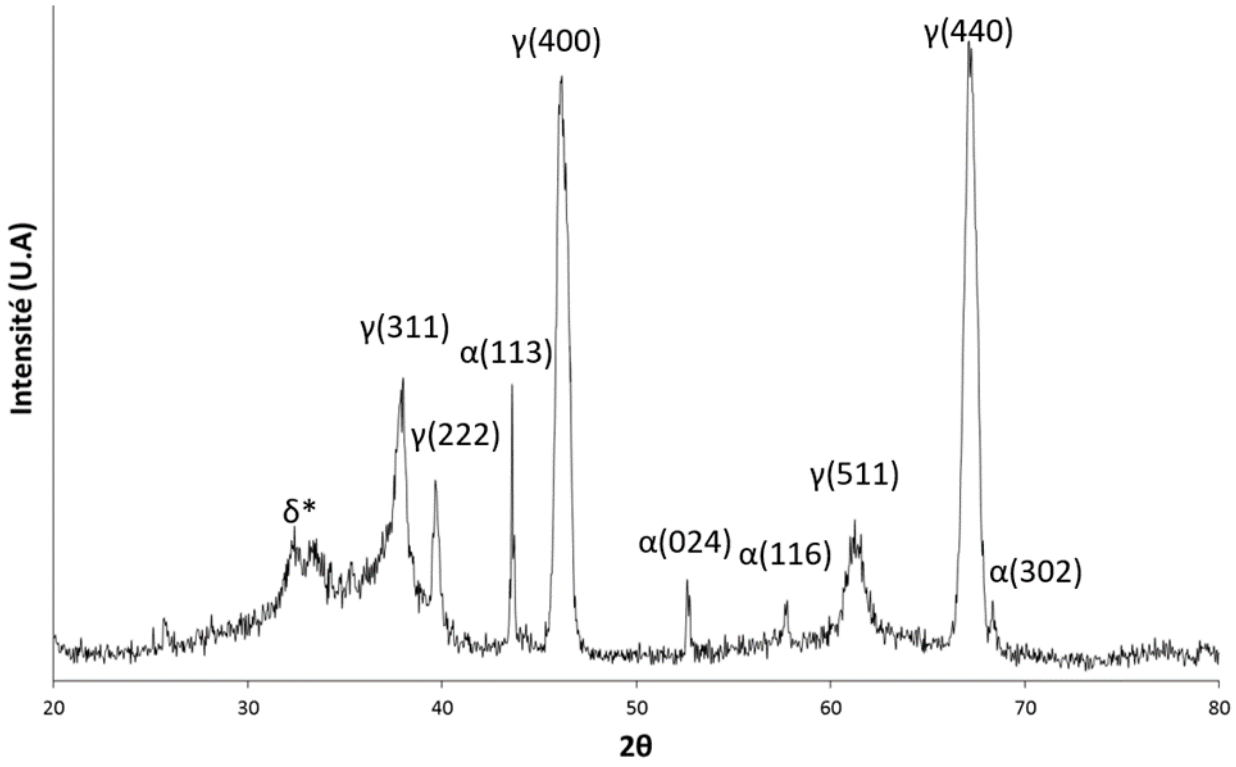


Figure 79 : Diagramme de diffraction des Rayons X de la surface du dépôt d'alumine

L'analyse en microscopie électronique en transmission (MET) confirme la présence d'alumine γ. La Figure 80-a met en évidence une structure colonnaire majoritaire dans le dépôt, et le cliché de diffraction correspondant, Figure 80-b, montre que les colonnes sont constituées uniquement d'alumine γ. Sur ce cliché, on observe la présence de satellites diffus, orientés et allongés dans les directions [100] du réseau spinelle. Ces satellites sont localisés au voisinage des taches de diffraction du sous-réseau cationique (200), (220). Ils confirment l'existence d'un arrangement plus ou moins ordonné des cations et des lacunes dans le sous-réseau cationique [72,73].

BY-NC-ND

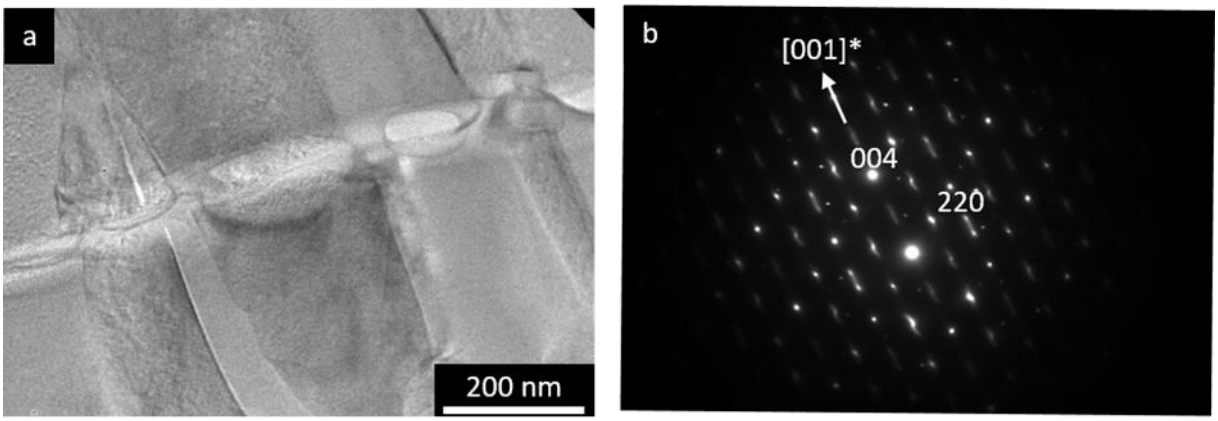


Figure 80 : a) Image MET de colonne d'alumine γ et b) cliché de diffraction des électrons correspondant selon l'axe de zone [-110]

IV.2.3.3 **Analyse au MET de la zone interfaciale**

L'observation en microscopie en transmission a été réalisée sur un échantillon de nickel ayant subi une oxydation à 940 °C sous 10^5 Pa de CO_2 avec une épaisseur moyenne de 1,0 µm de puis recouvert d'alumine en suivant les conditions données au chapitre II.9.

La Figure 81 donne une vue générale de la zone interfaciale entre le substrat (nickel), la couche intermédiaire d'oxyde de nickel et le dépôt d'alumine. La phase claire présente au milieu de l'alumine est de la colle provenant de la préparation de la lame mince (voir le chapitre II.5). Néanmoins les deux interfaces nickel/oxyde et oxyde /alumine sont clairement définies et ne présentent aucune fissure. La couche d'oxyde est constituée d'un empilement de petits grains ce qui est cohérent avec les observations réalisées en microscopie électronique à balayage (Figure 75).

BY-NC-ND

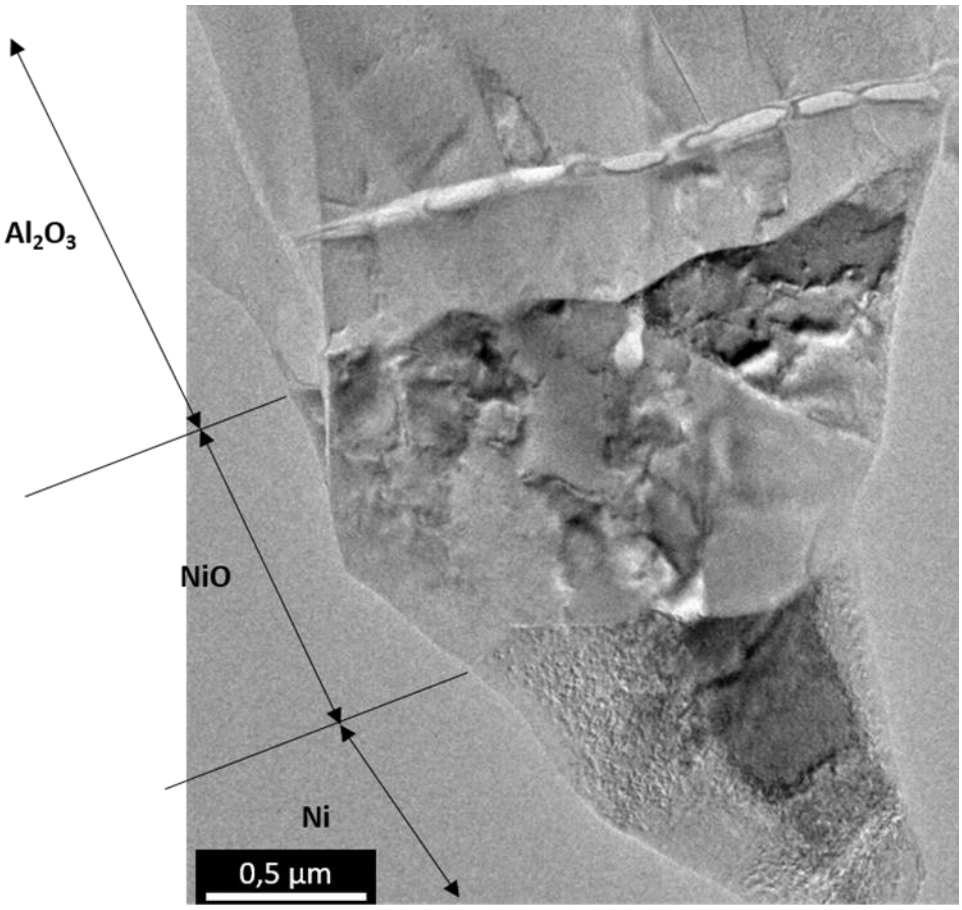


Figure 81 : Observation en section transverse par MET de la région interfaciale de nickel préoxydé et revêtu

La Figure 82-a présente un grossissement de l'interface NiO/Al_2O_3. Le cliché de diffraction des électrons en sélection d'aire (Figure 82-b) réalisé à cette interface présente un dédoublement des taches de diffraction, ce qui témoigne de la présence de deux réseaux. Il s'agit des réseaux du protoxyde de nickel et de l'alumine. L'axe de zone étant commun pour ces deux oxydes ([011]), ces derniers sont en hétéroépitaxie homoaxiale (Figure 82-c).

Ce résultat pourrait sembler surprenant compte tenu de la différence des paramètres de mailles de NiO et de γ-Al_2O_3 (4,175 Å pour la maille c.f.c. de NiO contre 7,906 Å pour celle de γ-Al_2O_3, considérée comme spinelle [98]). En fait, la maille spinelle a une multiplicité de 8 par rapport à la maille c.f.c., et la structure de γ-Al_2O_3 est actuellement considérée comme sans doute plus complexe qu'un simple spinelle selon [102,103] qui propose une maille monoclinique de paramètres a = 5,587 Å, b = 8,413 Å et c = 8,068 Å, si bien que l'adaptation

BY-NC-ND

des paramètres de maille des particules fondues d'alumine cristallisant sur le protoxyde de nickel peut raisonnablement conduire à une bonne continuité des réseaux anioniques d'oxygène dans les deux phases, dans les directions b et c de l'alumine, eu égard à l'adaptabilité des réseaux des différentes alumines très fréquemment évoquée dans la littérature [28].

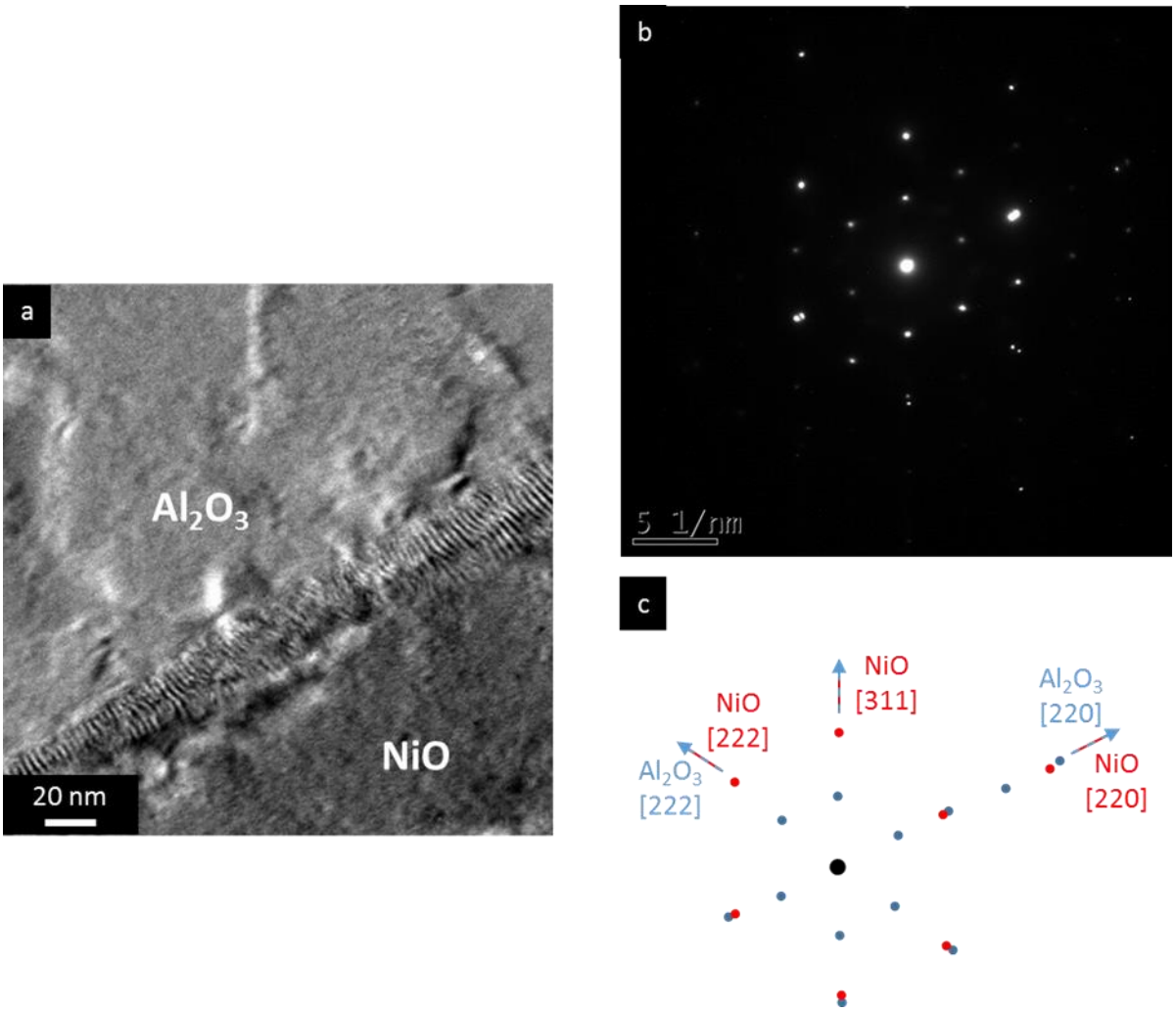


Figure 82 : Interface alumine/oxyde de nickel a) Micrographie en transmission, b) diagramme de diffraction et c) représentation schématique des taches de diffraction avec les axes de zone correspondants

BY-NC-ND

La Figure 83 rend compte de cette adaptation sur la base d'un simple réseau spinelle pour γ-Al_2O_3, choisi évidemment pour sa plus grande facilité de représentation.

Il faut noter cependant que ce mode d'adaptation des réseaux peut possiblement provoquer des dislocations suivant le paramètre a [104].

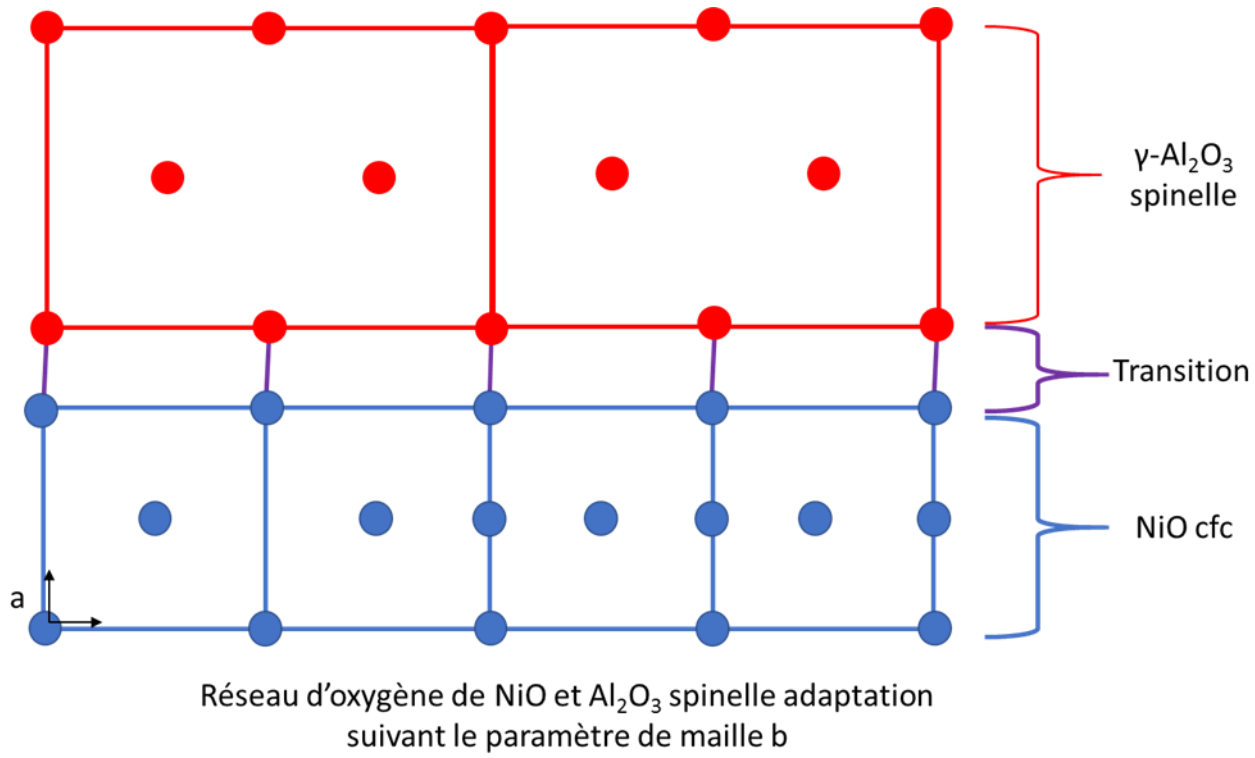


Figure 83: Représentation schématique en 2D de l'adaptation possible des réseaux du protoxyde de nickel et de l'alumine γ

BY-NC-ND

La Figure 84 (sans échelle) illustre schématiquement la succession des phases constituant l'interphase ainsi créée. On peut dire que, en quelque sorte, l'oxyde de nickel (NiO) joue le rôle d'une « colle cristallographique » en permettant une continuité des réseaux cristallins depuis le substrat nickel jusqu'aux premières lamelles d'alumine.

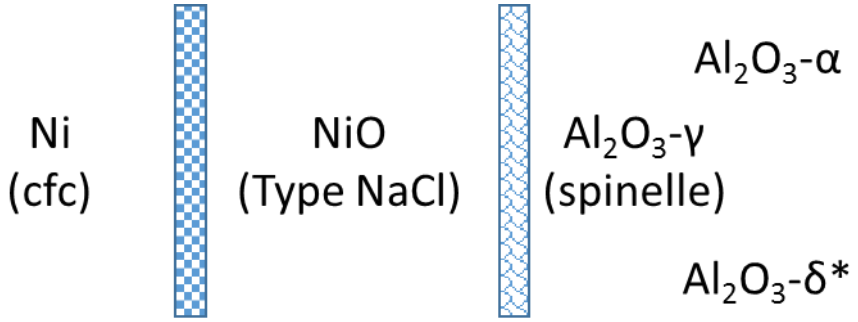


Figure 84 : Construction schématique de la continuité des phases du système substrat/oxyde de nickel/alumine

IV.3. Adhérence du revêtement

IV.3.1. Mesures avec le test conventionnel

Les tests de traction ont été réalisés en suivant le protocole conventionnel ASTM C633-13 sur trois sortes de substrats revêtus d'alumine :

- un premier lot poli au papier 4000 Mesh ;
- un second lot de substrats sablés ;
- et un troisième lot de substrats préoxydés à 940 °C sous 10^5 Pa de CO_2 avec des épaisseurs d'oxyde de 0,7 ± 0,15, 1,5 ± 0,17, 2,5 ± 0,23 et 3,9 ± 0,25 µm.

Pour chaque famille, 5 échantillons ont été testés. Les résultats des tests d'adhérence sont résumés au Tableau 14.

BY-NC-ND

Tableau 14 : Résultat des tests de traction des revêtements d'alumine sur nickel

Nature du substrat	Type de rupture	Adhérence σ_R (MPa)
Poli non oxydé	A l'interface Ni/Al_2O_3	8,0 ± 4
Sablé	A l'interface Ni/Al_2O_3	48,5 ± 4
e_{NiO} = 0,7 ± 0,15 µm	Dans la colle	55,1 ± 2
e_{NiO} = 1,5 ± 0,17 µm	Dans la colle	51,4 ± 3
e_{NiO} = 2,5 ± 0,23 µm	Dans la colle	49,5 ± 4
e_{NiO} = 3,9 ± 0,25 µm	Dans la colle	49,0 ± 3

Pour les échantillons polis, la charge à la rupture est faible ; elle correspond à une adhérence moyenne de 8,0 ± 4MPa.

En ce qui concerne les échantillons sablés, l'intégralité des échantillons testés a présenté un décollement dans la zone interfaciale alumine/nickel, pour des charges à la rupture beaucoup plus élevées, donnant une adhérence moyenne de 48,5 ± 4 MPa. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle des dépôts d'alumine réalisés sur des substrats en acier sablé [93].

Enfin, pour les substrats qui ont subi une préoxydation en four sous CO_2 la quantification de l'adhérence des dépôts devient impossible. En effet bien que la charge à la rupture soit proche de celle obtenue pour les échantillons sablés celle-ci corresponde à des ruptures dans la colle, aux interfaces avec les plots de traction. Ces résultats nous permettent donc seulement de dire que l'adhérence d'un dépôt d'alumine sur un substrat en nickel préoxydé est supérieure à l'adhérence de la colle sans qu'on puisse savoir si le degré de préoxydation du substrat (soit donc l'épaisseur de l'oxyde) influence l'adhérence du dépôt.

Pour quantifier l'adhérence des dépôts sur substrats préoxydés et étudier l'influence de l'épaisseur de l'oxyde, on a donc décidé d'utiliser le test de la laque d'argent dans les conditions détaillées au § IV-1.

BY-NC-ND

IV.3.2. Mesures avec le test à la peinture d'argent sur le nickel préoxydé revêtu d'alumine

Les mesures ont été faites sur des substrats porteurs de couches de préoxydation de 1,8 ± 0,4 µm d'épaisseur, obtenues par traitement à 940°C sous 10^5 Pa de CO_2. Les résultats sont présentés sur la Figure 85, chaque point correspondant à la moyenne des mesures faites sur un lot de 5 échantillons. La barre d'incertitude correspond à l'écart type des mesures.

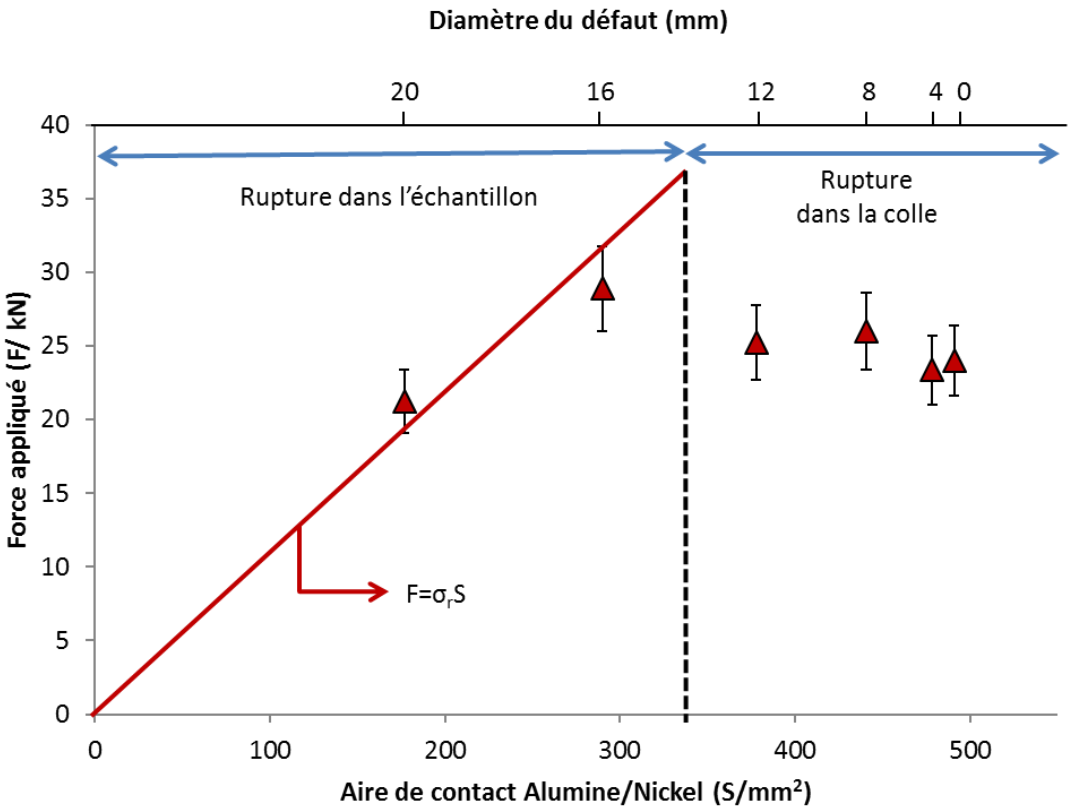


Figure 85 : Test de traction avec défaut d'argent sur des échantillons en nickel préoxydé (épaisseur de l'oxyde = 1,8 ± 0,4 µm)

Comme lors des essais de validation du test à la peinture d'argent sur le système acier/wüstite/alumine, on observe que la présence de défauts dans le multicouche entraîne une diminution de la force nécessaire pour provoquer une rupture, dans le cas des essais avec des diamètres du défaut d'argent supérieurs à 16 mm. En revanche, pour des diamètres du défaut d'argent inférieurs à 16 mm, la rupture se produit toujours dans la zone plot / échantillon. Elle est notée, par simplification sur la Figure 85, comme se produisant dans la colle, mais il ne s'agit pas d'une rupture cohésive, mais bien d'une rupture adhésive à

BY-NC-ND

l'interface plot / colle ou à l'interface échantillon / colle. En effet la cohésion de la colle est très élevée, de l'ordre de 100 MPa.

Pour les tailles de défaut les plus petites où l'on observe un arrachement du dépôt, il y a proportionnalité entre l'aire de contact et la force appliquée nécessaire à la rupture. Le coefficient de proportionnalité représente la contrainte à la rupture au niveau des interfaces des échantillons avec une barre d'erreur de 10 % en fonction de l'écart type. En utilisant l'Équation 21, la détermination de la pente fournit la valeur d'adhérence de 105 ± 10 MPa.

Ce résultat est particulièrement intéressant, car l'adhérence du dépôt apparaît ainsi comme supérieure au double de celle des échantillons sablés, pour une valeur très élevée dans l'absolu.

IV.3.3. Influence de l'épaisseur de la couche de préoxydation

Une seconde série de tests a été menée sur des substrats revêtus d'alumine et préalablement préoxydés de manière plus intense (à 940°C sous 10^5 Pa de CO_2) ayant ainsi une épaisseur d'oxyde NiO de 3,5 ± 0,4 µm. Les résultats des essais de traction sont présentés à la Figure 86.

De même que précédemment (Figure 85), on peut constater que pour les plus grandes surfaces de contact NiO / Al_2O_3 (diamètre du défaut inférieur ou égal à 12 mm), l'adhérence du multicouche reste supérieure à l'adhérence de l'interface plot/échantillon et la rupture est notée comme se produisant dans la colle.

BY-NC-ND

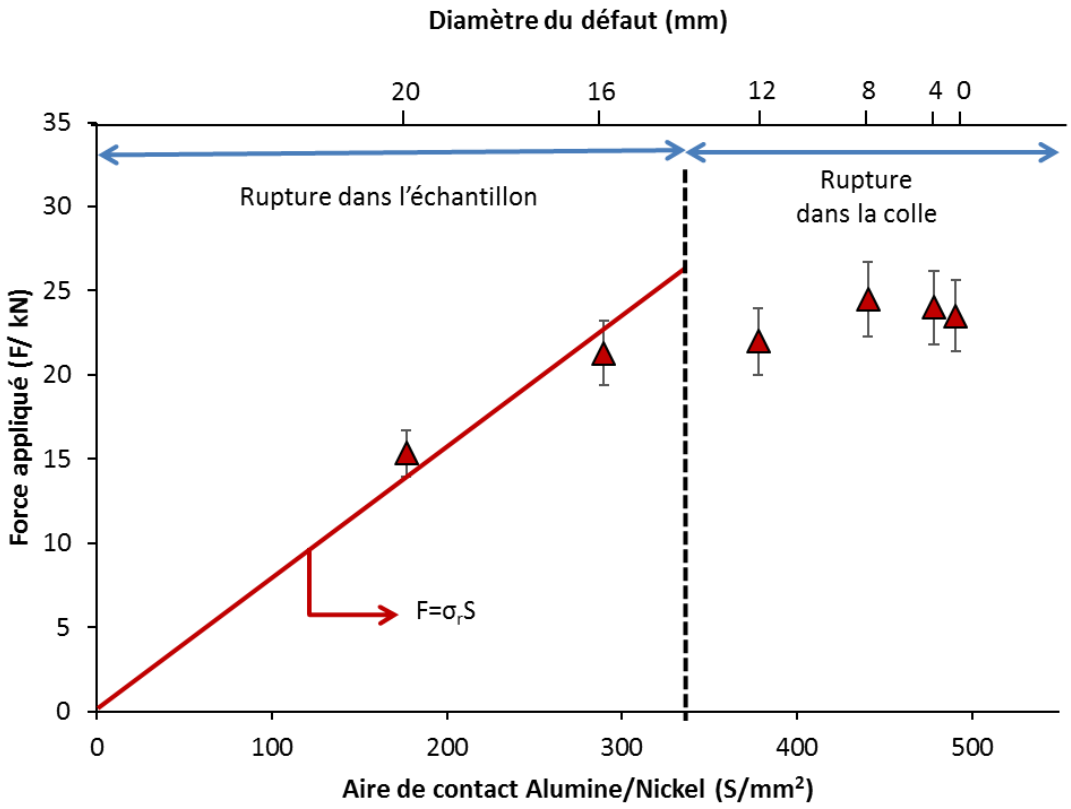


Figure 86 : Test de traction avec défaut d'argent sur des échantillons en nickel préoxydé (épaisseur de l'oxyde = 3,5 ± 0,4 µm)

En utilisant l'Équation 21, la pente de la droite F = f (S) conduit à une valeur de l'adhérence de 77 ± 8 MPa. L'adhérence est donc, là encore, bien supérieure à celle des échantillons sablés, mais moins forte cependant que lorsque la couche d'oxyde de nickel est limitée à 1,8 ± 0,4 µm.

La Figure 87 résume l'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons préoxydés, en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel ; on a également placé sur cette figure les résultats obtenus à partir des substrats revêtus non préoxydés (sablés et polis). Il apparaît clairement qu'une épaisseur optimale de préoxydation existe mais non déterminée avec précision ; celle-ci est donc faible, et inférieure à 3,5 µm.

BY-NC-ND

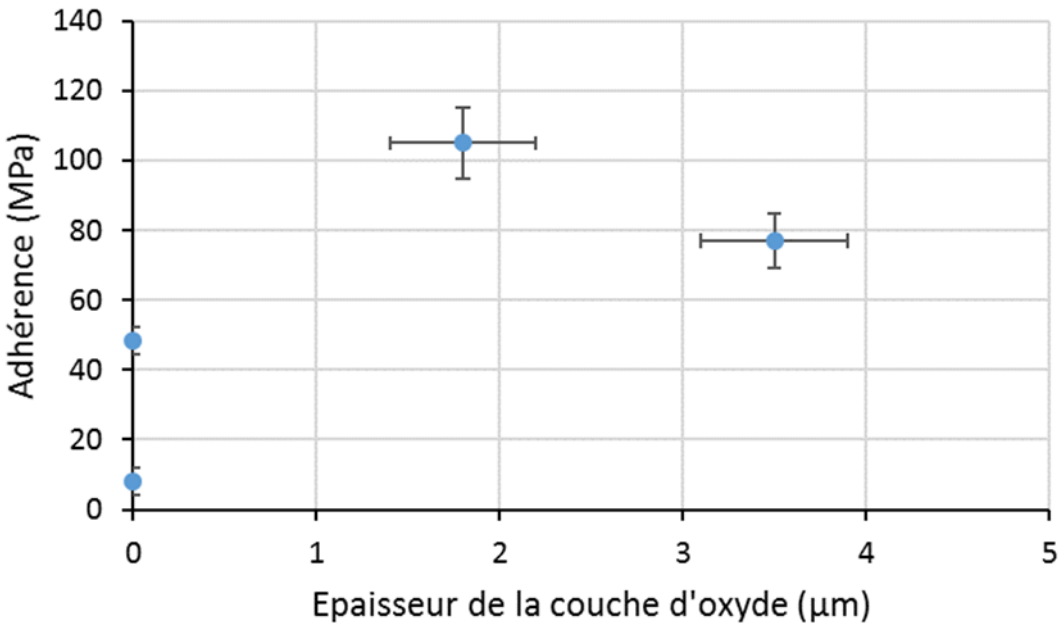


Figure 87 : Adhérence des revêtements d'alumine sur nickel en fonction du mode de préparation des substrats

Sur cette base, il a semblé important de rechercher pour quelle raison la préoxydation des substrats en nickel aboutissait à une très forte amélioration de l'adhérence mesurée pour les revêtements d'alumine, et pourquoi il y avait un optimum pour de très faibles valeurs de la couche de préoxydation. Dans ce but, une étude fine de la zone interfaciale nickel / oxyde de nickel / alumine a donc été entreprise.

BY-NC-ND

IV.3.4. Examen des surfaces créées après arrachement du revêtement

Des analyses et observations ont été réalisées après les tests de traction lorsque les décollements se sont produits dans la zone interfaciale substrat / revêtement, pour l'ensemble des substrats nickel (polis, sablés et préoxydés). Dans chaque cas, on observe et on analyse les deux surfaces créées par l'arrachement du revêtement : celle côté dépôt (alumine) et celle côté substrat (nickel) voir Figure 88.

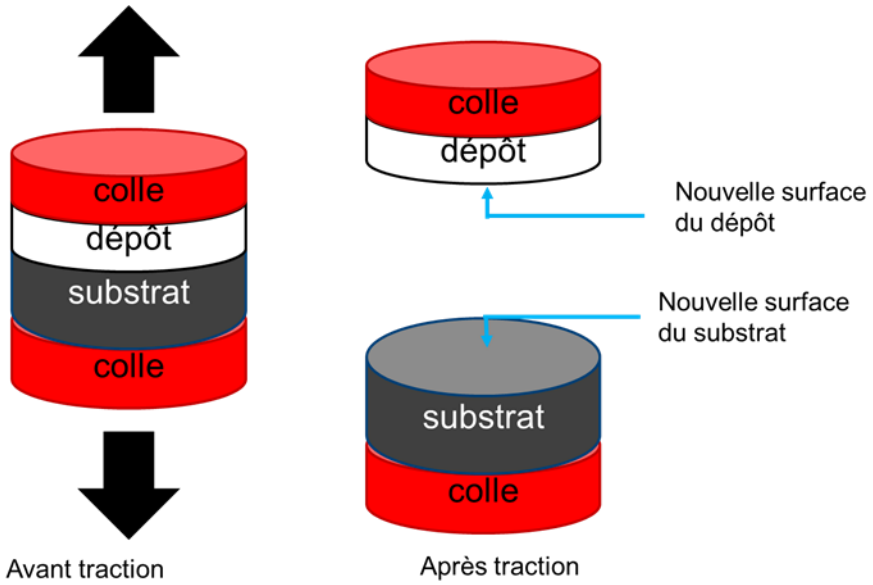


Figure 88 : Nouvelles surfaces créées après test de traction

BY-NC-ND

IV.3.4.1 Substrats polis sans préoxydation

On examine ici les substrats sur lesquels on a projeté l'alumine directement, sans oxydation préalable et où le revêtement présente une adhérence très faible (8 ± 4 MPa).

Côté dépôt

La Figure 89-a présente la coupe du revêtement qui montre sa cohérence, avec cependant quelques pores et fissures, ce qui vérifie le facies caractéristique des dépôts APS d'alumine décrits précédemment.

La vue de l'interface dépôt/substrat, est fournie à la Figure 89-b ; on y voit un arrachement d'au moins un grain d'alumine ainsi que la présence de petits grains microniques qui parsèment la surface et que l'analyse EDS ne peut identifier en raison de leur trop petite taille.

Néanmoins cette analyse montre la présence de nickel, ce que confirme la diffraction des Rayons X qui révèle sur la Figure 89-c quatre phases, l'alumine γ (majoritaire), les alumine α et δ*(alumine de transition) en faibles quantités, mais aussi l'oxyde de nickel NiO, dont l'existence a été vérifiée précédemment après l'étape de préchauffage des substrats avant dépôt (cf. Figure 71).

On note enfin sur la Figure 89-b la présence de traits rectilignes qui évoquent les rayures de polissage du substrat, et qui en sont probablement la trace « en négatif ».

BY-NC-ND

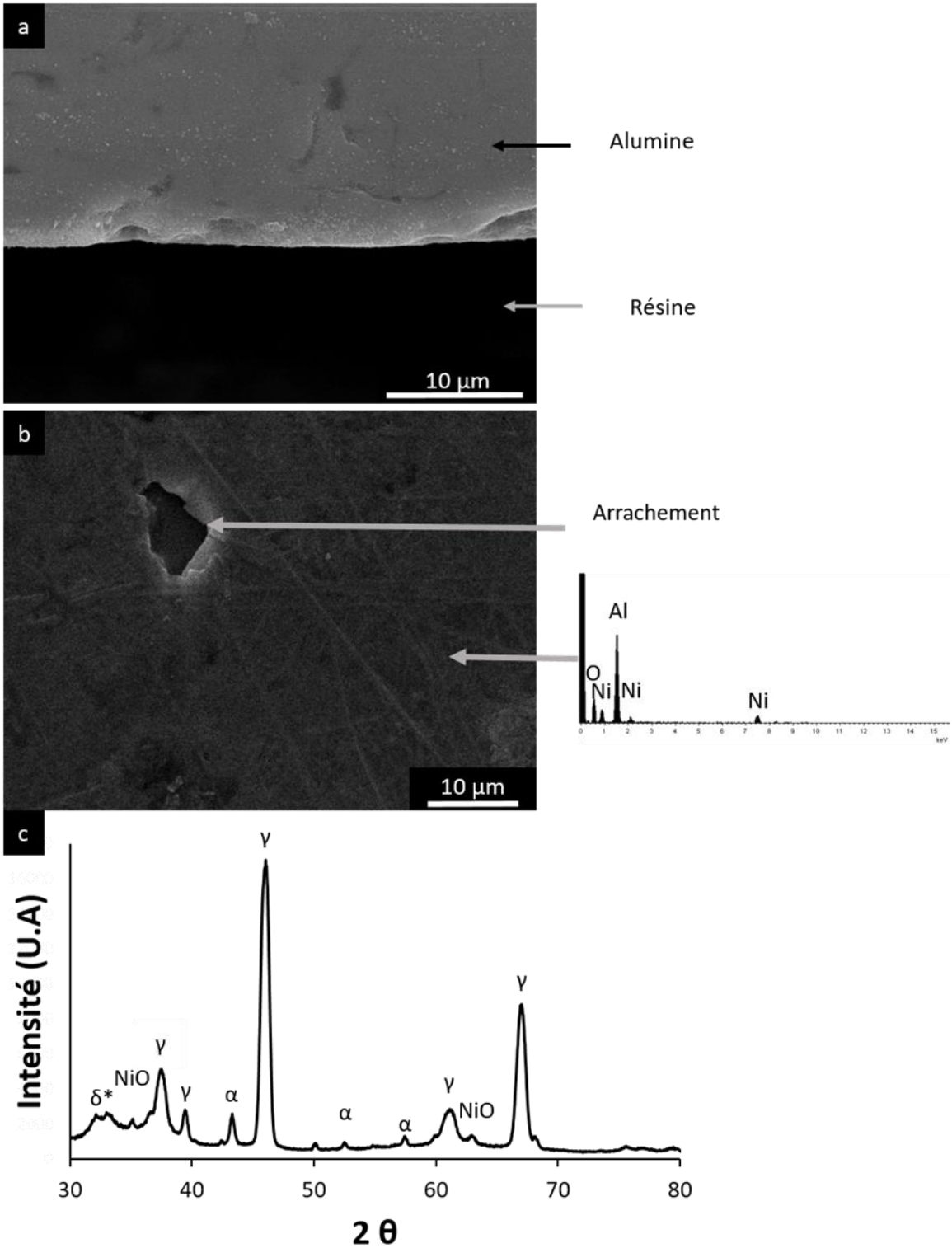


Figure 89 : Dépôt d'alumine sur substrat poli arraché après le test de traction a) micrographie MEB en coupe b) micrographie MEB de la surface interne et analyse EDS c) diffractogramme des Rayons X de la surface interne

BY-NC-ND

Côté substrat

Les micrographies d'une coupe du substrat (Figure 90-a) et de sa surface (Figure 90-b) ainsi que les analyses EDS couplées au cliché de diffraction des Rayons X de la Figure 90-c identifient la seule présence du nickel. On peut toutefois observer que l'état de la surface n'est pas très lisse et présente une allure qui évoque celle de la Figure 71 le substrat ayant probablement gardé mémoire des traces de l'oxydation par le jet plasma du préchauffage.

Ainsi, la très fine et non régulière couche d'oxyde de nickel formée à la surface du substrat s'arrache lors des tests de traction, et part du côté du revêtement. Elle n'est pas suffisante pour conférer au revêtement une bonne adhérence, ce qui prouve qu'une épaisseur minimale d'oxyde est requise pour que le revêtement se fixe solidement au substrat. C'est probablement la présence de traces d'oxyde qui assure malgré tout la très faible adhérence constatée. Ceci n'est pas surprenant car :

- aucune relation cristallographique n'existe entre le nickel et l'alumine γ (cubique) dont les paramètres de maille sont très différents (3,5240 Å pour le nickel et 7,9060 Å pour l'alumine) ;

- aucune réaction directe n'est identifiée et aucune interphase mixte aluminium / nickel / oxygène n'a été observée, la réaction alumine / nickel étant d'ailleurs thermodynamiquement impossible.

BY-NC-ND

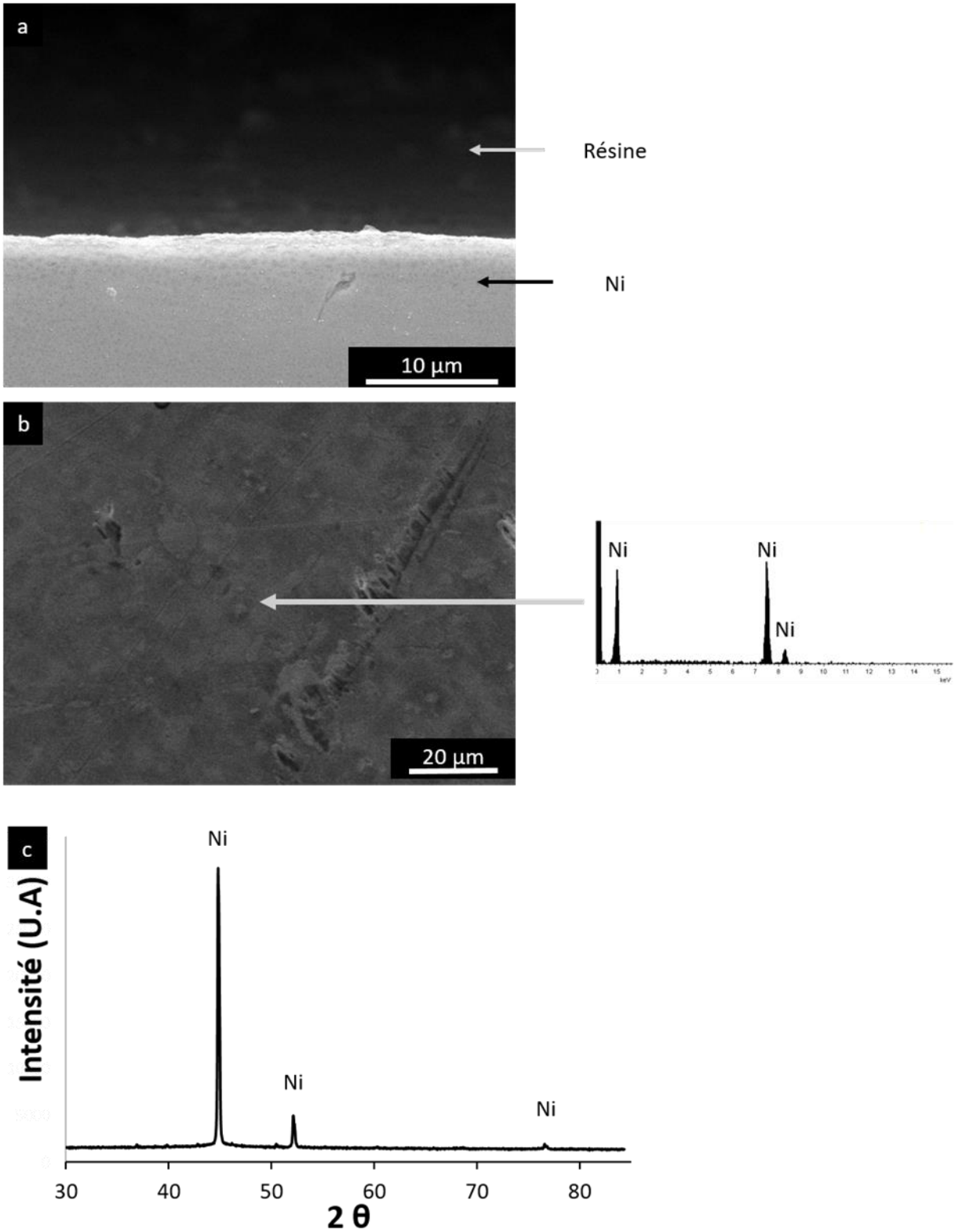


Figure 90 : Substrat (initialement nickel poli) après arrachement du dépôt d'alumine après le test de traction a) micrographie MEB en coupe b) micrographie MEB de la surface et analyse EDS c) diffractogramme des Rayons X de la surface

BY-NC-ND

IV.3.4.2 Substrats sablés sans préoxydation

Côté dépôt

La Figure 91-a, qui présente une coupe du revêtement, montre l'empilement classique des splats dont la morphologie est caractéristique de l'alumine projetée, identique à celle observée à la Figure 77. La surface interne vue à la Figure 91-b est très tourmentée, témoignant « en négatif » du bouleversement apporté par le sablage sur le substrat (cf. supra, Figure 92-b). Son analyse par EDS détecte de l'aluminium, du nickel, de l'oxygène et quelques traces de platine provenant de la couche de métallisation déposée pour l'observation au MEB. Le diffractogramme X de la Figure 91-c révèle les mêmes quatre phases identifiées sur les échantillons polis, à savoir, l'alumine α, l'alumine γ (majoritaire) et l'alumine de transition δ*, ainsi qu'un peu d'oxyde de nickel issu du préchauffage par le jet plasma, comme repéré plus haut sur les substrats polis.

BY-NC-ND

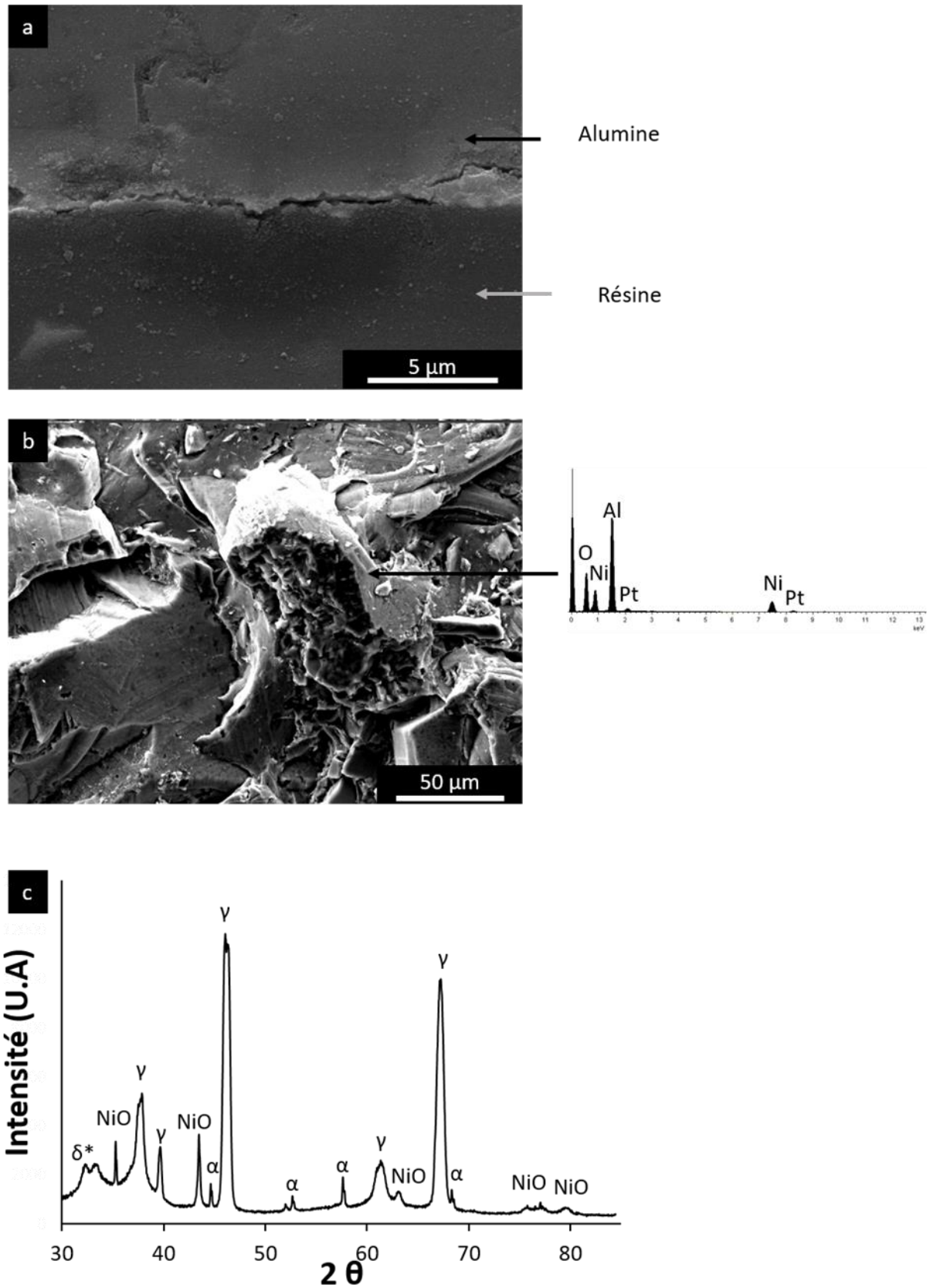


Figure 91 : Dépôt d'alumine sur substrat sablé, arraché après le test de traction a) micrographie MEB de l'alumine en coupe b) micrographie MEB de la surface interne et analyse EDS c) diffractogramme des Rayons X de la surface interne

BY-NC-ND

Côté substrat

La coupe de la Figure 92-a montre que le substrat ne présente pas d'aspect particulier dans la zone interfaciale, si ce n'est l'irrégularité de surface liée au sablage.

Les aspérités, de quelques dizaines de µm, avec des arrachements microniques, sont bien visibles sur la vue de surface de la Figure 92-b où l'on relève par endroits la présence de traces d'alumine dans les rugosités les plus fortes, bien identifiées en EDS. La présence de l'alumine reste cependant limitée car le diffractogramme X de la Figure 92-c ne fait apparaître que le nickel.

L'arrachement du dépôt d'alumine sur les substrats sablés se fait donc comme sur les substrats polis, à l'interface nickel / alumine, les traces d'oxyde de nickel formé lors de la projection partant du côté du revêtement ; toutefois, les inclusions d'alumine parfois observées côté nickel, témoignent, comme attendu [24,25], que c'est bien l'accrochage mécanique de l'alumine dans les aspérités du substrat qui explique la valeur relativement élevée de l'adhérence mesurée dans ce cas (48,5 ± 4 MPa).

BY-NC-ND

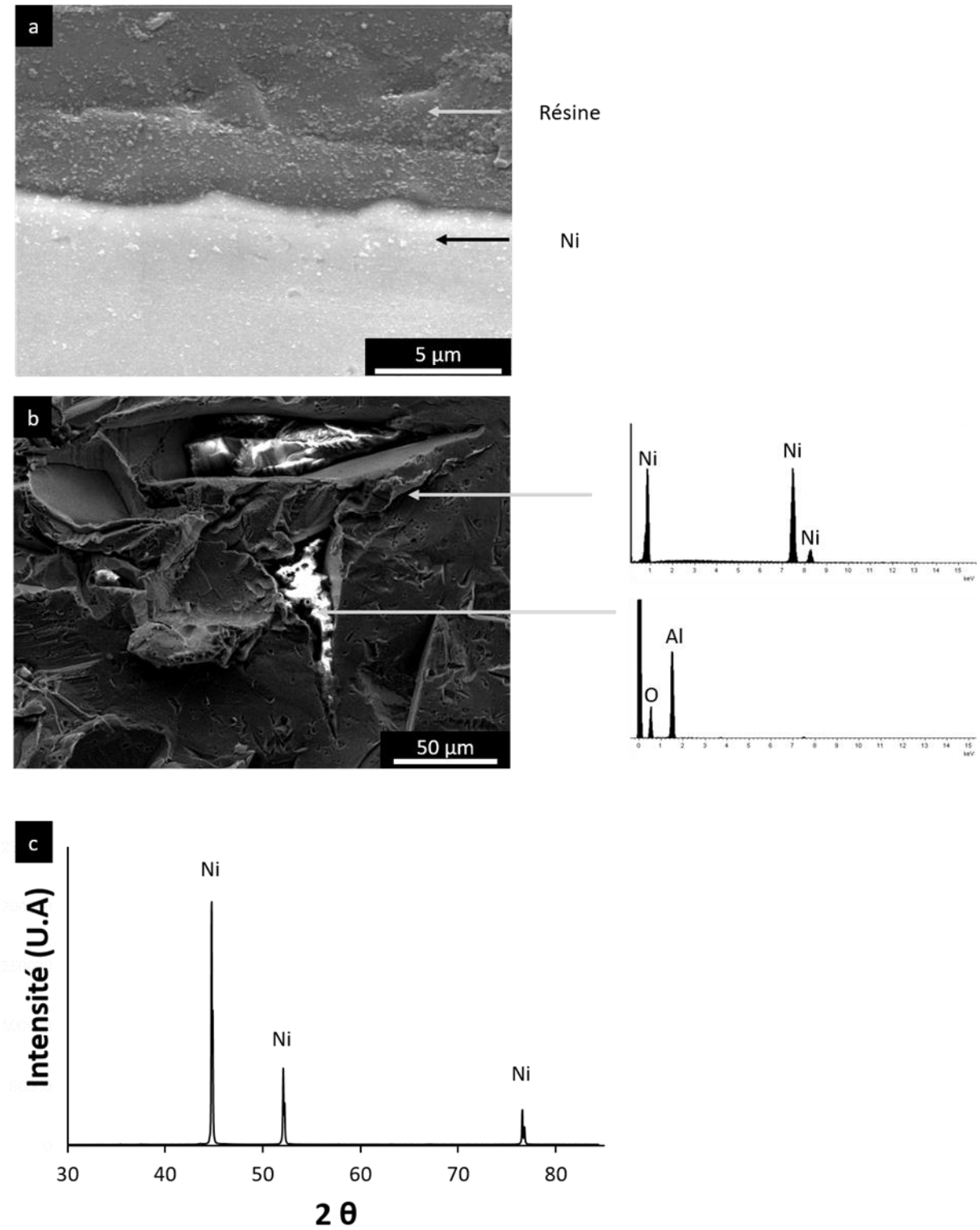


Figure 92 : Substrat sablé après arrachement du dépôt d'alumine par le test de traction a) micrographie MEB en coupe b) micrographie MEB de la surface et analyse EDS c) diffractogramme X de la surface

BY-NC-ND

IV.3.4.3 Substrats préoxydés

Les observations présentées ici correspondent à des substrats préoxydés à 940°C sous 10^5Pa de CO_2, porteurs d'une couche d'oxyde de 1,8 ± 0,4 µm après utilisation du test à la peinture d'argent.

<u>Côté dépôt</u>

La coupe de la Figure 93-a illustre à nouveau l'empilement caractéristique des splats de l'alumine.

Concernant la surface interne, sur la Figure 93-b on observe la présence de grains fins (microniques) que l'analyse EDS identifie comme du protoxyde de nickel. On voit aussi des grains beaucoup plus gros (de 5 à 10 µm) d'alumine (cf. l'analyse EDS correspondante). La présence de platine dans les spectres EDS vient de la métallisation nécessaire pour l'observation au MEB.

Le diffractogramme X de la Figure 93-c identifie le protoxyde de nickel, l'alumine γ, phase principale, des traces d'alumine α et probablement l'alumine de transition δ*, mal cristallisée, auquel a été attribué le bruit de fond élevé pour des angles compris entre 30 et 40 °.

BY-NC-ND

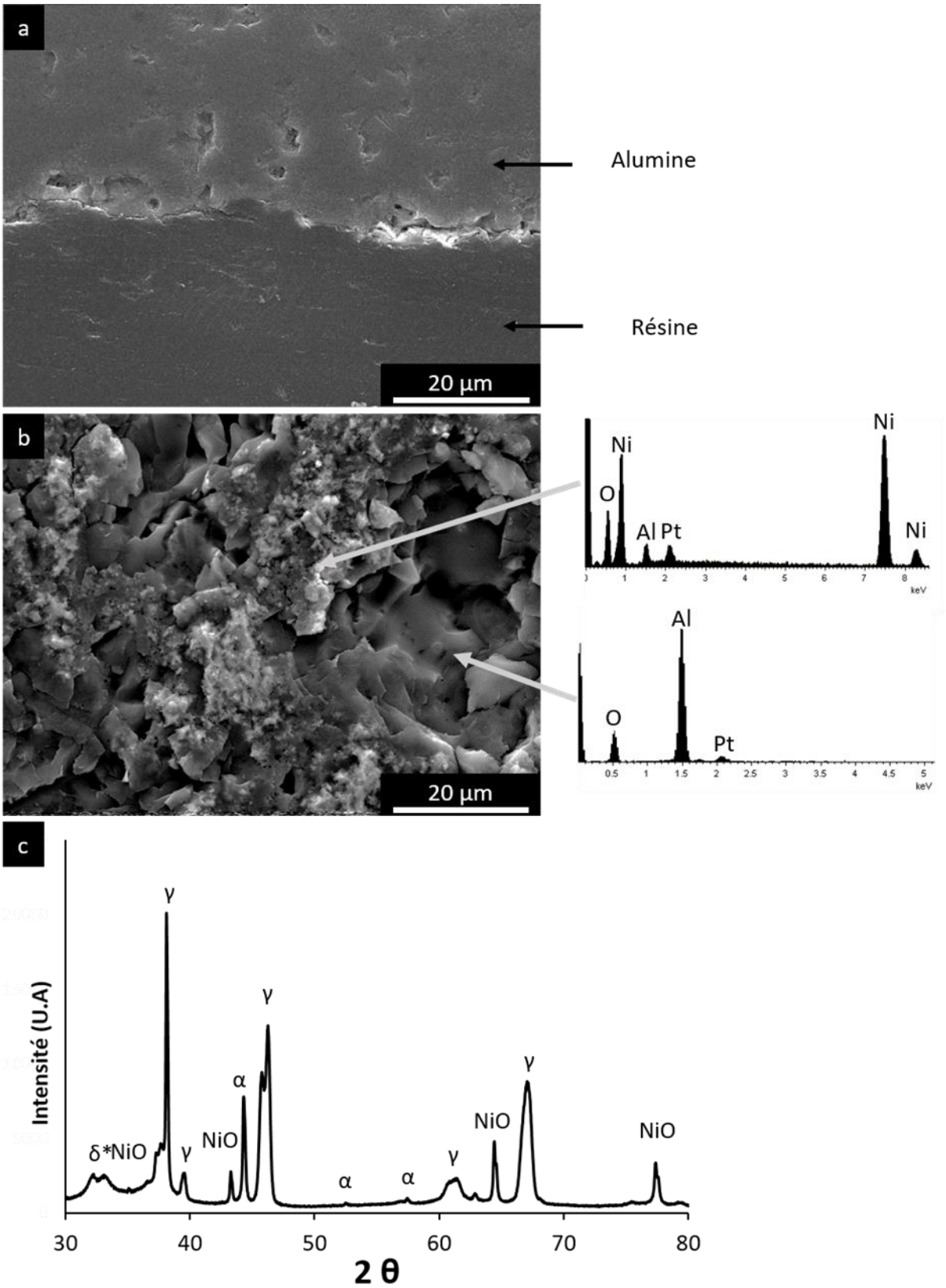


Figure 93 : Dépôt d'alumine sur substrat préoxydé après arrachement par le test de traction a) micrographie MEB en coupe b) micrographie MEB de la surface interne et analyse EDS c) diffractogramme X de la surface interne

BY-NC-ND

Côté substrat

La Figure 94-a montre, en vue de coupe, dans la partie superficielle du substrat, la présence de petits cristaux microniques avec la morphologie caractéristique du protoxyde de nickel, l'interface avec le substrat nickel étant assez mal définie et tourmentée, comme vu précédemment au Chapitre III dans l'étude de l'oxydation. On retrouve les petits cristaux de NiO sur la Figure 94-b en compagnie de quelques autres cristaux beaucoup plus gros d'alumine, identifiés par leurs spectres EDS. Ces traces d'alumine ne sont que peu visibles sur le diagramme RX de la surface, avec la présence d'un seul pic attribué à l'alumine gamma, ce qui s'explique par sa faible quantité.

.

BY-NC-ND

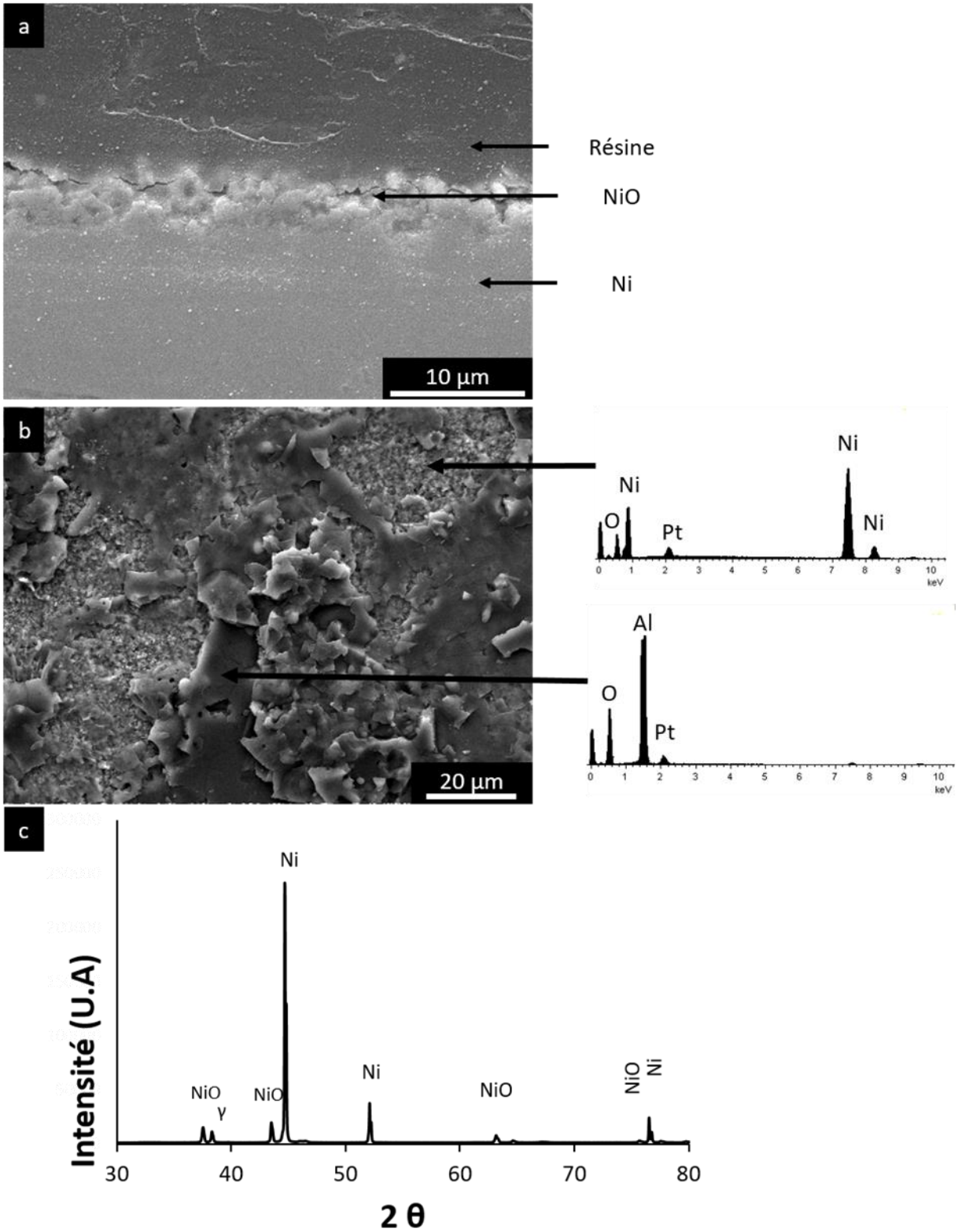


Figure 94 : Substrat nickel préoxydé après arrachement du revêtement par le test de traction a) micrographie MEB en coupe b) micrographie MEB de la surface et analyse EDS c) diffractogramme X de la surface

BY-NC-ND

Il est donc clair que pour des échantillons dont le substrat en nickel a été préoxydé, la rupture se produit dans l'oxyde puisqu'on retrouve cette phase sur les deux surfaces créées par la rupture. On en déduit que la jonction alumine / oxyde de nickel est très solide, ce dont témoignait d'ailleurs également la présence des cristaux de NiO identifiés côté revêtement sur les échantillons polis et sablés.

Ce qui est nouveau ici, c'est la solidité de l'ancrage de la phase NiO du côté du substrat nickel. La force de l'accrochage, à la fois côté dépôt et côté substrat, fait que la rupture se produit au sein même de la couche d'oxyde NiO, qui apparaît comme le maillon faible de la jonction. L'adhérence forte mesurée de 105 ± 10 MPa représenterait donc, en fait, la cohésion de la couche d'oxyde NiO, et il est probable que la fissure s'est propagée entre les grains de l'oxyde NiO. Ces observations confirment qu'il y a une optimisation de la préoxydation du nickel à faire, un empilement de petits grains fins, d'épaisseur suffisante pour assurer l'ancrage dans le substrat, étant sans doute la condition nécessaire à une très forte adhérence. En effet, les éléments contenus dans la Figure 85 ne permettent pas de savoir si l'optimum se situe pour des valeurs inférieures à 1,8 µm (comme illustré à la Figure 95-a) ou supérieures à cette valeur (cf. Figure 95-b).

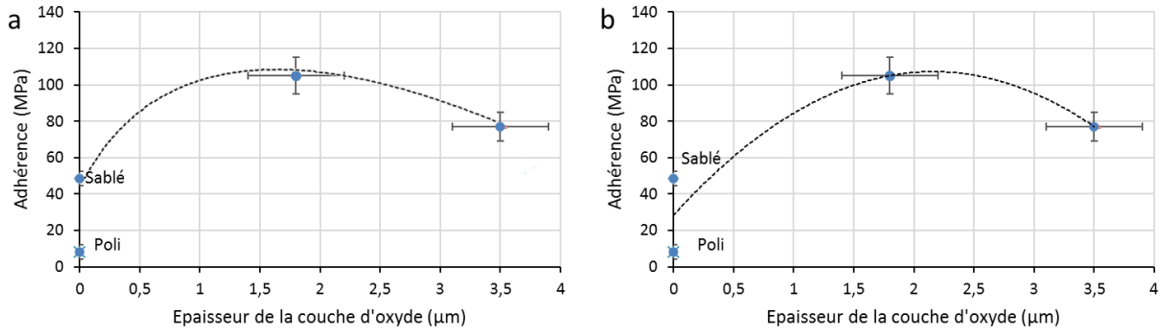


Figure 95 : Illustration schématique des deux épaisseurs optimales possibles pour obtenir la plus forte adhérence des revêtements d'alumine sur le nickel : a) épaisseur de l'ordre de 1,5 µm et b) épaisseur de l'ordre de 2 µm

Cependant la solution a) de la Figure 95 qui implique une couche de grains d'oxyde de nickel non empilés, donc non susceptible de faire apparaître des fissurations en son sein, est probablement la meilleure.

BY-NC-ND

Conclusion

L'objectif premier du présent travail qui visait à obtenir un dépôt d'alumine adhérent au nickel a été atteint. La solution principalement testée d'intercaler une couche de protoxyde de nickel (NiO) entre la surface du substrat et le revêtement d'alumine s'est révélée particulièrement productive, puisque les dépôts ainsi réalisés possèdent une adhérence supérieure à 100 MPa, avant optimisation du procédé.

Cette valeur élevée de l'adhésion a conduit à retravailler le test d'adhérence ASTM C633 qui ne permettait pas d'accéder à de telles valeurs, car il requiert un collage avec une colle organique dont l'adhérence est plus faible que celle du revêtement. La modification apportée au test consistait à peindre partiellement les substrats avant leur revêtement par de la peinture d'argent. La validité de ce test modifié a été établie, rendant possibles les mesures d'adhérence ; il pourra d'ailleurs être utilisé dans d'autres systèmes.

La méthode de préoxydation du nickel utilisée présente, entre autres avantages, celui de s'affranchir des contraintes liées au sablage en travaillant sur des substrats initialement lisses. Elle est largement inspirée des travaux antérieurs sur le revêtement de l'acier C35, et consiste à préoxyder le nickel dans le dioxyde de carbone. Le choix de ce gaz permet de piloter finement la préoxydation. Cependant, pour cela, il a été nécessaire de mieux connaître les mécanismes de la réaction de CO_2 sur le nickel, qui s'est révélée très complexe, à l'image de celle de l'oxydation de ce métal sous oxygène. L'étude en thermobalance a mis en évidence que la température et la pression de CO_2 influencent l'avancement de la réaction, l'oxyde formé étant le seul monoxyde de nickel conformément aux prévisions thermodynamiques. Une difficulté de répétabilité expérimentale a été mise en évidence, probablement liée à une oxydation sélective du nickel en fonction de l'orientation cristallographique de ses grains.

L'adhérence maximale du revêtement (105 ± 10 MPa) a été obtenue pour des échantillons dont la couche d'oxyde de nickel est de 1,8 ± 0,4 µm. Pour des épaisseurs d'oxyde supérieures, on a montré que c'est la moindre cohésion de la couche d'oxyde qui est responsable de la diminution de l'adhérence du revêtement.

BY-NC-ND

La raison justifiant que l'intercouche de protoxyde de nickel procure une remarquable adhérence du dépôt sur le substrat a été identifiée grâce à une étude fine en microscopie électronique en transmission. Il s'agit des relations structurales locales fortes entre NiO et le substrat nickel d'une part et entre NiO et l'alumine déposée par voie plasma d'autre part. Côté métal, cet oxyde possède une relation d'épitaxie avec le nickel qui confère une continuité cristallographique à l'ensemble Ni /NiO. Côté alumine, on a montré que l'adaptation des réseaux c.f.c. de NiO et spinelle (ou monoclinique) de γ-Al_2O_3 était possible et correspondaient à une hétéroépitaxie homoaxiale identifiée au MET, de sorte que les réseaux anioniques des deux phases se situaient dans la continuité l'un de l'autre.

L'oxyde de nickel (NiO) se comporte finalement comme une « colle cristallographique » permettant une continuité des réseaux cristallins en allant du substrat nickel jusqu'au revêtement d'alumine. NiO assure l'accommodation des paramètres cristallins du nickel et de l'alumine et favorise ainsi une adhésion de type chimique (en fait : cristallographique), sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la présence d'une phase mixte $Ni_xAl_yO_z$ qui n'a jamais été identifiée dans ce travail.

Ainsi, au-delà de la réalisation d'une liaison originale et très solide entre le nickel et l'alumine, possiblement porteuse de développements industriels, cette étude a ouvert sur un approfondissement du mécanisme réactionnel de l'oxydation du nickel par le dioxyde de carbone, et sur la mise en évidence d'un nouvel exemple de « liaison cristallographique » qui démontre, ici encore, son efficacité en termes de liaison céramique-métal.

BY-NC-ND

Annexes

Annexe 1. Données thermodynamiques pour le systéme Ni-O 150
Annexe 2. Diagramme d'Ellingham 153
Annexe 3. Diagramme de Volatilité 154
Annexe 4. Fiche JCPDS du Nickel 156
Annexe 5. Fiche JCPDS du Protoxyde de Nickel 157
Références bibliographiques 158

BY-NC-ND

Annexe 1. Données thermodynamiques pour le systéme Ni-O

1067

74.689 NICKEL OXIDE **NiO**

Phase	T [K]	C_p	S	−(G−H298)/T	H	H−H298	G	ΔH_f	ΔG_f	log K_f
		[J / (K mol)		]	[kJ / mol				]	[−]
SOL−A	298.15	44.309	37.991	37.991	−239.701	0.000	−251.028	−239.701	−211.539	37.061
	300.00	44.476	38.265	37.992	−239.619	0.082	−251.098	−239.694	−211.364	36.802
	400.00	51.505	52.041	39.824	−234.814	4.887	−255.631	−239.107	−201.998	26.378
	500.00	64.978	64.746	43.536	−229.096	10.605	−261.469	−237.875	−192.842	20.146
	525.00	70.752	68.051	44.624	−227.402	12.299	−263.129	−237.353	−190.603	18.964
			0.000		0.000					
SOL−B	525.00	54.686	68.051	44.624	−227.402	12.299	−263.129	−237.353	−190.603	18.964
	565.00	61.422	72.311	46.433	−225.080	14.621	−265.935	−236.961	−187.054	17.293
			0.000		0.000					
SOL−C	565.00	53.761	72.311	46.433	−225.080	14.621	−265.935	−236.961	−187.054	17.293
	600.00	53.646	75.538	48.037	−223.200	16.501	−268.523	−236.831	−183.967	16.016
	700.00	53.380	83.786	52.571	−217.850	21.851	−276.501	−236.425	−175.180	13.072
	800.00	53.345	90.909	56.928	−212.516	27.185	−285.243	−235.852	−166.471	10.869
	900.00	53.604	97.204	61.060	−207.171	32.530	−294.655	−235.361	−157.828	9.160
	1000.00	54.154	102.877	64.962	−201.786	37.915	−304.663	−234.954	−149.236	7.795
	1100.00	54.959	108.075	68.649	−196.332	43.369	−315.214	−234.599	−140.682	6.680
	1200.00	55.970	112.899	72.137	−190.787	48.914	−326.266	−234.270	−132.158	5.753
	1300.00	57.128	117.424	75.449	−185.133	54.568	−337.784	−233.940	−123.662	4.969
	1400.00	58.369	121.703	78.601	−179.359	60.342	−349.742	−233.572	−115.193	4.298
	1500.00	59.627	125.773	81.611	−173.459	66.242	−362.118	−233.112	−106.753	3.717
	1600.00	60.832	129.660	84.494	−167.435	72.266	−374.891	−232.541	−98.347	3.211
	1700.00	61.915	133.381	87.261	−161.297	78.404	−388.044	−231.867	−89.980	2.765
	1800.00	62.805	136.946	89.923	−155.059	84.642	−401.562	−249.089	−80.895	2.348
	1900.00	63.431	140.360	92.488	−148.744	90.957	−415.428	−248.954	−71.554	1.967
	2000.00	63.722	143.623	94.964	−142.384	97.317	−429.629	−248.784	−62.222	1.625
	2100.00	63.604	146.731	97.356	−136.014	103.687	−444.148	−248.617	−52.898	1.316
	2200.00	63.006	149.678	99.668	−129.679	110.022	−458.970	−248.495	−43.581	1.035
	2228.00	62.742	150.473	100.301	−127.918	111.783	−463.172	−248.477	−40.973	0.961
			24.413		54.392					
LIQ	2228.00	54.392	174.886	100.301	−73.526	166.175	−463.172	−194.085	−40.973	0.961
	2300.00	54.392	176.616	102.663	−69.610	170.091	−475.826	−194.651	−36.016	0.818
	2400.00	54.392	178.931	105.793	−64.171	175.530	−493.604	−195.448	−29.102	0.633
	2500.00	54.392	181.151	108.763	−58.732	180.969	−511.609	−196.256	−22.154	0.463

References

Phase	H / S	C_p
SOL−A	Nb1	Pa1
SOL−B	Pa1	Pa1
SOL−C	Pa1	Pa1
LIQ	e	e

Tableau 15 : Données thermodynamiques pour le protoxyde de nickel [99]

BY-NC-ND

1052

Ni NICKEL 58.690

Phase	T [K]	C_p	S	−(G−H298)/T	H	H−H298	G	ΔH_f	ΔG_f	log K_f
		[J / (K mol)		]	[kJ / mol		]			[−]
SOL	298.15	26.067	29.874	29.874	0.000	0.000	−8.907	0.000	0.000	0.000
	300.00	26.100	30.035	29.874	0.048	0.048	−8.962	0.000	0.000	0.000
	400.00	28.467	37.878	30.927	2.780	2.780	−12.371	0.000	0.000	0.000
	500.00	30.863	44.465	32.992	5.737	5.737	−16.496	0.000	0.000	0.000
	600.00	34.772	50.419	35.405	9.008	9.008	−21.243	0.000	0.000	0.000
	700.00	30.835	55.546	37.938	12.326	12.326	−26.557	0.000	0.000	0.000
	800.00	31.129	59.675	40.403	15.418	15.418	−32.322	0.000	0.000	0.000
	900.00	31.966	63.386	42.753	18.569	18.569	−38.478	0.000	0.000	0.000
	1000.00	32.966	66.806	44.990	21.817	21.817	−44.990	0.000	0.000	0.000
	1100.00	33.927	69.993	47.120	25.161	25.161	−51.831	0.000	0.000	0.000
	1200.00	34.888	72.987	49.152	28.602	28.602	−58.982	0.000	0.000	0.000
	1300.00	35.723	75.814	51.095	32.135	32.135	−66.423	0.000	0.000	0.000
	1400.00	36.181	78.481	52.957	35.734	35.734	−74.139	0.000	0.000	0.000
	1500.00	36.192	80.978	54.743	39.354	39.354	−82.114	0.000	0.000	0.000
	1600.00	36.192	83.314	56.456	42.973	42.973	−90.330	0.000	0.000	0.000
	1700.00	36.192	85.508	58.101	46.592	46.592	−98.772	0.000	0.000	0.000
	1726.00	36.192	86.057	58.518	47.533	47.533	−101.002	0.000	0.000	0.000
			10.123		17.472					
LIQ	1726.00	43.095	96.180	58.518	65.005	65.005	−101.002	0.000	0.000	0.000
	1800.00	43.095	97.989	60.104	68.194	68.194	−108.187	0.000	0.000	0.000
	1900.00	43.095	100.319	62.160	72.503	72.503	−118.104	0.000	0.000	0.000
	2000.00	43.095	102.530	64.123	76.813	76.813	−128.247	0.000	0.000	0.000
	2100.00	43.095	104.633	66.003	81.122	81.122	−138.606	0.000	0.000	0.000
	2200.00	43.095	106.637	67.805	85.432	85.432	−149.170	0.000	0.000	0.000
	2300.00	43.095	108.553	69.535	89.742	89.742	−159.930	0.000	0.000	0.000
	2400.00	43.095	110.387	71.199	94.051	94.051	−170.878	0.000	0.000	0.000
	2500.00	43.095	112.146	72.802	98.361	98.361	−182.005	0.000	0.000	0.000
	2600.00	43.095	113.837	74.348	102.670	102.670	−193.305	0.000	0.000	0.000
	2700.00	43.095	115.463	75.841	106.980	106.980	−204.771	0.000	0.000	0.000
	2800.00	43.095	117.030	77.284	111.289	111.289	−216.396	0.000	0.000	0.000
	2900.00	43.095	118.543	78.681	115.599	115.599	−228.175	0.000	0.000	0.000
	3000.00	43.095	120.004	80.034	119.908	119.908	−240.103	0.000	0.000	0.000
	3100.00	43.095	121.417	81.346	124.218	124.218	−252.174	0.000	0.000	0.000
	3184.00	43.095	122.569	82.419	127.838	127.838	−262.422	0.000	0.000	0.000

References

Phase	H / S	C_p	Remarks
SOL	Hu1	Hu1	CURIE − PT= 631.
LIQ	Hu1	Hu1	BPT= 3184., L= 369.24 kJ

Tableau 16 : Données thermodynamiques pour le nickel [99]

BY-NC-ND

CO2[g] CARBON DIOXIDE (GAS) 44.010

Phase	T [K]	C_p	S	−(G−H298)/T	H	H−H298	G	ΔH_f	ΔG_f	log K_f
		J / (K mol)			kJ / mol					[−]
GAS	298.15	37.132	213.770	213.770	−393.505	0.000	−457.240	−393.505	−394.364	69.091
	300.00	37.217	214.000	213.770	−393.436	0.069	−457.636	−393.506	−394.370	68.666
	400.00	41.326	225.291	215.282	−389.501	4.004	−479.618	−393.580	−394.646	51.535
	500.00	44.625	234.880	218.266	−385.198	8.307	−502.638	−393.666	−394.903	41.255
	600.00	47.323	243.262	221.748	−380.596	12.909	−526.554	−393.805	−395.139	34.400
	700.00	49.563	250.731	225.364	−375.749	17.756	−551.260	−393.990	−395.347	29.501
	800.00	51.434	257.475	228.963	−370.696	22.809	−576.676	−394.198	−395.527	25.825
	900.00	52.999	263.626	232.478	−365.472	28.033	−602.735	−394.412	−395.680	22.965
	1000.00	54.308	269.280	235.879	−360.105	33.400	−629.384	−394.626	−395.810	20.675
	1100.00	55.412	274.509	239.156	−354.617	38.888	−656.577	−394.837	−395.918	18.801
	1200.00	56.342	279.371	242.307	−349.028	44.477	−684.274	−395.042	−396.007	17.238
	1300.00	57.130	283.913	245.335	−343.354	50.151	−712.441	−395.242	−396.079	15.915
	1400.00	57.803	288.172	248.244	−337.606	55.899	−741.047	−395.437	−396.136	14.780
	1500.00	58.381	292.180	251.041	−331.796	61.709	−770.067	−395.628	−396.179	13.796
	1600.00	58.883	295.965	253.732	−325.932	67.573	−799.476	−395.815	−396.210	12.935
	1700.00	59.321	299.548	256.322	−320.022	73.483	−829.253	−396.000	−396.229	12.175
	1800.00	59.705	302.950	258.819	−314.070	79.435	−859.379	−396.185	−396.237	11.499
	1900.00	60.046	306.187	261.228	−308.082	85.423	−889.837	−396.371	−396.235	10.893
	2000.00	60.349	309.275	263.553	−302.062	91.443	−920.612	−396.561	−396.223	10.348
	2100.00	60.620	312.226	265.801	−296.013	97.492	−951.688	−396.757	−396.201	9.855
	2200.00	60.864	315.052	267.976	−289.939	103.566	−983.053	−396.961	−396.170	9.406
	2300.00	61.086	317.762	270.082	−283.841	109.664	−1014.694	−397.173	−396.129	8.996
	2400.00	61.288	320.366	272.124	−277.722	115.783	−1046.602	−397.394	−396.079	8.620
	2500.00	61.473	322.872	274.104	−271.584	121.921	−1078.764	−397.627	−396.020	8.274
	2600.00	61.644	325.286	276.026	−265.428	128.077	−1111.173	−397.870	−395.951	7.955
	2700.00	61.804	327.616	277.894	−259.256	134.249	−1143.819	−398.126	−395.872	7.659
	2800.00	61.953	329.866	279.710	−253.068	140.437	−1176.694	−398.393	−395.784	7.383
	2900.00	62.094	332.043	281.477	−246.865	146.640	−1209.790	−398.673	−395.686	7.127
	3000.00	62.228	334.150	283.198	−240.649	152.856	−1243.100	−398.965	−395.578	6.888

References

Phase	H / S	C_p
GAS	Co1	Ja1

Tableau 17 : Données thermodynamiques pour le $CO_{2\,(g)}$[99]

BY-NC-ND

Annexe 2. Diagramme d'Ellingham

On appelle diagramme d'Ellingham le graphique donnant l'enthalpie libre standard de réaction de la réaction d'oxydation ΔrG°(T) (en $kJ.mol^{-1}$ ou $J.mol^{-1}$) en fonction de la température (en °C ou en K).

Afin de construire ce type de diagramme on utilise l'approximation d'Ellingham qui dit que tant qu'il n'y a pas de changement d'état du métal ou de son oxyde, l'enthalpie standard de réaction ΔrH°(T) et l'entropie standard de réaction ∆rS°(T) peuvent être considérés constant. Une autre solution est d'utiliser les constantes d'équilibre des réactions K. La relation liant l'enthalpie libre standard de réaction, l'enthalpie standard, l'entropie standard de réaction est :

$$\Delta rG°(T) = \Delta rH°(T) - T\Delta rS°(T) = -RTln(K)$$

Il est possible de trouver dans la littérature des valeurs du logarithme décimal de K (voir le tableau) qu'il suffit de transformer en logarithme népérien.

Donnés thermodynamiques :

R : constante des gaz parfait 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

Log(K) ($kJ.mol^{-1}$)	$Ni_{(g)}$	$NiO_{(s)}$	$NiO_{(g)}$
600K	-29,534	16.016	-21,337
700K	-24,212	13,072	-17,522
800K	-20,226	10,869	-14,669
900K	-17,131	9,160	-12,455
1000K	-14,659	7,795	-10,690

BY-NC-ND

Annexe 3. Diagramme de Volatilité

Les diagrammes de volatilité donnent les conditions d'existence des phases solides en fonction de la pression d'existence des phases solides en fonction de la pression du gaz réactif à température donnée [42]. Ces diagrammes permettent de connaitre les zones de prédominance thermodynamique de différentes phases. Le diagramme de volatilité du nickel et de ses oxydes est une représentation :

$P_{Ni_xO_y}$ = f logP_{O_2}

$log\ P_{Ni_xO_y}$ est la pression partielle des phases gazeuses contenant du nickel.

La première étape est de faire une liste des composés gazeux, liquides ou solides qui existent entre le nickel et le dioxygène voir Tableau 1.

Tableau 1 : Enthalpies libres standard des réactions possibles dans le systéme Ni-O

Réactions	$\Delta G°_{1200K}$ (kJ.mol^{-1})
$Ni_{(g)} = Ni_{(s)}$	-251,821
$Ni_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = NiO_{(s)}$	-383,979
$Ni_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = NiO_{(g)}$	185,019
$NiO_{(g)} = NiO_{(s)}$	-317,177
$Ni_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = NiO_{(s)}$	-132,158

Pour chacune de ces réactions on calcule la constante d'équilibre relative aux pressions K :

Par exemple pour la réaction

BY-NC-ND

$$Ni_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = NiO_{(g)}$$

$$\text{On a } K = \frac{a_{NiO_{(g)}}}{aNi_{(g)} a\, O_{2(g)}^{0.5}}$$

Avec ai qui est l'activité de l'espèce i élevée à la puissance de son coefficient stœchiométrique dans la réaction.

Les activités des gaz sont $a_i = \frac{P_i}{P^0}$

Avec P^0 = 1bar = 10^5Pa

Si on passe la constante d'équilibre en logarithme décimal on obtient :

Log K = log (P_{NIO}) - log (P_{NI}) + 2,5

Ou encore

log (P_{NIO})= Log K+ log (P_{NI}) - 2,5

BY-NC-ND

Annexe 4. Fiche JCPDS du Nickel

Pattern : 04-007-0407 ***Radiation =*** 1.540600 ***Quality :*** Alternate

Ni

Nickel
Also called: γ-Ni, Nickel, syn

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)

a = 3.52400

Z = 4

Mol. weight = 58.70
Volume [CD] = 43.76
Dx = 8.909
I/Icor = 7.44

LPF Collection Code: 1250061. Sample Preparation: STARTING MATERIALS:Ni. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. LPF Editor Comment: accuracy on cell parameter given as 0.003 nm is more likely to be 0.0003 (too large with respect to scale of diagram).
Data collection flag: Ambient.

Calculated from LPF using POWD-12++
Mishima Y., Ochiai S., Suzuki T., Acta Metall., volume 33, page 1161 (1985)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F7=1000(0.0000,7)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

d (Å)	*i*	*h*	*k*	*l*
2.03458	999	1	1	1
1.76200	426	2	0	0
1.24592	166	2	2	0
1.06253	149	3	1	1
1.01729	40	2	2	2
0.88100	17	4	0	0
0.80846	55	3	3	1

BY-NC-ND

Annexe 5. Fiche JCPDS du Protoxyde de Nickel

Pattern : 04-012-6347 ***Radiation =*** 1.540600 ***Quality :*** Alternate

NiO

Nickel Oxide
Bunsenite, syn

d (Å)	i	h	k	l
2.40946	677	1	1	1
2.08665	999	2	0	0
1.47548	445	2	2	0
1.25830	147	3	1	1
1.20473	106	2	2	2
1.04332	38	4	0	0
0.95742	39	3	3	1
0.93318	96	4	2	0
0.85187	72	4	2	2
0.80315	29	5	1	1

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)

Mol. weight = 74.70
Volume [CD] = 72.68

a = 4.17330
Z = 4
Dx = 6.826
I/Icor = 4.74

LPF Collection Code: 1815095. Calculated Pattern Original Remarks: LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Minor warning from the LPF Editor exist. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from LPF using POWD-12++
Li Z., Wang C., Ma X., Yuan L., Sun J., Material Chemistry and Physics, volume 91, page 36,39 (2005)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F10=1000(0.0000,10)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

BY-NC-ND

Références bibliographiques

[1] A. VARDELLE, C. MOREAU, J. AKEDO, et all, « The 2016 Thermal Spray Roadmap », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 25, n° 8, p. 1376-1440, 2016.

[2] S. VALETTE, « Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement en alumine déposé par voie plasma thermique », Université de Limoges, 2004.

[3] F. GOUTIER, « Revêtement plasma de l'acier 304L par l'alumine pour usage en milieux gazeux agressifs », Université de Limoges, 2009.

[4] M. R. DORFMAN et A. SHARMA, « Challenges and Strategies for Growth of Thermal Spray Markets: The Six-Pillar Plan », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 22, n° 5, p. 559-563, 2013.

[5] A. TRICOIRE, « Barrières thermiques fissurées verticalement par projection plasma pour applications aéronautique : compréhension des phénomènes, réalisation et caractérisation des dépôts », Université de Limoges, 2005.

[6] M. VARDELLE, A. VARDELLE, P. FAUCHAIS, K. I. LI, B. DUSSOUBS, et N. J. THEMLIS, « Controllingparticle injection in plasma spraying. », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 10, p. 267-286, 2001.

[7] P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, et B. DUSSOUBS, « Quo Vadis Thermal Spraying ? », *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 10, p. 44-66, 2001.

[8] J. PECH, « Pré-oxydation générée par jet de plasma d'arc soufflé. Relation entre surface, oxydation et adhérence de dépôts », Université de Rouen, 1999.

[9] M. FUKUMOTO, E. NISHIOKA, et T. MATSUBARA, « Effect of interface wetting on flattening of freely fallen metal droplet onto flat substrate surface, in Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research », présenté à ASM International, Materials Park, OH, USA, 2002.

[10] T. BENNET et POULIKAKOS, « Splat-quench solidification : estimating the maximum spreading of droplet impacting a solid surface. », *J. Mater. Sci.*, n° 28, p. 963-970, 1993.

[11] E. W. COLLINGS, A. J. MARKWORTH, J. K. McCOY, et J. H. SAUNDERS, « Splatquench solidification of freely falling liquid-metal drops by impact on a planar substrate », *J. Mater. Sci.*, n° 25, p. 3677-3682, 1990.

[12] X. JIANG, J. MATEJICEK, et S. SAMPATH, « Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part II: Case study for molybdenum », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 272, p. 189-198, 1999.

[13] A. SYED, « Co-projection d'alumine et d'acier par plasma d'arc », Université de Limoges, 2004.

[14] M. FUKUMOTO, S. KATOH, et I. OKANE, « Splat behavior of plasma sprayed particles on flat substrate surface, in Thermal Spraying Current Status and Future Trends », *High Temp SocJpn.*, vol. 1, p. 353-359, 1995.

BY-NC-ND

[15] L. BIANCHI, A. C. LEGER, M. VARDELLE, A. VARDELLE, et P. FAUCHAIS, « Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia », *Thin Solid Films*, vol. 305, p. 35-47, 1997.

[16] L. BIANCHI, A. DENOIRJEAN, F. BLEIN, et P. FAUCHAIS, « Microstructural investigation of plasma-sprayed ceramic splats », *Thin Solid Films*, vol. 299, n° 1-2, p. 125-135, 1997.

[17] M. FUKUMOTO, E. NISHIOKA, et T. NISHIYAMA, « New criterion for splashing in flattening of thermal sprayed particles onto flat substrate surface », *Surf. Coat. Technol.*, n° 161, p. 103-110, 2002.

[18] J. M. GUILEMANY, J. NUTTING, et M. J. DOUGAN, « A Transmission Electron Microscopy Study of the Microstructures Present in Alumina Coatings Produced by Plasma Spraying. », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 6, n° 4, p. 425-429, 1997.

[19] H. C. CHEN, E. PFENDER, B. DZUR, et G. NUTSCH, « Microstructural Characterization of Radio Frequency and Direct Current Plasma-Sprayed Al2O3 Coatings », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 9, n° 2, p. 264-273, 2000.

[20] S. KURODA, T. DENDO, et S. KITAHARA, « Quenching stress in plasma Sprayed Coating and its Correlation with the Deposit Microstructure », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 4, n° 1, p. 75-84, 1995.

[21] J. PECH et B. HANNOYER, « Influence of oxide layer promoted by d.c. plasma preheating on the adhesion coating and role of the initial surface pretreatment », *Surf. Interface Anal.*, vol. 30, n° 1, p. 585-588, 2000.

[22] J. CEDELLE, M. VARDELLE, et P. FAUCHAIS, « Influence of stainless steel substrate preheating on surface topography and on millimeter- and micromete r-sized splat formation », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, p. 1373-1382, 2006.

[23] R. VERT, « Elaboration par projection plasma d'un revêtement céramique sur un substrat métallique mince et de faible rugosité : Usage d'une sous-couche d'adhérence nanostructuré », Université de Limoges, 2011.

[24] M. MELLALI, « Influence de la rugosité et de la température du substrat sur l'adhérence et les contraintes résiduelles au sein de dépôts d'alumine projetés par plasma », Université de Limoges, 1994.

[25] Q. BLOCHET, « Influence de la rugosité de surface du substrat sur l'adhérence de revêtements à base d'aluminium élaborés par projection dynamique par gaz froid ("cold spray") », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015.

[26] J. PATRU, « Modélisation du développement des contraintes résiduelles au sein de dépôts plasma de zircone et d'acier », Université de Limoges, 2005.

[27] A. ZANCHETTE, E. GABBAY, et P. LEFORT, « Thermal expansion and adhesion of ceramic to metal sealings: case of porcelain-kovar junctions. », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, p. 233-238, 1995.

BY-NC-ND

[28] S. VALETTE, G. TROLLIARD, A. DENOIRJEAN, et P. LEFORT, « Iron/wüstite/magnetite/alumina relationships in plasma coated steel: A TEM study », *Solid State Ion.*, vol. 178, nº 5-6, p. 429-437, 2007.

[29] J. BENARD, *Oxydation des métaux*, vol. Tome II. Paris: Gauthier-Villars Editeur, 1964.

[30] E. T. TURKDOGAN, W. M. McKEWAN, et L. ZWELL, « Rate of Oxidation of Iron to Wustite in Water-Hydrogen Gas Mixtures », *J. Phys. Chem.*, vol. 69, nº 1, p. 327-334, 1965.

[31] J. OUDAR, *La chimie des surfaces*. presses universitaire de France, 1973.

[32] R. BREDESEN et P. KOFSTAD, « On the oxidation of iron in carbon dioxide + carbon monoxide gas mixtures: I. Scale morphology and reaction kinetics », *Oxid. Met.*, vol. 34, nº 5-6, p. 361-379, 1990.

[33] R. BREDESEN et P. KOFSTAD, « On the oxidation of iron in carbon dioxide + carbon monoxide gas mixtures: II. Reaction mechanisms during initial oxidation », *Oxid. Met.*, vol. 35, nº 1-2, p. 107-137, 1991.

[34] R. BREDESEN et P. KOFSTAD, « On the oxidation of iron in carbon dioxide + carbon monoxide gas mixtures: III. coupled linear parabolic kinetics », *Oxid. Met.*, vol. 36, nº 1-2, p. 27-56, 1991.

[35] B. K. KIM et J. A. SZPUNAR, « Orientation imaging microscopy for the study on high temperature oxidation », *Scripta. Materialia*, nº 44, p. 2605-2610, 2001.

[36] M. LEE et R. A. RAPP, « Coalescence of wüstite grains during iron oxidation in a Hot-Stage Environmental SEM. », *Oxid. Met.*, p. 187-197, 1987.

[37] A. VAN DER VEN et L. DELAEY, « Models for precipitate growth during the transformation in Fe-C and Fe-C-M alloys », *Progress in Marerials Science*, nº 40, p. 181-264, 1996.

[38] Y. N. CHANG et F. I. WEI, « High-temperature oxidation of low-alloy steels », *Journal of Materials Science*, nº 24, p. 14-22, 1989.

[39] T. E. MITCHELL, D. A. VOSS, et E. P. BUTLER, « The observation of stress effects during the high temperature oxidation of iron », *J. Mater. Sci.*, vol. 17, nº 6, p. 1825-1833, 1982.

[40] G. VAGNARD et J. MANENC, « Influence de l'oxydation sur la concentration du carbone au voisinage de la surface des aciers », *Circulaire d'Information Technique–Centre de Documentation Sidérurgique,* vol. 26, nº 4, p. 1073-1086, 1969.

[41] P. LEFORT et S. VALETTE, « Cinétique des réactions du solide à températures élevées - Modèles et applications », *ThechniquesIng.*, nº AF 3689, 2009.

[42] P. LEFORT et S. VALETTE, « Cinétique des réactions du solide à températures élevées - Notions de base et processus élémentaires », *TechniquesIng.*, nº AF 3688, 2009.

[43] P. BARRET, *Cinétique hétérogéne*. Gauthier-villars, 1973.

BY-NC-ND

[44] H. SCHMALZRIED, *Chemical Kinetics of Solids*, WeinHeim. VCH, 1995.

[45] B. DELMON, *Introduction à la Cinétique Hétérogéne*, Technip. Paris, 1969.

[46] M. C. PANDEY, « Decarburization and Internal Oxidation in a Commercial-Grade Nickel », *Oxid. Met.*, vol. 48, p. 129-141, 1997.

[47] G. H. MEIER, W. C. COONS, et R. A. PERKINS, « Corrosion of Iron-, Nickel-, and Cobalt-Base Alloys in Atmospheres Containing Carbon and Oxygen », *Oxid. Met.*, vol. 17, p. 235-262, 1982.

[48] J. M. TING et R. Y. LIN, « Molten Carbonate-Induced Hot Corrosion of Nickel », *Oxid. Met.*, vol. 32, n° 3, p. 225-240, 1989.

[49] H. JI, T. WANG, M. ZHANG, Y. SHE, et L. WANG, « Simple fabrication of nano-sized NiO2 powder and its application to oxidation reactions », *Appl. Catal. Gen.*, n° 282, p. 25-30, 2005.

[50] H. ARAI, M. TSUDA, M. HAYASHI, H. OHTSUKA, et Y. SAKURAI, « Synthesis and electrode performance of layered nickel dioxide containing alkaline ions », *Electrochimica Acta*, vol. 50, p. 1821-1828, 2005.

[51] J. GONG, J. LIU, D. WAN, X. CHEN, X. WEN, et E. MIJOWSKA, « Catalytic carbonization of polypropylene by the combined catalysis of activated carbon with Ni2O3 into carbon nanotubes and its mechanism », *Appl. Catal. Gen*, n° 449, p. 112-120, 2012.

[52] N. R. WALKER, R. S. GRIEVES, R. S. WALTERS, et M. A. DUNCAN, « The metal coordination in Ni+(CO2)n and NiO2+(CO2)m complexes », *Chem. Phys. Lett.*, n° 380, p. 230-236, 2003.

[53] W. L. DUBLEY, « NICKELO-NICKELIC HYDRATE, Ni3O4.2H2O », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 18, n° 10, p. 901-903, 1896.

[54] N. SATO et G. OKAMOTO, « A Mechanism of the Anodic Passivation of Nickel in Acid Solution », *High. Valence Oxide Film Theory*, vol. 2, n° 2, p. 113-119, 1961.

[55] A. LAHIRI et Z. TADISINA, « Synthesis, thermodynamic and magnetic properties of pure hexagonal close packed nickel », *Mater. Chem. Phys*, n° 124, p. 41-43, 2010.

[56] R. MOHAMED ALI TEHRANI et S. Ab GhANI, « The hexagonal close-packed nickel nanocrystals prepared by fast scan voltammetry », *J. Colloid Interface Sci*, n° 339, p. 125-132, 2009.

[57] K. NIELSCH, R. WEHRSPOHN, J. BARTHEL, J. KIRSCHNER, S. F. FISCHER, et H. KRONMULLER, « High density hexagonal nickel nanowire array », *J. Magn. Magn. Mater*, n° 249, p. 249, 2002.

[58] S. PERUSIN, « Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques », Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.

[59] INRS, « Nickel et ses oxydes ». Fiche toxicologique FT 68, 2009.

BY-NC-ND

[60] N. VALLINO, L. LAHOCHE, V. L. LORMAN, S. B. ROCHAL, et J. M. ROELANDT, « Influence of epitaxy and ordering on the mechanical behaviour of an oxide layer on a metallic substrate », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 108-109, p. 442-448, 1998.

[61] R. A. RAPP, « The high temperature oxidation of metals forming cation-diffusing scales », *Metall. Trans. B*, vol. 15, nº 2, p. 195-212, juin 1984.

[62] P. KOFSTAD, « High temperature corrosion », New York, 1988, vol. 24, p. 378.

[63] P. KOFSTAD, « Defects and transport properties of metal oxides », *Oxid. Met.*, vol. 44, nº 1-2, p. 3-27, août 1995.

[64] S. MROWEC et Z. GRZESIK, « Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 65, nº 10, p. 1651-1657, oct. 2004.

[65] J. P. NEUMANN, T. ZHONG, et Y. A. CHANG, « The Ni−O (Nickel-Oxygen) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 5, nº 2, p. 141-144, 1984.

[66] F. TROMBE, « Antiferromagnetism of the Protoxides of Cobalt and of Nickel », *J. Phys. Radium*, nº 12, p. 765-771, 1951.

[67] M. FOEX, « A Type of transformation Common in the Lower Oxides of Manganese, Iron, Cobalt, and Nickel », *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, nº 227, p. 193-194, 1948.

[68] « DoITPoMS - TLP Library Recycling of Metals - • The Ellingham diagram in removal of contaminants ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/recycling-metals/ellingham.php. [Consulté le: 04-nov-2016].

[69] R. PERALDI, « Relation entre cinétiques de croissance des couches d'oxyde et leurs microstructures lors de l'oxydation a haute température du nickel de haute pureté », Institut National Polytechnique de Toulouse, 2000.

[70] F. A. ELREFAIE, « Oxidation Properties of Nickel in the Temperature Range 1073–1500 K », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, nº 10, p. 2489, 1985.

[71] M. J. GRAHAM, G. I. SPROULE, D. CAPLAN, et M. COHEN, « The Effect of Surface Preparation on the Oxidation of Nickel », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, nº 7, p. 883, 1972.

[72] C. WAGNER, *Z. Phys. Chem.*, nº B21, p. 25, 1933.

[73] M. J. GRAHAM, R. J. HUSSEY, et M. COHEN, « Influence of oxide structure on the oxidation rate of nickel single crystals », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, nº 11, p. 1523-1529, 1973.

[74] A. ATKINSON, R. I. TAYLOR, et P. D. GOODE, « Transport processes in the oxidation of Ni studied using tracers in growing NiO scales », *Oxid. Met.*, vol. 13, nº 6, p. 519-543, 1979.

[75] F. N. RHINES, « Microstructural Evolution of the Inner Layer of the High Temperature Oxide Scale on Nickel », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, nº 6, p. 1061, 1979.

BY-NC-ND

[76] F. N. RHINES, « Role of Grain Growth in the Oxidation of Nickel », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, n° 7, p. 1122, 1977.

[77] Z. CHEN, K. ZHOU, X. LU, et Y. C. LAM, « A review on the mechanical methods for evaluating coating adhesion », *Acta Mech.*, vol. 225, n° 2, p. 431-452, 2014.

[78] A. KISHI, S. KURODA, T. INOUE, T. FUKUSHIMA, et H. YUMOTO, « Tensile test specimens with a circumferential precrack for evaluatioin of interfacial toughness of thermal-sprayed coatings », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 17, p. 228-233, 2008.

[79] J. LESAGE et D. CHICOT, « Role of residual stresses on interface toughness of thermally sprayed coatings », *Thin Solid Films*, vol. 415, n° 1-2, p. 143-150, 2002.

[80] C. K. LIN et C. C. BERNDT, « Measurement and analysis of adhesion strength for thermally sprayed coatings », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 3, n° 1, p. 75-104, 1994.

[81] S. Q. GUO, D. R. MUMM, A. M. KARLSSON, et Y. KAGAWA, « Measurement of interfacial shear mechanical properties in thermal barrier coating systems by a barb pullout method », *Scr. Mater.*, n° 53, p. 1043-1048, 2005.

[82] M. SEXSMITH et T. TROCZYNDKI, « Peel Adhesion Test for Thermal Spray Coatings », *J. Therm. Spray Technol.*, n° 3, p. 404-411, 1994.

[83] G. QIAN, T. NAKAMURA, C. C. BERNDT, et S. H. LEIGH, « Tensile toughness test and high temperature fracture analysis of thermal barrier coatings », *Acta Mater.*, vol. 45, n° 4, p. 1767-1784, avril 1997.

[84] M. WATANABE, S. KURODA, K. YOKOYAMA, T. INOUE, et Y. GOTOH, « Modified tensile adhesion test for evaluation of interfacial toughness of HVOF sprayed coatings », *Surf. Coat. Technol.*, n° 202, p. 1746-1752, 2008.

[85] « ASTM C633-13, Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, Annual Book of ASTM Standards ».

[86] M. RANJBAR-FAR, « Simulation numérique du comportement thérmomecanique de systèmes multicouches. Application au cas du système barrière thermique », Université de Limoges, 2010.

[87] G. P. CHEREPANOV, « The propagation of cracks in a continuous medium », *J. Appl. Math. Mech.*, vol. 3, n° 31, p. 503-512, 1967.

[88] R. RICE, « A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks », *J. Appl. Mech.*, n° 35, p. 379-386, 1968.

[89] P. LEFORT, J. DESMAISON, et M. BILLY, « Oxydation du vanadium », *J Comm Met*, vol. 77, n° 1, p. 1-10, 1981.

[90] C. XU et W. GAO, « Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys », *Mater. Res. Innov.*, vol. 3, n° 4, p. 231-235, mars 2000.

BY-NC-ND

[91] R. MERKLE et J. Z. MAIER, « FürAnorg », *AllgChem*, n° 631, p. 1163-1166, 2005.

[92] V. A. LAVRENKO, A. I. MALYSHEVSKAYA, L. I. KUZNETSOVA, V. F. LITVINENKO, et V. N. PAVLIKOV, « Features of high-temperature oxidation in air of silver and alloy Ag − Cu, and adsorption of oxygen on silver », *Powder Met. Ceram*, n° 45, p. 476-480, 2006.

[93] R. BERNARDIE, S. VALETTE, J. Absi, et P. LEFORT, « Mechanical characterization of alumina coating on C35 steel », *Surf. Coat. Technol.*, n° 276, p. 677-685, 2015.

[94] S. VALETTE, A. DENOIRJEAN, et P. LEFORT, « Plasma sprayed steel: Adhesion of an alumina film via a wüstite interlayer », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 12, p. 2(603-2611, 2008.

[95] Z. ZHANG, N. CHURCH, S. C. LAPPE, M. REINECKER, A. FUITH, P. J SAINES, R. J HARRISON, W. SCHRANZ et M. A. CARPENTER, «Elastic and anelastic anomalies associated with the antiferromagnetic ordering transition in w¨ ustite, Fe_xO», *J. Phys. Condens. Matter, 24 (2012) 215404*

[96] Aire formation edition octobre 2007

[97] S. DEGALLAIX et B. ILSCHNER, « Caractérisation expérimentale des matériaux I Presses polytechniques et universitaires romandes (2007)

[98] G. PAGLIA *et al.*, « Tetragonal structure model for boehmite-derived γ-alumina », *phys.rev*, vol. 68, n° 144110, 2003.

[99] I. BARIN, *Thermochemical data of pure substances*, Second edition. VCH, 1993.

[100] M. BILLY et G. VALENSI, « Vitesse de réaction des métalloides sur les métaux quand les réactions interfaciales se composent avec la diffusion : application à la sulfuration de l'argent », *J. Chim. Phys.*, vol. 53, p. 832-844, 1956.

[101] D. FARGEOT, « Etude des phases métastables de l'alumine projetée par chalumeau à plasma », Université de Limoges, 1987.

[102] M. DIGNE, P. SAUTET, P. RAYBAUD, P. EUZEN, et H. TOULHOAT, « Use of DFT to achieve rational understanding of acid–basic properties of », *J Catal*, vol. 226, n° 54, 2004.

[103] X. KROKIDIS, P. RAYBUAUD, A. E. GOBICHON, B. REBOURS, P. EUZEN, et H. TOULOAT, « Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ-alumina », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 105, p. 5121-5130, 2001.

[104] D. HULL et D. J. BACON, *Introduction to dislocations*. 1965.

BY-NC-ND

Oxydation du nickel dans CO2 et revêtement par l'alumine par voie plasma thermique

Un procédé de traitement de surface avant projection plasma d'alumine, développé pour des substrats en acier C40E, a été étendu à des substrats en nickel. Afin de remplacer l'étape de sablage, une pré-oxydation sous CO_2 a été réalisée, ayant pour objectif de créer une couche de protoxyde de nickel avec une épaisseur contrôlée. Cette couche d'oxyde permet d'augmenter significativement l'adhérence du dépôt d'alumine sur le substrat nickel. La formation de cette couche de protoxyde a été suivie par une étude de la cinétique d'oxydation. L'observation des interfaces alumine/nickel au MET a mis en évidence que des relations d'hétéroépitaxie entre le monoxyde de nickel et l'alumine sont à l'origine d'une adhésion chimique forte du dépôt. Cette forte adhérence (environ 105 MPa) a pu être quantifiée à l'aide d'un test de traction modifié (ASTM C633-13), dont le développement a été mis en place pour des échantillons en acier C40E pré-oxydés.

Mots-clés : Nickel, cinétique hétérogène, projection plasma, adhérence cristallographique

Oxidation of nickel in CO2 and coating with alumina by thermal plasma

A surface treatment process, developed for C40E steel substrates before alumina plasma spraying, has been extended to nickel substrates. As an alternative to sand blasting, nickel substrates were pre-oxidized under CO_2, to create a protoxide nickel layer of controlled thickness. This oxide layer significantly increases the alumina coating adherence on nickel substrates. A kinetic study of nickel oxidation under CO_2has been realized, in order to better control the nickel preoxidation. TEM investigations of alumina/nickel interfaces showed a heteroepitaxial growth of alumina on nickel monoxide, which justify the strong alumina coatings adhesion. This high adherence (around 105 MPa) has been measured using a modified tensile test (ASTM C633-13), specifically set up for pre-oxidized steel C40E substrates.

Keywords: Nickel, Heterogeneous kinetics, plasma spraying, crystallographic adhesion