



HAL
open science

Des particules revêtues aux matériaux massifs : synthèse par mécanofusion et dépôt chimique en phase vapeur, caractérisation et étude de l'oxydation à haute température.

Frederic Jay

► To cite this version:

Frederic Jay. Des particules revêtues aux matériaux massifs : synthèse par mécanofusion et dépôt chimique en phase vapeur, caractérisation et étude de l'oxydation à haute température.. Matériaux. Université de Poitiers, 2008. Français. NNT : . tel-00371807

HAL Id: tel-00371807

<https://theses.hal.science/tel-00371807>

Submitted on 30 Mar 2009

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

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

THESE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées
Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006

École Doctorale : SCIENCES POUR L'INGENIEUR & AERONAUTIQUE
Secteur de Recherche : MILIEUX DENSES, MATERIAUX ET COMPOSANTS

Présentée par

Frédéric JAY

**Des particules revêtues aux matériaux massifs : synthèse par
mécanofusion et dépôt chimique en phase vapeur,
caractérisation et étude de l'oxydation à haute température.**

Sous la direction de
Sylvain DUBOIS et Véronique GAUTHIER

Soutenue le 10 Octobre 2008

JURY

Y. BIENVENU	Professeur, ENSMP, Paris	Rapporteur
S. CHEVALIER	Professeur, Institut Carnot de Bourgogne	Rapporteur
G. BONNET	Professeur, LEMMA, Université de La Rochelle	Examineur
T. CABIOC'H	Professeur, PHYMAT, Université de Poitiers	Examineur
S. DUBOIS	Professeur, PHYMAT, Université de Poitiers	Examineur
V. GAUTHIER	Maître de Conférences, PHYMAT, Université de Poitiers	Examineur

REMERCIEMENT

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Université de Poitiers.

Je remercie vivement Messieurs, Yves Bienvenu, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, et Sébastien Chevalier, Professeur à l'Institut Carnot de Bourgogne, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur Gilles Bonnet, Professeur à l'Université de La Rochelle, pour avoir accepté de présider ce jury ainsi qu'à Monsieur Thierry Cabioc'h, Professeur à l'université de Poitiers pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Sylvain Dubois et de Madame Véronique Gauthier-Brunet qui ont dirigé et encadré ce travail. Je les remercie pour m'avoir fait profiter de leurs qualités, tant humaines que professionnelles, qui nous ont permis d'avoir des échanges enrichissants. Et c'est promis, la prochaine fois je vous emmène avec moi à Mayotte.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes du PHYMAT qui m'ont apporté leur aide, leurs connaissances ainsi que leurs compétences et sans qui ce travail ne serait pas ce qu'il est. Alors merci à M.F. Denanot, F. Pailloux et D. Eyidi de m'avoir initié à la microscopie électronique et d'avoir toujours répondu présent lorsque je les sollicitais. Je remercie aussi J. Mimault pour m'avoir formé à l'XPS et à T. Girardeau pour son aide dans l'exploitation des résultats. Merci également à P. Tanguy, Y. Diot, J.J. Faix, F. Berneau, M. Marteau, J. Zammit, J. Gerbier, A. Baudet et M.N. Branlé sans qui les choses seraient bien plus difficiles.

Merci aussi à Julia Fedotova de l'Université d'État de Biélorussie pour ces compétences en spectroscopie Mössbauer et pour son accueil lors de mon séjour à Minsk.

Je remercie également, Luc Lajaunie et Ludovic Madier pour toutes ces discussions fructueuses que nous avons pu avoir et surtout pour m'avoir supporté toutes ces années.

Merci également à G. Geandier, D Lantiat, B. Girault, P. Hirel, M. Piellard, V.Vidal et, ne pouvant citer tout le monde, à tous les membres du laboratoire PHYMAT que j'ai pu cotoyer au cours de ces trois années et qui ont contribué à les rendre si agréables.

Je terminerai en remerciant ma famille et mes amis pour le soutien qu'ils m'ont apporté durant toutes ces années ainsi que Loiseau qui partage ma cage.

J'espère n'avoir oublié personne et si tel est le cas qu'ils m'en excusent.

TABLE DES MATIÈRES

<i>Introduction générale</i>	1
<i>I Étude bibliographique</i>	7
<i>I.1. Les techniques de revêtement des matériaux pulvérulents : état de l'art . . .</i>	9
I.1.1 Les techniques de mise en suspension des matériaux pulvérulents . . .	9
I.1.2 Les traitements thermochimiques	12
I.1.2.1 La nitruration	12
I.1.2.2 La carburation	14
I.1.3 Les méthodes de dépôt par voie humide	16
I.1.3.1 L'électrolyse	17
I.1.3.2 Les dépôt auto-catalytiques	18
I.1.3.3 La conversion chimique	20
I.1.3.4 La décomposition organo-métalliques en phase solvant	20
I.1.3.5 La précipitation en phase hétérogène	21
I.1.3.6 L'imprégnation, la calcination	22
I.1.4 Les méthodes de dépôt par voie sèche	22
I.1.4.1 Les dépôts chimiques en phase vapeur	22
I.1.4.2 Les dépôts physiques en phase vapeur	28
I.1.5 Les méthodes de dépôt par action mécanique	32
I.1.5.1 La mécanofusion	32
I.1.5.2 L'hybridizer	34
I.1.5.3 L'enrobage par collision magnétiquement assistée	36
I.1.5.4 Le lit fluidisé rotatif	37
I.1.5.5 Le broyeur thêta	38
I.1.6 Conclusions	39
<i>I.2. L'oxydation à haute température</i>	41
I.2.1 Les mécanismes	41

I.2.2	Les lois cinétiques	42
I.2.3	Cas de l'oxydation du fer	49
I.2.3.1	Les différents oxydes de fer	49
I.2.3.2	Formation et structuration des couches d'oxydes	51
I.3.	<i>La protection contre l'oxydation des matériaux pulvérulents</i>	55
I.3.1	Critères de sélection des matériaux protecteurs vis-à-vis de l'oxydation	55
I.3.2	Quelques exemples d'applications aux matériaux pulvérulents	57
I.3.2.1	Protection des matériaux pulvérulents par modification de sur- face	57
I.3.2.2	Protection des matériaux pulvérulents par dépôt	58
I.3.3	Conclusion	63
	<i>Références bibliographiques</i>	65
II	<i>Procédures expérimentales</i>	71
II.1.	<i>Méthodes d'élaboration</i>	73
II.1.1	Le procédé de mécanofusion	73
II.1.1.1	Description de l'installation	73
II.1.1.2	Mise en œuvre du procédé	75
II.1.2	Le procédé CVD à partir de précurseurs organo-métalliques appliqué à des particules en lit fluidisé	75
II.1.2.1	Description de l'installation	75
II.1.2.2	Mise en œuvre du procédé	77
II.1.3	La compression isostatique à chaud	78
II.1.4	Le frittage flash par Spark Plasma Sintering	79
II.2.	<i>Techniques de caractérisation</i>	81
II.2.1	La granulométrie laser	81
II.2.2	La diffraction des rayons X	82
II.2.3	La microscopie électronique à balayage	82
II.2.4	La microscopie électronique en transmission	84
II.2.4.1	Préparation de lames minces par faisceau d'ions focalisé	85
II.2.4.2	Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie	86
II.2.4.3	Diffraction électronique en mode aire sélectionnée	87

II.2.4.4	Imagerie en champ sombre annulaire à grand angle	88
II.2.5	La spectroscopie de photoélectrons	88
II.2.6	La spectrométrie Mössbauer	90
II.2.7	L'analyse thermogravimétrique	91
	<i>Références bibliographiques</i>	93
III	<i>Caractérisation microstructurale et chimique des particules revêtues</i>	95
III.1.	<i>Caractérisation microstructurale et chimique des particules de fer revêtues d'alumine</i>	97
III.1.1	Des poudres commerciales aux particules de fer revêtues d'alumine . .	97
III.1.1.1	Les poudres commerciales	97
III.1.1.2	La poudre de fer résultant du pré-traitement de mécanofusion	99
III.1.1.3	Les particules de fer revêtues d'alumine obtenues par mécanofusion	100
III.1.2	Caractérisation multi-échelles des particules de fer revêtues d'alumine	100
III.1.2.1	Identification des phases par diffraction des rayons X	101
III.1.2.2	Observation en coupe par microscopie électronique à balayage	101
III.1.2.3	Analyse par spectroscopie Mössbauer de l'environnement chimique et du degré d'oxydation du fer	102
III.1.2.4	Analyse par spectroscopie de photoélectrons de la composition chimique de surface du revêtement	103
III.1.2.5	Analyses de la microstructure et de la composition en microscopie électronique en transmission	106
III.1.3	Conclusions	109
III.2.	<i>Caractérisation microstructurale et chimique des particules de fer revêtues d'aluminium</i>	111
III.2.1	Caractérisation multi-échelles des particules de fer revêtues d'aluminium	111
III.2.1.1	Identification des phases par diffraction des rayons X	111
III.2.1.2	Observations par microscopie électronique à balayage	112
III.2.1.3	Analyse par spectroscopie Mössbauer de l'environnement chimique et du degré d'oxydation du fer	113
III.2.1.4	Analyse par spectroscopie de photoélectrons de la composition chimique de surface du revêtement	114

III.2.1.5 Analyses de la microstructure et de la composition par microscopie électronique en transmission	116
III.2.2 Conclusions	119
<i>Références bibliographiques</i>	121
<i>IV Étude comparative de l'oxydation à haute température des particules de fer revêtues</i>	123
<i>IV.1. Étude de l'oxydation des particules de fer revêtues d'alumine</i>	127
IV.1.1 Identification des phases par diffraction des rayons X	127
IV.1.2 Observations microstructurales des particules oxydées	130
IV.1.2.1 Le domaine de températures 350-600°C	130
IV.1.2.2 Le domaine de températures 600-900°C	132
IV.1.2.3 Mécanisme de croissance des couches d'oxydes	132
IV.1.3 Analyse thermogravimétrique	135
IV.1.3.1 Étude des prises de masse	135
IV.1.3.2 Analyse des cinétiques d'oxydation	139
IV.1.4 Conclusions	146
<i>IV.2. Étude de l'oxydation des particules de fer revêtues d'aluminium</i>	149
IV.2.1 Identification des phases par diffraction des rayons X	149
IV.2.2 Observations microstructurales des particules oxydées	150
IV.2.3 Analyse thermogravimétrique	150
IV.2.4 Conclusions	153
<i>Conclusion sur l'oxydation des particules revêtues</i>	154
<i>Références bibliographiques</i>	155
<i>V Frittage des particules de fer revêtues d'alumine et étude de l'oxydation à haute température des matériaux massifs. Comparaison avec le fer "pur".</i>	157
<i>V.1. Élaboration et caractérisation des matériaux massifs</i>	161
V.1.1 Élaboration des matériaux massifs par frittage.	161
V.1.1.1 Frittage par compression isostatique à chaud	161

V.1.1.2	Frittage flash par Spark Plasma Sintering	162
V.1.1.3	Frittage sous vide secondaire	164
V.1.2	Caractérisation de la microstructure et de la composition des frittés .	164
V.1.2.1	Identification des phases par diffraction des rayons X	164
V.1.2.2	Analyse de la microstructure et de la composition par micro- scopie électronique à balayage et EDXS	165
V.1.2.3	Analyse quantitative des différentes phases constituant les ma- tériels frittés	169
V.1.3	Conclusion	171
V.2.	<i>Étude comparative de l'oxydation à haute température des matériaux obtenus par frittage</i>	173
V.2.1	Caractérisation de la microstructure et de la composition chimique des massifs oxydés	173
V.2.1.1	Identification des phases par diffraction des rayons X	173
V.2.1.2	Analyse de la microstructure et de la composition par micro- scopie électronique à balayage et EDXS	175
V.2.1.3	Analyse de la variation relative de masse en fonction du temps durant l'oxydation	181
V.2.2	Conclusions	184
	<i>Références bibliographiques</i>	187
	<i>Conclusion générale</i>	189

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La métallurgie des poudres est aussi ancienne que l'art des potiers et des céramistes. Cependant, ce qui n'était que techniques ancestrales purement empiriques s'est transformé en une discipline scientifique dans les années 1930, dès que l'on a commencé à comprendre les phénomènes observés. Cette compréhension est d'autant plus nécessaire que les techniques relevant de la métallurgie des poudres présentent un grand intérêt pour certaines fabrications industrielles : préparation de céramiques et de métaux réfractaires, de pièces mécaniques structurales, de coussinets, de filtres, de barrières de diffusion, de combustibles nucléaires. La métallurgie des poudres diffère de la plupart des techniques métallurgiques en ce qu'elle n'implique jamais la fusion totale du matériau mis en œuvre. Elle est employée soit parce qu'elle est un moyen commode de produire certains métaux ou alliages dotés de propriétés physiques ou mécaniques particulières, soit parce qu'elle est une méthode de fabrication relativement économique quand un grand nombre de petites pièces mécaniques identiques est requis. L'amélioration constante des techniques de frittage des matériaux divisés permet aujourd'hui d'envisager de consolider tous types de matériaux ou de composés. Ces évolutions, combinées aux travaux de recherche relatifs à l'optimisation des caractéristiques physico-chimiques des poudres mises en œuvre, permettent d'envisager la synthèse de nouveaux matériaux aux propriétés accrues.

Une partie des travaux de recherche relatifs à l'optimisation des caractéristiques physico-chimiques des poudres concernent l'élaboration de revêtement des matériaux pulvérulents. De telles modifications de la surface des particules semblent très prometteuses. En effet, l'élaboration et l'utilisation de particules revêtues permet d'améliorer :

- l'homogénéité des mélanges de poudre puisque le rapport massique ou volumique des différents constituants est réalisé à l'échelle de chaque particule,
- la protection d'un matériau massif soumis à des contraintes environnementales sévères. La barrière de protection est localisée à la surface de chaque particule constituant le matériau massif ce qui permet de s'affranchir du désagrément lié à une possible détérioration de la couche protectrice de surface du matériau massif. Un tel avantage doit permettre d'allonger la durée de vie des pièces massives réalisées à partir de particules revêtues,
- la conductivité électrique de certains matériaux en réalisant par exemple un revêtement conducteur sur un matériau isolant,
- la densité des matériaux de structure (allègement),
- la réactivité chimique entre deux matériaux en optimisant, par rapport à un mélange de poudres, la surface de contact entre les réactifs,

Enfin, il est aussi possible de combiner plusieurs de ces avantages en réalisant plusieurs revêtements successifs à la surface des particules ; ces particules sont communément appelées "particules à gradient de fonction".

Différentes techniques, qu'elles soient chimiques, physiques ou mécaniques, permettent déjà l'élaboration de telles poudres revêtues que ce soit par dépôt ou bien par conversion de surface. Les techniques associant la métallurgie des poudres et le revêtement des matériaux pulvérulents ouvrent donc des possibilités intéressantes en science des matériaux. La protection contre l'oxydation constitue notamment un domaine d'application potentiel de ces nouveaux matériaux. En effet, la protection des matériaux contre la corrosion est une préoccupation importante dans de nombreux domaines, aussi bien industriels que fondamentaux. Il existe déjà des solutions relativement efficaces, mais elles consistent, pour la plupart d'entre elles, à convertir ou à revêtir la surface de pièces massives. L'inconvénient majeur de cette solution résulte généralement de la détérioration de la couche protectrice qui entraîne alors l'exposition du matériau massif à l'atmosphère oxydante. L'objectif de ce travail consiste ainsi à réaliser un changement d'échelle de la couche protectrice afin de produire des matériaux protégés à "cœur" contre l'oxydation et ainsi de s'affranchir des problèmes de dégradation de la surface externe du matériau massif.

Au sein du laboratoire de Physique des Matériaux (PHYMAT), l'élaboration et l'étude des propriétés de particules revêtues sont engagées depuis 2004. Un réacteur de mécano-fusion a notamment été réalisé au laboratoire ; il permet d'élaborer des revêtements de poudre à partir des forces de compression et d'attrition mises en jeu lors de l'expérience. Une enceinte de traitement en lit fluidisé a par ailleurs été acquise en 2006. Dans ce cas, une poudre est mise en suspension dans une enceinte à l'aide d'un gaz porteur. Il est alors possible de réaliser un traitement thermochimique de cette poudre qui va alors être revêtue. Les premiers travaux réalisés au PHYMAT ont consisté en l'élaboration de particules de fer ou de titane revêtues d'alumine. Le choix des matériaux utilisés lors de cette étude est relatif à leur aspect "modèle" en ce qui concerne le comportement à l'oxydation d'une part et la protection contre l'oxydation d'autre part. En effet, le fer est utilisé dans de nombreuses applications toutefois sa grande sensibilité à l'oxydation le rend difficilement utilisable dans certaines conditions. De même, l'alumine est l'un des matériaux les plus utilisés pour la protection contre l'oxydation du fait de sa grande stabilité en température et de sa faible perméabilité à l'oxygène.

L'objectif de ce travail est double. Il consiste dans un premier temps à élaborer des revêtements protecteurs à la surface de particules afin de les protéger contre l'oxydation. Puis, dans un second temps, il s'agit de réaliser des matériaux massifs à partir de ces particules revêtues. Ces matériaux massifs seront alors protégés à "cœur" contre l'oxydation. La première étape de cette étude consiste en l'élaboration de particules de fer revêtues d'alumine ou d'aluminium en utilisant, respectivement, les procédés de mécano-fusion et de dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur organo-métallique. La seconde étape consiste alors à fritter ces particules revêtues afin d'obtenir des matériaux massifs denses conservant ces propriétés de résistance à l'oxydation. Les matériaux élaborés, qu'ils soient divisés ou massifs, ont fait l'objet de caractérisations microstructurales et chimiques. De plus, leur comportement à haute température sous atmosphère oxydante a fait l'objet d'une étude complète après chaque étape afin d'étudier l'évolution des propriétés de résistance à l'oxydation. L'étude réalisée offre donc une vue complète du procédé puisqu'elle part des matériaux pulvérulents pour arriver aux matériaux massifs.

Dans la première partie du manuscrit, une étude bibliographique a été réalisée. Cette partie comprend, en premier lieu, un état de l'art des méthodes de revêtement des matériaux pulvérulents. Les méthodes d'analyse des cinétiques d'oxydation, notamment dans le cas des matériaux divisés, ainsi qu'une étude bibliographique relative à l'oxydation du fer sont décrites dans un second temps. Enfin, un état de l'art, non exhaustif, relatif à la réalisation, sur des matériaux pulvérulents, de revêtement protecteur contre l'oxydation a été réalisé.

Les méthodes d'élaboration mises en œuvre au cours de ce travail et les techniques de caractérisation utilisées sont décrites dans la seconde partie du manuscrit.

La troisième partie s'attache à la caractérisation microstructurale et chimique multi-échelle des particules de fer revêtues d'alumine ou d'aluminium et à celle de l'interface Fe/Al₂O₃ ou Fe/Al.

La quatrième partie du manuscrit rassemble les résultats relatifs à l'oxydation des particules de fer revêtues d'alumine ou d'aluminium et permet de rendre compte de la résistance à l'oxydation des particules revêtues par rapport à celle des particules non revêtues.

Enfin, la cinquième partie est dédiée, dans un premier temps, à l'élaboration des matériaux massifs par frittage de particules de fer revêtues d'alumine et à leur caractérisation microstructurale et chimique. Dans un second temps, le comportement à l'oxydation à haute température de ces matériaux massifs est analysé et comparé à celui d'un échantillon obtenu par frittage de poudres de fer commerciales de référence.

Chapitre I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LES TECHNIQUES DE REVÊTEMENT DES MATÉRIAUX PULVÉRULENTS : ÉTAT DE L'ART

Il existe un grand nombre de méthodes pour revêtir les matériaux pulvérulents. Ces dernières peuvent être classées en deux catégories :

- les méthodes par modification de surface,
- les méthodes par dépôt.

La première catégorie regroupe tous les procédés permettant de modifier la surface des particules sur une épaisseur plus ou moins grande. Ces techniques sont communément regroupées sous l'appellation de traitements thermochimiques. La seconde rassemble les dispositifs permettant de déposer une ou plusieurs couches de matériaux à la surface des particules. Cette dernière catégorie peut par ailleurs être divisée en trois sous-catégories, à savoir, les méthodes de dépôt par voie humide, par voie sèche et par action mécanique. Les techniques par voie sèche et par voie humide, qui vont être décrites au cours de ce chapitre, sont identiques aux méthodes utilisées pour le revêtement des matériaux massifs. La seule différence est l'emploi d'un procédé permettant la mise en suspension des particules, de manière à ce que leur surface soit accessible aux traitements. Cette mise en suspension est réalisée, soit par la dispersion des particules dans un liquide pour les méthodes par voie humide, soit par l'utilisation d'un flux gazeux comme agent fluidisant pour les méthodes par voie sèche. Ce chapitre décrit les techniques de mise en suspension des matériaux pulvérulents, puis il passe en revue les principaux procédés pouvant être utilisés pour revêtir les matériaux granulaires.

I.1.1 Les techniques de mise en suspension des matériaux pulvérulents

Contrairement aux méthodes par action mécanique, les techniques par voies sèche et humide nécessitent l'adjonction d'un système assurant la mise en suspension des particules. Pour que le traitement de surface des particules soit optimal, celles-ci ne doivent plus être en contact ou alors seulement par intermittence.

Pour ce qui est des méthodes utilisant la voie humide, il suffit d'agiter de façon mécanique le mélange média liquide-particules solides. La suspension est obtenue par l'utili-

sation d'un agitateur magnétique ou par brassage à l'aide de pales mises en rotation par un moteur.

En ce qui concerne la voie sèche, il existe six procédés permettant la mise en suspension des matériaux pulvérulents :

- le lit fixe,
- le lit plat,
- le cylindre rotatif,
- le transport pneumatique,
- le lit à mouvement vertical,
- le lit fluidisé.

Ces procédés sont illustrés sur la figure I.1

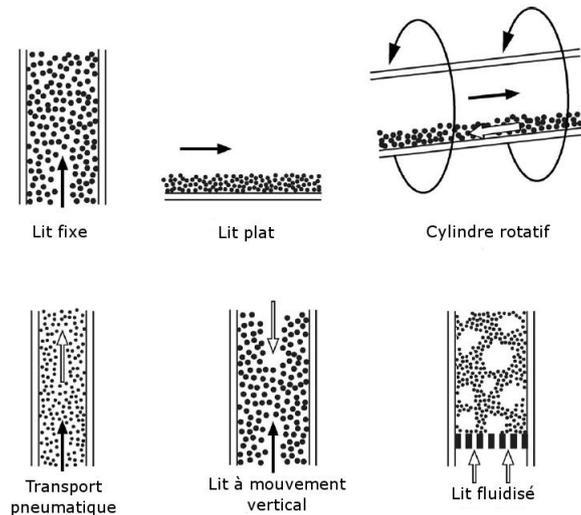


Figure I.1: Procédés de mise en suspension des matériaux pulvérulents. Adapté de [Vah06].

Parmi ces six procédés, le lit fluidisé est celui qui est le plus couramment utilisé pour son efficacité. C'est pourquoi, seul ce procédé a fait l'objet d'une étude détaillée.

Le lit fluidisé est une opération au cours de laquelle les particules solides sont transformées en un état proche d'un fluide par mise en suspension dans un gaz. Bien que les phénomènes intervenant dans ce processus soient extrêmement complexes, sa mise en œuvre reste simple.

Les caractéristiques des particules (dimension, densité, quantité, propension à l'aggrégation, ...) ainsi que le débit du flux gazeux sont deux paramètres déterminants dans le fonctionnement de cette technique.

Concernant le débit du flux gazeux, il existe trois régimes de fluidisation. Les deux régimes extrêmes correspondent à un flux de gaz trop faible (lit fixe ou pré-fluidisé) ou trop élevé (suspension dispersée, transport pneumatique), auquel cas les particules seront soit immobiles, soit entraînées hors de l'enceinte. Dans le régime intermédiaire, le lit fluidisé peut revêtir deux formes différentes : lit fluidisé homogène (particules régulièrement dispersées) ou lit hétérogène (dispersion irrégulière des particules avec formation de grosses bulles contenant peu de particules).

Néanmoins, il est impossible de déterminer un intervalle précis pour lequel les particules sont parfaitement fluidisées puisque leur taille et leur densité jouent un rôle important. Ainsi, Geldart [Gel73] a classé les particules en quatre catégories en fonction de leur dimension et de la différence de densité entre particules et gaz de fluidisation. Cette classification est représentée sur la figure I.2.

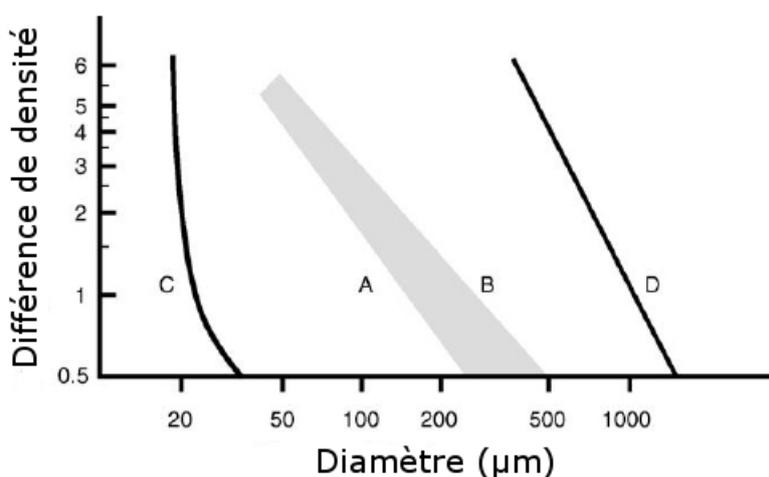


Figure I.2: Classification des particules en fonction de leur taille et de la différence de densité entre particules et gaz de fluidisation [Gel73].

Les particules les plus aisément fluidisables sont celles qui se situent dans les catégories A, B et dans la frontière (représentée en gris sur la figure I.2) les séparant. Les particules du groupe D sont plus difficiles à fluidiser de par leur grande taille et/ou densité élevée. Tandis que les particules de petite taille du groupe C, le sont principalement à cause de l'importance des forces électrostatiques qui tendent à les agglomérer.

Ainsi, il sera préférable d'utiliser le procédé de lit fluidisé pour le traitement de particules situées dans les groupes A et B, même si le groupe D reste envisageable mais cela entraînera une forte consommation de fluide.

I.1.2 Les traitements thermochimiques

I.1.2.1 La nitruration

Généralités

Le terme général de nitruration regroupe l'ensemble des traitements permettant d'introduire de l'azote à la surface des matériaux. Conduite à des températures comprises entre 450°C et 700°C dans le cas de produits ferreux, la nitruration provoque des transformations de phases dues au développement de couches de nitrure de fer en surface. Ces couches superficielles de nitrure, aussi appelées couche de combinaison, servent de point de départ à la diffusion de l'azote au sein du matériau.

La présence d'azote confère aux matériaux traités un important gradient de dureté en surface, ainsi que d'autres propriétés associées telles que :

- une amélioration de la résistance à l'usure liée à l'augmentation de la dureté superficielle et à l'introduction de contraintes résiduelles de compression,
- une meilleure résistance au grippage par diminution du coefficient de frottement, même sous lubrification,
- une plus grande résistance à la corrosion par modification de la composition chimique superficielle du métal.

A noter également que, par rapport aux autres procédés par diffusion, la nitruration présente un certain nombre d'avantages tels que :

- des températures de traitement relativement basses (550°C environ),
- des couches traitées d'épaisseurs variables et contrôlables, fortement adhérentes au substrat,
- des conditions applicables à un large éventail de matériaux.

Les inconvénients sont essentiellement :

- des temps de traitement parfois longs,
- une faible résistance aux chocs,
- une fissuration possible de la couche de nitrure,
- des installations de traitements parfois coûteuses (plasma).

La nitruration gazeuse

Seul le procédé de nitruration dit gazeux est applicable aux matériaux pulvérulents. Le processus de nitruration ne peut se produire qu'à partir d'azote à l'état atomique. Or, l'azote gazeux (N_2) est moléculaire et extrêmement stable. La dissociation de l'azote gazeux en azote atomique n'a lieu qu'à très haute température, ce qui rend donc son utilisation peu habituelle pour les traitements de nitruration. Il est donc préférable d'utiliser un gaz, qui soit à la fois porteur d'azote, et susceptible de se dissocier dans un domaine de températures raisonnable. L'ammoniac constitue un bon candidat, puisqu'il se dissocie à partir de 500°C selon la réaction :



La température de traitement est un paramètre important : si elle est trop basse, la dissociation n'a pas lieu, mais si elle est trop élevée, l'azote naissant se recombine rapidement sous forme moléculaire inerte N_2 . L'efficacité du traitement est donc fonction du taux de dissociation de l'ammoniac qui doit être mesuré tout au long du traitement. Dans le cas des aciers, les températures de traitement sont typiquement comprises entre 550 et 600°C pour des durées de quelques dizaines d'heures.

Le mécanisme de la nitruration gazeuse

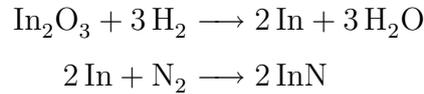
Au cours du traitement, l'ammoniac se dissocie dans l'enceinte du réacteur de traitement et à la surface des particules à traiter. L'azote atomique, issu de la dissociation de l'ammoniac gazeux au cœur de l'enceinte, se recombine rapidement, formant l'azote moléculaire qui ne participe plus au processus. Par contre, l'azote atomique généré à la surface des matériaux va s'adsorber puis diffuser au sein du matériau. L'hydrogène présent dans l'atmosphère du four modifie la cinétique du processus : à la surface du métal à traiter, l'hydrogène se dissocie et cède au métal ses électrons de valence. Le métal ainsi enrichi en électrons réagit plus favorablement avec l'azote. L'ammoniac présente donc une activité plus intense que l'azote pur comme milieu nitrurant.

Application aux matériaux pulvérulents

Le procédé de nitruration a déjà fait l'objet de nombreuses études et a ainsi pu être appliqué avec succès à différents types de particules.

Gao *et al.* [Gao03] ont ainsi formé des particules de nitrure d'indium en nitrurant des particules d'oxyde d'indium. Leur processus opératoire a consisté à faire circuler un

flux d'ammoniac ($0,5$ à $2,0 \text{ l.min}^{-1}$) dans une enceinte contenant des particules d'oxyde d'indium maintenues à 600°C . La formation des particules de nitrure d'indium est régie par les équations suivantes :



Du fait de ses caractéristiques structurales et électroniques, le nitrure d'indium intéresse fortement les équipes qui effectuent des travaux recherches en optoélectronique et sur les semi-conducteurs.

Cao *et al.* [Cao01] ont mis au point un procédé permettant la fabrication de particules de γ' -Fe₄N par un traitement thermochimique de nitruration du chlorure de fer. Dans une première étape, les particules de chlorure de fer sont placées dans une atmosphère d'ammoniac entre 900 et 950°C . Ensuite, les particules ainsi obtenues sont traitées entre 350 et 450°C sous une atmosphère de $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ durant 30 à 50 min . La poudre obtenue après ce double traitement est uniquement composée de particules de γ' -Fe₄N.

I.1.2.2 La carburation

Généralités

La carburation, ou cémentation, est un traitement thermochimique de diffusion d'enrichissement superficiel en carbone. Typiquement utilisée pour les aciers, elle est effectuée à haute température, généralement entre 900 et 1000°C , et est suivie d'un traitement thermique de trempe pour obtenir le durcissement de la couche enrichie en carbone. Ce traitement, classiquement utilisé sur les aciers dont la teneur en carbone est comprise entre $0,1$ et $0,25\%$, améliore :

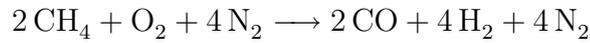
- la tenue à l'usure,
- la résistance au matage,
- la tenue en fatigue de contact.

La cémentation gazeuse

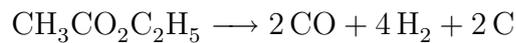
Comme pour la nitruration, une carburation dite gazeuse peut être appliquée aux matériaux pulvérulents. Le traitement a lieu dans un four étanche dans lequel le gaz, ou mélange de gaz, est envoyé en légère surpression. Ce gaz, ou mélange de gaz, permet d'enrichir le milieu en carbone, principalement sous forme de monoxyde de carbone.

Différentes atmosphères gazeuses peuvent être utilisées :

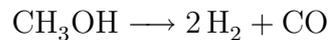
- A partir du craquage catalytique du méthane en présence d'air à haute température



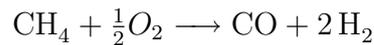
- A partir de la décomposition thermique de liquides organiques : alcools lourds (isopropanol), esters (acétate d'éthyle)



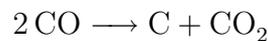
- A partir de mélanges azote/méthanol dont la composition varie de 50%/50% à 20%/80%



- A partir d'un mélange de méthane et d'air

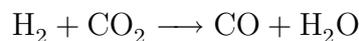


L'apport en carbone à la surface des pièces est réalisé grâce à la décomposition du monoxyde de carbone à haute température selon :



Le carbone peut ainsi être adsorbé à la surface des particules.

La décomposition initiale des gaz libère également de l'hydrogène dans l'enceinte. Ce dernier réagit alors avec le dioxyde et le monoxyde de carbone selon

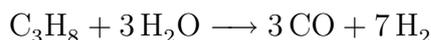
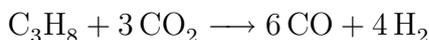
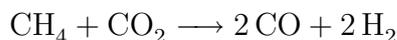


ce qui permet d'accroître la concentration en carbone pouvant être adsorbée à la surface du substrat.

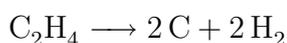
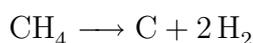
L'introduction d'un hydrocarbure (méthane ou propane) dans l'atmosphère de cémentation permet d'enrichir le milieu en carbone et ainsi d'obtenir le potentiel en carbone souhaité. L'action de l'hydrocarbure est double :

- * il permet d'abaisser la teneur en éléments oxydants comme l'eau ou le dioxyde de

carbone selon les équations :



* l'hydrocarbure peut également avoir un rôle cimentant par simple dissociation :



Il faut néanmoins contrôler l'apport en hydrocarbure qui peut entraîner la formation de suie pour des teneurs trop élevées.

Application aux milieux granulaires

La carburation des matériaux pulvérulents est déjà largement utilisée dans l'industrie, mais essentiellement sur des alliages ferreux. Néanmoins, il existe plusieurs exemples de cémentation d'autres éléments chimiques dans la littérature. Koc *et al.* [Koc00] se sont ainsi intéressés à la synthèse de particules de carbure de titane à partir de particules d'oxyde de titane. Pour cela, ils ont déposé une couche de carbone pyrolytique à la surface de particules de TiO_2 par décomposition thermique du propylène (C_3H_6) à 550°C . Les particules revêtues subissent ensuite un traitement thermique de 4h à 1550°C pour permettre la réduction carbothermale de l'oxyde de titane, ainsi que la diffusion concomitante du carbone dans le titane. La même équipe [Swi00] a aussi appliqué, avec succès, ce traitement à des particules d'oxyde de tungstène pour former des particules de carbure de tungstène, à cette différence près que le traitement thermique a été réalisé à 1400°C . Dans les deux cas, la maîtrise de l'épaisseur de carbone déposée lors de la première étape est déterminante dans la réussite du procédé.

I.1.3 Les méthodes de dépôt par voie humide

L'appellation "dépôt par voie humide" est un terme générique pour désigner les techniques chimiques ou électrochimiques conduisant à la formation d'un dépôt à la surface

d'un matériau. Les méthodes les plus courantes sont les électrolyses, les bains chimiques (déplacement, réduction) et les conversions ; toutefois, il existe d'autres procédés, moins répandus mais tout aussi efficaces. La précipitation en phase hétérogène, l'imprégnation et la décomposition organo-métalliques en phase solvantée en font partie.

I.1.3.1 L'électrolyse

Principe

L'électrolyse permet de déposer un métal à la surface d'un substrat, via une réaction électrochimique de réduction dans un bain contenant le métal d'apport sous forme ionique. Le métal à déposer peut provenir soit de l'anode (anode dite soluble), par oxydation de cette dernière, soit du bain d'électrolyse dont la composition varie de façon continue en cours d'électrolyse. Dans une électrolyse "classique", l'apport d'électrons assuré par un circuit extérieur, permet à la réaction de réduction de se produire à la surface de la cathode entraînant ainsi la formation d'un dépôt à sa surface. Dans le cas des matériaux pulvérulents, ces derniers sont dispersés dans le bain électrolytique soumis à une très forte agitation. Les particules entrent alors en contact, de façon répétitive, avec la cathode devenant ainsi ponctuellement une partie de cette dernière. C'est durant le temps de contact entre la cathode et les particules à revêtir que le dépôt se forme à la surface des particules.

L'opération se déroule dans une cellule d'électrolyse constituée des éléments suivants :

- Une cuve contenant le bain d'électrolyse avec un système d'agitation,
- Les électrodes immergées dans le bain,
- Le circuit électrique constitué de conducteurs alimentant les électrodes reliées à un générateur de courant.

Les paramètres d'électrolyse, dont l'importance relative est fonction du type de bain et des propriétés recherchées, sont : le pH, la température, la densité de courant et l'agitation.

Application aux milieux granulaires

Bien que peu évidente à mettre en œuvre, l'électrolyse a déjà été appliquée avec succès aux matériaux divisés. Ainsi, Supicova *et al.* [Sup05] ont pu revêtir des particules poreuses de fer avec du cuivre, du nickel et un alliage binaire Cu-Ni. Dans cette étude, les particules de fer sont plongées dans des bains électrolytiques contenant les matériaux de revêtement sous forme de sels métalliques. Le bain électrolytique est agité de façon circulaire afin de

mettre en suspension les particules à revêtir. Au cours des essais, l'intensité varie de 0,25 à 2 A. L'étude a montré que, dans tous les cas, il y a formation d'un dépôt métallique à la surface des particules de fer. Le principal intérêt de cette étude réside dans l'utilisation d'un matériau poreux. En effet, les matériaux à structure poreuse sont très utilisés pour leur bonne rigidité conjuguée à un faible poids et/ou à une grande perméabilité aux gaz [Ban01]. La possibilité de revêtir de tels matériaux permet d'envisager une amélioration de certaines de leurs propriétés, comme par exemple une meilleure résistance à l'oxydation ou bien encore de leur conférer une meilleure coulabilité.

Une méthode expérimentale similaire a permis à Orinakova *et al.* [Ori06] de revêtir des particules de fer avec un alliage binaire nickel-cobalt dans le cadre d'une étude sur l'influence de la densité de particules présentes dans le bain électrolytique sur le transfert de matière au cours de l'électrolyse.

I.1.3.2 Les dépôts auto-catalytiques

Contrairement à l'électrolyse, ce type de bain ne nécessite pas de source extérieure de courant. Les électrons nécessaires à la réduction des cations métalliques en solution sont fournis selon deux processus distincts :

- via l'ionisation du substrat : méthode dite par "déplacement"
- via l'oxydation d'un réducteur en solution : méthode appelée "réduction chimique"

Procédé par déplacement

Il existe des métaux plus ou moins nobles, c'est-à-dire des métaux qui possèdent une plus ou moins grande propension à se trouver dans la nature à l'état métallique ou à l'état de sels. Ainsi, si l'on immerge un métal M_2 dans une solution contenant des ions M_1^{n+} du métal M_1 , plus noble que M_2 , on constate alors que :

- M_2 passe en solution sous forme M_2^{n+}
- M_1^{n+} passe à l'état métallique M_1

Comme l'échange a lieu à l'interface métal M_2 / solution, il y a arrêt de la réaction lorsque M_1 a totalement recouvert M_2 . De ce fait, l'épaisseur du revêtement ainsi obtenue est donc très faible.

La littérature contient des exemples d'applications du procédé d'auto-catalyse par déplacement sur des matériaux pulvérulents. Dans la majorité des cas, cela concerne le dépôt de métaux nobles sur des particules métalliques. Par exemple, les travaux effectués

par Dariel *et al.* [Dar95] portent sur la préparation de matériaux pour la réalisation d'amalgames dentaires sans mercure. Cette équipe a ainsi déposé de l'argent sur des particules d'étain de 30 μm de diamètre, en immergeant ces dernières dans un bain de tétrafluoroborate d'argent ($AgBF_4$) contenant des ions Ag^+ . Dariel *et al.* observent, de façon concomitante, le passage en solution de l'étain et le dépôt d'argent.

Procédé par réduction chimique

Dans ce type de procédé, on utilise un agent réducteur qui est ajouté à la solution contenant les cations métalliques à déposer. La réaction de réduction peut donc se poursuivre et il y a alors croissance de la couche.

Dès lors qu'un agent réducteur est ajouté à une solution de sels métalliques, trois cas de figure peuvent se présenter. Premièrement, la réduction des cations métalliques ne s'opère pas et aucun dépôt n'est observé. Deuxièmement, on observe une réduction spontanée en phase liquide entraînant la formation d'une fine poudre métallique en suspension dans le milieu. Troisièmement, le cas plus intéressant où la réduction ne se réalise qu'en présence de catalyseurs. Tout l'art du procédé consiste donc à se placer en équilibre métastable. Ainsi, la réduction ne se produit pas spontanément, mais seulement en présence d'éléments catalytiques. Les métaux présentant une vacance orbitale au niveau d, et dans une moindre mesure, une vacance orbitale au niveau s, sont dits catalyseurs. Ces métaux sont principalement le cobalt, le nickel, le fer, le cuivre et les métaux précieux. Lorsque le métal à déposer sert lui-même de catalyseur, l'épaisseur continue à croître dans le temps et on parle alors de dépôt auto-catalytique.

Par ce type de procédé, un nombre limité d'éléments peut être déposé ; il s'agit du nickel, du cobalt, du cuivre et des métaux précieux.

La conduite de ces bains est relativement facile à mettre en œuvre dans le cas des particules et la littérature contient un grand nombre d'études portant sur le sujet. Sharma *et al.* [Sha06] ont ainsi déposé du cuivre sur des particules d'alumine et de silice, d'un diamètre moyen de 100 μm , en utilisant le procédé de réduction chimique, dans le cadre d'une étude consacrée à la synthèse de matériaux composites. Les particules de céramiques ont été préalablement plongées dans des bains de chlorure d'étain di-hydraté ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) et de chlorure de palladium. La présence de palladium et d'étain à la surface des particules à revêtir joue en effet le rôle de catalyseur lors du dépôt de cuivre [Ala94]. Ensuite, les particules sont placées dans un bain contenant notamment du sulfate de cuivre (précurseur métallique).

Xu [Xu 03] et son équipe ont quant à eux revêtu des particules de cuivre avec de l'argent dans le cadre d'une étude sur la protection contre l'oxydation. Ils ont utilisé un bain de sulfate et d'hydroxyde d'ammonium pour désoxyder les particules de cuivre. Du nitrate d'argent a ensuite été rajouté au bain précédent, entraînant la croissance d'une couche d'argent à la surface des grains de cuivre.

L'ajout d'hypophosphite de sodium (NaH_2PO_2), lors de la réalisation de dépôts de nickel, permet d'incorporer du phosphore [Mic03, Har98] pour accroître la résistance à l'oxydation et la résistance à l'usure du dépôt.

I.1.3.3 La conversion chimique

Au contact d'une solution agressive, un métal peut être attaqué. Si les modifications de pH ou de concentration résultantes conduisent à la formation d'un insoluble suffisamment adhérent, la "conversion chimique" de la surface métallique aura été réalisée. Les principaux procédés de la famille des conversions chimiques sont : la phosphatation, la chromatation, diverses oxydations alcalines, l'oxalation et les patinages.

Plus souvent mis en œuvre dans le cas de matériaux massifs, les exemples de conversions chimiques appliqués aux matériaux divisés restent relativement rares dans la littérature. Dans le cadre d'une étude sur le comportement à l'oxydation de particules de fer phosphatée, Rebeyrat *et al.* [Reb00] sont parvenus à phosphater des particules de fer en les plongeant dans un mélange d'acétone et d'acide orthophosphorique (H_3PO_4), la dispersion des particules de fer étant assurée par agitation mécanique.

I.1.3.4 La décomposition organo-métalliques en phase solvant

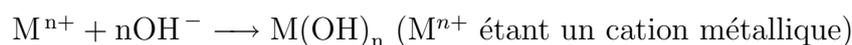
Certains composés organo-métalliques présentent des températures de décomposition thermique suffisamment basses pour pouvoir envisager de les décomposer dans un solvant. Le solvant doit présenter une température d'ébullition plus élevée que la température de décomposition thermique du précurseur organo-métalliques. De plus, le précurseur doit avoir une solubilité acceptable dans le solvant afin d'offrir de bons rendements de dépôt pour de petits volumes. Dans ce type de processus, l'agitation des particules joue un rôle important pour l'homogénéité du traitement. Le procédé de chauffage du milieu va également avoir un rôle déterminant dans la conduite du traitement. Si l'ensemble (liquide + particules) est chauffé par des moyens classiques (flammes, résistances électriques), la proportion de particules dans le volume devra être importante afin d'éviter les réactions de germination homogène dans la phase liquide. Une perte au niveau des parois du ré-

acteur est également à prendre en compte. Si l'on choisit un chauffage par induction, la décomposition du précurseur se fera exclusivement à la surface des particules, offrant ainsi des rendements proches de 100%. Par contre, cette technique de chauffage est limitée aux matériaux sensibles à l'induction. Des phases de filtration puis de séchage sont ensuite nécessaires pour obtenir les particules finales.

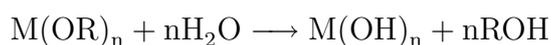
I.1.3.5 La précipitation en phase hétérogène

Cette technique s'appuie sur la précipitation, dans un solvant, de sels métalliques.

Dans sa version la plus simple, la technique consiste à faire précipiter, en milieu aqueux, un sel métallique soluble par l'ajout progressif d'une base. Pour des valeurs de pH déterminées, un précipité gélatineux insoluble au sein de la phase liquide se forme. La réaction chimique qui se produit alors au sein de la solution dans le cas de la précipitation d'hydroxydes métalliques est la suivante :



Une version plus élaborée de cette technique consiste à pratiquer l'hydrolyse d'alcoolates métalliques [Pie92]. Les alcoolates, ou alkoxydes, sont des composés chimiques de formule générale $M(OR)_n$ résultant d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH . Les alcoolates sont très sensibles à l'humidité, à la chaleur ainsi qu'à la lumière. De ce fait, l'hydrolyse de ces composés peut être très rapide et conduit à la précipitation d'hydroxydes éventuellement hydratés selon la réaction :



L'apparition de cette phase "solide" dans la phase liquide peut être mise à profit pour l'enrobage de particules. En effet, la présence d'un matériau sous forme pulvérulente au sein du bain peut jouer le rôle de support de précipitation. Des phénomènes d'adsorption physique sur les particules solides, ou de réactions chimiques à l'interface poudre/sel métallique, peuvent également avoir lieu. La qualité de l'agitation du milieu est un paramètre déterminant dans la réussite du procédé.

Il est possible d'encapsuler des particules en précipitant l'hydroxyde métallique d'une solution vigoureusement agitée, ou bien en faisant participer chimiquement les particules à la réaction de précipitation (fonctionnalisation de surface). Des phases de filtration, de lavage et de traitements thermiques sont alors nécessaires pour l'obtention des particules composites finales. Les traitements thermiques, souvent effectués à haute température, permettent de transformer les hydroxydes métalliques, formés en surface, en oxydes correspondant par des réactions de déshydratation. Ce type de traitement permet d'obtenir

aisément des revêtements de type oxydes. L'utilisation d'atmosphères réductrices lors du traitement thermique des particules, peut conduire à la formation de dépôts métalliques.

De nombreux exemples d'application existent dans la littérature.

Li *et al.* [Li 01] ont revêtu des particules d'alumine avec du nickel. Dans une première étape, un dépôt de carbonate de nickel sur des particules d'alumine de diamètre 350 *nm* est obtenu par ajout de carbonate d'ammonium à une solution contenant du nitrate de nickel et des particules d'alumine en suspension. Après filtration, lavage et séchage, la poudre est calcinée à 400°C sous air durant 2h. Finalement, un traitement de réduction sous hydrogène à 700°C durant 4h permet d'obtenir un dépôt de nickel sur des grains d'alumine.

Tang *et al.* [Tan02] ont revêtu des particules d'alumine avec de la silice par hydrolyse de la tétraéthoxysilane (TEOS) en solution alcoolique. Dans leur processus opératoire, des particules d'alumine d'un diamètre moyen de 400 *nm* sont dispersées dans une solution d'éthanol et d'ammoniac. Le TEOS est alors ajouté lentement dans le bain chauffé à 55°C et fortement agité. La réaction est conduite durant 6h, puis après centrifugation, les particules sont lavées à l'eau distillé et séchées en étuve à 110°C.

I.1.3.6 L'imprégnation, la calcination

Cette technique utilise exclusivement des phénomènes d'adsorption physique. Le procédé est très utilisé dans le domaine de la catalyse et est généralement basé sur l'utilisation d'un support granulaire poreux (souvent l'alumine). Une première étape dite d'imprégnation consiste à immerger les particules dans un bain composé d'un sel métallique solubilisé dans un solvant (généralement l'eau). Par des phénomènes de capillarité, les particules s'imprègnent de liquide. L'étape suivante consiste à faire évaporer le solvant par simple séchage ; le sel métallique cristallisant dans les porosités ainsi qu'à la surface des particules. Un traitement thermique de calcination du sel métallique permet finalement d'obtenir la phase métallique ou céramique résiduelle.

I.1.4 Les méthodes de dépôt par voie sèche

I.1.4.1 Les dépôts chimiques en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) est un procédé polyvalent utilisé pour la production de revêtements, de poudres, de fibres et de monolithes. Par cette technique, il est possible de réaliser presque tous les revêtements,

ceux-ci pouvant être constitués d'éléments métalliques et non métalliques, de carbures, de nitrures, de borures, d'oxydes et d'intermétalliques.

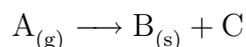
Les principaux domaines d'application du procédé CVD peuvent se classer en deux catégories, suivant que le produit élaboré est sous forme de revêtement (ou de couche mince) ou de poudre.

Pour ce qui est des revêtements, objet de cette étude, les applications suivantes peuvent être envisagées :

- la protection contre l'usure mécanique,
- la protection contre la corrosion et l'oxydation à haute température,
- la réalisation de composants pour l'optique, l'électronique.

Principe

Le procédé consiste en l'obtention d'un composé solide formé par une réaction chimique en phase vapeur, sur une surface chauffée. Dans le procédé CVD, les éléments constitutifs du revêtement sont apportés par un ou plusieurs composés gazeux qui réagissent au voisinage ou au contact du substrat selon l'équation :



Dans cette équation, A est le précurseur gazeux, B le dépôt solide formé et C représente les produits de réaction. A grande distance du substrat, la concentration du gaz A ne varie pas, tandis qu'à proximité, elle diminue à cause de la consommation du réactif. Cette zone proche de l'échantillon, où la concentration en A diminue, est appelée couche de liaison. La concentration de C varie de façon inverse à celle de A.

Les mécanismes de dépôt

En général, le procédé de dépôt implique les étapes suivantes [Cho03] :

1. Génération d'une phase gazeuse réactive.
2. Transport de l'espèce gazeuse à l'intérieur du réacteur.
3. Réaction en phase gazeuse des précurseurs avec formation d'espèces intermédiaires :
 - (a) A des températures élevées (supérieures à la température de décomposition thermique du précurseur), une réaction homogène en phase gazeuse peut se produire. On assiste à une décomposition thermique ou réaction chimique spontanée de l'espèce gazeuse. Il en résulte la formation d'une poudre et de sous-produits de

réaction au sein de la phase gazeuse. Dans de telles conditions, un dépôt n'est pas envisageable ou présentera une faible adhésion. De telles réactions sont utilisées pour la production de poudres.

(b) A des températures inférieures à la température de décomposition thermique du précurseur, des phénomènes de diffusion/convection de l'espèce gazeuse ont lieu à travers la couche de liaison. Les espèces intermédiaires évoluent par la suite selon les étapes (4) à (7).

4. Adsorption des réactifs gazeux sur la surface chauffée. Une réaction hétérogène a lieu à l'interface solide/gaz avec la production d'un dépôt et de sous-produits de réaction.
5. Les produits formés diffusent sur la surface chauffée pour former tout d'abord des germes stables, puis pour assurer leur croissance et l'obtention du dépôt.
6. Les sous-produits gazeux sont éliminés de la couche de liaison par diffusion ou convection.
7. Les sous-produits de réaction et le précurseur en excès sont transportés en dehors de la chambre de dépôt.

Ces différentes étapes, intervenant lors d'un dépôt CVD, sont illustrées sur la figure I.3.

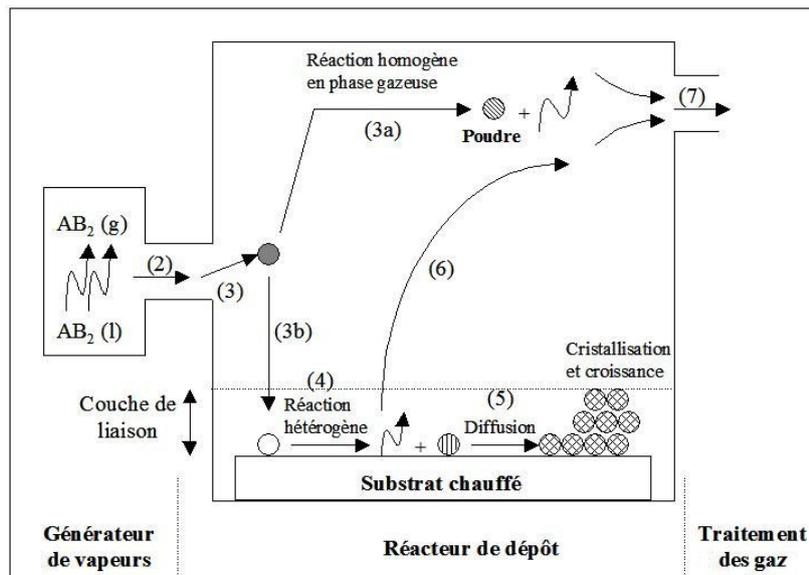


Figure I.3: Représentation schématique des différentes étapes d'un dépôt CVD [Cho03].

L'ajustement des paramètres de traitement, afin de favoriser une réaction hétérogène, est réalisé pour obtenir des revêtements denses. Dans les procédés CVD classiques, les températures du substrat sont en général élevées (800 à 1100°C) ; le chauffage du substrat étant utilisé pour activer la réaction chimique.

Les différents types de réaction CVD et les précurseurs associés

La littérature recense sept types de réactions chimiques, impliquant des précurseurs spécifiques, conduisant à la formation de dépôt lors d'une réaction CVD. Ces précurseurs sont quant à eux au nombre de quatre (les halogénures, les hydrures, les carbonyles et les organo-métalliques). Le tableau I.1 présente les réactions chimiques ainsi que les précurseurs associés.

Les critères de sélection d'un précurseur chimique adapté à une réaction CVD sont les suivants :

1. stabilité à température ambiante,
2. faible température d'ébullition et forte tension de vapeur,
3. stabilité de la phase vapeur en dessous de la température de décomposition thermique,
4. permet une vitesse de dépôt adaptée (faible pour des films minces, rapide pour des revêtements épais),
5. la réaction chimique ou de décomposition a lieu à une température inférieure à la température de fusion du substrat,
6. présente une faible toxicité, explosibilité et inflammabilité pour permettre une manipulation aisée et sans risque,
7. faible coût,
8. facilement disponible à des degrés de pureté importants.

Réactions	Précurseurs	Exemples	Caractéristiques
La décomposition thermique (ou pyrolyse)	Organo-métalliques Carbonyles Hydrures Halogénures	$(C_8H_{10})_2Cr \rightarrow Cr + 2C_5H_{10} + 6C$ $Fe(CO)_5 \rightarrow Fe + 5CO$ $SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$ $TiI_4 \rightarrow Ti + 2I_2$	Décomposition d'un composé volatil avec la température et précipitation de l'élément non gazeux sur le substrat.
La réduction	Halogénures	$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl$	L'hydrogène est le gaz réducteur le plus souvent utilisé. La réaction est généralement réalisée à haute température.
L'oxydation	Organo-métalliques Hydrures Halogénures	$Zn(C_2H_5)_2 + 4O_2 \rightarrow ZnO + 5H_2O$ $SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$ $TiCl_4 + 2O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2$	La réaction permet uniquement le dépôt d'oxyde. L'agent oxydant utilisé est l'oxygène pour $T < 500^\circ C$ et le CO_2 ou le NO_2 pour $T > 500^\circ C$.
L'hydrolyse	Halogénures	$2AlCl_3 + 3CO_2 + 3H_2 \rightarrow Al_2O_3 + 6HCl + 3CO$	Cette méthode permet de déposer des oxydes. Les agents hydrolytiques les plus utilisés sont l'hydrogène accompagné soit de O_2 , soit de NO_2 , soit de CO_2 .
La nitruration	Hydrures Halogénures	$3SiH_4 + 2N_2H_4 \rightarrow Si_3N_4 + 10H_2$ $TiCl_4 + \frac{1}{2}N_2 + 2H_2 \rightarrow TiN + 4HCl$	Cette technique est utilisée pour le dépôt de nitrure (M_xN_y), d'oxynitrure ($M_xO_yN_z$)
La dismutation	Halogénures	$GeI_2 \rightarrow Ge + GeI_4$	Cette réaction est réversible en fonction de la température.
La synthèse	Association de plusieurs précurseurs	$TiCl_4 + 2BCl_3 + 5H_2 \rightarrow TiB_2 + 10HCl$	Cette réaction est utilisée pour déposer des composés binaires.

Tableau I.1: Tableau récapitulatif des réactions chimiques et des précurseurs associés utilisés en CVD. [Cho03]

Application aux milieux granulaires

L'application de la technique de dépôt chimique en phase vapeur à des matériaux granulaires est possible à condition de les mettre en suspension (lit fluidisé) de manière à ce que le dépôt puisse avoir lieu sur toute la surface des particules.

Le couplage lit fluidisé/dépôt CVD est une voie très utilisée et très efficace pour le revêtement de particules. Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organo-métalliques sur des particules en lit fluidisé (ou FB-MOCVD pour Fluidized-Bed Metal-Organic Chemical Vapor deposition) a d'ailleurs été utilisé au cours de ce travail. Ce procédé sera plus longuement décrit dans le chapitre suivant consacré aux techniques expérimentales mises en oeuvre.

Les exemples d'application du procédé CVD aux matériaux granulaires ne manquent pas dans la littérature. En effet, ce procédé trouve de nombreuses applications dans l'amélioration des propriétés physiques et chimiques des matériaux (oxydation, usure,...), mais aussi dans les domaines de la micro-électronique, du photovoltaïque, du nucléaire, dans la conception de catalyseurs et de nouveaux matériaux.

Il existe une revue très complète des différents domaines d'applications des particules revêtues par CVD [Vah06]. Les exemples se comptent par centaines, aussi, il est impossible de faire ici un état des lieux exhaustif des applications relatives aux matériaux pulvérulents. Il est néanmoins intéressant de citer les travaux de Yen *et al.* ainsi que ceux de Hakim *et al.*.

La première équipe [Yen00] emploie le procédé CVD en lit fluidisé et utilise des précurseurs halogénés (chlorures de nickel et de cuivre) pour revêtir des particules d'alumine ($45\ \mu m$) de nickel ou de cuivre. Ces précurseurs sont formés in situ, par l'action du chlorure d'hydrogène sur le métal correspondant. Les essais se déroulent à des températures comprises entre 675 et 800°C pour des durées de 3h.

La seconde équipe a réalisé des dépôts ultrafins d'alumine sur des poudres nanométriques de zircon [Hak05] et de fer [Hak07]. La technique mise en oeuvre, appelée ALD (Atomic Layer Deposition), utilise une phase vapeur d'un composé chimique comme précurseur de dépôt, et un lit fluidisé vibrant comme média de brassage des particules à revêtir. L'alumine est produite par réaction chimique entre le triméthylaluminium gazeux (TMA) et de la vapeur d'eau. Le dépôt est obtenu par une succession de cycles permettant d'introduire l'organo-métallique puis la vapeur d'eau.

I.1.4.2 Les dépôts physiques en phase vapeur

Le terme de dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour Physical Vapour Deposition) regroupe les différentes méthodes permettant de déposer des films minces ou des revêtements par condensation d'un gaz issu de la vaporisation d'un matériau. La technique de pulvérisation des atomes d'une cible au moyen d'un faisceau d'ions peut également être classée parmi les procédés de dépôt physique en phase vapeur. Ces méthodes de revêtement font exclusivement appel à des procédés physiques réalisés sous vide.

Les différentes techniques PVD

Voici une liste des techniques les plus couramment utilisées pour revêtir les matériaux granulaires.

L'évaporation :

Cette technique comporte trois étapes (Figure I.4) :

- l'évaporation d'un matériau par chauffage d'une charge située dans un creuset,
- le transfert des particules évaporées de la charge vers le substrat,
- la condensation de ces mêmes particules à la surface du substrat.

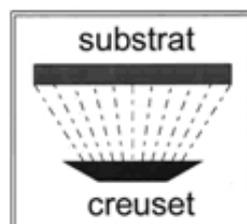


Figure I.4: Schéma de principe de la pulvérisation.

La tension de vapeur, donc la vitesse d'évaporation, d'un matériau va croître au fur et à mesure que sa température augmente et que la pression ambiante diminue. Par conséquent, le fait de chauffer un matériau, qui plus est sous vide, augmente grandement les chances d'évaporer celui-ci, donc de réaliser un revêtement adhérent et homogène à condition qu'il y ait suffisamment de particules évaporées et que le substrat ait subi une préparation de surface adaptée.

Trois méthodes sont couramment utilisées pour chauffer la charge :

- le four à résistance ou à effet Joule,
- le four à induction,
- le canon à électrons.

L'évaporation assistée par plasma ou dépôt ionique :

Cette technique couple l'évaporation sous vide classique, avec une pression un peu plus élevée, à l'utilisation d'un plasma (Figure I.5). La terminologie devient ici très délicate. En effet, non seulement il s'agit à la fois de PVD et de CVD mais, en plus, il est nécessaire de bien définir ce que l'on entend par évaporation réactive et dépôt ionique.

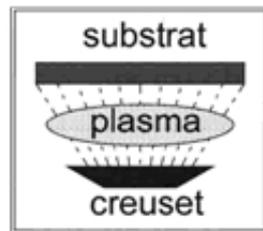


Figure I.5: Schéma de principe de l'évaporation assistée par plasma ou dépôt ionique.

Le plasma peut être de deux formes :

- soit le gaz employé est neutre, auquel cas le plasma va être le siège de réactions d'échanges de charges entre le métal issu du creuset non chargé et le gaz ionisé : il s'agit alors d'un dépôt ionique en atmosphère non réactive.
- soit le gaz est réactif, auquel cas le plasma va être le siège de réactions chimiques entre le métal issu du creuset et le gaz : il s'agit alors d'un dépôt ionique en atmosphère réactive ou évaporation réactive.

La plupart du temps cette technique s'emploie en deux temps, à savoir le chauffage du creuset puis l'ionisation par le plasma des particules évaporées. Néanmoins, le plasma peut être utilisé non seulement pour l'ionisation, mais aussi pour le chauffage de la charge.

La pulvérisation :

Il s'agit d'une technique physique de dépôt sous vide, qui fait appel à l'utilisation d'ions qui pulvérisent les atomes d'une cible afin qu'ils aillent se déposer sur un substrat situé face à cette cible (Figure I.6). Suivant que les ions sont issus d'un gaz

inerte ou réactif, il s'agira de pulvérisation simple ou réactive. De même, l'énergie et la dose d'ions vont directement influencer le rendement de pulvérisation.

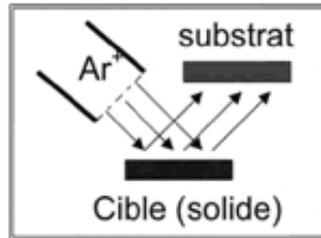


Figure I.6: Schéma de principe de la pulvérisation.

Au cours de l'évaporation ou de la pulvérisation de la cible, une assistance ionique peut être mise en place (Figure I.7). L'assistance ionique a pour but de densifier le dépôt au fur et à mesure de sa croissance par impact. Il est alors possible d'obtenir des revêtements plus compacts que ceux obtenus par simple évaporation ou par simple pulvérisation.

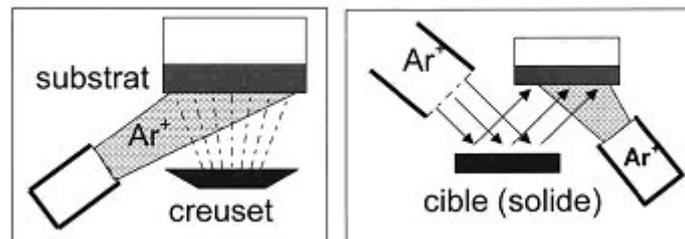


Figure I.7: Schéma de principe de l'assistance ionique (évaporation et pulvérisation).

Application aux milieux granulaires

Les applications des traitements sous vide sont très nombreuses et variées sur les échantillons massifs. Elles concernent les domaines de l'électronique, de l'optique, de la tribologie ou encore du magnétisme.

Les traitements sous vide peuvent également être utilisés pour le traitement des poudres en utilisant par exemple, des plateaux vibrants comme porte-échantillons. L'utilisation du procédé "Facet" (figure I.8), initialement prévu pour le traitement en continu de pièces de petites dimensions (visserie), peut également être envisagé pour le traitement de particules grâce au système d'avalanche dans une enceinte de traitement rotative.

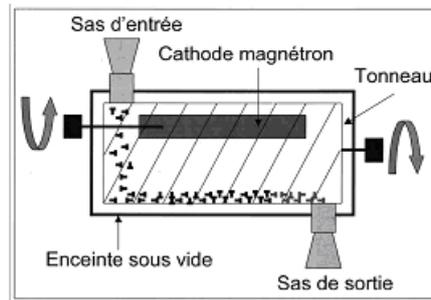


Figure I.8: Schéma de principe du procédé "Facet".

Concernant l'obtention de particules revêtues, quelques travaux de recherches font appel au procédé PVD. A titre d'exemple, un dépôt d'acier inoxydable sur une poudre de carbure de tungstène a été réalisé par Fernandes *et al.* [Fer03]. Le dépôt est obtenu par pulvérisation dans un cylindre mis en rotation et en vibration, dont le schéma de principe est présenté sur la figure I.9.

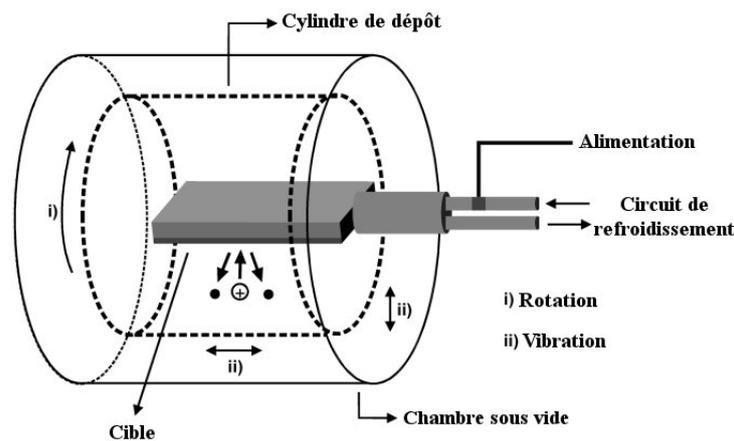


Figure I.9: Schéma de principe de la chambre de pulvérisation pour la production de poudres composites d'après [Fer03].

Une autre étude, réalisée par Schils *et al.* [Sch91], porte sur le dépôt de nickel et de platine sur une poudre d'alumine. Les dépôts, mis en œuvre sur des particules grossières d'alumine, sont, comme pour l'exemple précédent, obtenus par pulvérisation.

L'évaporation sous vide a également été mise en œuvre pour le traitement des particules. Un dépôt de zinc sur une poudre de fer/samarium nitrurée ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$) a été réalisé par Makita *et al.* [Mak97] en utilisant une technique PVD semi-statique dont le schéma de principe est présenté sur la figure I.10. Les particules à revêtir sont placées dans un creuset régulièrement "secoué".

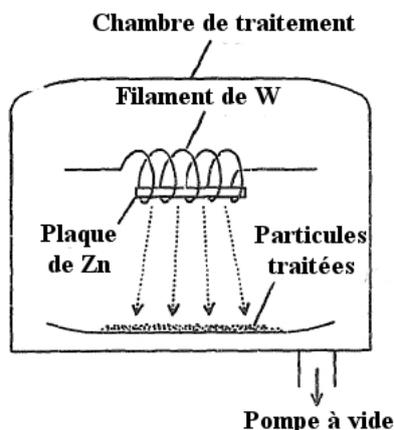


Figure I.10: Schéma de principe du procédé de dépôt par évaporation d'après [Mak97].

I.1.5 Les méthodes de dépôt par action mécanique

Les méthodes de dépôt par action mécanique offrent une alternative intéressante aux méthodes par voie sèche et par voie humide détaillées précédemment. Simple à mettre en œuvre, l'enrobage résulte dans ce cas de processus purement physiques.

I.1.5.1 La mécanofusion

Historique

Le procédé de mécanofusion est issu des techniques spécifiques de broyage ultra-centrifuge, mises au point au début des années 80 pour l'obtention de très fines particules. Au cours d'essais de broyage et de co-broyage, les auteurs ont découvert que cette technique permettait de modifier, sous certaines conditions opératoires, l'état de surface des particules. Les premières réalisations furent introduites en 1987 par Yokoyama *et al.* [Yok87]. Ils ont par exemple revêtu du polyméthylmétacrylate (PMMA : $5 \mu m$) avec du dioxyde de titane (TiO_2 : $0,015 \mu m$), augmentant ainsi la coulabilité des particules (angle de repos proche de 0). Des poudres de silice (SiO_2 ; $1 \mu m$) ont également été revêtues de TiO_2 . Des particules de PMMA furent aussi enrobées de polytétrafluoroéthylène (PTFE : $0,1 \mu m$) permettant ainsi de charger négativement les particules de PMMA, normalement neutres.

Yokoyama *et al.* ont également revêtu des particules de polymère par une couche de PMMA surmontée d'une couche de carbone, réalisant ainsi un revêtement multi-couches. Enfin, ils ont mis en évidence un effet intéressant du procédé de mécanofusion, à savoir "l'arrondissement" des particules initialement anguleuses, et ce, quelles que soient leurs

géométries initiales.

Plus tardivement, l'appareillage fût développé spécifiquement pour l'obtention de particules revêtues.

Principe

Le procédé de mécanofusion consiste à provoquer l'adhésion de fines particules (particules "d'enrobage") sur la surface de particules de taille relativement plus élevée (particules "hôtes") par l'action d'une combinaison de forces mécaniques, en voie sèche.

Un réacteur de mécanofusion (figure I.11) est composé d'une chambre cylindrique tournant à grande vitesse (généralement de 500 à 1500 trs.min⁻¹) à l'intérieur de laquelle est placé un assemblage d'outils fixes comprenant des pièces de compression et des racloirs. La poudre "hôte" et la poudre "d'enrobage" sont successivement introduites dans la chambre en rotation. Lors de la rotation, les particules sont projetées contre la paroi interne de la chambre et passent dans l'entrefer ajustable existant entre la pièce de compression et la paroi de la chambre. Les particules sont alors soumises à une combinaison de forces de compression, de friction et de cisaillement. Les particules "d'enrobage" viennent progressivement s'ancrer à la surface des particules "hôte" pour donner lieu à la formation du revêtement. Le racloir permet de détacher les particules collées à la paroi et de les introduire à nouveau dans la zone de compression.

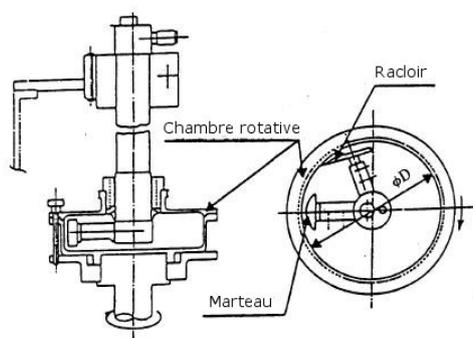


Figure I.11: Représentation schématique d'un réacteur de mécanofusion d'après [Pfe01].

Applications

En plus des premiers essais de mécanofusion cités précédemment principalement consacrés à l'amélioration de la coulabilité des particules, d'autres études sur le revêtement de matériaux granulaires via le procédé de mécanofusion ont été menées. La synthèse de particules composites est le principal domaine d'applications.

Par exemple, Ito *et al.* [Ito91] ont utilisé le procédé de mécanofusion pour élaborer des particules servant de matériau d'apport pour la réalisation de dépôts par projection plasma ; ceci pour diminuer le coût de fabrication. Pour ce faire, ils ont revêtu des particules de nickel ($40 \mu m$) avec 5 et 20 % massique d'aluminium ($3 \mu m$). Les conditions expérimentales utilisées sont regroupées dans le tableau I.2

Paramètres	Ni-5%Al(a)	Ni-5%Al(b)	Ni-20%Al
Environnement	argon	$9,3.10^{-3}$ Pa	argon
Vitesse de rotation ($trs.min^{-1}$)	800	550	200
Durée (s)	5400	5400	5400
Température (K)	353	299	313

Tableau I.2: Tableau résumant les paramètres de mécanofusion utilisés pour la réalisation de particules revêtues servant dans le cadre de dépôts plasma d'après [Ito91].

Ito *et al.* ont, dans un premier temps, montré l'efficacité du procédé de mécanofusion pour la réalisation de particules de nickel revêtues d'aluminium. De plus, ils ont démontré que les revêtements réalisés par projection plasma à l'aide des particules préparées par mécanofusion présentent des caractéristiques équivalentes à ceux formés à partir de particules composites disponibles dans le commerce.

Ageorges *et al.* [Age00] se sont intéressés à la formation, par mécanofusion, de particules d'inox revêtues d'alumine (2 à $4 \mu m$ d'épaisseur). Ces particules revêtues sont ensuite projetées au moyen d'un plasma à la surface de substrats massifs pour conduire à la réalisation de revêtements composites (inox/alumine). Cette étude a montré que l'alumine accroît la cohésion et la dureté du revêtement d'inox.

I.1.5.2 L'hybridizer

Principe

L'hybridizer (Figure I.12) est constitué d'une chambre tournant à grande vitesse (rotor) fixée à un châssis ; chambre à l'intérieur de laquelle sont disposés des couteaux permettant d'augmenter la fréquence de collision entre les particules. A cela s'ajoute un dispositif d'introduction des particules et un circuit de recyclage des particules.

Sous l'effet de la rotation rapide de la chambre (de 5000 à $16000 trs.min^{-1}$), les particules "hôtes" et les particules "d'enrobage" placées dans la chambre entrent en collision. Les collisions répétitives et intenses vont favoriser l'ancrage progressif des particules "d'enrobage" à la surface des particules "hôtes".

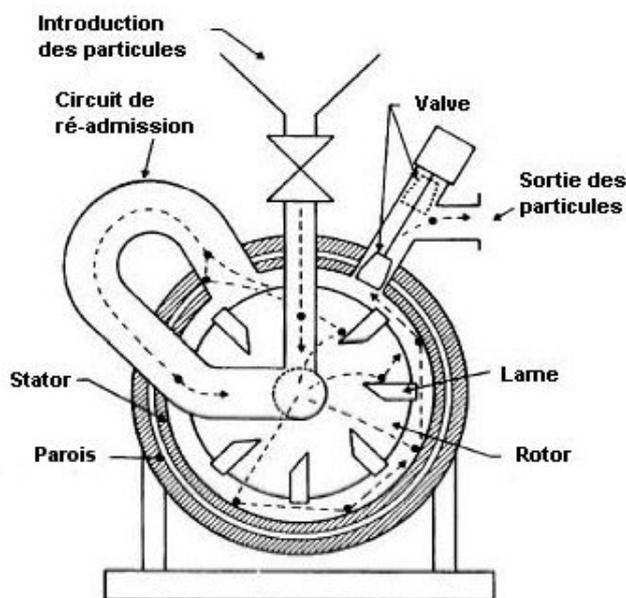


Figure I.12: Représentation schématique de l'hybridizer d'après [Pfe01].

La grande vitesse de rotation de l'hybridizer permet de diminuer la durée de traitement. Ainsi, Mujumdar *et al.* [Muj04] arrivent au même taux de recouvrement avec un hybridizer qu'avec un réacteur de mécanofusion ou avec le procédé de collision magnétiquement assistée (décrit ci-dessous) mais pour un temps de traitement 5 fois plus court, dans le cas du système magnésium revêtu carbone. Yang *et al.* [Yan05] arrivent aux mêmes conclusions pour le système féculé de maïs revêtu silice. De plus, l'augmentation de température résultant des nombreux impacts entre les particules est telle qu'elle induit des modifications de leur état de surface et de leur morphologie.

Applications

Les exemples d'application de ce procédé sont encore peu nombreux. Néanmoins, Yang *et al.* [Yan05] ont utilisé l'hybridizer, dans le cadre d'une étude sur l'amélioration de la coulabilité des particules. Pour cela, ils ont revêtu des grains de féculé de maïs ($15 \mu m$) à l'aide de particules d'oxyde de silicium dont le diamètre varie, selon le type de particules, de 20 nm à $2,25 \mu m$. L'hybridizer tourne à une vitesse de $6000 \text{ tr.s.min}^{-1}$ et la durée totale de fonctionnement est de 2 min . Cette étude a montré qu'il y a formation d'un revêtement quelle que soit la taille des particules d'oxyde de silicium. Néanmoins, les couches déposées ne permettent pas d'améliorer sensiblement la coulabilité des particules de féculé de maïs. Ce résultat étant attribué, selon Yang *et al.*, à une épaisseur du revêtement trop faible pour inhiber les interactions de Van Der Waals entre grains de féculé de maïs.

Mujumdar *et al.* [Muj04] ont, quant à eux, réussi à revêtir des particules de magnésium ($75 \mu m$) par de la silice ($0,7 \mu m$) et de la cire ($15 \mu m$) à l'aide d'un hybridizer tournant à $10000 \text{ tr.s.min}^{-1}$ durant 2 min. Il sont ainsi parvenus à augmenter la résistance à l'humidité des particules de magnésium.

I.1.5.3 L'enrobage par collision magnétiquement assistée

Principe

L'enrobage de particules via le procédé de collision magnétiquement assistée (ou MAIC pour Magnetically Assisted Impact Coating) est toujours le résultat de l'application de forces mécaniques, et principalement de collisions entre particules. La différence majeure avec les procédés décrits précédemment réside dans la manière de générer ces forces. Elles résultent du mouvement de particules magnétiques sous l'effet d'un champ magnétique oscillant, créé par une série d'électro-aimants entourant le dispositif. Les particules magnétiques sont généralement constituées de baryum ferreux, enrobé de polyuréthane, afin de prévenir toute contamination. Les particules magnétiques subissent des mouvements de translation et de rotation. Elles rentrent en collision avec les particules "hôtes" et "d'enrobage" ce qui a pour effet de les fluidiser. Sous l'impact des particules "d'enrobage" à la surface des particules "hôtes", un revêtement est progressivement formé.

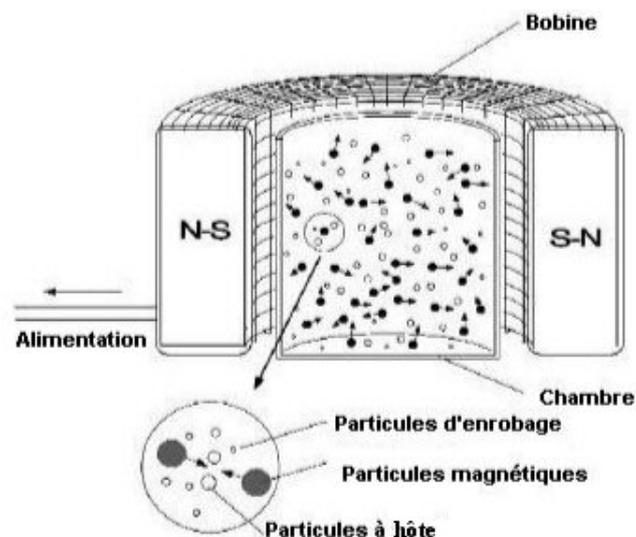


Figure I.13: Représentation schématique du procédé de revêtement par collision magnétiquement assistée d'après [Pfe01].

Applications

Deux exemples d'utilisation du procédé MAIC relatifs aux travaux de Mujumdar [Muj04] et Yang [Yan05], ont été cités précédemment. Ils ont obtenu des résultats identiques en terme de taux de recouvrement à ceux obtenus avec l'hybridizer. Les conditions expérimentales utilisées par ces deux auteurs sont les suivantes : une durée de traitement de 10 *min*, un champ magnétique moyen de 1,4 *mT* et un ratio massique de 3 pour 1 entre les particules magnétiques et le mélange particules "hôte" et particules "d'enrobage".

Il est aussi intéressant de citer le travail consacré à l'optimisation des paramètres expérimentaux pour l'enrobage de féculé de maïs par de la silice [Ram00]. Les différents paramètres pris en compte, ainsi que leur latitude de variation, sont indiqués dans le tableau I.3. Cette étude a montré que l'efficacité du processus de revêtement est proportionnelle au diamètre des particules magnétiques et inversement proportionnelle à la taille des particules d'enrobage.

Rapport de masse particules magnétique/poudres traitées	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0
Taille des particules magnétiques (μm)	180	800	2700		
Durée de traitement (<i>min</i>)	1	3	5	7	10
Courant (<i>A</i>)	1	2	3	4	5
Fréquence (<i>Hz</i>)	de 45 à 100				

Tableau I.3: Étude de l'influence de différents paramètres expérimentaux sur la formation d'un revêtement de silice sur de la féculé de maïs par le procédé de collision magnétiquement assistée [Ram00].

I.1.5.4 Le lit fluidisé rotatif

Principe

Les particules "hôtes" et "d'enrobage" sont placées dans un cylindre rotatif et fluidisées par un puissant flux de gaz circulant à travers la paroi poreuse du cylindre.

La combinaison du flux de gaz (de l'ordre de 100 $m^3.h^{-1}$) et de la force centrifuge (de l'ordre de 25 à 100 g^1) est très avantageuse dans le cas de l'utilisation de particules "hôtes" nanométriques. En effet, de telles particules ont généralement une forte propension à s'agglomérer, néanmoins, les forces mises en jeu par ce procédé s'avèrent être efficaces pour casser ces agglomérats [Pfe01, Wat04]. Enfin, l'association du fort flux de gaz et de la très grande vitesse de rotation permet de générer un mélange suffisamment intense pour entraîner l'adhésion des particules "d'enrobage" à la surface des particules "hôtes".

¹ 1 $g = 9,8 m.s^{-2}$ (accélération gravitationnelle)

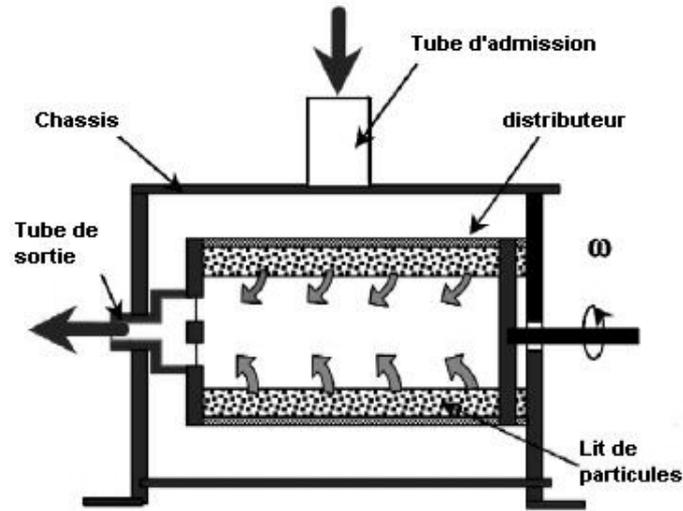


Figure I.14: Représentation schématique du système d'enrobage par lit fluidisé rotatif d'après [Pfe01].

Application

Ce procédé a été mis en oeuvre par Watano *et al.* [Wat98] pour revêtir des particules de PMMA ($200 \mu m$) par des particules d'alumine ($0,7 \mu m$) dans le cadre d'une étude sur l'influence des paramètres expérimentaux. Cette étude montre que le flux de gaz optimal pour la formation d'un dépôt à la surface des particules "hôtes", est de $2U_{mf}$ où U_{mf} représente le flux minimum de gaz nécessaire à la fluidisation des particules lors de la rotation de l'enceinte. Ces travaux montrent aussi que le taux de recouvrement des particules augmente proportionnellement à la durée de traitement.

I.1.5.5 Le broyeur thêta

Le broyeur thêta (Figure I.15) consiste en une chambre elliptique tournant à faible vitesse (environ 30 trs.min^{-1}). Un rotor elliptique tournant lui à grande vitesse (500 à $3000 \text{ trs.min}^{-1}$) est placé au centre de la chambre. Durant le processus, les particules "hôtes" et "d'enrobage" sont soumises à des forces de friction, de compression et de cisaillement lorsqu'elles traversent l'entrefer étroit entre la paroi interne de la chambre et le rotor (Figure I.15 (c)) [Pfe01]. L'adhésion des particules "d'enrobage" à la surface des particules "hôtes" a lieu jusqu'à la formation d'un revêtement continu.

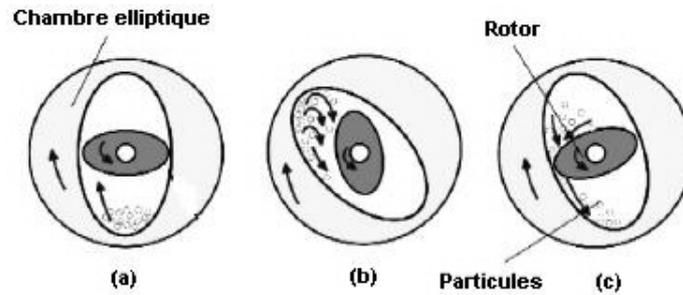


Figure I.15: Représentation schématique du broyeur thêta d'après [Pfe01].

I.1.6 Conclusions

Comme le montre cette revue, il existe un grand nombre de procédés permettant de revêtir des particules. La plupart des procédés découle directement de techniques utilisées pour le traitement de matériaux massifs, tandis que les procédés par action mécanique sont spécifiques aux poudres. Le choix de la technique la plus appropriée sera motivé par la prise en considération de certains critères comme la simplicité de mise en œuvre, le coût, la maîtrise des paramètres...

Les procédés par voie sèche (CVD ou PVD) rendent possible le dépôt d'une grande variété de composés allant des métaux aux céramiques. Leur mise en œuvre peut par contre s'avérer complexe et onéreuse. Les bains chimiques sont quant à eux relativement simples à réaliser, mais ne s'appliquent qu'à un nombre limité de dépôts : essentiellement le nickel, le cobalt, le cuivre et les métaux précieux. Les techniques par action mécanique, mettant en jeu des processus purement physiques, sont intéressantes de par leur simplicité et leurs possibilités, mais sont néanmoins limitées par la forme, la taille et la nature des particules mises en œuvre.

I.2. L'OXYDATION À HAUTE TEMPÉRATURE

La corrosion des métaux consiste en l'attaque destructrice d'un métal par réaction chimique avec son environnement. Ces environnements corrosifs peuvent être gazeux (O_2 , S_2 , ...) ou aqueux (H_2O).

Cette partie se limitera aux mécanismes de corrosion sèche des métaux par l'oxygène et une attention particulière sera portée au couple fer-oxygène.

I.2.1 Les mécanismes

D'un point de vue fondamental, l'oxydation à haute température des matériaux a fait l'objet de nombreuses études [Ben62, Kof88, Sar00]. Ce processus se déroule en plusieurs étapes.

L'adsorption

L'adsorption d'oxygène à la surface du matériau est le phénomène initiateur de l'oxydation (Figure I.16). Les atomes d'oxygène adsorbés forment des anions O^{2-} par échange d'électrons avec le métal, favorisant ainsi la formation de cations métalliques M^{n+} .

La germination

Le substrat réagit avec l'oxygène pour donner lieu à la germination de l'oxyde (thermodynamiquement plus favorable) sous forme d'îlots en surface. Ces germes croissent alors horizontalement pour former une couche continue bi-dimensionnelle (Figure I.17).

La croissance tri-dimensionnelle

La croissance des couches d'oxydes peut être contrôlée par plusieurs mécanismes. Kofstad a dressé une liste de ces différents mécanismes [Kof88]. Les plus couramment rencontrés dans le cas de l'oxydation des métaux sont les suivants :

- dans le cas d'une couche d'oxyde fine, la migration des ions est contrôlée par le champ électrique induit par l'accumulation de charges de part et d'autre du film.

- dans le cas d'une couche d'oxyde épaisse, la migration résulte du gradient de potentiel chimique induit par la non-uniformité de la répartition des espèces chimiques.

La direction de croissance de la couche d'oxyde dépend de la vitesse de diffusion des espèces ioniques. Ainsi, si les cations métalliques se déplacent plus rapidement que les anions oxygène, la couche d'oxyde croît vers l'extérieur. Dans le cas où les anions oxygène se déplacent plus vite, la croissance de la couche a lieu vers l'intérieur (Figure I.18).

Le phénomène de décollement

Lorsque la couche d'oxyde croît par diffusion externe des cations métalliques, des porosités se forment à l'interface métal/oxyde. Ces porosités sont à l'origine de la formation de fissures à l'interface pouvant induire le décollement de la couche d'oxyde. Lorsque la couche d'oxyde croît par diffusion interne des anions, des zones de contraintes se forment à l'interface métal/oxyde. Ce phénomène peut également engendrer l'apparition de fissures à l'interface, et par conséquent le décollement de l'oxyde. Dans les deux cas, le métal est alors mis à nu et les gaz oxydants peuvent de nouveau accéder au métal, accélérant ainsi le processus d'oxydation (Figure I.19).

I.2.2 Les lois cinétiques

L'approche cinétique permet d'estimer la vitesse d'oxydation d'un matériau. Il s'agit dans le cadre de ce travail de cinétique hétérogène, puisque l'oxydation met en jeu une atmosphère gazeuse et une surface métallique solide.

La vitesse d'oxydation du métal dépend de nombreux facteurs comme la température, la pression partielle d'oxygène, le temps ou bien encore l'état de surface avant oxydation. Pour des couches d'oxyde de faible épaisseur (e), le suivi de l'épaisseur de cette couche en fonction du temps permettra de connaître l'avancement de la réaction. Les lois cinétiques peuvent être déterminées à partir de l'équation :

$$e = g(t) \tag{I.1}$$

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

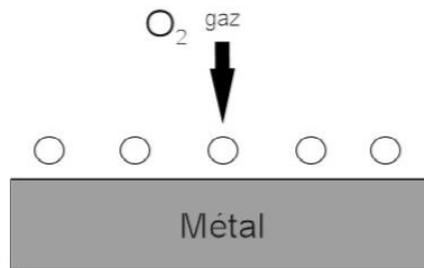


Figure I.16: Adsorption de l'oxygène par le métal

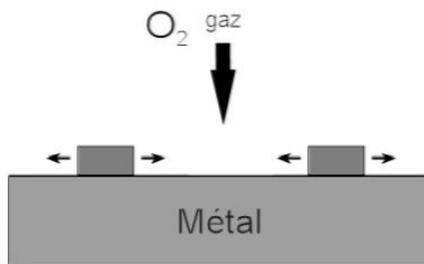


Figure I.17: Germination d'îlots d'oxyde et croissance horizontale



Figure I.18: Modes de croissance de la couche d'oxyde

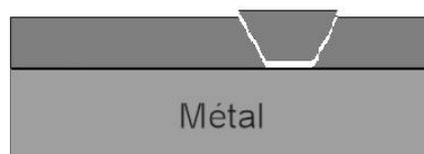


Figure I.19: Processus de dégradation de la couche d'oxyde

I.2. L'oxydation à haute température

d'oxydation sont alors de la forme :

$$\frac{\Delta M}{S} = g(t) \quad (\text{I.2})$$

Des modèles théoriques permettent de relier la vitesse de croissance de l'oxyde aux mécanismes de formation des couches d'oxyde. Quatre lois peuvent ainsi être utilisées :

- la loi logarithmique (directe ou inverse),
- la loi parabolique,
- la loi linéaire,
- la loi cubique.

D'autres modèles sont issus de diverses combinaisons de ces quatre lois. La figure I.20 présente les lois cinétiques utilisées pour décrire l'oxydation de différents métaux en fonction de la température.

T (°C)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1 000	1 100	1 200
Mg	log	par		paralin	lin							
Ca	(log)		par		lin							
Ce	log	log-lin	lin	accél								
Th			par	lin	lin							
U		par	paralin	lin-accél								
Ti			log	cub		cub	paralin			paralin		
Zr			log	cub		cub			cub	cub-lin		
Nb			par	par	paralin		lin		lin		accél	
Ta	log	log inv		par	paralin		lin		lin			
Mo			par	paralin	paralin		lin		lin			
W				par	par	paralin		paralin	paralin		paralin	
Fe	log	log	par	par	par		par		par		par	
Ni		log	log	cub		par			par		par	
Cu	log	cub	(par)		par	par		par				
Zn		log	log	par	par							
Al	log	log inv	(log)	par	(asym)(lin)							
Ge				par		paralin						

Figure I.20: Lois cinétiques décrivant l'oxydation de différents métaux en fonction de la température (log : logarithmique directe, Log-inv : logarithmique inverse, cub : cubique, par : parabolique, lin : linéaire, paralin : régime mixte parabolique et linéaire) [Kub67]

Bien qu'ils soient adaptés à l'oxydation des matériaux massifs, ces différents modèles ne sont pas transposables aux matériaux pulvérulents. C'est pourquoi, plusieurs auteurs [Jan27, Car61] se sont intéressés au développement de modèles spécifiquement adaptés à l'oxydation des matériaux présentant une symétrie sphérique.

L'analyse des cinétiques d'oxydation des matériaux pulvérulents est complexe puisqu'en fonction de l'avancement de la réaction, la surface accessible au gaz diminue. En

effet, comme le montre la figure I.21, à l'instant t_0 , les particules (uniquement composées du matériau réactif initial) ont un rayon r . A l'instant t_1 (avec $t_1 > t_0$), en admettant que la croissance de l'oxyde est uniformément répartie de part et d'autre de l'interface solide/gaz, le rayon de la particule oxydée est r_t , tandis que le rayon du matériau réactif diminue pour atteindre la valeur r_r . Il est donc nécessaire de prendre en compte l'évolution du rayon des particules réactives en fonction du temps.

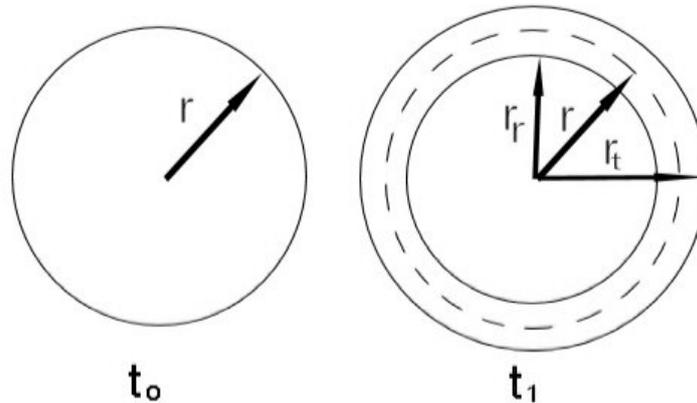


Figure I.21: Représentation schématique de l'évolution du rayon d'une particule au cours d'une réaction solide-gaz.

Les modèles de Jander [Jan27] et de Carter [Car61] sont deux modèles cinétiques qui tiennent compte du caractère sphérique des particules dans les réactions solide-gaz.

Le modèle de Jander

Dans son modèle, Jander considère une particule de matériau réactif A de rayon r réagissant sur toute sa surface avec un matériau B (gaz) pour former un produit de réaction C (solide) d'épaisseur y (cf. figure I.22). De plus, il suppose que la réaction entre A et B est contrôlée par des mécanismes de diffusion, et que le volume initial de la particule réactive est conservé (pas de différence de volume molaire entre A et C).

La vitesse de croissance de la couche de produit de réaction est alors inversement proportionnelle à son épaisseur :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_j}{y} \quad (\text{I.3})$$

où k_j est la constante de vitesse du modèle de Jander.

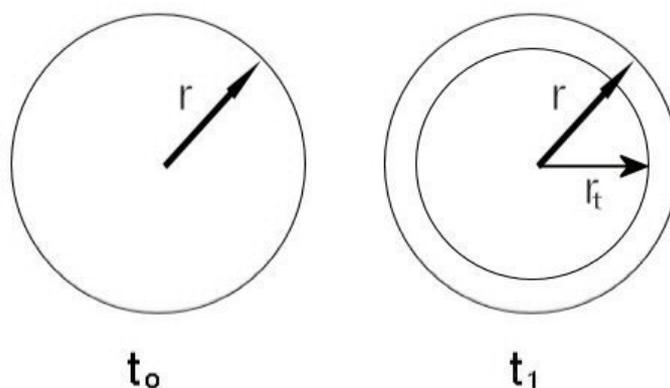


Figure I.22: Représentation schématique de l'évolution du rayon d'une particule au cours d'une réaction solide-gaz selon le modèle de Jander.

L'intégration de l'équation (I.3) donne :

$$y^2 = 2k_j t \quad (\text{I.4})$$

Le volume de réactif A n'ayant pas encore réagi à un instant t est défini par l'équation :

$$V = \frac{4}{3}\pi(r - y)^3 \quad (\text{I.5})$$

Soit x la fraction volumique de A ayant réagi à l'instant t , le volume de matériau réactif restant à cet instant est alors donné par l'équation :

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3(1 - x) \quad (\text{I.6})$$

La combinaison des équations (I.5) et (I.6) conduit à l'équation :

$$y = r[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}] \quad (\text{I.7})$$

Cette équation conduit, en remplaçant y par son expression donnée dans l'équation (I.4), à l'expression suivante :

$$[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}]^2 = \frac{2k_j t}{r^2} \quad (\text{I.8})$$

Ainsi, si la représentation de $[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}]^2$ en fonction de t est une droite, il pourra en être déduit que le mécanisme réactionnel conduisant à la formation de C résulte de la diffusion des espèces (A et/ou B) au sein d'un système à symétrie sphérique. Si la distribution en taille des particules est étroite et unimodale, le modèle permet aussi

d'accéder à la constante de vitesse k_j .

Le modèle de Carter

Selon Carter, le modèle de Jander laisse apparaître "deux faiblesses". Tout d'abord, l'équation (I.3) utilisée par Jander pour décrire la vitesse de croissance de la couche d'oxyde, est habituellement utilisée lorsque la réaction se produit sur une surface plane. Or, dans le cas d'une particule sphérique, la vitesse de croissance de l'oxyde va dépendre du rapport des surfaces de la particule réactive A et de la particule oxydée (réactif A + produit C). Cela implique donc que l'équation (I.3) ne peut être utilisée que dans le cas limite où le rapport surface interne sur surface externe sera proche de un, c'est-à-dire pour des faibles valeurs de x .

D'autre part, le modèle de Jander néglige la différence de volume molaire entre le réactif A et le produit C ce qui permet d'écrire l'égalité entre les équations (I.5) et (I.6). Cette égalité n'est vérifiée qu'en tout début de réaction lorsque x est voisin de 0, ou lorsque les volumes molaires du réactif A et du produit de réaction C sont égaux.

Carter a donc développé un modèle cinétique plus adapté à un système présentant une symétrie sphérique. Dans ce modèle, il considère une particule sphérique de réactif A de rayon r (voir figure I.23), et suppose que la réaction, contrôlée par des mécanismes de diffusion, se produit sur toute la surface de la particule. Le rayon de la particule réactive, à tout instant, est appelé r_1 . Le rayon r_1 varie donc de r à 0 lorsque x , la fraction de la particule ayant réagi, varie de 0 à 1. Le rayon total de la particule (réactif A + produit de réaction C) est désigné par r_2 et varie de r à r_e , où r_e représente le rayon de la sphère lorsque tout le matériau initial a réagi ($x = 1$).

La quantité de réactif A présent à chaque instant t est :

$$Q_A = \frac{4}{3}\pi r_1^3 \quad (\text{I.9})$$

La variation de la quantité Q_A au cours du temps, qui est égale au flux du matériau A à travers la coque sphérique de rayon $(r_2 - r_1)$ [Bar41], est donnée par l'équation :

$$\frac{dQ_A}{dt} = \frac{-4\pi k_c r_1 r_2}{r_2 - r_1} \quad (\text{I.10})$$

où k_c est la constante de vitesse du modèle de Carter.

L'équation (I.10) est valable pour un état stationnaire, dans lequel le gradient est fixé

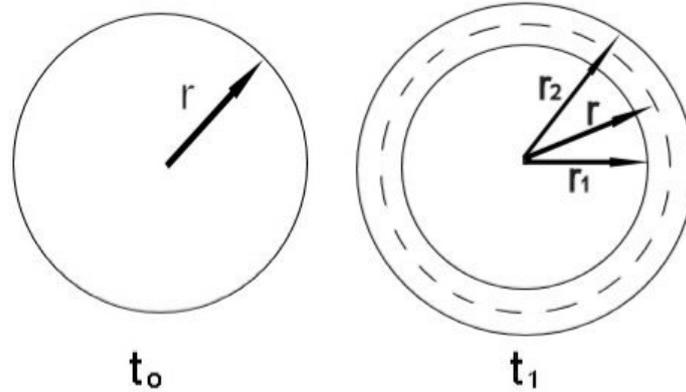


Figure I.23: Représentation schématique de l'évolution du rayon d'une particule au cours d'une réaction solide-gaz selon le modèle de Carter.

par l'activité des espèces diffusant à chaque interface et par l'épaisseur de la couche de diffusion.

La dérivée par rapport au temps de l'équation (I.9) donne

$$\frac{dQ_A}{dt} = 4\pi r_1^2 \frac{dr_1}{dt} \quad (\text{I.11})$$

En égalisant les équations (I.10) et (I.11), cela conduit à l'expression suivante :

$$r_1 \frac{dr_1}{dt} = \frac{-k_c r_2}{r_2 - r_1} \quad (\text{I.12})$$

A tout instant, le volume de la particule est donné par la somme du volume de réactif A n'ayant pas réagi et du volume de produit formé ; en conséquence :

$$r_2^3 = r^3 z + r_1^3 (1 - z). \quad (\text{I.13})$$

où z est le rapport du volume molaire des produits formés et du matériau réactif.

En remplaçant dans l'équation (I.12), r_2 par l'expression issue de l'équation (I.13), Carter montre que :

$$\left\{ r_1 - \frac{r_1^2}{[zr^3 + r_1^3(1-z)]^{1/3}} \right\} dr_1 = -k_c dt \quad (\text{I.14})$$

En intégrant l'équation (I.14), il s'en suit :

$$[zr^3 + r_1^3(1-z)]^{2/3} - (1-z)r_1^2 = zr^2 + 2(1-z)k_c t \quad (\text{I.15})$$

Le rayon de la particule réactive (matériau A) n'ayant pas réagi s'écrit sous la forme :

$$r_1 = (1 - x)^{\frac{1}{3}} r \quad (\text{I.16})$$

où x représente toujours la fraction volumique de A ayant réagi.

Finalement, en remplaçant dans l'équation (I.15), r_1 par l'expression issue de l'équation (I.16), cela conduit à :

$$[1 + (z - 1)x]^{\frac{2}{3}} + (z - 1)(1 - x)^{\frac{2}{3}} = z + 2(1 - z)\frac{k_c t}{r^2} \quad (\text{I.17})$$

La représentation de $[1 + (z - 1)x]^{\frac{2}{3}} + (z - 1)(1 - x)^{\frac{2}{3}}$ en fonction de t est linéaire lorsque le mécanisme réactionnel conduisant à la formation du produit C résulte de la diffusion des espèces chimiques à travers la couche sphérique de produit C .

I.2.3 Cas de l'oxydation du fer

L'étude du comportement du fer massif à haute température en présence d'oxygène a déjà fait l'objet de nombreux travaux. Le travail de Jean Païdassi [Ben62] sur l'oxydation du fer est souvent pris comme référence pour sa qualité et son exhaustivité.

Le fer a une grande affinité pour l'oxygène. La solubilité de l'oxygène dans le fer décroît à mesure que la pureté du matériau augmente et que la concentration en lacunes diminue. De plus, cette solubilité est plus importante dans le fer- α que dans le fer- γ [Kit53].

I.2.3.1 Les différents oxydes de fer

D'après le diagramme d'équilibre de phases Fe-O (Figure I.24), trois oxydes de fer peuvent être formés selon la concentration en oxygène : le protoxyde de fer aussi appelé wüstite (Fe_{1-x}O), la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite (Fe_2O_3). La magnétite et l'hématite sont des composés définis.

Le protoxyde de fer

Dans cet oxyde de formule Fe_{1-x}O , les anions O^{2-} sont disposés selon une structure cubique à faces centrées, alors que le fer, uniquement présent au degré d'oxydation +II, occupe les sites octaédriques. Les importants écarts à la stoechiométrie ($0,05 < x < 0,15$) font que les vitesses de diffusion des espèces (via des processus lacunaires) sont très rapides

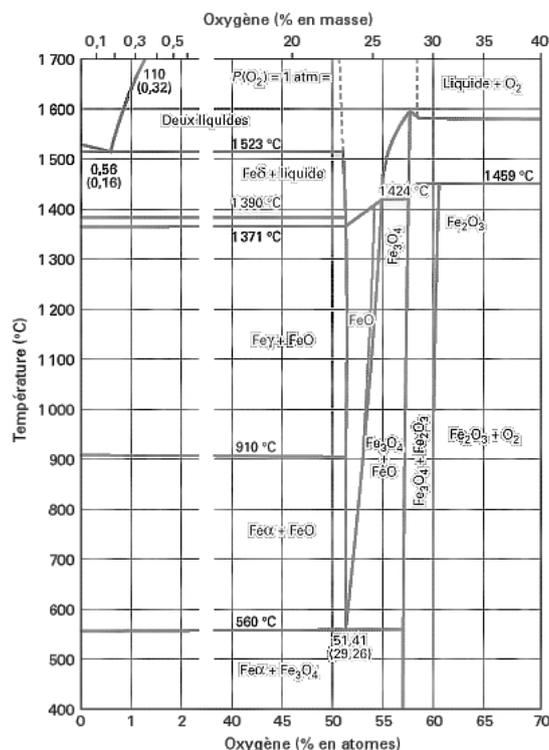
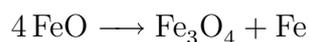


Figure I.24: Diagramme d'équilibre de phases fer-oxygène.

au sein de la wüstite [Ben62]. La wüstite est instable pour des températures inférieures à 560°C (Figure I.24), se décomposant selon la réaction :



La magnétite

La magnétite, de formule Fe_3O_4 , est un composé défini possédant une structure de type spinelle inverse. C'est donc un oxyde mixte dans lequel le fer est présent aux degrés d'oxydation +II et +III. Les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées tandis que les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} occupent respectivement les sites octaédriques et la moitié des sites tétraédriques.

L'hématite

Cet oxyde de formule Fe_2O_3 se présente principalement sous deux formes : la forme α de structure rhomboédrique et la forme γ , aussi appelée maghémite, de structure quadratique. L'hématite γ se forme aux températures d'oxydation inférieures à 200°C. Courty [Cou97] a néanmoins recensé trois structures supplémentaires pour cet oxyde : la forme

ϵ , instable, de structure orthorhombique ainsi que les formes δ et β très peu décrites dans la littérature.

I.2.3.2 Formation et structuration des couches d'oxydes

D'un point de vue thermodynamique, l'oxyde ne peut se former que si la pression partielle d'oxygène est supérieure à la pression de dissociation de l'oxyde. Ainsi, un oxyde ne pourra se former que si à une température T donnée :

$$\frac{P_{O_2}}{P_0} \geq \exp\left[-\frac{2\Delta G^o(M_aO_b)}{bRT}\right]. \quad (I.18)$$

où $\Delta G^o(M_aO_b)$ est l'énergie libre de formation de l'oxyde métallique M_aO_b , R la constante des gaz parfaits et P_0 la pression normale (égale à 1 atm).

Les énergies libres de formation des oxydes en fonction de la température et des pressions partielles des gaz environnants sont représentées sous la forme d'un graphique communément appelé diagramme d'Ellingham-Richardson. La figure I.25 présente le diagramme d'Ellingham-Richardson de différents oxydes. Les données concernant le fer ont été mises en évidence par des traits plus épais.

Les pressions partielles d'équilibre des oxydes de fer en fonction de la température ont été déterminées à l'aide du diagramme d'Ellingham-Richardson présenté sur la figure I.25. Les valeurs à 500°C et à 1000°C sont reportées dans le tableau I.4.

Températures	500°C	1000°C
Pression partielle d'équilibre pour Fe_2O_3 (atm)	1.10^{-18}	1.10^{-6}
Pression partielle d'équilibre pour Fe_3O_4 (atm)	1.10^{-30}	1.10^{-13}
Pression partielle d'équilibre pour FeO (atm)	instable	1.10^{-16}

Tableau I.4: Pressions partielles d'équilibre des oxydes de fer en fonction de la température.

D'après ce tableau, il apparaît que les pressions partielles d'équilibre sont inférieures aux pressions partielles d'oxygène sous air sec artificiel ($p_{O_2}^{(atmsec)} = 0,2atm$). Ainsi, tous les oxydes stables sont susceptibles de se former sous air sec artificiel pour des températures inférieures au point de fusion du fer. Néanmoins, l'hématite se révèle être l'oxyde le plus stable d'un point de vue thermodynamique (cf. figure I.25). Cependant, tous les auteurs (cf. [Ben62]) ayant travaillé sur l'oxydation du fer observent la formation de magnétite et, si la température est supérieure à 560°C, de wüstite. Ce phénomène résulte

I.2. L'oxydation à haute température

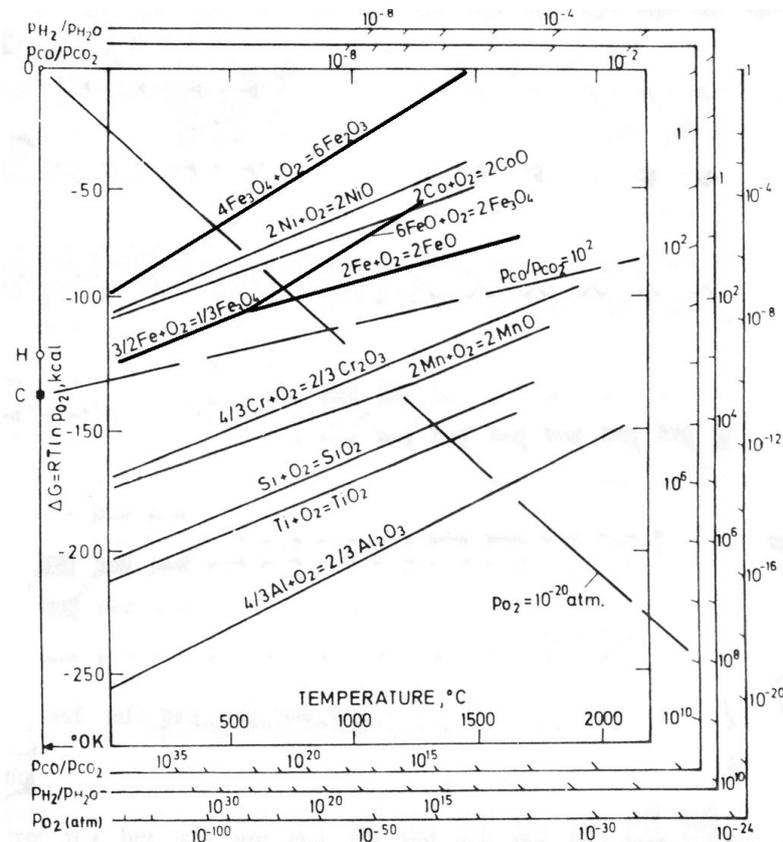


Figure I.25: Diagramme d'Ellingham-Richardson pour différents oxydes [Kof88].

de l'apparition, à l'interface fer/hématite, d'une zone de pression partielle d'oxygène plus faible, thermodynamiquement propice à la formation de la magnétite et/ou de la wüstite.

Oxydation du fer pour des températures comprises entre 20 et 550°C

Pour des pressions proches de la pression atmosphérique, dans l'intervalle de températures 20-400°C, le protoxyde de fer n'est pas stable. Par conséquent, seules la magnétite, l'hématite et la maghémite peuvent se former.

- Entre 80 et 120°C, le film d'oxyde est toujours constitué de maghémite et peut atteindre des épaisseurs de l'ordre de 200Å [Nel38].
- Entre 130 et 190°C, l'hématite apparaît à la surface du film d'oxyde [Nel38].
- Entre 190 et 300°C, la maghémite se transforme en magnétite [Ver53].
- Entre 300 et 550°C, seules l'hématite et la magnétite co-existent. La magnétite se formant entre le fer et l'hématite. L'hématite se trouvant en contact avec le milieu extérieur [Buo58].

La croissance de ces deux oxydes n'est pas gouvernée par les mêmes mécanismes. En effet, la magnétite croît par diffusion externe des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} , alors que c'est la diffusion interne des anions O^{2-} qui contrôle la croissance de la couche d'hématite [Sar00].

Oxydation du fer pour des températures supérieures à 550°C

Dans ce domaine de températures et pour des pressions de l'ordre de la pression atmosphérique, le protoxyde de fer devient stable. Il y a formation d'un film d'oxydes composé de trois couches. La wüstite, qui croît par diffusion externe des cations Fe^{2+} , est en contact direct avec le métal. Elle forme la majeure partie du film d'oxyde (95% volumique) et est généralement constituée d'une zone externe comportant des précipités de magnétite. La couche de wüstite est surmontée d'une couche de magnétite (4% volumique), et finalement de la couche d'hématite (1% volumique), en contact avec l'atmosphère environnante [Kof88].

L'oxydation du fer est donc loin d'être un phénomène simple puisque la nature des oxydes formés varie en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Néanmoins, compte tenu du nombre d'études menées sur ce sujet, l'oxydation du fer est bien connue. C'est pourquoi, le fer constitue un matériau idéal dans le cadre de cette étude consacrée à l'oxydation à haute température de particules revêtues d'une barrière protectrice.

I.3. LA PROTECTION CONTRE L'OXYDATION DES MATÉRIAUX PULVÉRULENTS

La littérature contient de nombreuses études concernant la formation de revêtements de protection contre l'oxydation pour les matériaux massifs. Par ailleurs, l'industrie utilise déjà largement un grand nombre de procédés permettant la protection des matériaux massifs contre l'oxydation. L'aéronautique fait partie des domaines où ce type de solution est couramment utilisé pour concevoir des pièces composites présentant à la fois des propriétés mécaniques et une résistance à l'oxydation accrues.

La protection des matériaux pulvérulents contre l'oxydation reste, pour l'instant, un domaine de recherche plus restreint mais très prometteur. En effet, la réalisation d'une barrière de protection contre l'oxydation à l'échelle du grain de poudre permet d'envisager l'élaboration, via la métallurgie des poudres, de matériaux massifs protégés "à cœur". Les problèmes de tenue du revêtement de protection seraient ainsi contournés puisque, même en cas d'érosion de la surface du massif, la pérennité de la protection serait assurée pour tous les grains extérieurs à la zone d'érosion de la pièce.

Dans un premier temps, les critères de sélection d'un matériau de protection contre l'oxydation vont être décrits. Puis, dans un second temps, un état de l'art non exhaustif consacré à la protection des matériaux pulvérulents contre l'oxydation sera présenté.

I.3.1 Critères de sélection des matériaux protecteurs vis-à-vis de l'oxydation

Pour qu'un revêtement forme une barrière de protection efficace contre l'oxydation, il doit satisfaire aux critères suivants :

- Présenter une bonne adhérence au substrat
Afin d'éviter tous phénomènes de décollement permettant à l'atmosphère environ-

nante d'accéder au substrat, le revêtement doit fortement adhérer au substrat. Pour ce faire, les matériaux constituant le revêtement et le substrat doivent être compatibles mécaniquement et chimiquement. En effet, la liaison entre les deux matériaux peut être de nature mécanique (interpénétration des matériaux) ou chimique (formation d'une phase intermédiaire à la jonction des matériaux). Concernant la compatibilité mécanique, il faut que les coefficients de dilatation thermique des matériaux constituant le substrat et le revêtement soient relativement proches de façon à éviter l'apparition de fissures lors de fortes variations de températures. Enfin, la compatibilité chimique doit tenir compte des réactions chimiques parasites pouvant se produire entre le substrat et le revêtement de façon à éviter, par exemple, la formation de gaz qui pourrait entraîner la fissuration de la barrière de protection.

- Être stable thermiquement et chimiquement

En effet, le matériau utilisé comme barrière contre l'oxydation doit être capable de protéger le substrat dans une large gamme de températures (éventuellement avec des cyclages thermiques) et de pressions. Pour cela, le matériau constituant le revêtement doit être stable thermiquement et chimiquement dans un large domaine de pressions et de températures afin d'éviter tout changement de phase au cours de l'oxydation.

- Présenter une faible perméabilité à l'oxygène

L'efficacité de la barrière de protection est fortement dépendante de sa perméabilité à l'oxygène. Ce paramètre, intrinsèque au matériau constituant le revêtement, est également fonction de la structure de celui-ci. Ainsi, le revêtement ne doit pas contenir de porosité et/ou de fissure pour que le matériau conserve une faible perméabilité à l'oxygène. Il est donc important d'utiliser une méthode de dépôt permettant d'obtenir un revêtement parfaitement couvrant et dense.

- Présenter une forte résistance à l'érosion

Le matériau qui constitue la barrière de protection contre l'oxydation doit être suffisamment résistant pour ne pas s'éroder ou se fissurer en cours d'utilisation.

- Présenter une faible volatilité

Le matériau qui constitue le revêtement ne doit pas pouvoir se volatiliser dans les conditions d'utilisation prévues.

Les critères énoncés ci-dessus ne sont remplis que par très peu de matériaux, à savoir, les oxydes de terres rares (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , ...), les alliages de métaux nobles (Ag, Nb, Mo, Hf, ...) et les oxydes (Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , ...).

I.3.2 Quelques exemples d'applications aux matériaux pulvérulents

Bien que ce domaine de recherche soit encore peu développé, il existe déjà, dans la littérature, quelques exemples d'applications concernant la protection contre l'oxydation de matériaux divisés.

Trois études consacrées à la formation de revêtements protecteurs et au comportement vis-à-vis de l'oxydation des particules revêtues vont être présentées ici. La première utilise un procédé par modification de surface (conversion chimique) tandis que les deux autres mettent en œuvre des procédés de dépôt par auto-catalyse et par CVD.

I.3.2.1 Protection des matériaux pulvérulents par modification de surface

Rebeyrat et al. [Reb02, Reb00]

Au cours de son travail de thèse, Rebeyrat s'est intéressé, entre autres, à l'influence d'un traitement de phosphatation sur le comportement vis-à-vis de l'oxydation à haute température de particules de fer.

Pour réaliser la phosphatation des particules de fer (diamètre $100 \mu m$), il a utilisé le procédé décrit par Kir'yanov *et al.* [Kir78]. Ce procédé consiste à disperser des particules dans un bain contenant un solvant organique (ici l'acétone) et un acide (ici l'acide orthophosphorique H_3PO_4). Le milieu est constamment agité par un processus mécanique pour assurer l'homogénéité du mélange (particules + acide + solvant). Après 30 *min* à $25^\circ C$, les particules sont filtrées et rincées à l'acétone. La caractérisation des particules ainsi obtenues indique la présence d'une fine couche de phosphate ($0,3 \mu m$) à la surface des particules de fer.

Les particules traitées et non traitées ont ensuite été oxydées sous air artificiel entre 350 et $700^\circ C$ afin de comparer leur comportement à l'oxydation à haute température. Les courbes de prises de masse résultant de l'analyse thermogravimétrique sont présentées sur la figure I.26 [Reb00]. Ces courbes révèlent que, pour une température d'essai identique, la prise de masse des particules traitées est inférieure à celle des particules non traitées.

La diminution de la vitesse d'oxydation des particules traitées est attribuée à la présence du revêtement de phosphate.

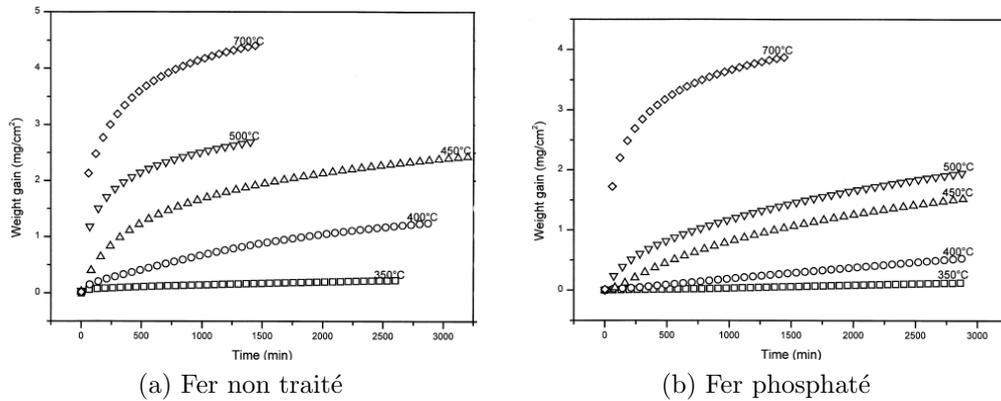


Figure I.26: Prise de masse rapportée à la surface spécifique des poudres de fer vierges et phosphatées lors de l'oxydation sous air artificiel entre 350 et 700°C [Reb00]

Cette étude met donc en évidence l'effet bénéfique du traitement de phosphatation sur le ralentissement de la cinétique d'oxydation des particules de fer.

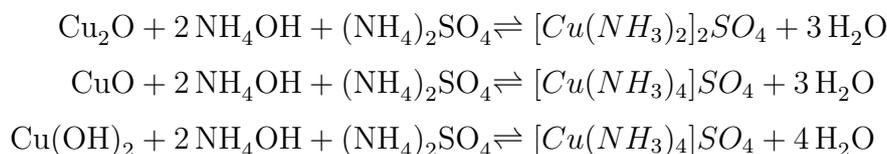
I.3.2.2 Protection des matériaux pulvérulents par dépôt

Xu et al. [Xu 03]

Le nickel, le cuivre, l'argent et l'or sont utilisés comme agents de conduction électrique et thermique au sein des polymères. Bien que l'argent et l'or soient d'excellents conducteurs, leur coût reste trop élevé. Le nickel et le cuivre voient quant à eux, leurs propriétés électriques se détériorer lorsqu'ils sont oxydés. L'élaboration de particules de nickel ou de cuivre revêtues d'une barrière protectrice contre l'oxydation devrait donc permettre aux particules de cœur de conserver leurs propriétés, sous réserve que le matériau utilisé comme revêtement soit également un bon conducteur électrique et thermique.

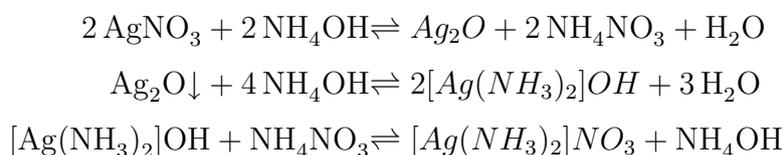
C'est dans ce cadre que Xu *et al.* ont synthétisé des particules de cuivre revêtues d'argent par auto-catalyse. Pour réaliser ce revêtement d'argent, les particules de cuivre (diamètre = 3,4 μm) ont tout d'abord été dispersées dans un mélange de sulfate et d'hydroxyde d'ammonium durant 10 *min*, afin d'éliminer l'oxyde (et éventuellement l'hy-

droxyde) superficiel et d'activer la surface, selon les réactions suivantes :

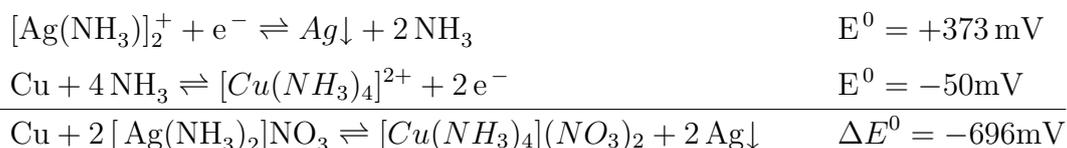


Après ce traitement, du "sel de La Rochelle" ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) est ajouté au mélange précédent pour inhiber la précipitation d'hydroxyde de cuivre.

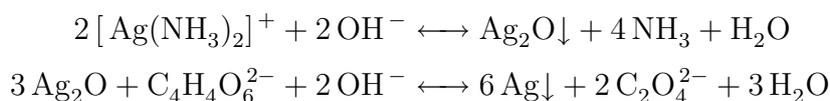
Enfin, une solution aqueuse de nitrate d'argent et d'hydroxyde d'ammonium est ajoutée afin de libérer de l'argent au sein du mélange, selon les réactions "en chaîne" suivantes :



La réaction d'auto-catalyse peut alors se produire par oxydo-réduction des amines d'argent selon l'équation :



D'après les auteurs, deux réactions supplémentaires se produisent au sein du mélange lors du traitement :



L'oxyde d'argent produit par la première réaction est ainsi réduit en argent, comme l'indique la seconde équation.

La réaction d'oxydo-réduction a lieu pendant 5 à 20 *min*. Les particules sont ensuite filtrées et rincées. De plus, les auteurs ont fait varier les concentrations de chacun des réactifs de manière à déposer 5, 10, 15 et 20% massique d'argent sur les particules de cuivre.

La caractérisation des particules de cuivre revêtues d'argent a montré qu'il n'y a formation d'une couche continue d'argent que pour le mélange contenant 20% massique

d'argent. Dans tous les autres cas, le dépôt d'argent n'est pas continu et donc inefficace pour constituer une barrière de protection contre l'oxydation.

Afin de tester l'efficacité du revêtement d'argent vis-à-vis de l'oxydation, les auteurs ont choisi de mesurer la résistance des particules de cuivre revêtues d'argent dispersées dans un polymère. En effet, plus la proportion d'oxyde est importante, plus la résistance du matériau augmente ; il est donc ainsi possible de déterminer l'efficacité du revêtement d'auto-catalyse en étudiant le comportement à l'oxydation des particules de cuivre revêtues au sein d'une matrice de polymère.

Les particules revêtues sont donc mélangées avec une solution contenant de la cellulose, puis, pressées sous forme de feuilles à l'aide d'une presse à trois rouleaux. Après séchage sous vide à 100°C durant 20 *min*, des carrés de 10 *mm* de côté sont découpés dans les feuilles. La résistance de ces carrés est alors mesurée en fonction du temps d'exposition sous air à la température de 150°C.

La figure I.27 présente la variation de la résistance des échantillons, selon la concentration en argent à la surface des particules de cuivre, en fonction du temps d'exposition sous air à 150°C. Cette figure montre que la résistance des carrés augmente en fonction du temps d'exposition pour les échantillons réalisés avec les particules de cuivre revêtues de 5, 10 et 15% massique d'argent. Il y a donc oxydation des particules de cuivre, et le taux d'oxydation est inversement proportionnel au pourcentage massique d'argent présent à la surface des particules de cuivre. Par contre, la résistance ne varie pas pour l'échantillon réalisé avec les particules de cuivre revêtues de 20% massique d'argent ce qui signifie que les particules de cuivre ne s'oxydent donc pas dans cet échantillon.

Cette étude met donc en évidence l'efficacité d'un revêtement continu d'argent à la surface de particules de cuivre dans le cadre de la protection de ces dernières contre l'oxydation.

Hakim et al. [Hak07]

Les particules magnétiques, et plus particulièrement les nano-particules, font de plus en plus l'objet d'études dans des domaines tels que le stockage de données ou le biomédical. Néanmoins, leur grande sensibilité à l'oxydation couplée à leur grande surface spécifique est un frein à leur utilisation.

Pour pallier ce problème, une solution consiste à revêtir chacune des nano-particules

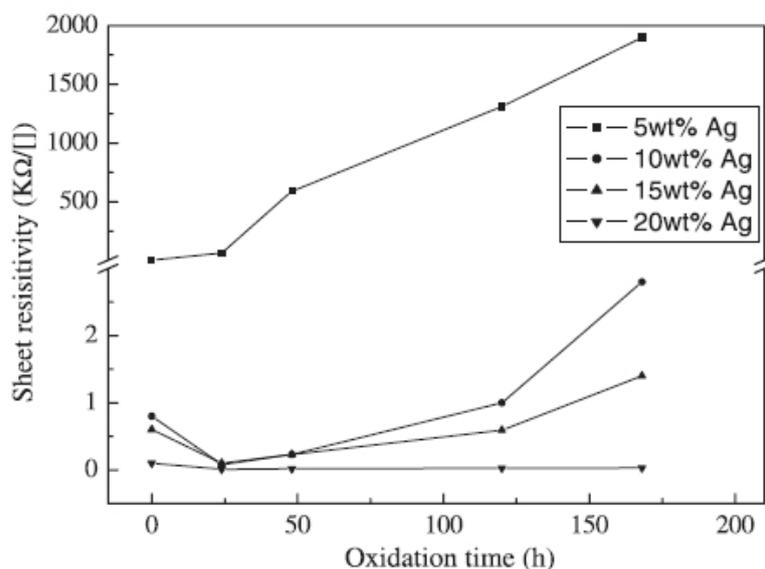
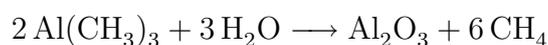


Figure I.27: Variation de la résistance des échantillons, selon la concentration en argent à la surface des particules de cuivre, en fonction du temps d'exposition (sous air à 150°C) [Xu 03].

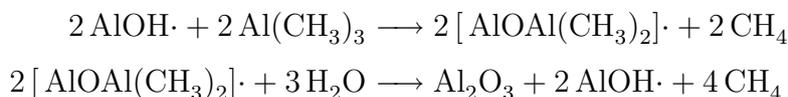
avec un matériau les protégeant de l'oxydation. Le revêtement doit être suffisamment épais pour jouer le rôle de barrière de diffusion à l'oxygène, mais il doit rester suffisamment mince afin que la particule revêtue conserve ses propriétés magnétiques.

C'est pourquoi, Hakim *et al.* [Hak07] ont revêtu des particules de fer avec de l'alumine par CVD, et plus précisément par Atomic Layer Deposition. L'ALD est une méthode de dépôt chimique en phase vapeur qui permet de déposer des revêtements extrêmement fins de 1 à 500 nm d'épaisseur. La formation du dépôt est réalisée grâce à deux réactions chimiques qui se produisent successivement à la surface des particules. La première réaction donne lieu à l'adsorption d'une espèce intermédiaire à la surface des particules par décomposition chimique du précurseur 1. Lors de la seconde réaction, le précurseur 2 réagit avec l'espèce intermédiaire pour former le matériau à déposer.

Dans l'étude menée par Hakim *et al.*, des nano-particules de fer, dont le diamètre est compris entre 50 et 80 nm, sont fluidisées par un flux d'azote dans un four maintenu à 180°C. Le dépôt d'alumine est réalisé à partir de triméthylaluminium (TMA, précurseur 1) et de vapeur d'eau (précurseur 2). La réaction CVD globale régissant la formation du dépôt est :



Pour que l'alumine soit déposée selon le principe de l'ALD cette réaction est décomposée en deux sous-équations :



Les points indiquent les composés chimiques présents à la surface du substrat.

Le revêtement d'alumine est donc formé en alternant l'ajout de TMA et de vapeur d'eau au sein du four de fluidisation, de façon à privilégier l'une ou l'autre des deux réactions citées précédemment. Entre chacun des cycles d'introduction, un flux de gaz neutre permet d'éliminer les composés chimiques (eau ou TMA) n'ayant pas réagi.

La caractérisation de ces particules montre que lors d'un cycle de traitement (introduction de TMA puis de vapeur d'eau), il y a formation d'un revêtement d'alumine homogène de 0,13 à 0,18 *nm* d'épaisseur.

Afin de déterminer l'effet du revêtement d'alumine sur le comportement à l'oxydation des nano-particules de fer, les auteurs ont effectué des analyses thermogravimétriques sous air à 420°C. Ces analyses ont été réalisées sur des particules non traitées et traitées 30 (épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 4,65 \text{ nm}$) et 50 cycles (épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 7,75 \text{ nm}$).

La figure I.28 présente le pourcentage de prise de masse enregistré en fonction du temps d'exposition. Cette figure montre que la prise de masse est bien plus faible dans le cas des particules revêtues que dans le cas des particules non traitées. De plus, la prise de masse est plus faible pour les particules soumises à 50 cycles d'ALD que pour celles soumises à 30 cycles. Il y a donc une influence de l'épaisseur d'alumine déposée.

Ce travail démontre donc l'efficacité du revêtement d'alumine, déposé par ALD, dans le cadre de l'étude menée sur la protection contre l'oxydation de nano-particules de fer.

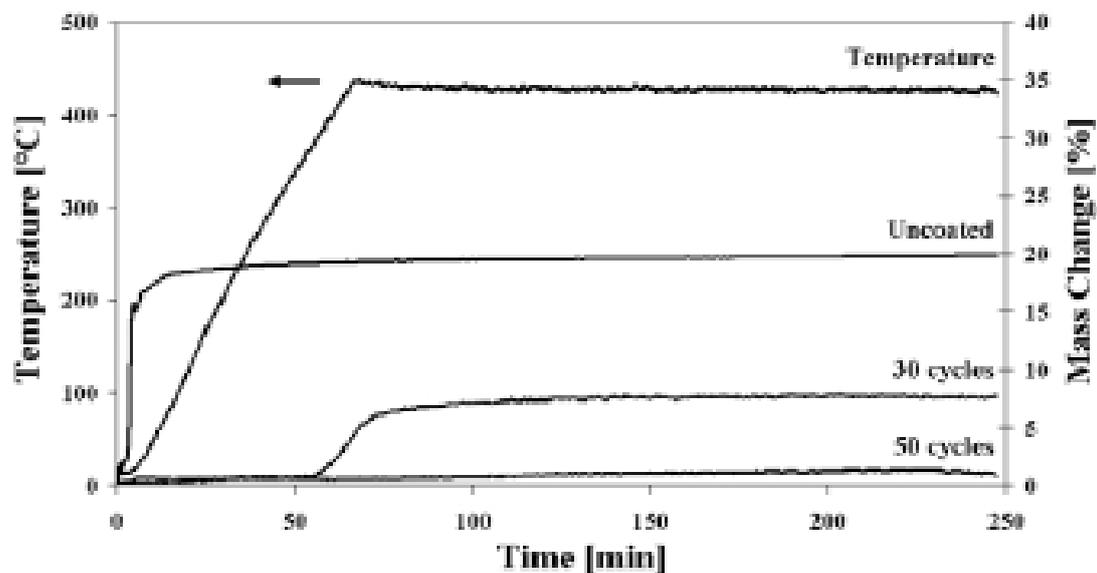


Figure I.28: Pourcentage de prise de masse des nano-particules de fer revêtues d'alumine soumises à 0, 30 et 50 cycles d'ALD en fonction du temps d'exposition [Hak07].

I.3.3 Conclusion

Pour réaliser un revêtement de protection contre l'oxydation, un certain nombre de paramètres sont à prendre en compte. En effet, il faut tout d'abord que le matériau constituant le revêtement soit stable thermiquement et chimiquement, qu'il présente une faible perméabilité à l'oxygène, une forte résistance à l'érosion et une faible volatilité. Il faut de plus que le revêtement adhère fortement au substrat. Ensuite, il faut que le matériau de revêtement présente des propriétés physico-chimiques complémentaires ou du moins n'altérant pas celles du matériau de cœur. Enfin, le (ou les) matériau(x) répondant(s) aux deux précédents points doivent pouvoir être déposés à la surface du substrat de façon à former un revêtement dense et continu. C'est ce point qui est souvent le plus difficile à mettre en œuvre. Néanmoins, la recherche dans ce domaine est en pleine expansion, et il existe d'ores et déjà un grand nombre de procédés permettant de revêtir des matériaux pulvérulents par une large gamme d'éléments ou de composés chimiques (cf. section I.1).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Age00] Ageorges H. and Fauchais P., *Plasma sparying of stainless-steel particles coated with an alumina shell*, Thin Solid Film **370** (2000), 213–222.
- [Ala94] Alami M., *Métallisation des polymères par le procédé "electroless" : étude XPS des étapes préalables d'activation des surfaces*, Thèse de Doctorat, Université de Lyon 1, 1994.
- [Ban01] Banhart J., *Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams*, Progress in Materials Science **46** (2001), 559–632.
- [Bar41] Barrer R.M., *Diffusion in and through solids*, The University press of Cambridge, 1941.
- [Ben62] Benard J., Herenguel J., Lelong P., Moreau J., Oudar J., Paidassi J., Poulinger J., Saulnier A., Segond R. and Whitwham D., *L'oxydation des métaux*, Editions Gauthier-Villars, 1962.
- [Buo58] Buob K.H., Beck A.F. and Cohen M., *Cathodic reduction of oxide film on iron*, Journal of the Electrochemical Society **105(2)** (1958), 74–78.
- [Cao01] Cao M., Wang R., Fang X., Cui Z., Chang T., Yang H., *Preparing γ -Fe₄N ultrafine powder by twice-nitriding method*, Powder Technology **115** (2001), 96–98.
- [Car61] Carter R.E., *Kinetic model for solid-state reactions*, Journal of Chemical Physics **34(6)** (1961), 2010–2015.
- [Cho03] Choy K.L., *Chemical vapor deposition of coating*, Progress in Materials Science **48** (2003), 57–170.
- [Cou97] Courty C., *Rôle du carbone et du manganèse lors de l'oxydation du fer à haute température. Interactions avec les éléments actifs "cérium et yttrium"*, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1997.
- [Dar95] Dariel M., Lashmore D. and Ratzker M., *A new technology for direct restorative alloys*, Dental Materials **11** (1995), 208–217.

- [Fer03] Fernandes C., Ferreira V., Senos A. and Vieira M., *Stainless steel coatings sputter-deposited on tungsten carbide powder particles*, Surface and Coatings Technology **176** (2003), 103–108.
- [Gao03] Gao L., Zhang Q., Li J., *Preparation of ultrafine InN powder by the nitridation of In_2O_3 or $In(OH)_3$ and its thermal stability*, Journal of Materials Chemistry **13** (2003), 154–158.
- [Gel73] Geldart D., *Types of gas fluidization*, Powder Technology **7(5)** (1973), 285–292.
- [Hak05] Hakim F., George S. and Weimer A., *Conformal nanocoating of zirconia nanoparticles by atomic layer deposition in a fluidized bed reactor*, Nanotechnology **16** (2005), S375–S381.
- [Hak07] Hakim F., Vaughn C., Dunsheath H., Carne C., Jiang X., Li P and Weimer A., *Synthesis of oxidation-resistant metal nanoparticles via atomic layer deposition*, Nanotechnology **18 (34)** (2007), 1–7.
- [Har98] Harizanov O.A., Stefchev P.L. and Iossifova A., *Metal coated alumina powder for metaloceramics*, Materials Letters **33** (1998), 297–299.
- [Ito91] Ito H., Umakoshi M., Nakamura R., Yokoyama T. and Kato M., *Characterisation of Ni-Al composite powders formed by the mechanofusion process and their sprayed coatings*, Thermal Spray Coatings : Properties, Process and Application, 1991.
- [Jan27] Jander W., *Reaktion im festen zustande bei hoheren temperaturen*, Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie **163** (1927), 1–30.
- [Kir78] Kir'yanov Y.G., Zavina T.A. and Syrkin V.G., *Kinetics of the phosphatizing reaction of carbonyl powders*, Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics **17(2)** (1978), 110–112.
- [Kit53] Kitchener J.A., Bockris J.M., Gleiser M. and Evans J.W., *The solubility of oxygen in gamma iron*, Acta Materialia **1** (1953), 93–101.
- [Koc00] Koc R., Meng C. and Swift G.A., *Sintering properties of submicron TiC powders from carbon coated titania precursor*, Journal of Materials Science **35** (2000), 3131–3141.
- [Kof88] Kofstad P., *High temperature corrosion*, Elsevier Applied Science, 1988.
- [Kub67] Kubaschewski O. and Hopkins B.E., *Oxidation of metals and alloys*, Butterworth, 1967.

- [Li 01] Li G.J., Huang X.X. and Guo J.K., *Fabrication of Ni-coated Al_2O_3 powders by the heterogeneous precipitation method*, Materials Research Bulletin **36** (2001), 1307–1315.
- [Mak97] Makita K. and Hirosawa S., *Coercivity of Zn evaporation-coated $Sm_2Fe_{17}N_x$ fine powder and its bonded magnets*, Journal of Alloys and Compounds **260** (1997), 236–241.
- [Mic03] Michalski J., Konopka K. and Trzaska M., *Description of Al_2O_3 powders coated by Ni-P particles obtained through an electroless chemical reaction and possibilities to obtain an Al_2O_3 /Ni-P composite*, Materials Chemistry and Physics **81** (2003), 407–410.
- [Muj04] Mujumdar A., Wei D., Dave R., Pfeffer R. and Wu C.Y., *Improvement of humidity resistance of magnesium powder using dry particle coating*, Powder Technology **140** (2004), 86–97.
- [Nel38] Nelson H.R., *The low temperature oxidation of iron*, The Journal of Chemical Physics **6(10)** (1938), 606–611.
- [Ori06] Orinakova R., Wiemhofer H.D., Paulsdorf J., Barinkova V., Bednarikova A. and Smith R., *Impedance study of Ni-Co electro-deposition on Fe powder particles in fluidised bed systems*, Journal of Solid State Electrochemistry **10** (2006), 458–464.
- [Pfe01] Pfeffer R., Dave R., Wei D. and Ramlakhan M., *Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particles coating*, Powder Technology **117** (2001), 40–67.
- [Pie92] Pierre A.C., *Introduction aux procédés sol-gel*, SEPTIMA, 1992.
- [Ram00] Ramlakhan M., Wu C.Y., Watano S., Dave R. and Pfeffer R., *Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating : modification of surface properties and optimization of system and operating parameters*, Powder Technology **112** (2000), 137–148.
- [Reb00] Rebeyrat S., Grosseau-Poussard J.L., Dinhut J.F. and Renault P.O., *Oxidation of phosphated iron powders*, Thin Solid Films **379** (2000), 139–146.
- [Reb02] Rebeyrat S., *Influence d'un traitement de phosphatation sur le comportement en oxydation à haute température et sur la consolidation par compression uniaxiale et frittage de poudres de fer*, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2002.
- [Sar00] Sarrazin P., Galerie A. and Fouletier J., *Les mécanismes de la corrosion sèche. Une approche cinétique*, EDP SCIENCES, 2000.

- [Sch91] Schils H.W., Heuberger M., Frey H., Jehn H.A., Tell R., Ruab C., *Modification of aluminium powders by nickel and platinum coating*, Materials and Science Engineering **139** (1991), 185–192.
- [Sha06] Sharma R., Agarwala R.C. and Agarwala V., *Development of copper coatings on ceramic powder by electroless technique*, Applied Surface Science **252** (2006), 8487–8493.
- [Sup05] Supicova M., Orinakova R., Kupkov M. and Kabatova M., *Electrolytical modification of Fe hollow spheres by Cu, Ni and Ni-Cu binary coatings*, Surface and Coatings Technology **195** (2005), 130–137.
- [Swi00] Swift G.A. and Koc R., *Formation of WC powders using carbon coated precursors*, Journal of Materials Science **35** (2000), 2109–2113.
- [Tan02] Tang Y.F., Li A.I., Ling H.Q., Wang Y.J., Shao Q.Y., Lu Y.N., and Ling Z.D., *Fabrication of composite particles with core-shell structures by a novel processing*, Journal of Materials Science **37** (2002), 3377–3379.
- [Vah06] Vahlas C., Caussat B., Serpc P. and Angelopoulosd G., *Principles and applications of CVD powder technology*, Materials Science and Engineering R **53** (2006), 1–72.
- [Ver53] Vernon W.H.J, Calman E.A., Clews C.J.B. and Nurse T.J., *The oxidation of iron around 200 degrees C*, Proceeding of the Royal Society **216A** (1953), 375–397.
- [Wat98] Watano S., Dunphy W.C., Dave R.N. and Pfeffer R., *Dry particle coating by a newly developed rotating fluidized bed coater*, Advanced Technologies for Particle Processing : 1998 AIChE Conference, vol. I, November 1998, pp. 598–565.
- [Wat04] Watano S., Nakamura H., Hamada K., Wakamatsu Y., Tanabe Y., Dave R. and Pfeffer R., *Fine particle coating by a novel rotating fluidized bed coater*, Powder Technology **141** (2004), 172–176.
- [Xu 03] Xu X., Luo X., Zhuang H., Li W. and Zhang B., *Electroless silver coating on fine copper powder and its effects on oxidation resistance*, Materials Letters **57** (2003), 3987–3991.
- [Yan05] Yang J., Sliva A., Banerjee A., Dave R. and Pfeffer R., *Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders*, Powder Technology **158** (2005), 21–33.

- [Yen00] Yen Y.W. and Chen S.W., *Nickel and copper deposition on fine alumina particles by using the chemical vapor deposition circulation fluidized bed reactor technique*, *Journal of Materials Science* **35** (2000), 1439–1444.
- [Yok87] Yokoyama T., Urayama K., Naito M., Kato M. and Yokoyama T., *The angrmill mechanofusion system and its application*, *Kona* **5** (1987), 59–68.

Chapitre II

PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

II.1. MÉTHODES D'ÉLABORATION

II.1.1 *Le procédé de mécanofusion*

Le procédé de mécanofusion fait partie des techniques dites d'enrobage par voie mécanique; techniques pour lesquelles la formation du revêtement résulte uniquement de l'application de forces mécaniques. Dans le cas présent, ce sont principalement des forces de frottement, de cisaillement, de laminage et de compression qui sont mises en jeu.

II.1.1.1 *Description de l'installation*

Le réacteur de mécanofusion utilisé lors de ce travail à été entièrement conçu au Laboratoire de Physique des Matériaux (PHYMAT) de Poitiers. Comme le montre la figure II.1 présentant une vue en coupe de ce réacteur, celui-ci est constitué :

- de deux corps de maintien,
- d'un axe fixe sur lequel sont fixés les marteaux et les racloirs,
- d'une chambre cylindrique de $150mm$ de diamètre,
- d'un arbre de transmission reliant la chambre au moteur,
- d'un moteur électrique asynchrone ($380V$; $1,1kW$) assurant la rotation de la chambre par l'intermédiaire d'un variateur de fréquence (de 50 à $400Hz$),
- d'un compte tours pour mesurer la vitesse de rotation de la chambre,
- d'un serpentín de refroidissement en cuivre autour du corps de maintien inférieur.

Toutes les pièces sont en acier inoxydable.

Les figures II.2 (a) et (b) présentent respectivement des photographies du réacteur entièrement assemblé et des pièces internes (marteaux et racloirs) fixées sur l'axe du réacteur. La conduite aménagée au centre de l'axe de fixation des pièces internes (encerclée en rouge sur la figure II.2 (b)) est utilisée pour l'introduction des particules dans la chambre.

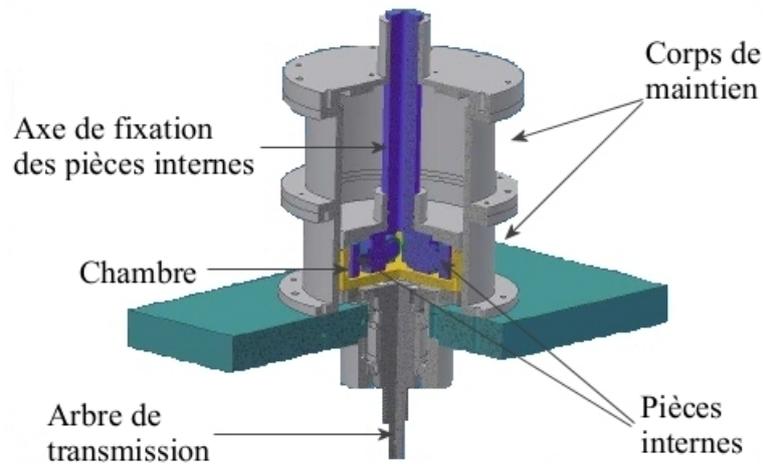
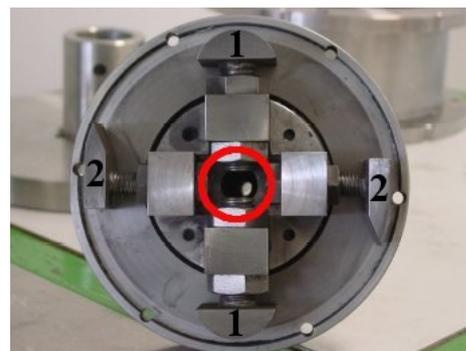


Figure II.1: Vue en coupe du réacteur de mécanofusion conçu au laboratoire de Physique des Matériaux.



(a) Photographie du réacteur de mécanofusion entièrement assemblé



(b) Photographie des marteaux (1) et des racloirs (2) fixés sur l'axe du réacteur

Figure II.2: Photographies du réacteur de mécanofusion utilisé lors de cette étude.

Sur le montage utilisé au cours de ce travail, plusieurs paramètres sont ajustables. Ainsi, il est possible d'agir sur :

- l'entrefer entre les marteaux et la paroi interne de la chambre,
- l'entrefer entre les racloirs et la paroi interne de la chambre,
- la vitesse de rotation de la chambre,
- le temps de pré-traitement et le temps de séjour des particules,
- l'atmosphère à l'intérieur de la chambre,
- la température à l'intérieur de la chambre,
- la quantité de particules et la proportion de chaque constituant.

II.1.2. Le procédé CVD à partir de précurseurs organo-métalliques appliqué à des particules en lit fluidisé

Tous ces paramètres offrent une grande latitude de réglage et ils permettent ainsi d'appliquer le procédé de mécanofusion à des particules de différentes natures.

Il est aussi envisageable de modifier la constitution des pièces internes et de la chambre, même si il semble que l'acier soit un bon compromis. En effet, des études ont montré que l'utilisation de pièces de compression en matériaux plus durs, comme par exemple l'alumine, amplifiait l'aspect broyeur du réacteur [Ram01].

II.1.1.2 Mise en œuvre du procédé

La synthèse des particules de fer revêtues d'alumine par le procédé de mécanofusion s'est déroulée, sous air, en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les entrefers pièces de compression/paroi et raclours/paroi ont été réglés respectivement à 2 mm et 1 mm. Après la mise en route du système de refroidissement, la chambre est mise en rotation à une vitesse de 1500 trs.min⁻¹. Une fois la vitesse de rotation stabilisée, 100 g de particules de fer, d'un diamètre moyen de 110 μm, sont introduites dans la chambre par la conduite aménagée dans l'axe de fixation des pièces internes. Ces particules de fer subissent alors un pré-traitement de mécanofusion de 2h afin d'accroître leur sphéricité (cf. section I.1.5.1). Une fois ce pré-traitement achevé, 30 g de particules d'alumine, d'un diamètre moyen de 9 μm, sont immédiatement introduites. Le mélange de particules est alors soumis à 8h de traitement de mécanofusion avant l'arrêt du réacteur et l'extraction des particules revêtues.

Les particules ainsi obtenues ont été tamisées pour éliminer celles ayant un diamètre apparent inférieur à 40 μm, afin de s'affranchir des particules d'alumine n'ayant pas contribué au processus de revêtement. Seules les particules dont le diamètre apparent est supérieur 40 μm ont été utilisées au cours de cette étude.

II.1.2 Le procédé CVD à partir de précurseurs organo-métalliques appliqué à des particules en lit fluidisé

II.1.2.1 Description de l'installation

L'installation Thermolif 250 (figure II.3) utilisée au cours de ce travail a été conçue par la société LIFCO industrie. Elle permet la réalisation de dépôts chimiques en phase vapeur à la surface de matériaux granulaires placés en lit fluidisé. Spécialement conçue pour le traitement des poudres, elle peut également être utilisée pour le traitement de pièces massives de faibles dimensions.

Le principe de ce traitement réside dans l'action conjuguée d'une composante thermique (chaleur fournie par un four) et d'une composante chimique (réactions en phase gazeuse ou solide). Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, l'utilisation du lit fluidisé comme milieu de traitement permet de provoquer des interactions intimes entre les gaz utilisés et les particules solides du lit.



Figure II.3: Photographie du dispositif de dépôt chimique en phase vapeur en lit fluidisé utilisé lors de cette étude [Buc07].

Comme le montre le schéma de principe (figure II.4), l'installation est composée de différentes parties :

- un module de gestion des fluides (1),
- un panneau de commande et de régulation de la température (2),
- un four vertical à lit fluidisé (3),
- un four de pyrolyse (4).

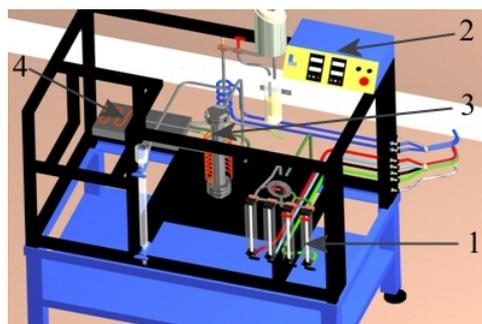


Figure II.4: Schéma de principe de l'installation [Buc07].

II.1.2. Le procédé CVD à partir de précurseurs organo-métalliques appliqué à des particules en lit fluidisé

Les caractéristiques techniques de l'installation sont les suivantes :

- Volume maximal de particules pouvant être introduites : 35 cm^3
- Dimensions maximales pour les pièces massives : $d=25 \text{ mm}$; $h=250 \text{ mm}$
- Alimentation : 240 V , 50 Hz
- Puissance électrique maximale : $7,5 \text{ kW}$
- Température maximale du four de traitement à lit fluidisé : $1\ 000^\circ\text{C}$
- Température maximale du four de dissociation : $1\ 000^\circ\text{C}$

L'utilisation de tubes en téflon, d'un four de pyrolyse (permettant le craquage des gaz de sortie), ainsi que le soin apporté à l'étanchéité de l'installation permettent un fonctionnement du dispositif en toute sécurité, sans risque de rejet de substance toxique.

II.1.2.2 Mise en œuvre du procédé

La réussite du procédé de dépôt chimique en phase vapeur passe par le choix de paramètres expérimentaux adéquats. Ces paramètres sont énumérés ci-dessous :

La masse de particules introduites dans le four à lit fluidisé. Elle est fonction du volume du réacteur utilisé, ainsi que de la densité des particules.

Le choix du gaz de fluidisation. Le gaz de fluidisation peut être composé d'espèces réactives, catalysantes ou inertes selon les applications.

Le débit du gaz de fluidisation. Il doit permettre une mise en suspension optimum des particules tout en les maintenant au sein du réacteur. Il est fonction de la densité des particules, de leur diamètre, de leur masse et de la température dans le réacteur.

Le précurseur organo-métallique. Il doit permettre aux éléments recherchés de diffuser et il doit avoir une température de décomposition thermique suffisamment basse. Les sous-produits de réaction ne doivent pas interagir avec les particules traitées.

Le débit du gaz porteur. Il a un impact sur les cinétiques de diffusion ainsi que sur la nature des phases susceptibles de se former.

La température dans l'enceinte de traitement. Elle est fixée par la nature des réactions chimiques mises en jeu lors du dépôt.

Le temps de traitement. Il influe sur la quantité d'atomes libérés dans le réacteur et par conséquent sur l'épaisseur des couches obtenues. Ce contrôle, sur la quantité d'atomes libérés, peut aussi être réalisé en injectant un volume pré-déterminé de précurseur. Ainsi, il suffit de laisser la réaction se produire sur une durée suffisamment longue pour que le précurseur soit totalement consommé. C'est cette méthode

qui a été adoptée dans le cadre de ce travail.

Les particules de fer revêtues d'aluminium ont été réalisées par S. Bucher de la société LIFCO industrie. Pour l'élaboration de ces particules revêtues, 475 g de particules de fer, d'un diamètre moyen de 70 μm , ont été introduites dans le four de traitement à lit fluidisé. Elles ont alors été mises en suspension par un flux d'azote de 100 $l.h^{-1}$. Le précurseur organo-métallique de l'aluminium utilisé est le Triéthylaluminium $Al(C_2H_5)_3$ (TEA), liquide à la température ambiante ($T_{\text{ébullition}} = 194^\circ C$). 130 ml de TEA sont maintenus à 120°C ($P_{\text{vapeur}} = 38,4 \text{ mmHg}$). Le choix de la quantité de TEA injectée, déterminée expérimentalement, résulte de la volonté de déposer 5% massique d'aluminium à la surface des particules de fer. Une fois la température de 350°C atteinte dans le four de traitement, le TEA est transporté au sein du lit de particules de fer par un flux d'azote de 80 $l.h^{-1}$. Durant la période de dépôt, le flux total de gaz de fluidisation est donc de 180 $l.h^{-1}$. A 350°C, le TEA en phase vapeur se décompose pour donner lieu à la formation d'un dépôt d'aluminium métallique à la surface des particules de fer, et à la libération de composés organiques gazeux (alcanes, alcènes, ...). Le système a été maintenu à 350°C durant 6h de façon à décomposer entièrement le TEA, et ainsi libérer tout l'aluminium métallique disponible.

II.1.3 La compression isostatique à chaud

La compression isostatique à chaud (CIC ou HIP pour hot isostatic pressing) consiste à faire subir aux échantillons un ou plusieurs cycles de pression et de température élevées afin de les densifier. Les particules sont préalablement mises en forme à froid, puis les comprimés sont enfermés dans un container en acier scellé sous ultra-vide. Les échantillons à traiter sont disposés au centre d'un résistor en graphite placé dans une enceinte de confinement. Au cours du traitement, la pressurisation est assurée par l'introduction d'un gaz (généralement de l'argon); ce gaz permet de générer une compression homogène sur toute la surface des échantillons. L'application conjointe d'une température et d'une pression adéquate permet d'éliminer toutes les porosités qu'elles soient ouvertes ou fermées, tout en créant des liaisons métallurgiques entre les constituants. Ainsi, il est possible d'obtenir des produits finis présentant des propriétés mécaniques équivalentes à celle d'un matériau forgé.

La presse isostatique à chaud utilisée au cours de cette étude (ACB-Gec Alsthom) per-

met d'atteindre une pression de 200 MPa et une température de 2000°C. Les conditions expérimentales utilisées pour la réalisation de matériaux massifs à partir des poudres de fer revêtues d'alumine sont décrites dans le chapitre IV.

II.1.4 *Le frittage flash par Spark Plasma Sintering*

Le frittage flash des particules de fer revêtues d'alumine a été effectué au sein de la Plate-forme Nationale de Frittage Flash (PNF²)¹ du Centre Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de l'Université de Toulouse.

Le Spark Plasma Sintering (SPS), aussi appelé FAST pour Field Assisted Sintering Technique, permet d'accélérer la vitesse de frittage des matériaux par l'utilisation d'impulsions de courant d'intensité élevée. La poudre est introduite dans une matrice en graphite dont l'intérieur a préalablement été recouvert d'une feuille de Papyex. Une pression uniaxiale est alors appliquée par l'intermédiaire de deux pistons en graphite, séparés de l'échantillon par des rondelles de Papyex. Des impulsions de courant pouvant atteindre plusieurs milliers d'ampères, sont alors transmises à l'échantillon *via* des électrodes. Ces impulsions ont des intensités et des tensions variables afin de contrôler la température de l'échantillon. Cette technique permet d'obtenir des vitesses de chauffage élevées pouvant atteindre 600°C.min⁻¹. La température de la matrice en graphite est mesurée par pyrométrie et/ou thermocouples.

Les capacités de frittage de ce procédé sont attribuées à la production d'un arc ou d'une décharge plasma entre les grains de poudres [Omo00].

L'appareillage utilisé pour ce travail est le dispositif SPS-2080 de la société Sumitomo Heavy Industries. Il permet d'atteindre des températures allant jusqu'à 2000°C et des pressions comprises entre 1 et 200MPa. Le frittage peut être réalisé sous vide primaire, secondaire ou atmosphère inerte (azote ou argon). Les impulsions de courant sont composées de 12 "pulses", durant chacun 3,3 ms. Les impulsions sont séparées par des temps morts de 6,6 ms. Ces impulsions peuvent atteindre 8000 A. Les conditions expérimentales utilisées pour fritter les particules de fer revêtues d'alumine sont détaillées dans le chapitre IV.

¹ Merci à M. Claude Estournès et à l'équipe du PNF² pour leur aide et leur disponibilité

II.2. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

II.2.1 *La granulométrie laser*

La granulométrie laser est utilisée pour caractériser la taille des particules à chacune des étapes du traitement de mécanofusion. Elle donne des distributions en volume, c'est-à-dire la proportion en volume des différentes classes de taille de grains présents dans le lot analysé.

Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de lumière laser cohérente collimaté sur des particules en suspension dans un liquide transparent (généralement de l'eau). Le faisceau diffusé en avant des particules, recueilli sur un réseau de photodiodes, est analysé. Deux cas se présentent alors :

- Lorsque les particules sont opaques, sphériques et ont une taille supérieure à la longueur d'onde λ de la lumière laser utilisée, la théorie de Fraunhofer s'applique : elle établit que l'angle de diffraction 2θ est inversement proportionnel au diamètre de la particule, l'intensité étant proportionnelle au volume diffusant total représenté par toutes les particules d'un même diamètre. Sur ce principe, la distribution granulométrique selon 84 classes de taille est établie par le logiciel du granulomètre.
- Lorsque les particules sont très fines (diamètre $< \lambda$), la lumière n'est pas seulement diffractée par les particules mais elle est également diffusée et réfléchi. Il faut alors appliquer la théorie de Mie, ce qui suppose de connaître l'indice optique complexe du matériau constituant les particules.

Pour cette technique, les particules doivent être sphériques, non poreuses et opaques. Lorsqu'elles ne sont pas sphériques, il est nécessaire de coupler ces mesures à des observations microscopiques de manière à s'affranchir des erreurs dues à leur facteur de forme élevé.

Le granulomètre COULTER LS100, utilisé au cours de cette étude, permet d'analyser des particules dont la taille est comprise entre 0,4 et 900 μm .

II.2.2 La diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans les différents échantillons étudiés. Les analyses ont été effectuées à l'aide de trois appareillages :

- Le compteur-courbe INEL, de rayonnement monochromatique $\lambda = 2,2897 \text{ \AA}$ (raie $K_{\alpha 1}$ du chrome).
- Le goniomètre θ - 2θ Siemens D500, de rayonnement $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ (raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre).
- Le goniomètre θ - 2θ Bruker D8, de rayonnement $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ (raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre).

L'exploitation des diffractogrammes a été réalisée au moyen du logiciel EVA. Pour chaque pic, la raie $K_{\alpha 2}$ du cuivre a été supprimée des diffractogrammes à l'aide de ce même logiciel.

II.2.3 La microscopie électronique à balayage et l'analyse par spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur l'émission d'électrons par un filament. L'interaction de ces électrons incidents avec l'échantillon entraîne l'émission d'électrons (rétrodiffusés, secondaires et Auger) ou de photons. La collecte et l'analyse de ces différentes réémissions permet d'obtenir des informations aussi bien morphologiques que chimiques sur l'échantillon étudié.

Au cours de ce travail, trois types d'émissions ont été utilisées pour analyser les différents échantillons :

Les électrons secondaires. Ils sont créés par un échange d'énergie entre l'électron incident et un électron faiblement lié de la bande de conduction d'un atome de l'échantillon. Si l'énergie échangée est suffisamment grande, l'électron de la bande de conduction peut être éjecté avec une énergie ne dépassant pas 50 eV . Il est donc facile de dévier ces électrons secondaires vers un détecteur et d'obtenir une image avec un très bon rapport signal/bruit. Ces électrons sont donc utilisés pour acquérir des images topographiques de très bonne qualité de l'échantillon. Néanmoins, leur faible énergie implique que seuls les électrons secondaires produits près de la surface seront

détectés ; les électrons secondaires offrent donc une faible profondeur d'analyse.

Les électrons rétrodiffusés. Ils sont le résultat de la collision quasi-élastique entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ces électrons sont renvoyés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Les atomes les plus lourds (numéro atomique élevé) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Par conséquent, les zones de l'échantillon contenant des atomes lourds apparaîtront plus brillantes que celles comportant des atomes plus légers. Ainsi, il est possible d'obtenir des images présentant un contraste relatif à la composition chimique de l'échantillon.

Les photons X. Lorsqu'un électron d'une couche interne est éjecté par un électron incident, un électron d'une couche externe va venir combler cette lacune. La différence d'énergie existant entre ces deux couches entraîne l'émission d'un photon X. Ces photons X possèdent une énergie caractéristique de chaque élément et de chaque transition de couches. Les photons sont collectés et classés en fonction de leur énergie ou de leur longueur d'onde pour former des spectres d'émission. La comparaison avec une base de donnée de ces spectres d'émission permet l'identification de chaque pic d'énergie et, par conséquent, l'identification des éléments présents. Néanmoins, les éléments présentant un numéro atomique trop faible ne pourront pas être détectés (H, Li, Be). Le couplage de cette méthode d'analyse avec la fonction balayage du MEB permet d'obtenir des cartographies chimiques des échantillons observés.

Le microscope électronique à balayage JEOL-5600LV, à filament de tungstène, utilisé au cours de ce travail, est équipé d'un dispositif d'analyse de spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDXS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) Oxford Isis 300.

Des observations topographiques et chimiques ont été effectuées au cours de cette étude. Pour l'observation en coupe, les échantillons pulvérulents ont été enrobés dans une résine phénolique conductrice à base de cuivre, puis polis à l'aide de disques abrasifs en SiC. Trois éléments ont fait l'objet de cartographies X lors de l'analyse de la composition des échantillons, à savoir : le fer (Fe-K, 6,39 keV), l'aluminium (Al-K, 1,48 keV) et l'oxygène (O-K, 0,53 keV). Les cartographies de l'oxygène n'ont pas pu être réalisées pour chaque échantillon puisque le fer présente une raie d'émission L à 0,70 keV qui, selon son intensité, peut fausser la localisation de l'oxygène.

Analyse d'images

Certaines des images MEB réalisées en électrons rétrodiffusés ont fait l'objet d'analyse à l'aide du logiciel Image J. Ce logiciel permet d'effectuer des seuillages en niveau de gris et de calculer le nombre de pixels se trouvant de part et d'autre du seuil choisi. Or, en mode électrons rétrodiffusés, le niveau de gris visible sur les images est fonction du numéro atomique des éléments ou des composés observés. En couplant ces résultats à une cartographie chimique de la même zone de l'échantillon, il est alors possible (en considérant que l'échantillon est isotrope) de calculer le pourcentage volumique des différents éléments ou composés. Les pourcentages volumiques calculés au cours de cette étude sont obtenus en moyennant les pourcentages déterminés sur un certain nombre d'images d'un même échantillon de manière à obtenir une statistique satisfaisante.

II.2.4 La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) offre une grande variété de techniques de caractérisation, mais seules quelques-unes d'entre elles ont été utilisées au cours de ce travail. Ainsi, l'imagerie classique, l'imagerie filtrée en énergie (Energy Filtering Transmission Electron Microscopy, EFTEM), l'imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Field, HAADF) et la diffraction électronique en mode aire sélectionnée (Selected Area Electron Diffraction, SAED) ont permis d'effectuer des analyses morphologiques et chimiques des échantillons.

Les observations et les analyses ont été réalisées à l'aide du microscope électronique en transmission JEOL-2200FS. Ce microscope, dont la tension d'accélération des électrons peut atteindre 200 kV , est équipé d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun) de type Schottky ainsi que d'un filtre Ω dans la colonne. Il permet une résolution point-point de 0,23 nm et une résolution en énergie de 0,7 eV . Ce microscope comporte également un module STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) et un détecteur HAADF. Une caméra CCD Gatan pilotée par le logiciel Digital Micrograph est placée dans le prolongement de la colonne.

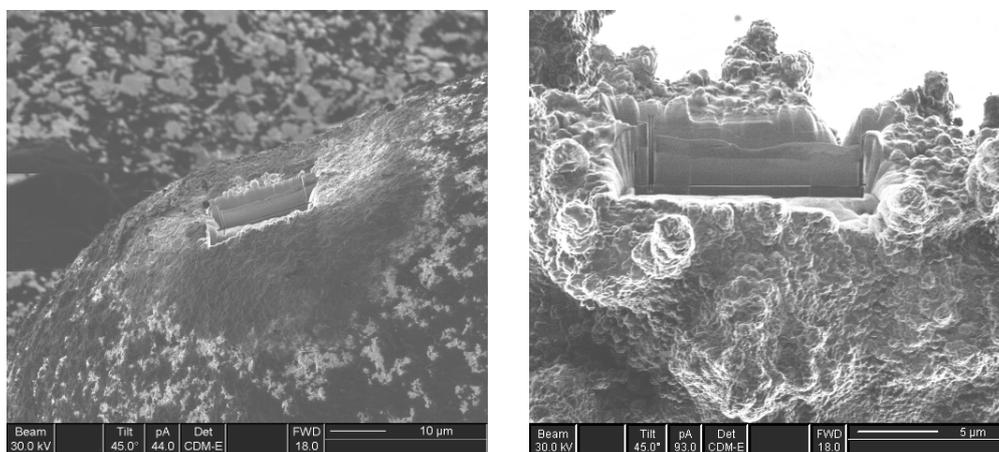
La principale difficulté inhérente à la microscopie électronique en transmission est la préparation d'échantillons suffisamment minces pour être transparents aux électrons. Cette étape de préparation s'avère délicate dans le cadre de cette étude puisque les échantillons se présentent sous la forme de matériaux pulvérulents de taille micrométrique.

II.2.4.1 Préparation de lames minces par faisceau d'ions focalisé

Des lames minces ont été préparées à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (ou FIB pour Focused Ion Beam) par MM. Wahib Saikaly¹ et Nicolas Bernier¹ du Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) de l'Université d'Aix-Marseille III. La préparation a été réalisée au moyen du Philips FIB 200 TEM à partir d'un faisceau d'ions gallium accélérés à 30 keV.

Dans un FIB, un faisceau d'ions est généré à l'aide d'une pointe de tungstène chauffée en contact avec du gallium liquide. Lorsqu'un champ électrique intense est appliqué, les atomes de gallium sont ionisés et sont alors émis par effet de champ.

La focalisation de ce faisceau d'ions à la surface d'un échantillon permet de pulvériser localement la surface de l'échantillon. Il est ainsi possible de dégager une portion de l'échantillon qui sera définitivement extraite à l'aide d'une micro-pince. La portion d'échantillon dégagée est alors amincie à l'aide du faisceau d'ions jusqu'à une épaisseur acceptable pour les analyses MET. Juste avant la découpe des particules, un dépôt de platine est réalisé *in situ* afin de protéger leur surface.



(a) Image FIB réalisée sur une particule de fer revêtue d'alumine

(b) Image FIB réalisée sur une particule de fer revêtue d'aluminium

Figure II.5: Surface des grains de fer revêtus après extraction d'une portion de l'échantillon

Les images présentées sur la figure II.5 montrent la surface d'un grain de fer revêtu d'alumine (figure II.5-a) et d'aluminium (figure II.5-b) après extraction d'une portion de

¹ Merci à ces deux messieurs pour la qualité et la rapidité de leur travail ainsi que pour leur disponibilité.

l'échantillon. Ces images ont été réalisées par détection des électrons secondaires éjectés par le faisceau d'ions gallium. Les portions de particules prélevées ont une longueur et une largeur respectives d'environ $10\ \mu\text{m}$ et $5\ \mu\text{m}$, pour une épaisseur approximative de $5\ \mu\text{m}$. Ce sont ces "morceaux" de particules qui ont été amincis afin d'obtenir des échantillons transparents aux électrons.

II.2.4.2 Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie

L'EFTEM consiste à former une image de l'échantillon en sélectionnant des électrons ayant perdu une énergie spécifique lors de leur interaction inélastique avec les espèces chimiques constituant l'échantillon. Suite à ces chocs inélastiques, les électrons sont dispersés en fonction de l'énergie qu'ils ont perdue à l'aide d'un prisme magnétique. Le spectre ainsi obtenu présente donc le pourcentage d'électrons arrivant avec une perte d'énergie donnée. Or, cette perte d'énergie est directement reliée à l'atome avec lequel l'électron est entré en contact. Les éventuels pics, aussi appelés seuils, mettent donc en évidence la présence de certains atomes au sein de la zone observée. Par comparaison avec une base de données, il est alors possible de déterminer la nature des atomes "rencontrés" par les électrons. Ainsi, les seuils L_2 et L_3 de pertes d'énergie du fer sont situés respectivement à $719,9$ et $706,8\ \text{eV}$, le seuil K de l'oxygène est à $543,1\ \text{eV}$, et les seuils L_2 et L_3 de l'aluminium sont respectivement à $72,9$ et $72,5\ \text{eV}$ (dans ce dernier cas, il ne se forme qu'un seul pic car la différence entre les deux seuils est trop faible pour être distinguée, on parle alors du seuil $L_{2,3}$).

L'imagerie EFTEM consiste à sélectionner une fenêtre de perte d'énergie de manière à identifier les zones provoquant cette perte d'énergie et à localiser les atomes associés. Les images ainsi obtenues sont donc des cartographies chimiques des éléments.

Dans la pratique, trois images, dans trois fenêtres de même largeur mais à des pertes d'énergie différentes, sont réalisées. Deux de ces fenêtres de pertes d'énergie sont situées avant le seuil de l'élément étudié, tandis que la troisième est placée sur le seuil comme le montre la figure II.6 réalisée à partir d'un spectre EELS sur le seuil du fer. Ce spectre a été acquis au cours de cette thèse sur les particules de fer revêtues d'alumine.

Les deux premières images permettent de calculer la décroissance du fond continu extrapolée selon une loi de puissance. La correction du fond continu de la troisième image permet alors d'accéder à la répartition de l'élément étudié. Ces étapes sont entièrement contrôlées par le logiciel Digital Micrograph.

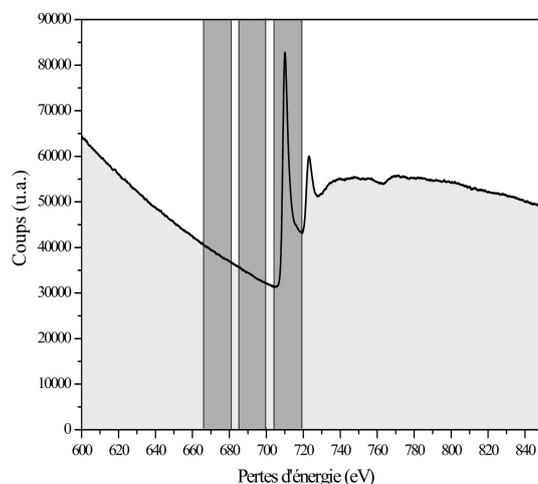


Figure II.6: Illustration de la méthode des trois fenêtres utilisée en EFTEM.

II.2.4.3 Diffraction électronique en mode aire sélectionnée

La SAED est basée sur la diffraction électronique en faisceau parallèle. Lorsqu'un électron interagit avec un atome, l'intensité du faisceau d'électrons est diffusée dans toutes les directions. La valeur de cette intensité, dans la direction faisant un angle Θ avec le faisceau incident, est proportionnelle au carré du facteur de diffusion atomique des électrons. Dans un cristal, tous les atomes vont diffuser le faisceau d'électrons et ces différentes ondes vont interagir entre elles. Lorsque leur différence de chemin optique sera un multiple de leur longueur d'onde (λ), il y aura interférences constructives. Cette différence de chemin optique est donnée par la loi de Bragg : $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta$. Ainsi, il y a diffraction lorsqu'une famille de plans cristallins forme avec le faisceau incident un angle Θ_{Bragg} .

Le diagramme de diffraction, aussi appelé cliché de diffraction, est l'intersection de la sphère d'Ewald et des points formés par les interférences constructives (donc par les plans en position de Bragg). La sphère d'Ewald est centrée sur le point d'incidence du faisceau sur le cristal et son rayon est $\frac{1}{\lambda}$.

Le cliché de diffraction est donc dépendant de la structure cristalline et des distances inter-réticulaires des plans du cristal. Il est donc possible d'identifier les structures présentes par comparaison entre le cliché obtenu et la simulation de clichés de diffraction d'un composé. Cela nécessite bien entendu de connaître les différents éléments présents

dans l'échantillon analysé. Les spectres simulés sont obtenus à l'aide du logiciel Electron Diffraction.

Dans le cas particulier de la SAED, un diaphragme situé dans le plan image de la lentille objectif permet de sélectionner la zone de l'échantillon qui diffracte. Il est donc possible d'effectuer des diffractions dans différentes zones de l'échantillon.

II.2.4.4 Imagerie en champ sombre annulaire à grand angle

Les images HAADF sont réalisées en collectant, à l'aide d'un détecteur approprié, l'intensité diffusée de façon quasi-élastique mais incohérente par l'échantillon à des angles supérieurs à l'angle de Bragg. L'intensité diffusée est proportionnelle au carré du facteur de diffusion de Rutherford ($F_{at}(q)$) donné par l'expression [Lor94] :

$$F_{at}(q) = \frac{Z}{2\Pi^2 a_0 q^2} \quad (\text{II.1})$$

avec $q = 2\sin\frac{\Theta}{\lambda}$, a_0 le rayon de Bohr et Z le numéro atomique.

Ainsi, l'intensité recueillie est proportionnelle au carré du numéro atomique.

Le couplage du détecteur HAADF avec le module de balayage STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) présent sur le microscope permet de piloter le faisceau pour obtenir un balayage de la surface de l'échantillon étudié.

Les images ainsi réalisées apportent donc une information sur le contraste chimique des zones observées. Ces images sont normalement exemptes de contraste de diffraction, néanmoins, dans le cas d'échantillons amorphes ou polycristallins, il n'est pas rare de noter la présence d'un contraste de diffraction. C'est d'ailleurs le cas sur l'image HAADF réalisée au cours de cette étude sur l'échantillon fer revêtu alumine (cf. figure III.9).

II.2.5 La spectroscopie de photoélectrons

La spectroscopie de photoélectrons (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) est basée sur la détermination à haute résolution de l'énergie de liaison des électrons de coeur. Ces électrons sont éjectés de la matière par effet photoélectrique sous l'effet de l'irradiation par un faisceau de rayons X monochromatique. Ils sont ensuite collectés et analysés en fonction de leur énergie cinétique. L'électron de coeur d'un niveau donné dans un atome

donné possède une énergie caractéristique qui est connue et tabulée. L'énergie cinétique de l'électron éjecté est définie par l'équation :

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi_A \quad (\text{II.2})$$

avec : E_C l'énergie cinétique de l'électron éjecté, $h\nu$ l'énergie des photons X incidents, E_L l'énergie de liaison de l'électron éjecté, Φ_A la fonction d'extraction du spectromètre aussi appelée "travail de sortie".

Cette technique d'analyse a permis d'extraire des informations aussi bien qualitatives que quantitatives sur la composition de surface des particules de fer revêtues. En effet, la profondeur d'analyse accessible au faisceau de rayons X incident est équivalente à cinq fois le libre parcours moyen des électrons dans le matériau considéré. Elle est donc de l'ordre de quelques nanomètres.

La spectroscopie de photoélectrons permet de détecter et de différencier tous les éléments chimiques à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Il est ainsi possible d'identifier les éléments chimiques présents à la surface des particules revêtues avec une sensibilité de l'ordre de 1% en masse.

L'aire du pic photoélectrique d'un niveau de coeur d'un atome peut être reliée à la concentration de cet atome dans l'échantillon. Soit pour deux atomes A et B :

$$\frac{N_A}{N_B} \approx \frac{A_A \sigma_B}{A_B \sigma_A} \quad (\text{II.3})$$

avec : N_i la concentration de l'atome i analysé dans l'échantillon (en atome par unité de volume), σ_i la section efficace différentielle de l'atome i pour l'éjection d'un électron de niveau de coeur et A_i l'aire des pics. L'incertitude sur ce calcul quantitatif relatif est estimée à 10%.

La technique XPS apporte également une information sur les liaisons que les éléments chimiques forment entre eux, c'est-à-dire sur les composés présents. En effet, les électrons de coeur, bien que ne participant pas à la liaison chimique, voient leurs niveaux d'énergie perturbés par la modification de l'environnement électronique de l'atome. Cela se traduit par de légères variations de la position des pics, dont l'énergie est elle aussi connue et tabulée.

Les analyses XPS ont été réalisées au moyen d'un spectromètre Riber LAS-400. La source de photons possède une anode en magnésium ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$). La tension d'accélération est de $6,5 \text{ kV}$ et le courant d'émission de 30 mA .

Lorsque l'échantillon est isolant ou que le contact électrique avec le spectromètre n'est pas parfait, le pic XPS est déplacé vers les hautes énergies de liaison par rapport à ce que prévoit la théorie. Cet "effet de charge" vient de l'accumulation de charges positives à la surface qui ne peuvent être évacuées. Il en résulte que la surface de l'échantillon est portée à un potentiel atteignant quelques volts ce qui a pour effet de diminuer l'énergie cinétique des photoélectrons. Ce déplacement (ΔE_C) est de l'ordre de quelques eV et concerne tous les niveaux de coeur des atomes présents, ce qui signifie que tous les pics enregistrés sont décalés de la même valeur ΔE_C . La connaissance de la position réelle en énergie d'un seul des pics XPS permet donc de s'affranchir de ce problème et de recalculer la position en énergie de l'ensemble du spectre. La position du pic C1s correspondant à la liaison C-C dans le carbone de contamination ($E_C=284,5 \text{ eV}$ [Mou92]) a été prise comme référence. Cependant, les énergies sont alors connues à $\pm 0,3 \text{ eV}$ près.

II.2.6 La spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer a été utilisée pour déterminer le degré d'oxydation ainsi que l'environnement chimique des éléments constituant les particules de fer revêtues.

Les analyses par spectrométrie Mössbauer ainsi que le traitement des résultats ont été réalisés par Julia Fedotova¹ dans le cadre d'une collaboration avec le "National Scientific and Educational Centre of Particle and High Energy Physics" de l'Université d'État de Biélorussie. Le matériel utilisé est un spectromètre portable à haute vitesse MS2000, équipé d'une source $^{57}\text{Fe}/\text{Rh}$ et d'un détecteur à scintillation en $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$. Les échantillons ont été étudiés en transmission.

Cette technique de spectrométrie d'absorption est basée sur l'effet Mössbauer découvert par Rudolf Ludwig Mössbauer en 1957. L'effet Mössbauer est lié à l'absorption et à la ré-émission résonante d'un photon par le noyau d'un atome. Les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion imposent une modification de l'énergie des photons réémis dans une direction différente de la direction incidente. Ce décalage en énergie traduit l'effet de

¹ Merci à J. Fedotova pour la réalisation de ces analyses et pour l'exploitation des résultats.

recul de l'atome à l'absorption et à l'émission.

Dans le cas où le noyau qui absorbe et réémet se trouve dans une matrice (par exemple un cristal), il y a une probabilité non nulle pour qu'un noyau émette ou absorbe un photon sans recul. Cela constitue l'effet Mössbauer.

En pratique, la spectroscopie Mössbauer consiste à exciter l'échantillon par un rayonnement *gamma* dont l'énergie varie autour d'une énergie de transition nucléaire. La variation d'énergie résulte de l'oscillation de la source qui émet un rayonnement continu, ce phénomène s'appelle l'effet Doppler-Fizeau.

Lorsque l'énergie du rayonnement incident correspond à l'énergie de transition électronique d'un élément présent dans l'échantillon, ce dernier est absorbé entraînant une diminution de l'intensité arrivant sur le détecteur placé à l'arrière de l'échantillon. Pour autant, la majeure partie du rayonnement incident conserve son énergie grâce à l'effet Mössbauer. Le spectre Mössbauer ainsi obtenu est constitué d'un ensemble de multiplets dont l'aspect et la position sont caractéristiques du degré d'oxydation de l'élément chimique étudié, ainsi que de la nature et de l'arrangement des plus proches voisins.

II.2.7 L'analyse thermogravimétrique

Afin d'étudier le comportement à l'oxydation à haute température des particules de fer revêtues, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées. Ce type d'analyse permet de mesurer la variation de la prise de masse de l'échantillon au cours du temps en fonction de la température. L'analyse des données ainsi obtenues, à l'aide de modèles cinétiques appropriés (cf. section I.2.2), permet d'identifier les mécanismes d'oxydation mis en jeu et de calculer l'énergie d'activation associée.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide de la thermobalance SDT Q600 de marque Training Advance Instrument. Elle est constituée d'un four permettant de travailler de l'ambiante jusqu'à 1500°C, d'un module de gestion des gaz permettant l'utilisation de différentes atmosphères (air artificiel, argon, hydrogène, ...) et d'une balance à deux bras parallèles d'une précision de 0,1 μg . Lors des expériences, un creuset en platine contenant l'échantillon est déposé sur l'un des bras tandis qu'un creuset vide de référence est disposé sur l'autre bras. Les tests d'oxydation se déroulent en suivant le protocole énoncé ci-dessous :

1. Mise en place d'un lit de particules de faible masse (de 50 à 100 mg) et donc de faible épaisseur (environ 1,5 mm) dans le creuset en platine en prenant soin de ne

pas "tasser" les particules ; ceci permet à l'oxygène gazeux de diffuser correctement entre les particules. Ainsi, on peut supposer qu'il n'existe ni gradient de pression d'oxygène, ni gradient de température dans le lit de particules pendant le processus d'oxydation.

2. Réalisation d'une isotherme de 60 min à 25°C sous un flux d'argon (100 ml.min^{-1}) afin d'éliminer toutes traces d'oxygène dans l'enceinte du four.
3. Montée en température, sous argon, jusqu'à la valeur désirée (350 - 900°C).
4. Réalisation d'une isotherme de 24 heures ou de 48 heures en fonction de la température de traitement (48h pour le domaine 350-600°C, 24h pour le domaine 600-900°C) sous un flux d'air artificiel sec (20% O_2 , 80% N_2) de 100 ml.min^{-1} . L'utilisation d'air artificiel sec permet de s'affranchir des variations du taux d'humidité de l'atmosphère environnante. Il est ainsi possible de comparer précisément les cinétiques d'oxydation des particules revêtues et non revêtues oxydées dans les mêmes conditions.
5. Refroidissement de l'échantillon four coupé.

Durant les étapes 2 à 4, un logiciel d'acquisition enregistre la variation de masse entre les deux bras de la balance. Cependant, seuls les enregistrements réalisés durant les isothermes (étape 4) seront présentés sur les courbes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Buc07] Bucher S., *Synthèse, caractérisation et aptitude à la mise en forme de poudres revêtues. Applications aux systèmes Fe-N, WC-Co, W-Cu et W-Ag*, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2007.
- [Lor94] Loretto M.H., *Electron beam analysis of materials*, London : Chapman & Hall, 1994.
- [Mou92] Moulder J.F., Stickle W.F. and Bomben K.D., *Handbook of X ray photoelectron spectroscopy : a referenc book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Perkin-Elmer (Physical Electronics Division), 1992.
- [Omo00] Omori M., *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)*, *Materials Science and Engineering* **A287** (2000), 183–188.
- [Ram01] Ramlakhan M., *An experimental study of dry particle coating : devices, operating parameters and application*, Thèse de Doctorat, New Jersey Institute of Technology, 2001.

Chapitre III

CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE ET CHIMIQUE DES PARTICULES REVÊTUES

III.1. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE ET CHIMIQUE DES PARTICULES DE FER REVÊTUES D'ALUMINE

Cette première partie est consacrée à la caractérisation de particules de fer revêtues d'alumine élaborées par le procédé de mécanofusion. Des observations MEB ainsi que des analyses granulométriques ont été réalisées à chacune des étapes du traitement de mécanofusion afin d'étudier l'évolution morphologique des particules.

Puis, la microstructure et la composition chimique des particules revêtues obtenues ont été analysées à différentes échelles : macroscopiquement par DRX, MEB/EDXS, Spectroscopie Mössbauer, et plus localement par XPS et MET.

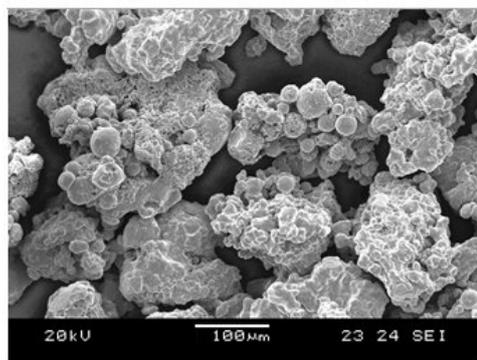
III.1.1 Des poudres commerciales aux particules de fer revêtues d'alumine

La synthèse des particules de fer revêtues d'alumine, dont le protocole a été détaillé précédemment (cf. section II.1.1), comprend deux étapes : un pré-traitement de mécanofusion des particules de fer seules, puis le traitement de mécanofusion du mélange fer pré-traité/alumine à proprement parler.

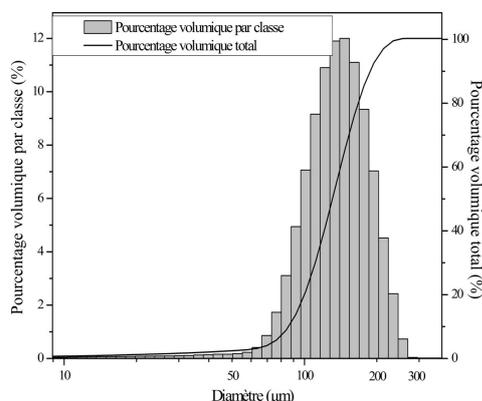
III.1.1.1 Les poudres commerciales

Les poudres de fer utilisées au cours de cette étude proviennent de la Société des Poudres Métalliques de Sénécourt. Elles ont une pureté de 99,5 % et une distribution en taille comprise entre 6 et 300 μm . Elles ont subi un tamisage entre 80 et 200 μm . Les poudres d'alumine proviennent quant à elles de la société PRESI. Elles ont une pureté de 99,99 % pour une taille inférieure à 15 μm .

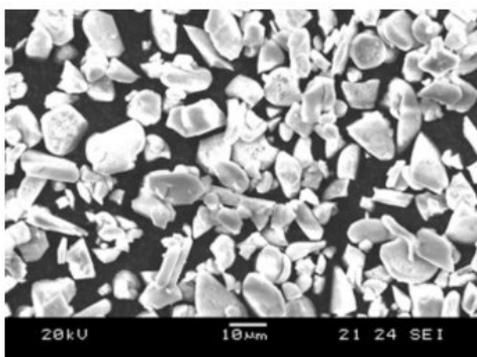
La figure III.1 présente les images MEB (figure III.1 (a) et (c)) ainsi que les distributions granulométriques (figure III.1 (b) et (d)) de la poudre de fer tamisée et de la poudre d'alumine. La figure III.1-a montre que la poudre de fer est en réalité fortement agglomérée. Les particules qui composent les agglomérats présentent une morphologie régulière et possèdent une surface lisse. Compte tenu de l'état d'agglomération important



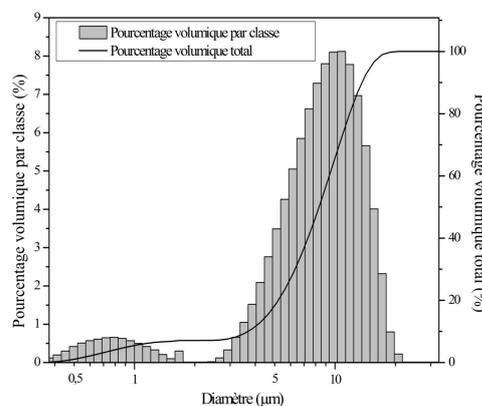
(a) Image MEB de la poudre de fer tamisée



(b) Distribution granulométrique de la poudre de fer tamisée



(c) Image MEB de la poudre d'alumine commerciale



(d) Distribution granulométrique de la poudre d'alumine commerciale

Figure III.1: Images MEB (a et c) et distributions granulométriques (b et d) de la poudre de fer tamisée et de la poudre d'alumine commerciale utilisées lors de cette étude.

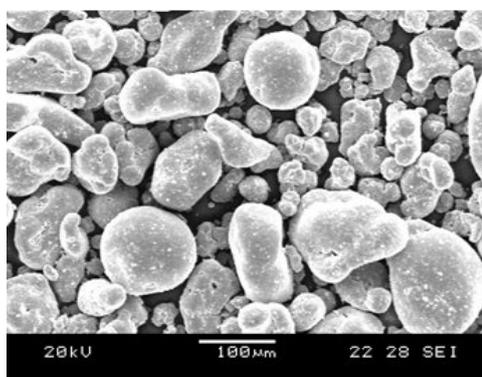
des particules de fer, l'interpolation des résultats de l'analyse granulométrique (figure III.1-b) est délicate. Les particules élémentaires les plus fines ($<50 \mu\text{m}$) semblent s'agglomérer pour former une population dont la distribution granulométrique est centrée sur $140 \mu\text{m}$. L'analyse granulométrique présentée sur la figure III.1-b montre la présence de particules de fer d'un diamètre supérieur à $200 \mu\text{m}$. Cela résulte directement de la morphologie de la poudre de fer. En effet, les agglomérats n'étant pas sphériques, il se peut qu'ils présentent un diamètre équivalent supérieur à $200 \mu\text{m}$ dans l'une des directions et inférieur dans l'autre, leur permettant ainsi de passer au travers des mailles du tamis. De plus, l'analyse par granulométrie laser requiert des particules sphériques sans quoi la répartition volumique dans les différentes classes de taille peut être faussée.

La mise en œuvre d'un pré-traitement de mécanofusion de 2 heures a pour but, d'une part, de casser les agglomérats (aspect broyeur du réacteur de mécanofusion), et d'autre part de former des particules de fer plus sphériques et plus homogènes en taille (cf. section I.1.5.1).

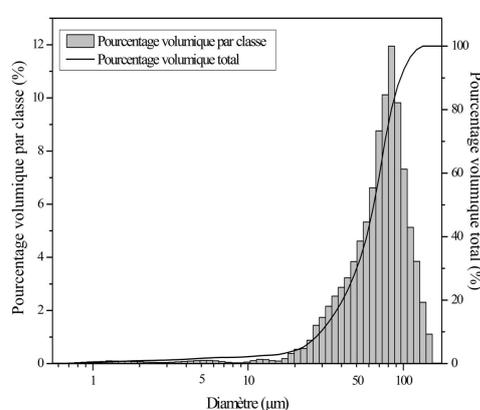
La figure III.1-c montre que la poudre d'alumine a un aspect très anguleux. La figure III.1-d présentant les résultats de l'analyse granulométrique, montre que la poudre d'alumine présente une répartition bi-modale. Les particules de taille comprise entre 3 et 11 μm représentent 90 % du volume total des particules d'alumine. Les 10 % restant sont constitués de particules dont le diamètre est inférieur à 2 μm .

III.1.1.2 La poudre de fer résultant du pré-traitement de mécanofusion

La poudre de fer tamisée a donc subi un pré-traitement de mécanofusion de 2 heures. La figure III.2-a montre que les particules de fer ont un aspect relativement sphérique. Ces particules ont une taille comprise entre 0,5 et 140 μm , la granulométrie étant centrée sur 80 μm comme le montre la figure III.2-b.



(a) Image MEB des particules de fer pré-traitées 2 heures.



(b) Distribution granulométrique des particules de fer pré-traitées 2 heures.

Figure III.2: Image MEB (a) et distribution granulométrique (b) des particules de fer après 2h de mécanofusion.

La comparaison des figures III.1-a et III.2-a démontre sans conteste l'effet du procédé de mécanofusion. En effet, les agglomérats ont été en partie brisés comme le montre la présence de petites particules de fer. De plus, les agglomérats restant présentent une surface beaucoup plus lisse et une forme plus sphérique. Enfin, les figures III.1-b et III.2-b

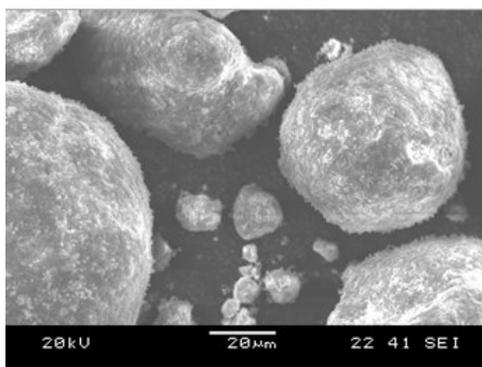
montrent que la distribution granulométrique des particules est moins étendue après le pré-traitement.

III.1.1.3 Les particules de fer revêtues d'alumine obtenues par mécanofusion

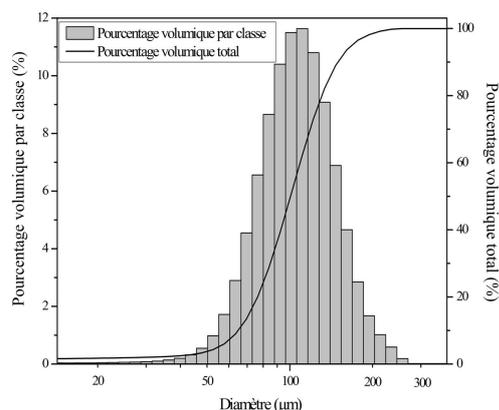
Après l'ajout de la poudre d'alumine, le mélange a été soumis à un traitement de mécanofusion de 8 heures.

Les particules obtenues sont alors tamisées afin d'éliminer les particules ayant un diamètre inférieur à $40\ \mu\text{m}$, le but de ce tamisage étant d'éliminer les particules d'alumine n'ayant pas servi à revêtir les particules de fer lors du procédé de mécanofusion.

La figure III.3 présente une image MEB (a) ainsi que la distribution granulométrique (b) des particules mécanofusées. Ces particules ont une forme sphérique (figure III.3-a) et un diamètre équivalent compris entre 38 et $270\ \mu\text{m}$, avec une granulométrie centrée sur $110\ \mu\text{m}$ (figure III.3-b).



(a) Image MEB des particules mécanofusées.



(b) Distribution granulométrique des particules mécanofusées.

Figure III.3: Images MEB (a) et distribution granulométrique (b) des particules mécanofusées.

III.1.2 Caractérisation multi-échelles des particules de fer revêtues d'alumine

Les particules mécanofusées ont été analysées à différentes échelles afin d'étudier leur microstructure et leur composition chimique.

III.1.2.1 Identification des phases par diffraction des rayons X

Le diffractogramme obtenu, à partir des particules mécanofusées, est présenté sur la figure III.4. Il montre la présence de pics caractéristiques du fer (structure cubique centrée, $a=0,29 \text{ nm}$) et de l'alumine stable α (rhomboédrique, $a=0,48 \text{ nm}$; $c=1,3 \text{ nm}$).

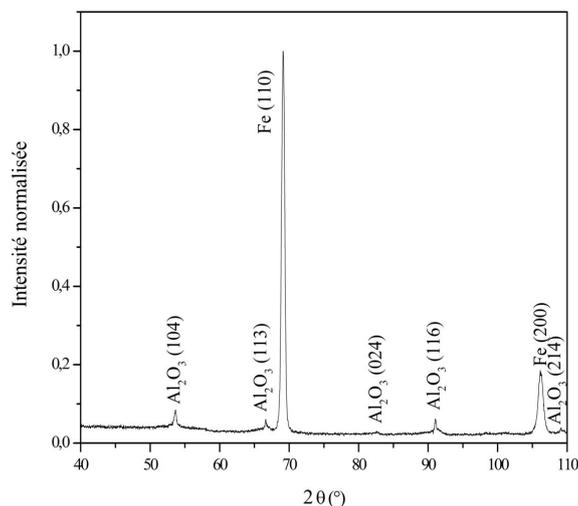


Figure III.4: Diffractogramme enregistré sur les particules de fer revêtues d'alumine élaborées par le procédé de mécanofusion. (λ_{Cr})

III.1.2.2 Observation en coupe par microscopie électronique à balayage

Afin de vérifier si les particules de fer ont bien été revêtues d'une couche d'alumine, elles ont été observées en coupe au MEB et leur composition a été analysée par spectrométrie de dispersion en énergie des rayons X (EDXS).

La figure III.5 présente une vue en coupe des particules obtenues après mécanofusion (a) ainsi que les cartographies chimiques du fer (b), de l'aluminium (c) et de l'oxygène (d). L'image MEB en mode électrons rétrodiffusés (figure III.5-a) met en évidence l'existence d'un revêtement à la surface des particules ; le matériau constituant le revêtement présentant un numéro atomique plus faible que le matériau de cœur. Les cartographies chimiques associées (figures III.5-b à d) indiquent que la particule de cœur est constituée de fer, alors que le matériau de revêtement est constitué d'aluminium et d'oxygène. La figure III.5 montre donc clairement qu'il y a eu formation d'un revêtement d'alumine à la surface des particules de fer.

La cartographie chimique du fer (figure III.5-b) révèle la présence de fer au sein de la couche d'alumine. La présence de fer au sein du revêtement est probablement due au pré-traitement de mécanofusion de 2 heures. Ce pré-traitement brise en partie les agglomérats

de fer, conduisant ainsi à la formation de petites particules de fer qui viennent "enrober" les particules plus grosses et les agglomérats encore intacts, les rendant ainsi plus sphériques. Les particules d'alumine ainsi que les particules élémentaires de fer n'ayant pas participé à ce processus vont alors se déposer conjointement à la surface des particules et des agglomérats de fer au cours du procédé de mécanofusion. Le revêtement formé autour des particules de fer a une épaisseur variable allant de 0 à 10 μm . Certaines particules de fer présentent donc des "portions de surface" non revêtues.

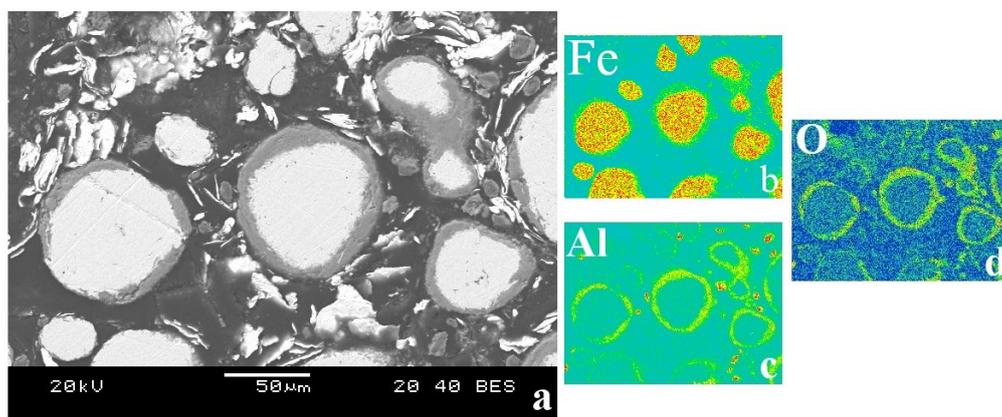


Figure III.5: Image MEB en électrons rétrodiffusés (a) et cartographies chimiques du fer (b) de l'aluminium (c) et de l'oxygène (d) des particules mécanofusées observées en coupe.

III.1.2.3 Analyse par spectroscopie Mössbauer de l'environnement chimique et du degré d'oxydation du fer

La figure III.6 présente les spectres Mössbauer relatifs à la poudre de fer commerciale tamisée (a), au fer mécanofusé 2 heures (b), et aux particules de fer revêtues d'alumine par mécanofusion (c).

Les spectres réalisés sur le fer commercial (III.6-a) et sur le fer mécanofusé 2 heures (III.6-b) présentent tous les deux six pics d'absorption relatifs à la présence de fer métallique. Le spectre réalisé sur les particules de fer revêtues d'alumine (III.6-c) présente quant à lui le sextuplet du fer atomique et deux pics supplémentaires. Ces pics, situés à 0,34 et 0,71 $mm.s^{-1}$, correspondent à un oxyde de fer présentant des propriétés superparamagnétiques. Le caractère superparamagnétique est attribué à la présence de particules magnétiques de taille nanométrique [Mur08, Tad07].

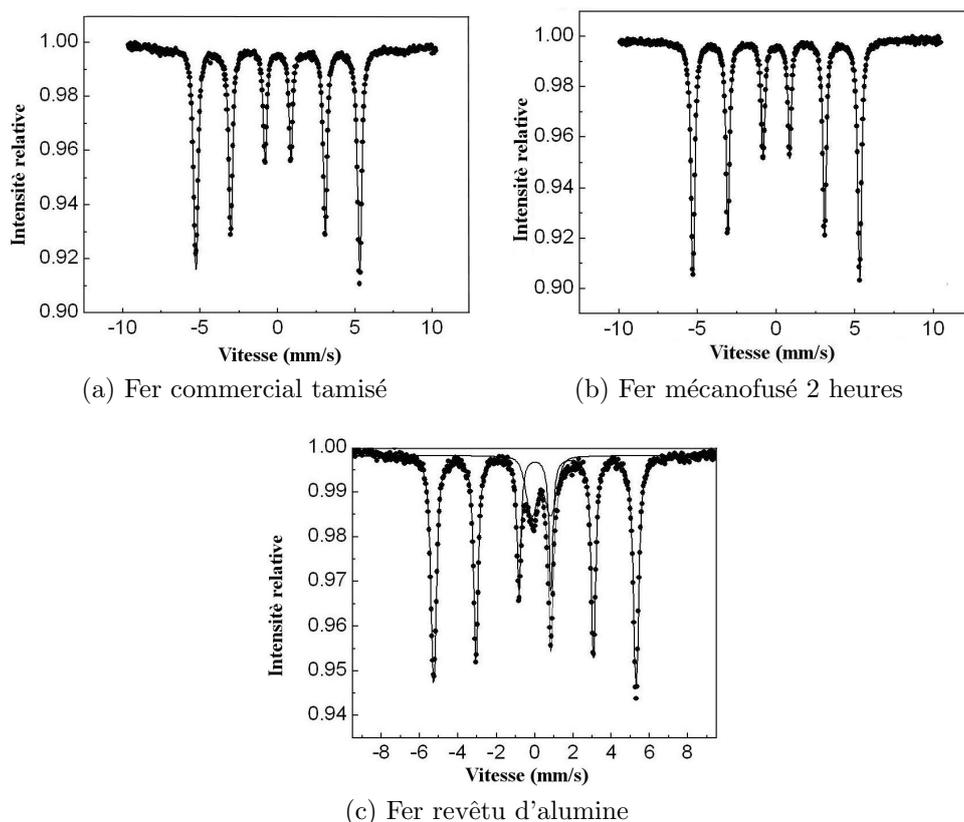


Figure III.6: Spectres Mössbauer relatifs à la poudre de fer commerciale tamisée (a), au fer mécanofusé 2 heures (b) et aux particules de fer revêtues d'alumine (c).

III.1.2.4 Analyse par spectroscopie de photoélectrons de la composition chimique de surface du revêtement

La figure III.7 présente le spectre XPS global réalisé à la surface des particules de fer revêtues d'alumine, tandis que la figure III.8 présente des spectres à plus haute résolution réalisés dans différentes gammes d'énergies de liaison.

Le pic 1s du carbone de contamination est situé à une énergie cinétique de $964,9 \pm 0,2$ eV et c'est à partir de cette valeur que les spectres XPS en énergie de liaison ont été calculés (cf. section II.2.5).

Les figures III.8-a à c montrent les spectres XPS réalisés, respectivement, dans les intervalles d'énergie de liaison 50-130, 525-536 et 700-728 eV. Le spectre présenté sur la figure III.8-a révèle l'existence de sept pics : deux pics sont reliés à la présence d'aluminium dans l'alumine (pics à 73,5 et $118,4 \pm 0,2$ eV) tandis que deux autres pics sont reliés à la présence de fer dans l'hématite (pics à 55,7 et $93,8 \pm 0,2$ eV). Les pics situés à 101,1 et $109,1 \pm 0,2$ eV sont associés respectivement aux plasmons de volume (BP) et de surface

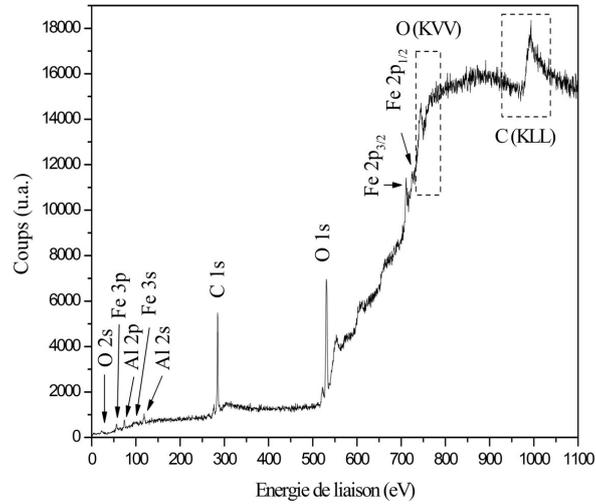


Figure III.7: Spectre XPS réalisé sur les particules de fer revêtues d'alumine par le procédé de mécanofusion.

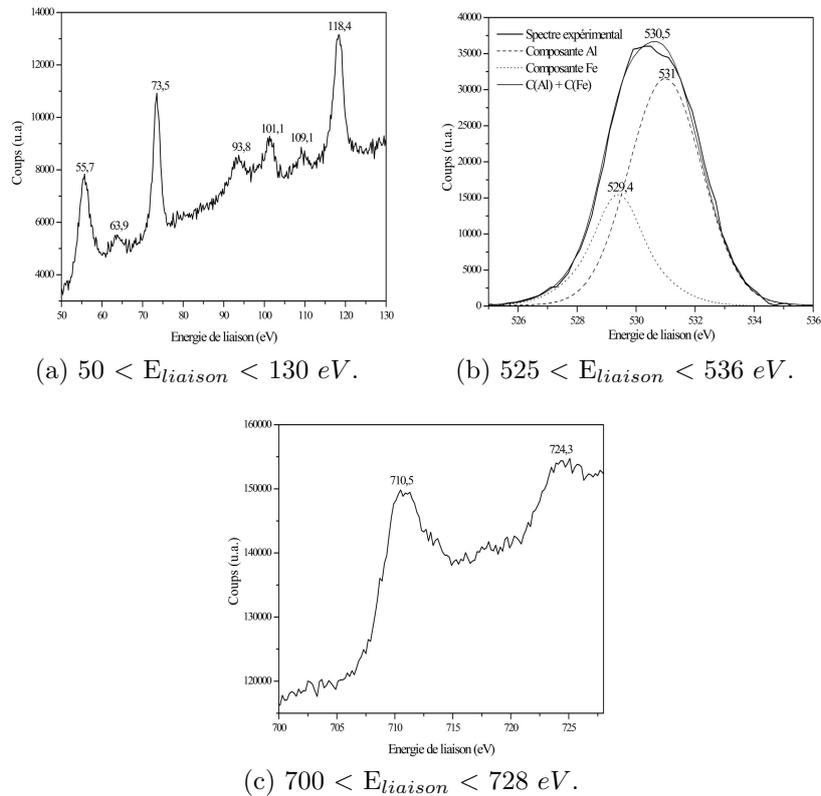


Figure III.8: Spectres XPS réalisés sur les particules de fer revêtues d'alumine dans différentes gammes d'énergies de liaison.

(SP) du seuil 2s de l'aluminium, tandis que le pic situé à $63,9 \pm 0,2$ eV est associé au plasmon de surface du seuil 2p de l'aluminium, comme le montre le tableau III.1 [Jeu99, Gre91]. Le plasmon de volume du seuil 2p n'est pas visible sur ce spectre car il est situé à une énergie proche du seuil 3p du fer.

$E_{liaison}$ (eV)	Éléments	Orbitales / Plasmons	Composés	Références
55,7	Fe / Al	3p / BP(2p)	Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	[Bri80] / [Jeu99]
63,9	Al	SP(2p)	Al ₂ O ₃	[Jeu99]
73,5	Al	2p	Al ₂ O ₃	[Tho92]
93,8	Fe	3s	Fe ₂ O ₃	[Mil83]
101,1	Al	BP(2s)	Al ₂ O ₃	[Gre91]
109,1	Al	SP(2s)	Al ₂ O ₃	[Gre91]
118,4	Al	2s	Al ₂ O ₃	[McG73]

Tableau III.1: Tableau présentant la correspondance entre l'énergie de liaison des pics déterminée à partir de la figure III.8-a (donnée à $\pm 0,2$ eV), les éléments et les composés associés, les orbitales ou les plasmons (BP = plasmon de volume, SP = plasmon de surface) concernés.

La figure III.8-b présente un large pic, centré à $530,5 \pm 0,2$ eV, attribué à l'oxygène présent à la surface du revêtement. L'importante largeur de ce pic est due au fait qu'il résulte de deux composantes, à savoir, le seuil 1s de l'oxygène dans une matrice d'hématite et le seuil 1s de l'oxygène dans une matrice d'alumine (cf. tableau III.2). Ce pic a donc été déconvolué à l'aide de deux gaussiennes centrées sur les énergies de liaison déterminées dans la littérature pour les seuils 1s de l'oxygène dans l'hématite ($529,4 \pm 0,2$ eV) et dans l'alumine ($531,5 \pm 0,2$ eV). Comme le montre la figure III.8-b, la déconvolution de ces deux gaussiennes s'ajuste de manière très satisfaisante au pic expérimental.

$E_{liaison}$ (eV)	Élément	Orbitales	Composés	Références
529,4	O	1s	Fe ₂ O ₃	[Wag80]
531,5	O	1s	Al ₂ O ₃	[Wag80]

Tableau III.2: Tableau présentant la correspondance entre l'énergie de liaison des pics déterminée à partir de la figure III.8-b (donnée à $\pm 0,2$ eV), les éléments et les composés associés, les orbitales concernées.

Enfin, la figure III.8-c présente deux pics situés à 710,5 et $724,3 \pm 0,2$ eV relatifs à la présence de fer dans une matrice de Fe₂O₃ (cf. tableau III.3).

La figure III.7 présente un pic supplémentaire, situé à $23 \pm 0,2$ eV associé au seuil 2s de l'oxygène dans une matrice d'alumine [She98].

III.1. Caractérisation microstructurale et chimique des particules de fer revêtues d'alumine

$E_{liaison}(eV)$	Élément	Orbitales	Composés	Références
710,5	Fe	$2p_{\frac{3}{2}}$	Fe_2O_3	[Bri80]
724,3	Fe	$2p_{\frac{1}{2}}$	Fe_2O_3	[Tan90]

Tableau III.3: Tableau présentant la correspondance entre l'énergie de liaison des pics déterminée à partir de la figure III.8-c (donnée à $\pm 0,2 eV$), les éléments et les composés associés, les orbitales concernées.

Les concentrations atomiques déterminées à partir du calcul de l'aire des pics $2p_{\frac{3}{2}}$ du fer, 2p de l'aluminium, 1s du carbone et de la déconvolution du pic 1s de l'oxygène sont présentées dans le tableau III.4.

$E_{liaison}(eV)$	Éléments	Orbitales	Pourcentage atomique
73,5	Al	2p	14,3
284,5	C	1s	50,1
529,4	O (Fe_2O_3)	1s	8,0
531,5	O (Al_2O_3)	1s	22,8
710,5	Fe	$2p_{\frac{3}{2}}$	4,8

Tableau III.4: Tableau présentant les concentrations atomiques déterminées à partir du calcul de l'aire des pics $2p_{\frac{3}{2}}$ du fer, 2p de l'aluminium, 1s du carbone et des déconvolutions du pic 1s de l'oxygène.

En tenant compte de l'incertitude de 10 % sur la mesure des concentrations atomiques (cf. section II.2.5), les valeurs déterminées confirment la présence d'alumine et d'hématite à la surface du revêtement. Enfin, en excluant le carbone de contamination, ces pourcentages atomiques indiquent que la surface du revêtement est constituée d'environ 75% atomique d'alumine et 25% atomique d'hématite.

III.1.2.5 Analyses de la microstructure et de la composition en microscopie électronique en transmission

Une lame mince a été découpée, à l'aide d'un FIB, dans une particule de fer revêtue d'alumine élaborée par le procédé de mécanofusion (cf. section II.2.4.1). L'HAADF ainsi que la diffraction électronique ont été utilisées afin d'observer la microstructure et d'analyser la composition chimique des différentes zones de l'échantillon. L'EFTEM a été utilisée sur cette même lame mince pour analyser la répartition des espèces chimiques à l'interface fer/alumine.

L'étude de cet échantillon a montré que la lame mince préparée est légèrement trop épaisse pour exploiter toutes les possibilités offertes par le microscope électronique en transmission. Néanmoins, les analyses réalisées ont permis d'extraire un certain nombre d'informations importantes détaillées ci-dessous.

Analyse HAADF et diffraction électronique

La figure III.9 présente l'image obtenue par HAADF de la lame mince. Cette image présente trois zones distinctes (numérotées de 1 à 3) qui peuvent être attribuées dans un premier temps, en fonction de la géométrie et du contraste en "Z", à la couche de platine déposée *in situ* (1) (cf. section II.2.4.1), au revêtement d'alumine (2) et à la partie supérieure de la particule de fer (3). La différence de contraste dans la bande qui se situe dans le bas de la lame est la conséquence d'une épaisseur plus faible. Cela explique pourquoi les détails semblent mieux définis dans cette bande.

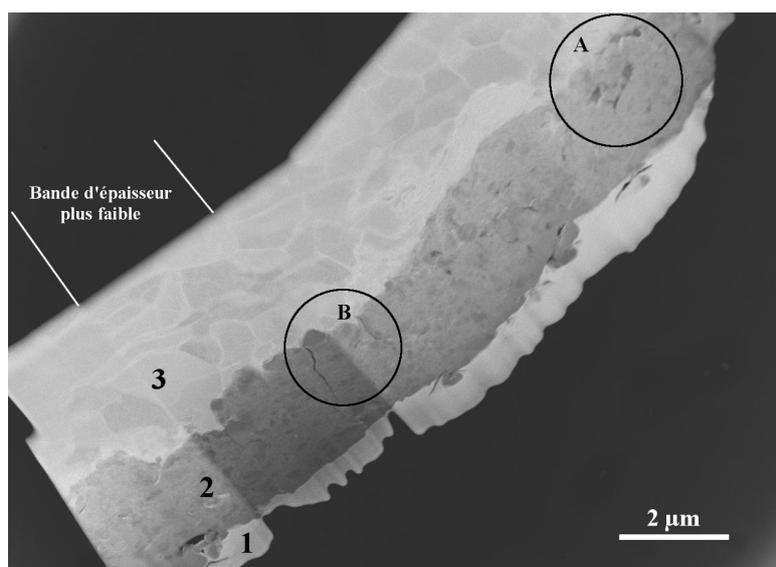


Figure III.9: Image, en champ sombre annulaire à grand angle, d'une lame mince réalisée à partir d'une particule de fer revêtue d'alumine élaborée par le procédé de mécanofusion. Le cercle A met en évidence des porosités tandis que le cercle B met en évidence des fissures au sein du revêtement.

Les clichés de diffraction électronique, présentés figure III.10, ont été réalisés dans chacune des trois zones identifiées sur l'image III.9 afin de déterminer leur composition. Le cliché (a), réalisé dans la zone 1, présente les anneaux de diffraction relatifs aux plans (111), (200), (220) et (311) du platine. Le cliché (b), correspondant à la zone 2, présente les anneaux relatifs aux plans (012), (014), (113), (115), (116) et (030) de l'alumine stable

α . Finalement, le cliché (c) issu de la zone 3, montre les tâches de diffraction relatives aux plans (002) et (202) d'un cristal de fer orienté dans la direction [001].



(a) Cliché de diffraction réalisé dans la zone (1).

(b) Cliché de diffraction réalisé dans la zone (2).

(c) Cliché de diffraction réalisé dans la zone (3).

Figure III.10: Clichés de diffraction réalisés dans chacune des trois zones de la lame mince présentée figure III.9.

L'indexation des anneaux (III.10-a et b) ou des taches (III.10-c) issus des clichés de diffraction confirme bien la séquence déterminée à partir de la figure III.9, à savoir : la couche (1) est bien constituée de platine, la couche (2) d'alumine et la zone (3) de fer.

La figure III.9 montre clairement que la couche de fer à la surface de la particule présente une structure granulaire. Cette structure résulte du pré-traitement de 2 heures appliqué à la poudre commerciale de fer, au cours duquel les grosses particules de fer et les agglomérats encore intacts sont revêtus par les petites particules de fer, provenant de la destruction des agglomérats. De plus, la figure III.9 montre que la couche d'alumine contient des porosités (cercle A). Enfin, il existe, au sein de la couche d'alumine, des fissures orientées perpendiculairement à l'interface (cercle B). Ces fissures se sont probablement formées lors de la préparation des lames au FIB, néanmoins, il est impossible d'affirmer que ces fissures n'étaient pas présentes avant la découpe.

Analyse en énergie filtrée

Grâce à l'EFTEM, il est possible de réaliser une cartographie chimique des éléments présents au niveau de l'interface fer/alumine. Malheureusement, seuls le fer et l'oxygène ont pu être cartographiés du fait de la présence de fer dans le revêtement. En effet, les seuils de pertes d'énergies de l'aluminium ($L_{2,3}$ à 72,7 eV et L_1 à 117,8 eV), accessibles

avec le détecteur utilisé lors de ce travail, sont perturbés par les seuils $M_{2,3}$ (52,7 eV) et M_1 (91,4 eV) du fer lors de l'application de la méthode des trois fenêtres.

La figure III.11-a présente une image en champ sombre de l'interface fer/alumine. Les figures III.11-b et c, effectuées dans cette même zone, présentent respectivement les cartographies chimiques du fer et de l'oxygène.

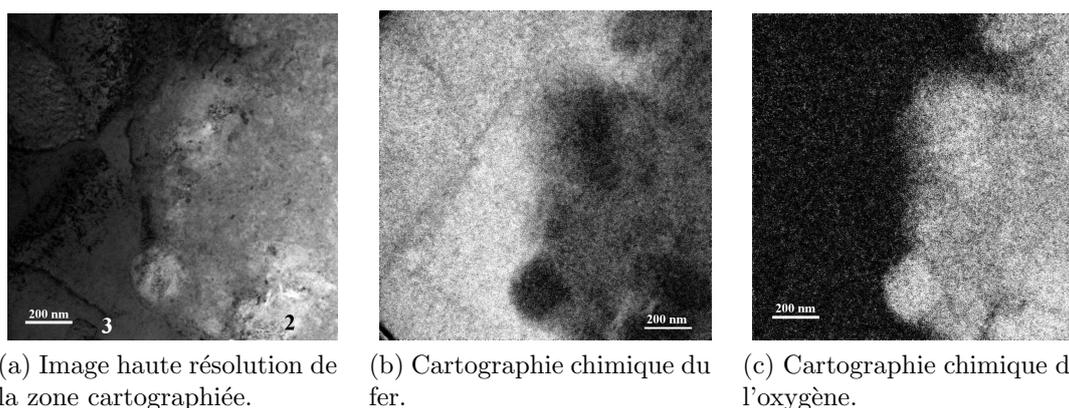


Figure III.11: Image en champ sombre (a) et cartographies chimiques en énergie filtrée du fer (b) et de l'oxygène (c) réalisées au niveau de l'interface fer/alumine.

La figure III.11-b confirme bien la présence de fer au sein de la couche d'alumine. La figure III.11-c montre, quant à elle, qu'il n'y a pas d'oxygène dans la zone de fer (3) ce qui indique que le fer présent dans cette zone n'est pas oxydé.

III.1.3 Conclusions

Les observations MEB ainsi que les analyses granulométriques ont permis de montrer que la morphologie de la poudre de fer a évolué au cours du pré-traitement de mécano-fusion. En effet, la poudre de fer initialement sous forme d'agglomérats irréguliers s'est transformée en agglomérats à surface lisse et aux formes plus sphériques. De plus, certains agglomérats ont été brisés, conduisant à la formation de fines particules de fer. La distribution en taille de la poudre de fer est donc moins large après le pré-traitement

La DRX confirme bien la présence de fer et d'alumine; aucun autre élément ou composé chimique n'est détecté, dans la limite de détection des rayons X.

Les observations MEB et les analyses EDXS ont montré que les particules de fer sont recouvertes d'une couche d'alumine discontinue d'épaisseur variable allant de 0 à 10 μm .

De plus, les cartographies chimiques des éléments indiquent la présence de fer au sein de la couche d'alumine.

La spectrométrie Mössbauer montre que la poudre de fer mécanofusée 2 heures ne s'est pas oxydée alors que les particules de fer revêtues d'alumine contiennent un oxyde de fer présentant des propriétés superparamagnétiques.

Les analyses XPS ont mis en évidence la présence d'alumine (75 %at) et d'hématite (25 %at) à la surface des particules revêtues.

Les observations réalisées par MET révèlent l'existence de porosités et de fissures dans le revêtement d'alumine. Enfin, l'EFTEM a permis de mettre en évidence la présence de fer dans la couche d'alumine.

Ces résultats permettent donc de dire que le revêtement d'alumine contient de l'hématite présente sous forme de grains nanométriques.

La présence d'hématite au sein du revêtement peut s'expliquer simplement :

1. Lors du pré-traitement de mécanofusion il y a formation de petites particules de fer (fractionnement des agglomérats + broyage),
2. Ces petites particules de fer sont "piégées" dans le revêtement d'alumine lors de sa formation par mécanofusion,
3. L'oxydation de ces particules intervient très certainement lors du traitement de mécanofusion, du fait de leur faible taille et de l'augmentation de température au sein du réacteur. En effet, l'ajout de la poudre d'alumine entraîne une augmentation de volume dans l'enceinte, et par conséquent un accroissement du travail fourni par les pièces internes ; accroissement du travail qui se traduit par une élévation de la température dans le réacteur.

L'oxydation des petites particules de fer se produit vraisemblablement après le pré-traitement puisque les analyses Mössbauer ont montré que les particules de fer ne sont pas oxydées après les 2 heures de pré-traitement.

III.2. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE ET CHIMIQUE DES PARTICULES DE FER REVÊTUES D'ALUMINIUM

La microstructure, ainsi que la composition chimique, des particules de fer revêtues d'aluminium par FB-MOCVD, ont été caractérisées à différentes échelles. Cette caractérisation a été réalisée en suivant un déroulement identique à celui employé pour les particules de fer revêtues d'alumine synthétisées par mécanofusion.

III.2.1 Caractérisation multi-échelles des particules de fer revêtues d'aluminium

III.2.1.1 Identification des phases par diffraction des rayons X

Afin d'identifier les phases présentes, les particules obtenues par FB-MOCVD ont été analysées par DRX. Le diffractogramme présenté sur la figure III.12 confirme la présence des pics relatifs au fer (structure cubique centrée, $a=0,29 \text{ nm}$) et à l'aluminium (structure cubique faces centrées, $a=0,41 \text{ nm}$). Il n'y a pas eu formation d'oxyde ou d'intermétallique, dans la limite de détection des rayons X.

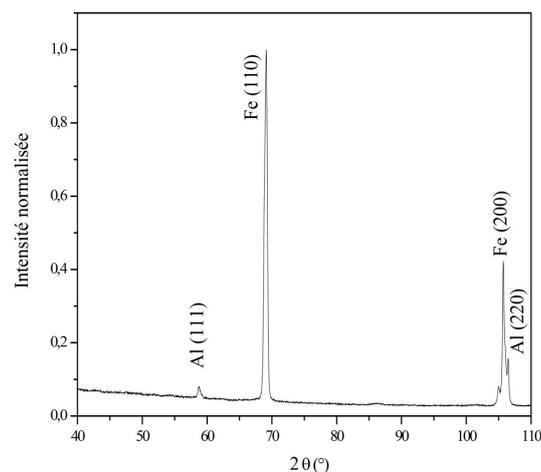


Figure III.12: Diffractogramme enregistré sur les particules de fer revêtues d'aluminium élaborées par FB-MOCVD. (λ_{Cr})

III.2. Caractérisation microstructurale et chimique des particules de fer revêtues d'aluminium

La présence d'aluminium dans l'échantillon analysé semble donc indiquer qu'il y a bien eu formation d'un dépôt d'aluminium à la surface des particules de fer au cours du procédé FB-MOCVD.

III.2.1.2 Observations par microscopie électronique à balayage

La surface des particules présentée sur la figure III.13 semble être composée de grains sub-micrométriques et micrométriques. De plus, ces grains recouvrent apparemment toute la surface des particules.

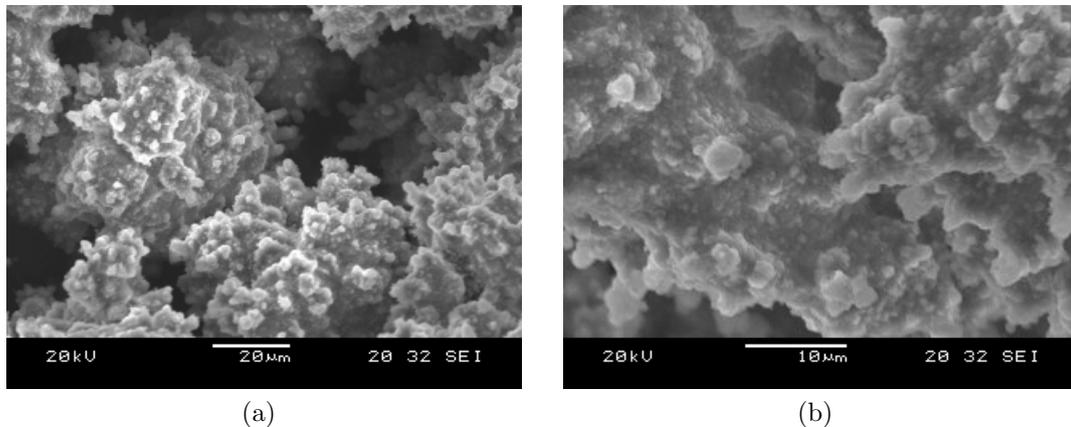


Figure III.13: Images MEB à différents grossissements de la surface des particules de fer revêtues par FB-MOCVD.

Ces particules ont également été observées en coupe au MEB et ont été analysées par EDXS. La figure III.14 présente une image MEB en coupe d'une particule de fer revêtue d'aluminium (a) ainsi que les cartographies chimiques du fer (b) et de l'aluminium (c). L'image MEB en électrons rétrodiffusés révèle l'existence d'un revêtement à la surface de la particule; celui-ci présente un numéro atomique plus faible que celui de la particule. Les cartographies X du fer et de l'aluminium montrent que la particule est constituée de fer tandis que le revêtement contient de l'aluminium. Il y a donc bien eu formation d'un revêtement d'aluminium à la surface des particules de fer.

L'observation d'un nombre significatif de particules a montré que le revêtement formé recouvre entièrement toutes les particules de fer et qu'il a une épaisseur comprise entre 1 et 3 μm. Ainsi, malgré la quantité limitée de précurseur d'aluminium disponible au sein du four de fluidisation, il n'y a pas formation de zone de dépôt préférentielle, toutes les particules sont entièrement recouvertes par une couche d'aluminium relativement uniforme en

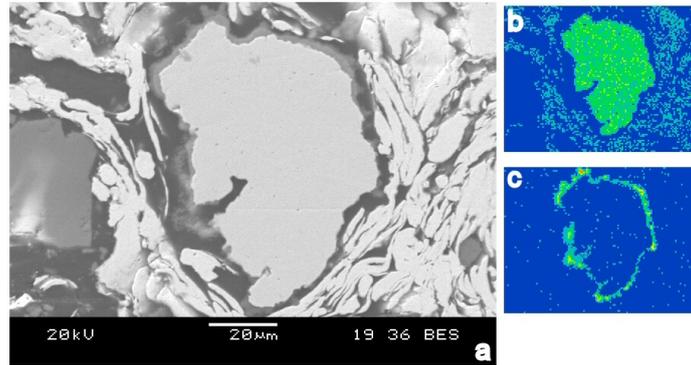


Figure III.14: Image MEB (a) et cartographies chimiques du fer (b) et de l'aluminium (c) réalisées sur une particule de fer revêtue d'aluminium observée en coupe.

épaisseur. Ce résultat est imputé au lit fluidisé qui permet une mise en suspension efficace des particules, ainsi que la formation d'un mélange uniforme et intime des particules et du précurseur dans le four de traitement.

III.2.1.3 Analyse par spectroscopie Mössbauer de l'environnement chimique et du degré d'oxydation du fer

La figure III.15 présente les spectres Mössbauer obtenus à partir de la poudre de fer commerciale (a) et des particules de fer revêtues d'aluminium par FB-MOCVD (b). Ces spectres présentent tous les deux six pics d'absorption relatifs à la présence de fer métallique.

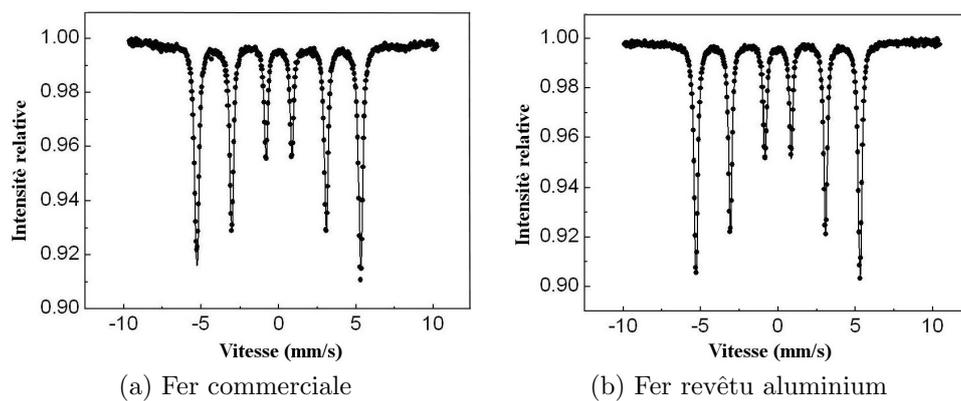


Figure III.15: Spectres Mössbauer obtenus à partir de la poudre de fer commerciale (a) et des particules de fer revêtues d'aluminium par FB-MOCVD (b).

Le fer présent dans les particules de fer revêtues d'aluminium est donc à l'état métal-

lique, il n'y a pas eu formation d'oxyde de fer ou d'intermétallique au cours du processus de dépôt.

III.2.1.4 Analyse par spectroscopie de photoélectrons de la composition chimique de surface du revêtement

L'analyse des phases par DRX révèle uniquement la présence de fer et d'aluminium au sein de l'échantillon. Néanmoins, compte tenu de la grande affinité de l'aluminium vis-à-vis de l'oxygène, des analyses par spectroscopie de photoélectrons ont été menées afin de confirmer ou d'infirmer la présence éventuelle d'une couche d'alumine à la surface des particules de fer revêtues d'aluminium.

La figure III.16 présente le spectre XPS global réalisé à la surface des particules de fer revêtues d'aluminium, tandis que la figure III.17 présente les spectres à plus haute résolution réalisés dans différentes gammes d'énergies de liaison.

Le pic 1s du carbone de contamination est situé à une énergie cinétique de $964,4 \pm 0,2$ eV et c'est donc à partir de cette valeur que les spectres XPS en énergie de liaison ont été calculés.

Les figures III.17-a et b montrent des spectres XPS réalisés, respectivement, dans les intervalles d'énergie de liaison 50-130 et 526-536 eV. Le spectre de la figure III.17-a présente quatre pics distincts. Les pics situés à 74,3 et $119,2 \pm 0,2$ eV correspondant aux pics 2p et 2s de l'aluminium dans une matrice d'alumine, tandis que les pics à 63,2 et $109,9 \pm 0,2$ eV sont associés aux plasmons de surface 2p et 2s de l'aluminium, comme le montre le tableau III.5. Le spectre de la figure III.17-b présente un pic situé à $531,5 \pm 0,2$ eV relatif à la présence d'oxygène dans une matrice d'alumine (cf. tableau III.5). Enfin, la figure III.16 présente un pic à $23,6 \pm 0,2$ eV associé au seuil 2s de l'oxygène dans une matrice d'alumine.

Les concentrations atomiques calculées à partir de l'aire des pics 1s de l'oxygène et 2p de l'aluminium confirment bien la présence d'alumine à la surface des particules de fer revêtues d'aluminium par FB-MOCVD.

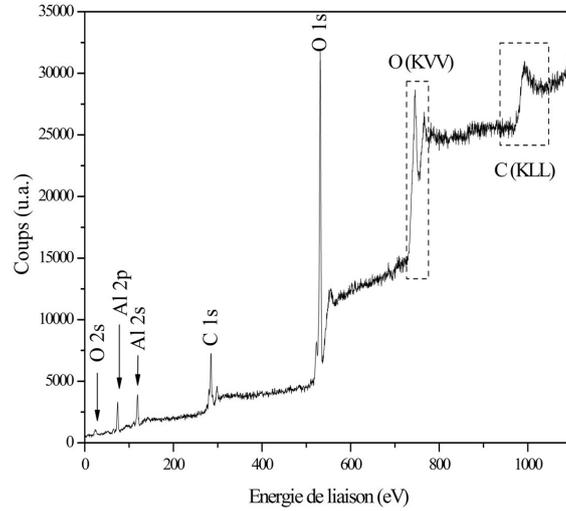


Figure III.16: Spectre XPS réalisé sur des particules de fer revêtues d'aluminium par FB-MOCVD.

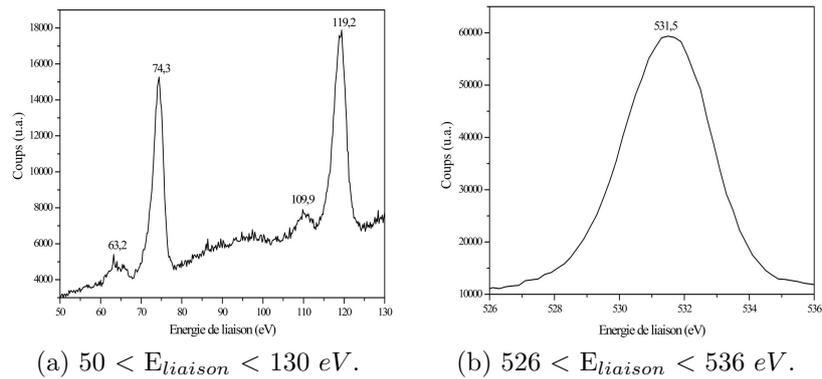


Figure III.17: Spectres XPS réalisés sur les particules de fer revêtues d'aluminium dans différentes gammes d'énergies de liaison.

III.2. Caractérisation microstructurale et chimique des particules de fer revêtues d'aluminium

$E_{liaison}$ (eV)	Éléments	Orbitales / Plasmons	Composés	Références
23,6	O	2s	Al ₂ O ₃	[Str98]
63,2	Al	SP(2p)	Al ₂ O ₃	[Jeu99]
74,3	Al	2p	Al ₂ O ₃	[Str98]
109,9	Al	SP(2s)	Al ₂ O ₃	[Gre91]
119,2	Al	2s	Al ₂ O ₃	[Str98]
531,5	O	1s	Al ₂ O ₃	[Str98]

Tableau III.5: Tableau présentant la correspondance entre l'énergie de liaison des pics déterminée à partir des figures III.17-a et b (donnée à $\pm 0,2$ eV), les éléments et composés associés, les orbitales ou les plasmons (SP = plasmon de surface) concernés.

III.2.1.5 Analyses de la microstructure et de la composition par microscopie électronique en transmission

Une lame mince a été découpée, au FIB, dans une particule de fer revêtue d'aluminium par FB-MOCVD. La SAED et l'EFTEM ont permis d'étudier la composition chimique des différentes zones de l'échantillon. Cet échantillon était lui aussi trop épais pour exploiter toutes les possibilités offertes par le microscope.

Spectrométrie en énergie filtrée

L'échantillon a fait l'objet d'une étude par spectrométrie en énergie filtrée afin de localiser les différents éléments. La figure III.18 présente une image MET de la lame mince (a) ainsi que les images filtrées en énergie réalisées pour les éléments Fe (b), Al (c) et O (d).

Sur l'image III.18-a, quatre zones, numérotées de 1 à 4, ont été mises en évidence. La zone 1 est majoritairement composée de fer et correspond par conséquent au cœur de la particule revêtue. La zone 2, dont l'épaisseur varie de 0,4 à 1 μm , est quant à elle constituée d'aluminium. La zone 3 contient de l'aluminium et de l'oxygène; il s'agit de la surface externe du revêtement. Les figures III.18-c et d mettent en évidence la présence d'un grain d'aluminium au sein de la couche constituée d'aluminium et d'oxygène. Enfin la zone 4 doit correspondre au dépôt de platine réalisé avant la découpe FIB (cf. section II.2.4.1).

La cartographie chimique de l'oxygène (fig. III.18-d) montre également qu'il y a de l'oxygène dans la zone 1; le fer est donc partiellement oxydé. Deux hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer la présence de cet oxyde de fer :

- la présence d'une couche d'oxyde à la surface de la particule de fer avant la réalisation du revêtement,
- l'oxydation de la couche de fer dans l'intervalle de temps situé entre la préparation de la lame mince et son observation au MET.

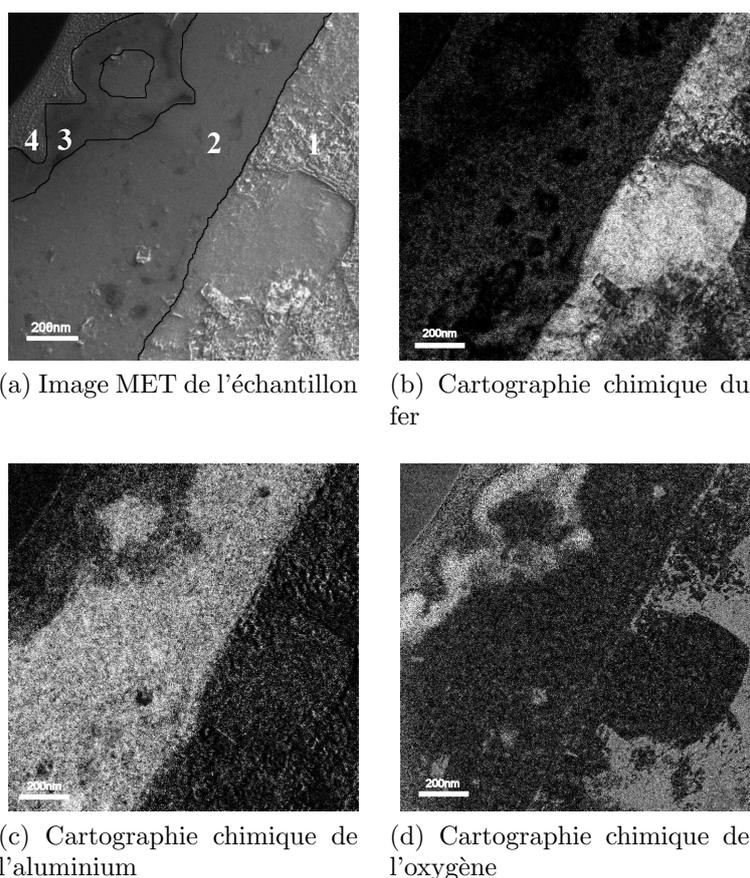


Figure III.18: Image MET (a) et cartographies chimiques des éléments Fe (b), Al (c) et O (d) réalisées sur une lame mince issue d'une particule de fer revêtue d'aluminium par FB-MOCVD.

Les analyses par spectroscopie Mössbauer réalisées précédemment ont montré que le fer est présent sous sa forme non oxydée au sein des particules revêtues. Cela signifie donc que l'oxyde de fer s'est formé dans l'intervalle de temps situé entre la préparation de la lame mince et son observation. La cartographie chimique de l'oxygène révèle que cet élément est présent mais en très faible proportion dans la couche d'aluminium. Il est en effet bien connu qu'une fois formée la couche d'alumine (généralement de faible épaisseur) constitue une barrière de protection efficace contre l'oxydation.

Les cartographies chimiques montrent donc qu'il existe un double revêtement (alumine

+ aluminium) à la surface des particules de fer.

Analyse de la structure cristalline des différentes phases par diffraction électronique

Des clichés de diffraction électronique ont été réalisés dans chacune des quatre zones identifiées figure III.18-a. Ces quatre clichés de diffraction sont présentés sur la figure III.19.

Le cliché (a), réalisé dans la zone 1, montre les tâches de diffraction relatives aux plans (011), (112) et (022) d'un cristal de fer orienté dans la direction [111]. Le cliché (b), effectué dans la zone 2, est le résultat de la diffraction de deux structures différentes. En effet, sur ce cliché il y a superposition de tâches et d'anneaux de diffraction. Les tâches de diffraction sont relatives aux plans (111), (220) et (222) d'un cristal d'aluminium orienté selon la direction [110], tandis que les anneaux sont eux relatifs à l'alumine. Bien que le diamètre et la séquence des anneaux soient différents du cliché de diffraction présenté sur la figure III.10-b, il s'agit bien d'alumine, mais sous sa forme γ . Ainsi, le cliché présente les anneaux relatifs aux plans (022), (113) et (422) de la structure γ -Al₂O₃. Le cliché (c), réalisé quant à lui dans la zone 3, présente les anneaux relatifs aux plans (022), (113), (004) et (422) de l'alumine γ . Finalement le cliché de la zone 4 présente les anneaux de diffraction relatifs aux plans (111), (200), (220) et (311) du platine.

La présence d'alumine γ au sein de l'échantillon n'est pas surprenante. En effet, le procédé CVD permet de former des phases métastables, et il est même spécifiquement utilisé pour réaliser des dépôts de γ -Al₂O₃ [Lar01, Tab96, Pfl07]. Toutefois, les conditions expérimentales, conduisant à la formation d'alumine γ , utilisées lors de ce travail, ne correspondent pas à celles décrites dans la littérature. En effet, la phase γ se forme généralement pour des températures comprises entre 800 et 1000°C [Lar01, Pfl07] et sous forme amorphe pour les températures inférieures [Sov06]. Néanmoins, plusieurs auteurs ont montré que l'alumine amorphe cristallise sous forme γ en effectuant des recuits entre 800 et 1000°C sous gaz inertes (N₂, Ar) [Abo67, Nab04, Mor91]. Ainsi, pour des températures inférieures à 800°C, l'oxyde d'aluminium se forme probablement sous forme de petites cristallites d'alumine γ , invisibles aux rayons X, mais pas aux électrons.

L'analyse par diffraction électronique a donc montré que l'oxyde d'aluminium formé à l'interface aluminium/atmosphère cristallise sous la forme γ .

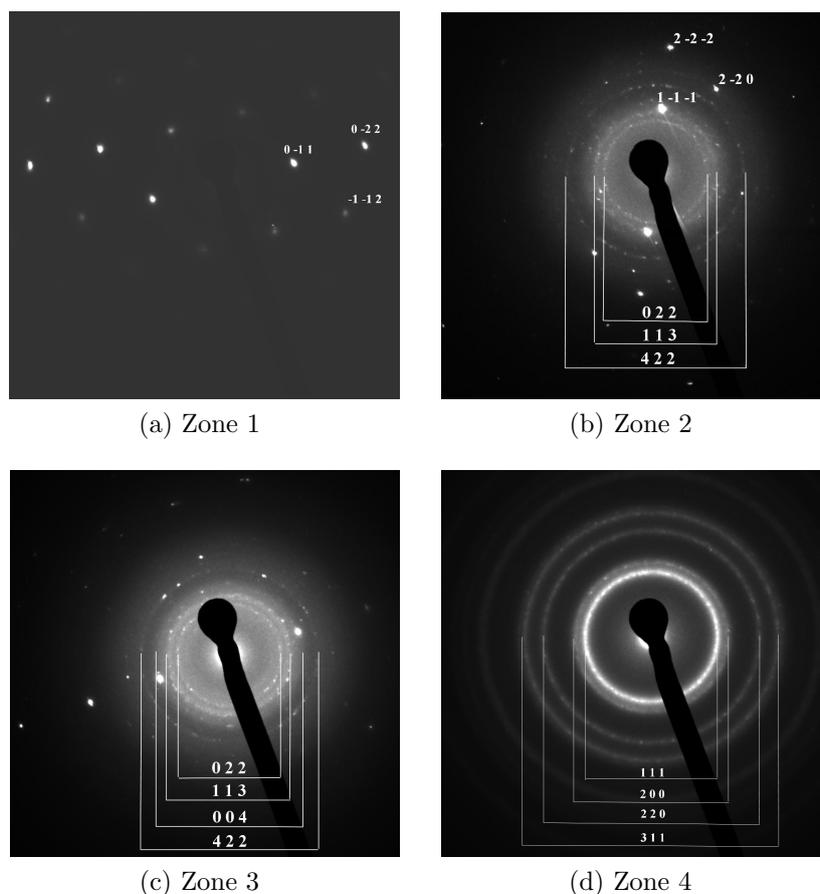


Figure III.19: Clichés de diffraction électronique réalisés dans les quatre zones de l'échantillon présenté figure III.18-a.

III.2.2 Conclusions

La DRX a montré qu'il n'y a pas eu de formation de composés tels que des oxydes de fer ou des intermétalliques (Fe_xAl_y) au cours du procédé FB-MOCVD, puisque l'aluminium et le fer sont les seuls éléments présents dans la limite de détection des rayons X.

Les observations MEB et les analyses EDXS ont montré que les particules de fer sont entièrement recouvertes d'une couche d'aluminium dont l'épaisseur varie de 1 à 3 μm . Le procédé de fluidisation a permis de déposer une couche d'aluminium continue sur toutes les particules de fer. De plus, les images réalisées indiquent que le revêtement est composé de petits grains.

La spectrométrie Mössbauer révèle uniquement la présence de fer métallique, il n'y a pas eu formation d'oxydes de fer ou d'intermétalliques.

Les analyses XPS ont, quant à elles, mis en évidence la présence d'alumine à la surface des particules de fer revêtues.

Les observations et les analyses réalisées par MET ont permis d'imager avec précision la microstructure du revêtement ; ce dernier est constitué d'une couche d'aluminium, surmontée d'une couche d'alumine γ , en contact avec l'atmosphère. Elles ont aussi permis de mettre en évidence la présence d'oxygène au sein de la couche de fer. Enfin, les clichés de diffraction électronique ont permis de montrer la présence d'une faible quantité d'alumine γ au sein de la couche d'aluminium.

Ces différents résultats permettent d'envisager un scénario expliquant la formation du revêtement à la surface des particules de fer.

Tout d'abord, l'aluminium solide se dépose à la surface des particules de fer. Au cours de la formation du dépôt, l'aluminium a probablement subi une légère oxydation ce qui permettrait d'expliquer la présence d'une petite quantité d'alumine au sein de la couche d'aluminium. L'affinité très marquée de l'aluminium pour l'oxygène, d'une part, et le fait que l'alumine soit sous sa forme γ , d'autre part, permet de supposer que cet oxyde s'est formé au sein du four de fluidisation.

Une fois le précurseur entièrement consommé, les particules sont restées un certain temps à 350°C sous fluidisation, puisque, le processus a été maintenu durant 6h afin d'être certain que tout le triéthylealuminium ait bien été consommé. C'est probablement durant ce laps de temps que la couche d'alumine γ , présente à la surface des particules revêtues, s'est formée. En effet, le maintien des particules revêtues à une température assez élevée, au sein du four de fluidisation, permettrait d'expliquer la formation de cette couche d'alumine γ d'une épaisseur relativement importante, par rapport à l'épaisseur totale du dépôt.

L'oxyde de fer détecté sur la lame mince lors de l'analyse MET est attribué à l'oxydation du fer durant l'intervalle de temps séparant la préparation et l'observation de la lame puisque, à aucun autre moment, la présence d'oxyde de fer n'a pu être détectée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Abo67] Aboaf J.A., *Deposition and properties of aluminium oxide obtained by pyrolytic decomposition of an aluminium alkoxide*, Journal of Electrochemical Society **114(9)** (1967), 948–952.
- [Bri80] Brion D., *Photoelectron spectroscopy study of the surface degradation of FeS_2 , $CuFeS_2$, ZnS and PbS in air and water*, Applications of Surface Science **5(2)** (1980), 133–152.
- [Gre91] Greber T., Osterwalder J., Hufner S. and Schlapbach L., *Enhanced plasmon-loss emission along $Al[011]$ chains upon heating*, Physical Review B **44(16)** (1991), 8957–8961.
- [Jeu99] Jeurgens L.P.H., Sloof W.G., Tichelaar F.D., Borsboom C.G. and Mittemeijer E.J., *Determination of thickness and composition of aluminium-oxide over layers on aluminium substrats*, Applied Surface Science **14-145** (1999), 11–15.
- [Lar01] Larsson A. and Rупpi S., *Microstructure and properties of CVD $\gamma-Al_2O_3$ coatings*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials **19** (2001), 515–522.
- [McG73] McGuire G.E., Schweitzer G.K. and Carlson T.A., *Study of core electron binding energies in some group IIIa, Vb and VIb compounds*, Inorganic Chemistry **12** (1973), 2450–2453.
- [Mil83] Mills P. and Sullivan J.L., *A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of Physics D : Applied Physics **16** (1983), 723–732.
- [Mor91] Morssinkhof R.W.J., *The deposition of thin alumina film on steels by MOCVD. Synthesis, characterization and protective properties against high temperature corrosion*, Thèse de Doctorat, University of Twente, Netherlands, 1991.
- [Mur08] Murbe J., Rechtenbach A and Topfer J., *Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications*, Materials Chemistry and Physics **110** (2008), 426–433.

- [Nab04] Nable J.C., Suib S.L. and Galasso F.S., *Metal organic chemical vapor deposition of Al_2O_3 and Cr_2O_3 on nickel as oxidation barrier*, Surface and Coating Technology **186** (2004), 423–430.
- [Pfl07] Pflitsch C., Viefhaus D., Bergmann U. and Atakan B., *Organometallic vapour deposition of crystalline aluminium oxide films on stainless steel substrats*, Thin Solid Films **515** (2007), 3653–3660.
- [She98] Sherwood P.M.A., *Corrundum Al_2O_3 - α by XPS*, Surface Science Spectra **5** (1998), 11–17.
- [Sov06] Sovar M.M., *Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse / Université Polytechnique de Bucarest, 2006.
- [Str98] Strohmeier B.R., Rotole J.A. and Sherwood P.M.A., *Gamma-alumina by XPS*, Surface Science Spectra **5** (1998), 18–24.
- [Tab96] Tabersky R., Van Den Berg H., König U., *Plasma chemical vapour deposition of aluminium oxide hardmetals*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials **14** (1996), 79–84.
- [Tad07] Tadic M., Markovic D., Spasojevic V., Kusigerski V., Remskar M., Pirnat J. and Jaglicic Z., *Synthesis and magnetic properties of concentrated α - Fe_2O_3 nanoparticles in silica matrix*, Journal of Alloys and Compounds **441** (2007), 291–296.
- [Tan90] Tan B.J., Klabunde K.J. and Sherwood P.M.A., *X-ray photoelectron spectroscopy studies of solvated metal atom dispersed catalysts. Monometallic iron and bimetallic iron-cobalt particles on alumina*, Chemistry of Materials **2** (1990), 186–191.
- [Tho92] Thomas S. and Sherwood P.M.A., *Valence band spectra of aluminium oxides, hydroxides and oxyhydroxides interpreted by Xalpha calculation*, Analytical Chemistry **64** (1992), 2488–2495.
- [Wag80] Wagner C.D., Zlatko D.A. and Raymond R.H., *Use of the oxygen KLL auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis*, Analytical Chemistry **52** (1980), 1445–1451.

Chapitre IV

ÉTUDE COMPARATIVE DE L'OXYDATION À HAUTE TEM- PÉRATURE DES PARTICULES DE FER REVÊTUES

Les caractérisations effectuées à différentes échelles, dans le chapitre précédent, ont montré que les procédés de mécanofusion et de dépôt chimique en phase vapeur permettent de revêtir des particules de fer respectivement d'une couche d'alumine et d'une double couche aluminium/alumine. De par leur nature, ces revêtements devraient former une barrière de protection efficace contre l'oxydation des particules de fer. Néanmoins, la nature du revêtement n'est pas le seul paramètre entrant en jeu. Il faut également prendre en compte l'adhérence du revêtement et son taux de porosités.

C'est pourquoi le comportement à haute température, sous atmosphère oxydante, de ces particules revêtues a été étudié.

Ce chapitre est consacré, dans un premier temps, à l'étude de l'oxydation de particules de fer revêtues d'alumine sous air artificiel, pour des températures comprises entre 350 et 900°C. Puis, dans un second temps, ce chapitre portera sur l'étude de l'oxydation de particules de fer revêtues d'une bi-couche aluminium/alumine, pour des températures comprises entre 350 et 500°C, toujours sous air artificiel.

Les produits d'oxydation, la microstructure ainsi que les cinétiques ont été analysés et comparés aux résultats obtenus pour des particules de fer non revêtues oxydées dans les mêmes conditions. Le but de cette partie est donc de déterminer l'influence des revêtements sur le comportement à l'oxydation des particules de fer.

IV.1. ÉTUDE DE L'OXYDATION DES PARTICULES DE FER REVÊTUES D'ALUMINE

Cette partie est consacrée à l'étude comparative de l'oxydation des particules de fer revêtues d'alumine par le procédé de mécanofusion, et des particules de fer non revêtues. Il comprend l'analyse, par diffraction des rayons X, des phases formées ainsi que des observations au microscope électronique à balayage des particules oxydées. Une analyse des cinétiques d'oxydation a aussi été réalisée.

IV.1.1 Identification des phases par diffraction des rayons X

Une étude des particules revêtues et non revêtues oxydées a été menée par diffraction des rayons X afin d'identifier et de comparer les produits d'oxydation formés lors des différents essais.

La figure IV.1 présente les diffractogrammes enregistrés sur les particules de fer revêtues et non revêtues oxydées pendant 48h à 420°C sous air sec artificiel. Pour les deux types de particules, les oxydes de fer présents sont l'hématite (Fe_2O_3 ; structure rombohédrique, $a=0,50 \text{ nm}$ et $c=1,37 \text{ nm}$) et la magnétite (Fe_3O_4 ; structure cubique faces centrées, $a=0,84 \text{ nm}$). Ce résultat est conforme aux observations rapportées par un grand nombre d'auteurs (cf. section I.2.3). Le revêtement d'alumine n'affecte donc pas la nature des oxydes formés. Il faut toutefois noter que l'aire des pics d'oxydes est plus faible dans le cas de l'oxydation des particules revêtues, cela résulte d'une diminution de la quantité d'oxydes formés. Cette diminution peut quant à elle s'expliquer par une baisse de la vitesse d'oxydation des particules de fer induite par le revêtement d'alumine.

La figure IV.2 montre le diffractogramme enregistré sur les particules de fer revêtues et non revêtues oxydées pendant 24h à 650°C sous air sec artificiel. Sur les deux diffractogrammes, seule la présence de magnétite et d'hématite est mise en évidence. Ce résultat n'est pas conforme à celui prévu par le diagramme d'équilibre de phases Fe-O (cf. section I.2.3) puisque, dans ce domaine de températures, la présence de wüstite (Fe_{1-x}O) devrait être observée [Cap66].

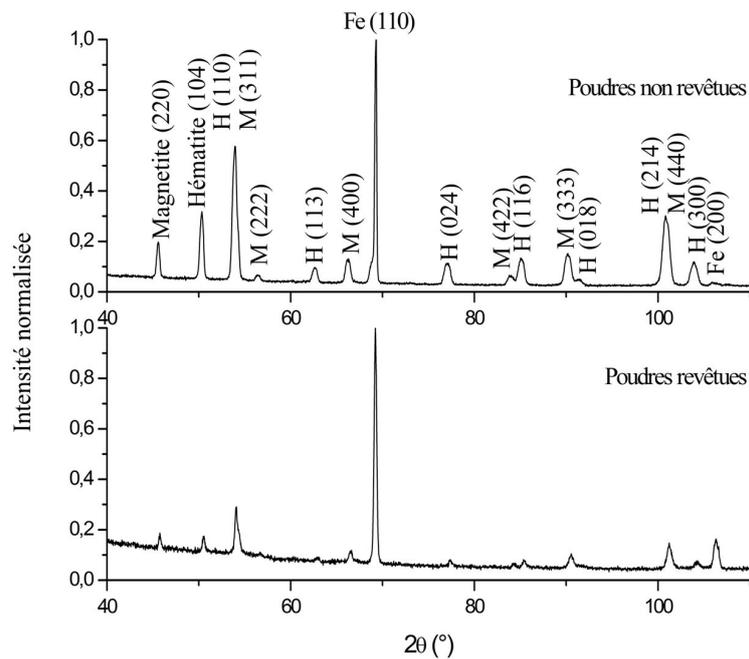


Figure IV.1: Diffractogrammes enregistrés sur les particules de fer revêtues et non revêtues oxydées pendant 48h à 420°C sous air sec artificiel (H = hématite, M = magnétite). (λ_{Cr})

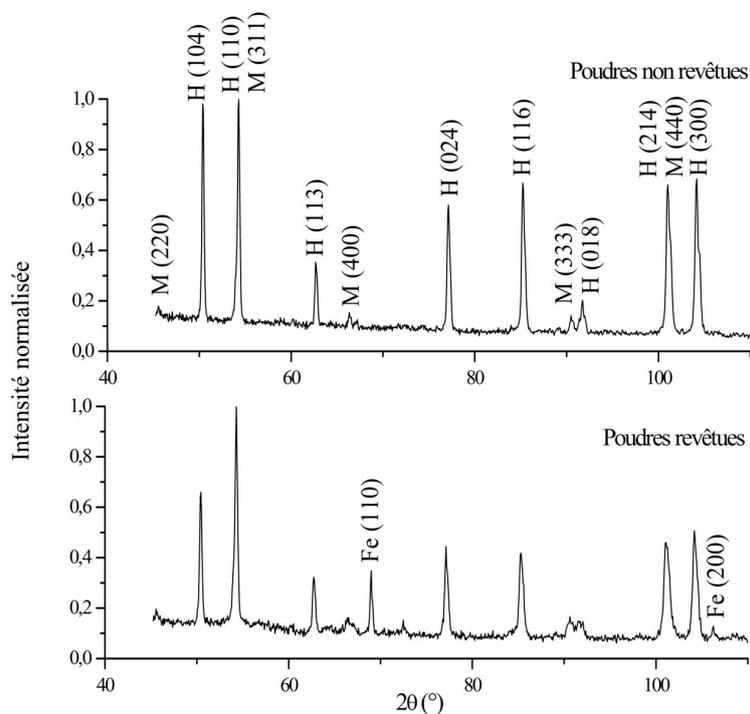
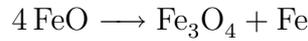


Figure IV.2: Diffractogrammes réalisés sur les particules de fer revêtues et non revêtues oxydées durant 24h à 650°C sous air sec artificiel (H = hématite, M = magnétite). (λ_{Cr})

L'absence de wüstite peut résulter du mode de refroidissement relativement lent ("four coupé") des échantillons à la fin de l'essai d'oxydation. En effet, lors d'un refroidissement lent, la wüstite se décompose pour donner du fer et de la magnétite selon l'équation [Cha21] :



Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, l'oxydation des particules revêtues a été réalisée pendant 24h à 800°C, sous air, dans un four permettant de procéder à une trempe à l'eau pour accroître considérablement la vitesse de refroidissement et ainsi stabiliser la wüstite à la température ambiante. La figure IV.3 présente le diffractogramme enregistré sur cet échantillon.

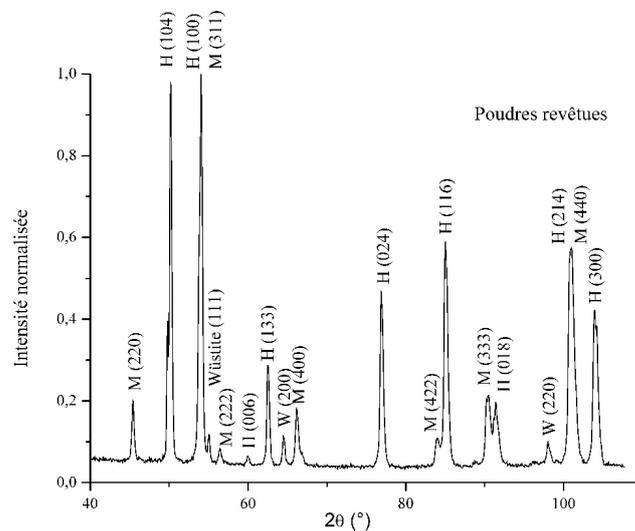


Figure IV.3: Diffractogramme enregistré sur les particules de fer revêtues oxydées pendant 24h à 800°C sous air. Le refroidissement est réalisé via une trempe à l'eau (H = hématite, M = magnétite, W = wüstite). (λ_{Cr})

La présence des pics caractéristiques de la wüstite confirme bien l'hypothèse selon laquelle le refroidissement relativement lent utilisé précédemment ne permet pas de stabiliser la wüstite. La proportion volumique de wüstite, déterminée par une analyse de l'aire intégrale des pics, est de 90 %, ce qui est en accord avec la proportion mesurée dans le cas de l'oxydation du fer pur par Paidassi [Ben62]. La présence du revêtement d'alumine ne modifie donc pas la nature et la proportion relative des oxydes formés dans le domaine de températures 600-900°C. L'aire des pics d'oxydes est toutefois plus petite dans le cas de l'oxydation des particules revêtues, même si la différence est moins importante que celle constatée dans le domaine de températures 350-600°C. Il y a donc toujours

une diminution de la vitesse d'oxydation des particules de fer induite par le revêtement d'alumine dans le domaine de températures 600-900°C.

IV.1.2 Observations microstructurales des particules oxydées

Les particules oxydées ont fait l'objet d'observations en microscopie électronique à balayage et leur composition a été analysée par spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X. Ces analyses ont pour objectif d'observer la microstructure et la morphologie des particules oxydées et ainsi de localiser les couches d'oxydes formées.

IV.1.2.1 Le domaine de températures 350-600°C

L'image IV.4(a) représente la vue en coupe d'une particule de fer non revêtue oxydée pendant 48h à 420°C sous air sec artificiel. Le cliché met en évidence la présence de deux nuances de gris. La comparaison de cette image avec la cartographie de rayons X de l'oxygène (IV.4-b) et du fer (IV.4-c) permet de démontrer que l'image IV.4-a représente une particule de fer (en gris clair) entourée d'une couche d'oxyde de fer (en gris foncé). La couche d'oxyde est présente tout autour de la particule de fer et son épaisseur, pratiquement constante, est de l'ordre de 10 μm . L'image IV.4-a montre aussi la formation de ponts d'oxyde résultant du frittage des grains oxydés.

La figure IV.5 regroupe les observations MEB et les cartographies X des éléments fer, oxygène et aluminium réalisées sur des particules de fer revêtues d'alumine et oxydées pendant 48h à 420°C. D'après les images IV.5 (a) et (e) et les cartographies X associées (IV.5(b-d) et IV.5(f-h)), l'oxyde de fer est localisé soit à l'interface entre la particule de fer et la couche d'alumine (figure IV.5-a), soit à la surface de la couche d'alumine en contact avec l'atmosphère environnante (IV.5-e). L'observation d'une quantité importante de particules de fer revêtues d'alumine oxydées dans les mêmes conditions montre que, dans le domaine de températures 350-600°C, l'oxyde se forme très majoritairement (environ 90% en volume) à l'interface entre la particule de fer et la couche d'alumine. De plus, la présence d'oxyde de fer à la surface externe de la couche d'alumine est toujours associée à l'existence d'une couche d'alumine de faible épaisseur.

La comparaison des figures IV.4 et IV.5 montre aussi que l'épaisseur des couches d'oxydes formées est plus faible dans le cas des particules revêtues. Ce résultat tend à montrer que la vitesse d'oxydation des particules revêtues est plus faible que celle des particules non revêtues.

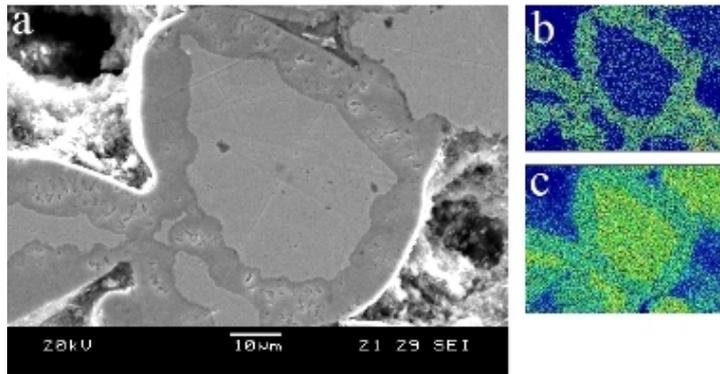


Figure IV.4: Image MEB d'une particule de fer "pur" oxydée pendant 48h à 420°C, sous air sec artificiel (a), et cartographies X de l'oxygène (b) et du fer (c).

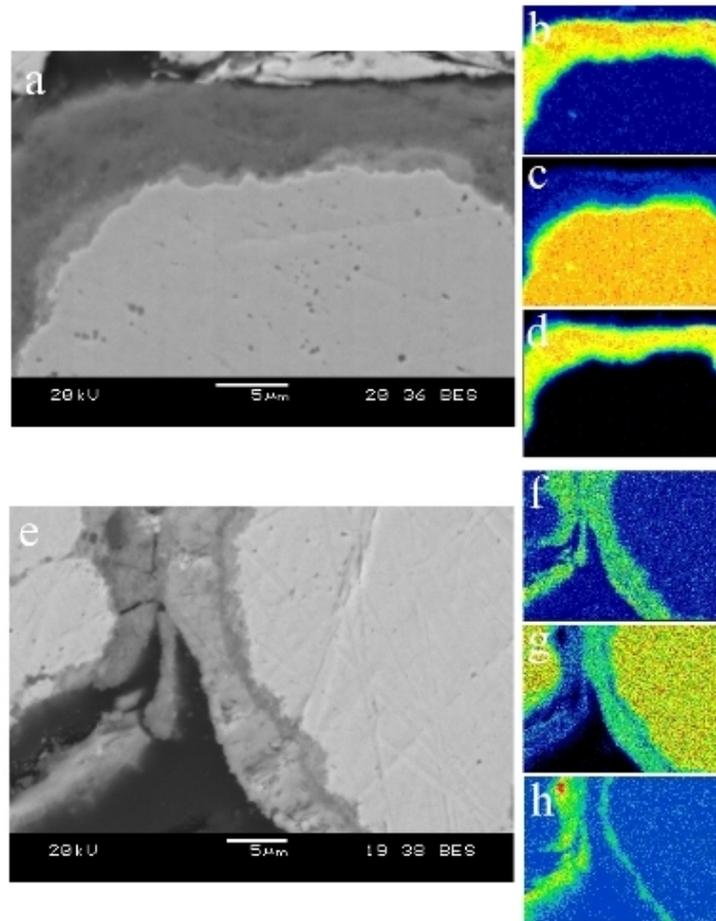


Figure IV.5: Images MEB de particules de fer revêtues d'alumine et oxydées pendant 48h à 420°C, sous air sec artificiel (a, e), et cartographies X de l'oxygène (b, f), du fer (c, g) et de l'aluminium (d, h).

IV.1.2.2 Le domaine de températures 600-900°C

La figure IV.6 regroupe les observations MEB et les cartographies X des éléments oxygène et fer réalisées sur des particules de fer "pur" oxydées pendant 24h à 720°C, sous air artificiel. Comme le montre cette figure, les particules oxydées ont fritté au cours des traitements à 720°C sous air. En effet, il y a eu formation de ponts d'oxydes entre les différentes particules de fer. Ces dernières sont par ailleurs très oxydées ne laissant qu'une faible proportion de matériau "pur".

La figure IV.7 regroupe les observations MEB et les cartographies X des éléments oxygène, fer et aluminium réalisées sur des particules de fer revêtues d'alumine et oxydées pendant 24h à 720°C, sous air sec artificiel. Ces résultats montrent que l'oxyde se forme très majoritairement à la surface externe de la couche d'alumine. Une analyse quantitative (obtenue par analyse d'images) permet de dire que 98 % du volume d'oxyde est formé à l'interface alumine/atmosphère oxydante, et ceci, quelle que soit l'épaisseur de la couche d'alumine. On peut toutefois remarquer sur la figure IV.7 (b) qu'une couche d'oxyde de faible épaisseur se forme aussi à l'interface entre le fer et l'alumine.

Enfin, la comparaison des figures IV.6 et IV.7 montre toujours une différence très importante entre les quantités d'oxydes formées; la quantité d'oxydes étant plus faible dans le cas de l'oxydation des particules de fer revêtues. La vitesse d'oxydation des particules revêtues est donc également plus faible que celle des particules non revêtues dans ce domaine de températures.

IV.1.2.3 Mécanisme de croissance des couches d'oxydes

L'analyse des images de microscopie électronique à balayage montre que, dans le domaine de températures 350-600°C, l'oxyde croît majoritairement à l'interface fer/alumine, alors qu'il croît principalement à la surface de la couche d'alumine, en contact avec l'air, dans le domaine 600-900°C. La température a donc une influence déterminante sur la localisation de la couche d'oxyde formée. Ainsi, aux plus basses températures, l'oxyde de fer formé peut résulter de la diffusion des anions oxygène à travers la couche d'alumine. Aux températures les plus élevées, la diffusion des cations fer à travers la couche d'alumine, peut expliquer la croissance de l'oxyde de fer à la surface externe de cette couche. Pour expliquer l'origine de la présence majoritaire d'oxydes d'un côté ou de l'autre de la couche d'alumine selon la température, il faut s'appuyer sur la variation, avec la température, des coefficients de diffusion des cations fer et des anions oxygène dans l'alumine. Ces coefficients de diffusion sont donnés dans le tableau IV.1 [Les94].

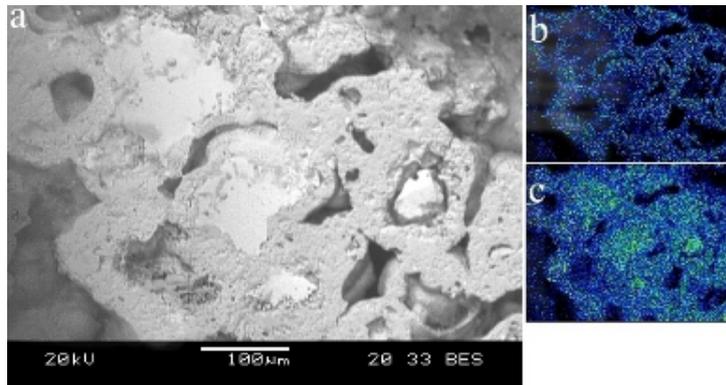


Figure IV.6: Image MEB de particules de fer "pur" oxydées pendant 24h à 720°C sous air sec artificiel (a) et cartographies X de l'oxygène (b) et du fer (c).

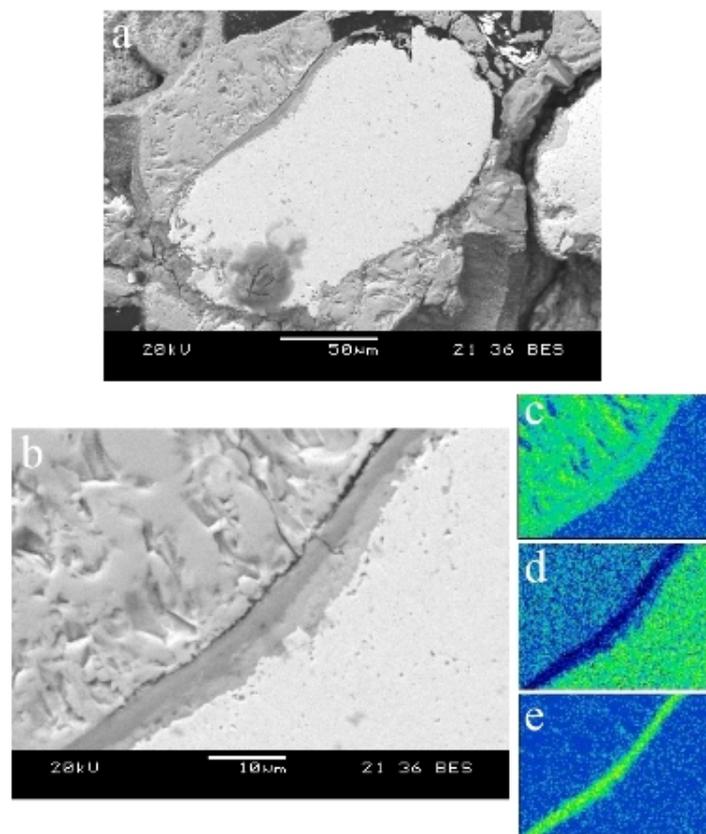


Figure IV.7: Images MEB d'une particule de fer revêtue d'alumine et oxydée pendant 24h à 720°C sous air sec artificiel (a et b); cartographies X de l'oxygène (c), du fer (d) et de l'aluminium (e).

	420°C	720°C
Coefficient de diffusion des cations fer à travers l'alumine	$1.10^{-19} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$3, 3.10^{-18} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Coefficient de diffusion des anions oxygène à travers l'alumine	$4, 4.10^{-30} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$2.10^{-26} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Tableau IV.1: Coefficients de diffusion des ions fer et oxygène à travers l'alumine à 420 et à 720°C [Les94].

Le tableau IV.1 montre qu'à 420°C le coefficient de diffusion des cations fer dans l'alumine est beaucoup plus élevé que celui des anions oxygène. La présence d'oxyde à l'interface fer/alumine (cf figure IV.5 (a)) ne peut donc pas être liée uniquement à la diffusion des ions oxygène à travers l'alumine puisque, dans ce cas, il devrait y avoir formation d'une couche d'oxyde de fer plus épaisse à l'interface alumine/air. Une couche d'oxyde de fer n'a été observée à cette interface que lorsque la couche d'alumine est de faible épaisseur (figures IV.5 (e) à (h)) ce qui démontre qu'il est exclu que la couche d'oxyde présente à l'interface fer/alumine se forme par diffusion des ions oxygène à travers l'alumine. L'oxyde de fer présent à l'interface fer/alumine se forme donc *via* un autre mécanisme. L'hypothèse la plus probable consiste à considérer que la couche d'alumine, présente à la surface des particules de fer, est perméable au dioxygène gazeux. Le gaz accède alors à l'interface fer/alumine et la croissance de l'oxyde de fer résulte ensuite de la diffusion d'anions oxygène à travers la couche d'oxydes formée. Un tel mécanisme est alors rigoureusement identique à celui décrivant l'oxydation de particules de fer pur, et il devrait conduire, pour l'oxydation des particules revêtues, à une énergie d'activation égale à celle relative à l'oxydation de particules de fer non revêtues. La présence de porosité ouverte et/ou de fissures dans le revêtement d'alumine, offrant des chemins de diffusion à l'oxygène gazeux, peut expliquer la perméabilité de la couche protectrice. La figure IV.8 montre distinctement que des fissures peuvent être observées au sein du revêtement d'alumine. Même si de tels canaux n'ont été observés que très rarement par MEB, il faut noter qu'une très faible proportion de la surface de chaque particule est observée lors de l'analyse d'une vue en coupe d'une particule de fer revêtue. La diminution de la vitesse d'oxydation des particules de fer revêtues s'explique alors simplement par le fait que la couche d'alumine diminue très fortement la proportion de fer accessible au gaz.

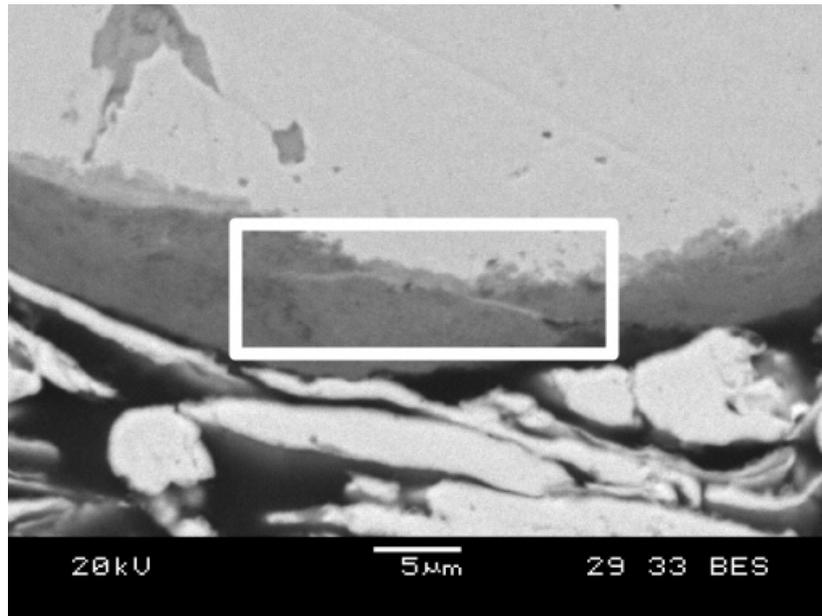


Figure IV.8: Image M.E.B. d'une particule de fer revêtue d'alumine et oxydée pendant 48h à 420°C sous air sec artificiel.

Aux températures plus élevées, les coefficients de diffusion des différentes espèces augmentent (cf. tableau IV.1). Le coefficient de diffusion des cations fer à travers l'alumine reste beaucoup plus élevé que celui des anions oxygène. La diffusion des cations fer à travers l'alumine devient un mécanisme prédominant puisque la proportion d'oxydes présents à l'interface alumine/air devient très élevée. La couche d'oxydes présente à l'interface fer/alumine résulte toujours majoritairement de l'incursion d'oxygène gazeux dans les fissures et/ou les porosités du revêtement.

IV.1.3 Analyse thermogravimétrique

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées lors de l'oxydation, sous air sec artificiel, des particules revêtues et non revêtues. Les cinétiques d'oxydation sont ensuite étudiées et discutées.

IV.1.3.1 Étude des prises de masse

Au cours de l'oxydation, la masse m de l'échantillon est enregistrée à intervalles de temps réguliers par le logiciel d'acquisition ; ceci permet ainsi de remonter à l'évolution de cette masse en fonction du temps. Pour chaque échantillon, une courbe du type $\Delta m = f(t)$ est alors obtenue. Les prises de masse normalisées ($\frac{\Delta m}{m_0}$) sont représentées en fonction

du temps sur les figures IV.9 et IV.10 respectivement pour les particules non revêtues et revêtues, dans le domaine de températures 350-600°C. Ces mêmes représentations graphiques sont présentées sur les figures IV.11 et IV.12 pour le domaine 600-900°C.

Les prises de masse normalisées enregistrées en fin d'expérience sur les particules de fer "pur" (figures IV.9 et IV.11) croissent avec la température de l'essai de façon monotone. Sur la figure IV.11, pour les essais à 800 et 900°C, il y a apparition d'un palier correspondant à l'oxydation totale du fer. Ce palier est logiquement atteint plus rapidement au cours de l'essai enregistré à 900°C. L'oxydation totale du fer dans le domaine de stabilité de la wüstite correspond donc à une prise de masse de l'ordre de 42% ce qui est en accord avec les valeurs déterminées par Païdassi [Ben62].

Les prises de masse relatives aux poudres de fer revêtues d'alumine oxydées dans le domaine de températures 350-600°C (figure IV.10) sont quant à elles très accidentées contrairement à leurs homologues enregistrées dans le domaine 600-900°C (cf. figure IV.12). Ces dernières montrent en effet une augmentation monotone de la prise de masse normalisée, et présentent donc un comportement comparable à celui enregistré sur les particules de fer "pur". Les accidents observés sur la figure IV.10 sont probablement dus à la faible quantité de particules introduite dans le creuset et aux faibles prises de masse constatées dans ce domaine de températures. Ces deux facteurs mettent en exergue de petits défauts dus à l'extrême sensibilité de la balance (0,1 μ g), défauts moins apparents sur les autres courbes du fait de l'échelle plus grande. Là encore, les prises de masse normalisées augmentent en fonction du temps et de la température.

A une température donnée et pour une durée d'oxydation équivalente, les prises de masse enregistrées sur les particules de fer revêtues d'alumine sont systématiquement plus faibles que celles enregistrées sur les particules de fer "pur". Ce résultat est mis en évidence dans le tableau IV.2 qui présente le rapport des prises de masse enregistrées sur les particules de fer non revêtues et revêtues ($\frac{\frac{\Delta m}{m_0 \text{ non revêtues}}}{\frac{\Delta m}{m_0 \text{ revêtues}}}$) après 24h et 48h d'oxydation. Ce tableau montre que les rapports sont tous supérieurs à un, ce qui signifie bien que la prise de masse est plus élevée pour les particules non revêtues. Ce résultat montre très clairement que le revêtement d'alumine ralentit l'oxydation des particules de fer. Néanmoins, le rapport des prises de masse diminue en fonction de la température d'essai, ce qui signifie que le ralentissement de l'oxydation engendré par le revêtement d'alumine diminue avec l'augmentation de la température. Ce résultat est très vraisemblablement relié à l'augmentation, avec la température, du coefficient de diffusion des cations fer dans l'alumine. Dans le cas des particules revêtues, les observations montrent clairement que le mécanisme d'oxydation, résultat de la diffusion des cations fer, devient prédominant à

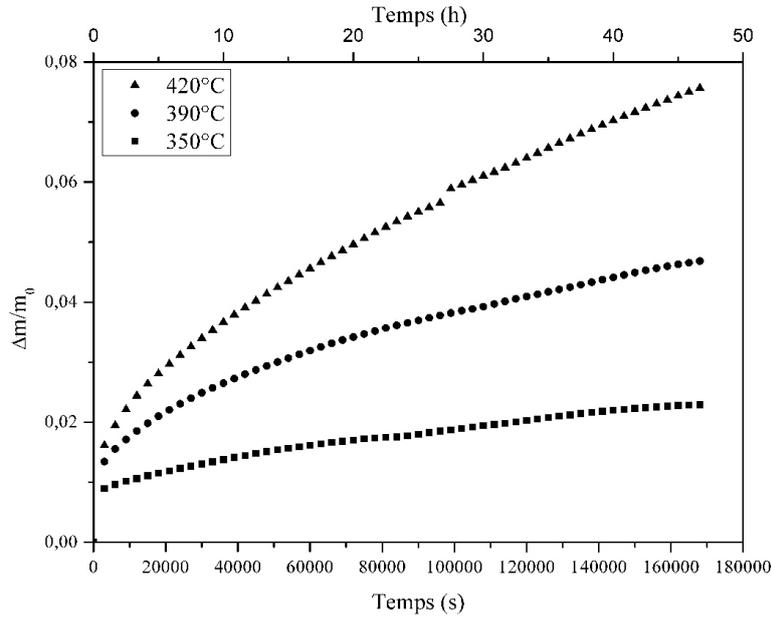


Figure IV.9: Prises de masse normalisées enregistrées, dans le domaine de températures 350-600°C, sur des particules de fer "pur".

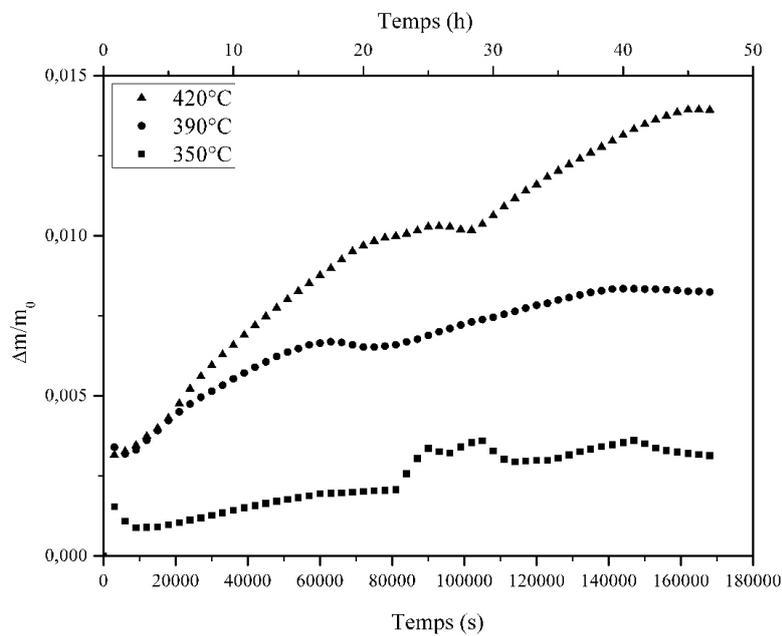


Figure IV.10: Prises de masse normalisées enregistrées, dans le domaine de températures 350-600°C, sur des particules de fer revêtues d'alumine.

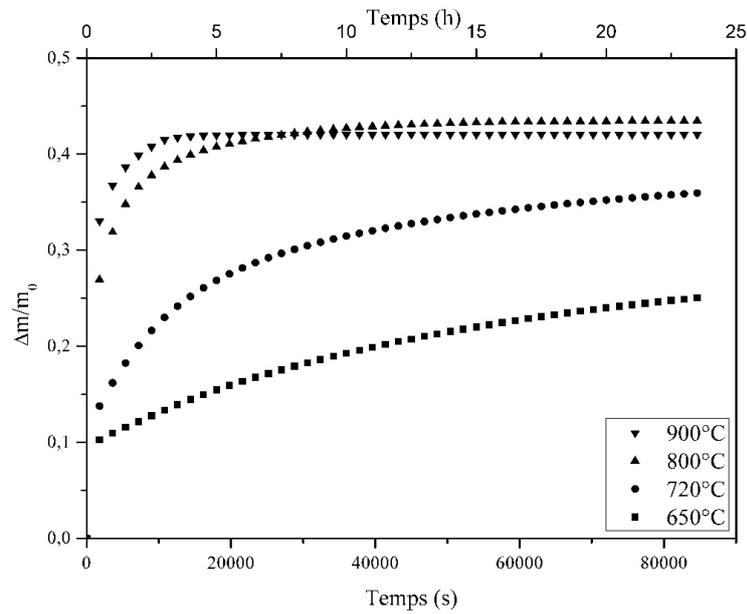


Figure IV.11: Prises de masse normalisées enregistrées, dans le domaine de températures 600-900°C, sur des particules de fer "pur".

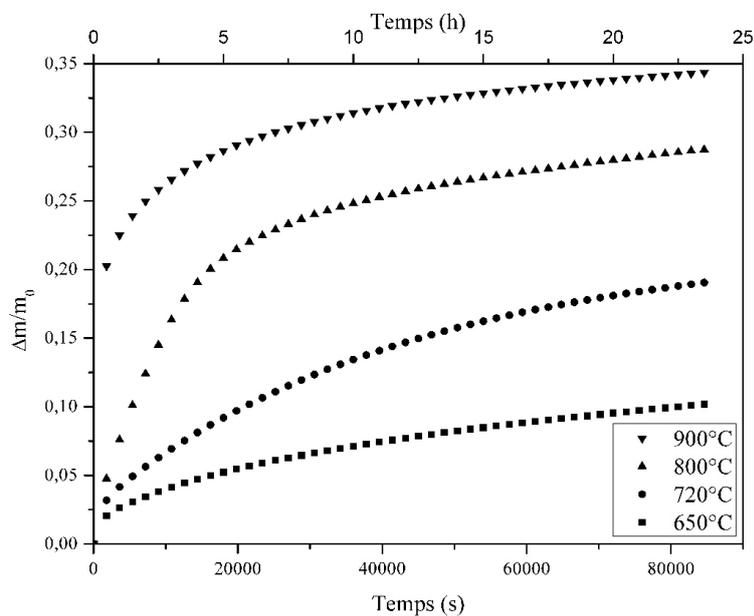


Figure IV.12: Prises de masse normalisées enregistrées, dans le domaine de températures 600-900°C, sur des particules de fer revêtues d'alumine.

$\frac{\Delta m}{m_0 \text{ non revêtues}} / \frac{\Delta m}{m_0 \text{ revêtues}}$	350°C	390°C	420°C	650°C	720°C	800°C	900°C
24h	5,9	5,5	5,3	2,4	1,9	1,5	1,2
48h	7,7	5,9	5,5	-	-	-	-

Tableau IV.2: Rapport des prises de masse entre les poudre de fer revêtues et non revêtues après 24 heures et 48 heures d'oxydation. Le signe "-" indique que la durée d'oxydation est restée inférieure à 48h.

haute température. Dans le même temps, la vitesse d'oxydation des particules revêtues augmente. Ce résultat explique, de façon qualitative, les variations du rapport $\frac{\frac{\Delta m}{m_0 \text{ non revêtues}}}{\frac{\Delta m}{m_0 \text{ revêtues}}}$ en fonction de la température.

IV.1.3.2 Analyse des cinétiques d'oxydation

Les modèles de Jander et de Carter, présentés dans le chapitre I (cf. I.2.2), vont être utilisés afin d'étudier les cinétiques d'oxydation des particules de fer non revêtues et revêtues d'alumine. Pour cela, les paramètres K_J et K_C vont être introduits à partir des équations I.8 et I.17, respectivement :

Pour le modèle de Jander :

$$[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}]^2 = K_J t. \quad (\text{IV.1})$$

avec x la fraction volumique de fer ayant réagi et

$$K_J = \frac{2k_j}{r^2}. \quad (\text{IV.2})$$

Pour le modèle de Carter :

$$\frac{[1 + (z - 1)x]^{\frac{2}{3}} + (z - 1)(1 - x)^{\frac{2}{3}} - z}{z(1 - z)} = K_C t. \quad (\text{IV.3})$$

avec x la fraction volumique de fer ayant réagi et

$$K_C = \frac{2k_c}{zr^2}. \quad (\text{IV.4})$$

L'introduction des paramètres K_J et K_C permet de s'affranchir du rayon des particules. En effet, les particules utilisées pour réaliser les essais d'oxydation n'ont pas toutes le même rayon, contrairement à ce que préconise Carter [Car61]. Il n'est donc pas possible de calculer les constantes cinétiques (k_j ou k_c selon le modèle). Les différents lots de particules présentent cependant une même distribution en taille. Ainsi, il est tout de

même possible d'utiliser les valeurs de K_J et K_C à différentes températures pour remonter à l'énergie d'activation du processus. Les deux domaines de températures seront traités séparément.

Pour les prises de masse faibles (ce qui est le cas dans le domaine 350-600°C), la fraction volumique de fer ayant réagi est elle aussi faible, soit $x \ll 1$. Ainsi, les équations IV.1 et IV.3 peuvent se simplifier en réalisant un développement de Taylor au second ordre. Les équations deviennent respectivement :

$$x = \sqrt{9K_J t}. \quad (\text{IV.5})$$

et

$$x = \sqrt{9K_C t}. \quad (\text{IV.6})$$

Ainsi, dans le cas des faibles prises de masse, $K_C = K_J$ et par conséquent $k_c = zk_j$ [Kar01].

Le domaine de températures 350-600°C

Comme discuté au cours du premier chapitre (cf. section I.2.2), l'oxydation résulte de mécanismes de diffusion si les représentations de $[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}]^2$ (modèle de Jander) et de $[1 + (z - 1)x]^{\frac{2}{3}} + (z - 1)(1 - x)^{\frac{2}{3}}$ (modèle de Carter) en fonction de t sont des droites. La fraction volumique de fer ayant réagi (x) a été déterminée en supposant que les proportions d'oxydes de fer formés sont, conformément à la littérature [Ben62, Kof88], 95 % pour la magnétite et 5 % pour l'hématite. Dans le cas des particules de fer non revêtues, les courbes obtenues à 350 et à 420°C sont linéaires. Ainsi l'oxydation de ces particules résulte de mécanismes de diffusion. La linéarité de ces représentations aux mêmes températures est plus discutable dans le cas des particules de fer revêtues d'alumine. Néanmoins, le tracé des régressions linéaires associées (ligne en pointillés) montre bien que ces courbes oscillent autour d'une droite moyenne. Il n'est donc pas déraisonnable de dire que l'oxydation résulte également de mécanismes de diffusion dans le cas des particules de fer revêtues. L'aspect irrégulier de ces courbes peut, là encore, être attribué aux faibles prises de masse enregistrées pour les particules de fer revêtues. La littérature relative à l'oxydation du fer "pur" rapporte que les oxydes de fer croissent par diffusion anionique ou cationique selon la nature de l'oxyde (cf. section I.2.3). Il est important de noter que ce sont également des mécanismes de diffusion qui contrôlent la croissance des oxydes de fer dans le cas des particules revêtues. Les paramètres K_C et K_J , déduits des coefficients directeurs des

régressions linéaires obtenues à partir des courbes expérimentales, sont donnés dans le tableau IV.3. Ces paramètres sont identiques, aux incertitudes expérimentales près. Ce résultat est en accord avec celui obtenu précédemment, par le développement en formule de Taylor, puisque dans le cas des faibles prises de masse $K_C = K_J$.

	350°C	390°C	420°C
Modèle de Carter pour le fer pur (K_C)	$7, 7 \cdot 10^{-11} (s^{-1})$	$3, 5 \cdot 10^{-10} (s^{-1})$	$2, 0 \cdot 10^{-9} (s^{-1})$
Modèle de Jander pour le fer pur (K_J)	$8, 1 \cdot 10^{-11} (s^{-1})$	$3, 5 \cdot 10^{-10} (s^{-1})$	$2, 4 \cdot 10^{-9} (s^{-1})$
Modèle de Carter pour le fer revêtu (K_C)	$1, 6 \cdot 10^{-12} (s^{-1})$	$7, 1 \cdot 10^{-12} (s^{-1})$	$3, 4 \cdot 10^{-11} (s^{-1})$
Modèle de Jander pour le fer revêtu (K_J)	$1, 5 \cdot 10^{-12} (s^{-1})$	$6, 9 \cdot 10^{-12} (s^{-1})$	$3, 4 \cdot 10^{-11} (s^{-1})$

Tableau IV.3: Valeurs de K_C et de K_J , déterminées par régression linéaire, à 350, 390 et 420°C.

La figure IV.15 représente la variation des paramètres K_C et K_J , présentés dans le tableau IV.3, en fonction de l'inverse de la température d'essai (représentation d'Arrhenius). Cette figure comporte aussi les régressions linéaires réalisées sur les deux séries de points. Il est important de remarquer que les portions de droite obtenues sont parallèles entre elles, ce qui résulte probablement du fait que les mêmes mécanismes sont mis en œuvre lors de l'oxydation des particules revêtues et non revêtues. La pente de ces droites permet de remonter à la valeur de l'énergie d'activation du processus d'oxydation. Les énergies d'activation ainsi déterminées sont de $1,6 \pm 0,1$ eV, dans le cas des particules revêtues, aussi bien avec le modèle de Carter qu'avec le modèle de Jander. Elles sont de $1,7 \pm 0,1$ eV pour les particules non revêtues. Ces valeurs peuvent être considérées comme identiques compte tenu des incertitudes expérimentales. Elles sont par ailleurs comparables à celles données dans la littérature pour l'oxydation du fer "pur" massif [Dav51] et de l'oxydation particules de fer [Reb02].

Il est donc maintenant clairement établi que le revêtement d'alumine induit, au moins dans le domaine de températures 350-600°C, une diminution importante de la vitesse d'oxydation des particules de fer. De plus, il a été montré que la présence de la couche d'alumine ne modifie pas le mécanisme d'oxydation du fer. Celui-ci est contrôlé par la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde en cours de formation. Il reste maintenant à analyser les cinétiques d'oxydation des particules de fer revêtues d'alumine et non revêtues dans le domaine 600-900°C.

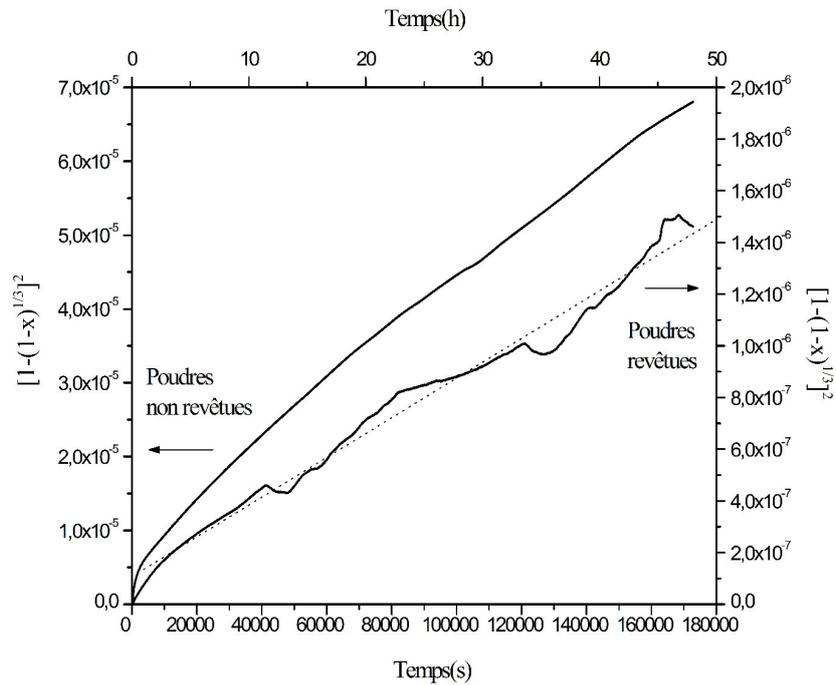


Figure IV.13: Représentations de $[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}]^2$ (modèle de Jander) en fonction du temps pour les particules de fer revêtues et non revêtues oxydées durant 48h à 390°C.

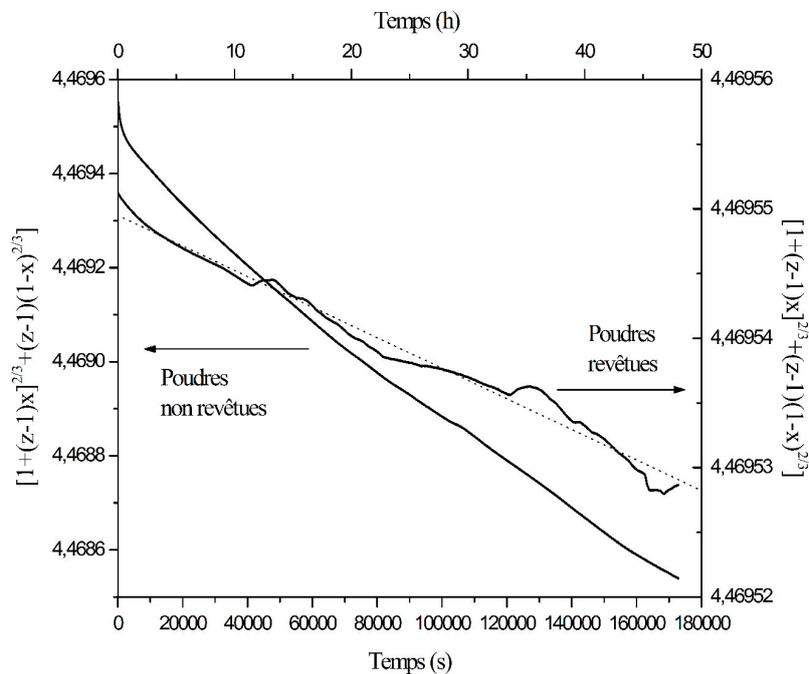


Figure IV.14: Représentations de $[1 + (z - 1)x]^{\frac{2}{3}} + (z - 1)(1 - x)^{\frac{2}{3}}$ (modèle de Carter) en fonction du temps pour les particules de fer revêtues et non revêtues oxydées durant 48h à 390°C.

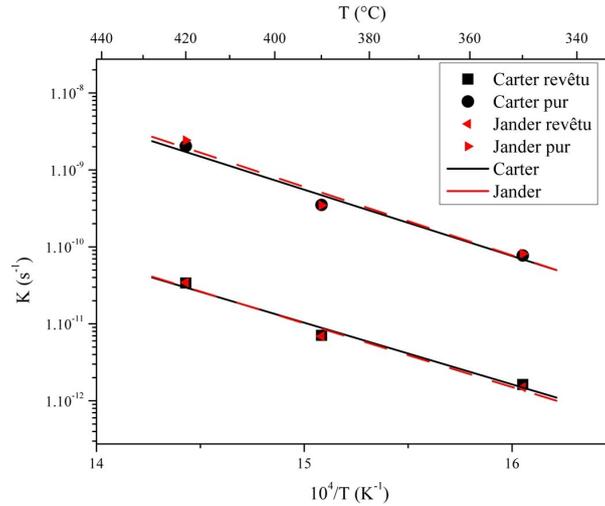


Figure IV.15: Représentation des variations de K_C et K_J en fonction de l'inverse de la température d'oxydation pour les particules de fer revêtues et non revêtues.

Le domaine de températures 600-900°C

Les figures IV.16 et IV.17 représentent respectivement les variations de $[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}]^2$ et de $[1 + (z - 1)x]^{\frac{2}{3}} + (z - 1)(1 - x)^{\frac{2}{3}}$ en fonction de t . Ces représentations ont été obtenues à partir d'oxydations réalisées durant 24h à 720°C sur des particules de fer non revêtues et revêtues d'alumine. Elles sont représentatives des essais réalisés dans le domaine de températures 600-900°C.

Contrairement à ce qui a pu être observé sur les figures IV.13 et IV.14, les représentations des variations de $[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}]^2$ et de $[1 + (z - 1)x]^{\frac{2}{3}} + (z - 1)(1 - x)^{\frac{2}{3}}$ en fonction de t ne sont pas linéaires. Néanmoins il faut prendre en considération la distribution en taille des particules dans l'analyse de ces courbes puisque cette dernière n'est pas unimodale. Cela implique donc que les particules les plus petites peuvent être entièrement oxydées, alors que les plus grosses ne le sont que partiellement dans ce domaine de températures. Il y a donc une diminution du nombre de particules participant à la prise de masse totale de l'échantillon au cours du temps. C'est pourquoi, l'analyse des courbes doit se limiter aux premières heures d'oxydation, temps au cours duquel toutes les particules s'oxydent et contribuent encore à la prise de masse. Les portions de droites ainsi déterminées sont représentées par des lignes en pointillés sur les figures IV.16 et IV.17. Les paramètres K_C et K_J déduits des coefficients directeurs de ces portions de droites sont donnés dans le tableau IV.4.

Contrairement à ce qui a été observé dans le domaine de températures 350-600°C, les valeurs de K_C et K_J ne sont pas égales, mais elles restent cependant relativement

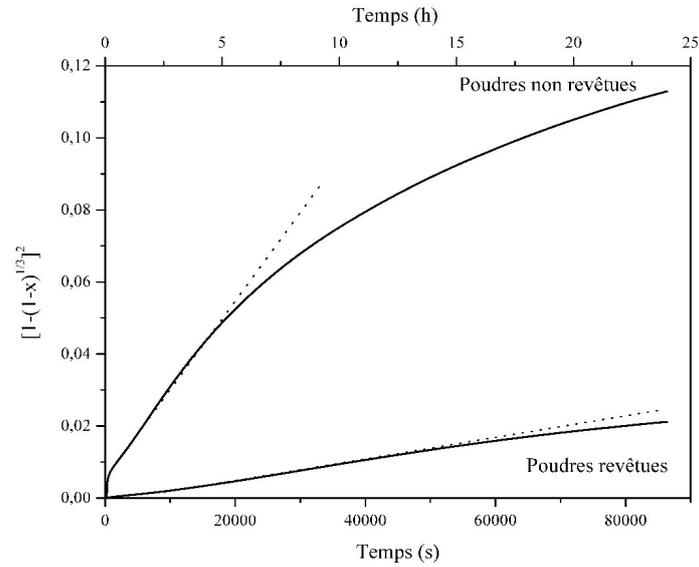


Figure IV.16: Représentation de $[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}]^2$ (modèle de Jander) en fonction du temps pour les particules de fer revêtues et non revêtues oxydées durant 24h à 720°C sous air sec artificiel.

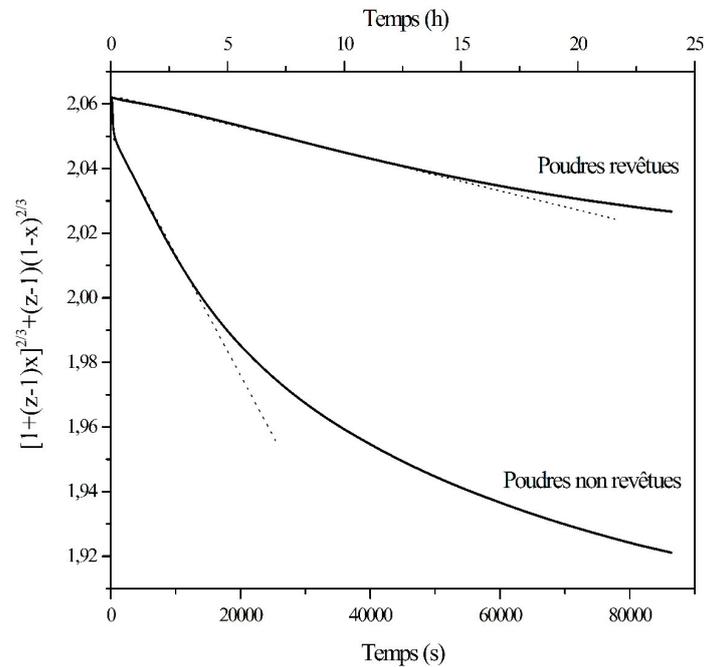


Figure IV.17: Représentation de $[1 + (z - 1)x]^{\frac{2}{3}} + (z - 1)(1 - x)^{\frac{2}{3}}$ (modèle de Carter) en fonction du temps pour les particules de fer revêtues et non revêtues oxydées durant 24h à 720°C sous air sec artificiel.

	650°C	720°C	900°C
Modèle de Carter pour le fer pur (K_C)	$3, 3.10^{-7}(s^{-1})$	$1, 7.10^{-6}(s^{-1})$	$7, 8.10^{-6}(s^{-1})$
Modèle de Jander pour le fer pur (K_J)	$4, 7.10^{-7}(s^{-1})$	$2, 5.10^{-6}(s^{-1})$	$1, 1.10^{-5}(s^{-1})$
Modèle de Carter pour le fer revêtu (K_C)	$5, 0.10^{-8}(s^{-1})$	$2, 2.10^{-7}(s^{-1})$	$1, 3.10^{-6}(s^{-1})$
Modèle de Jander pour le fer revêtu (K_J)	$6, 3.10^{-8}(s^{-1})$	$2, 9.10^{-7}(s^{-1})$	$1, 8.10^{-6}(s^{-1})$

Tableau IV.4: Valeurs de K_C et de K_J déterminées par régression linéaire à 650, 720 et 900°C.

proches. Les valeurs de K_C et K_J ont, elles aussi, été représentées en fonction de l'inverse de la température d'essai pour les particules de fer non revêtues et revêtues d'alumine, et des régressions linéaires ont de nouveau été effectuées sur les quatre séries de points (figure IV.18).

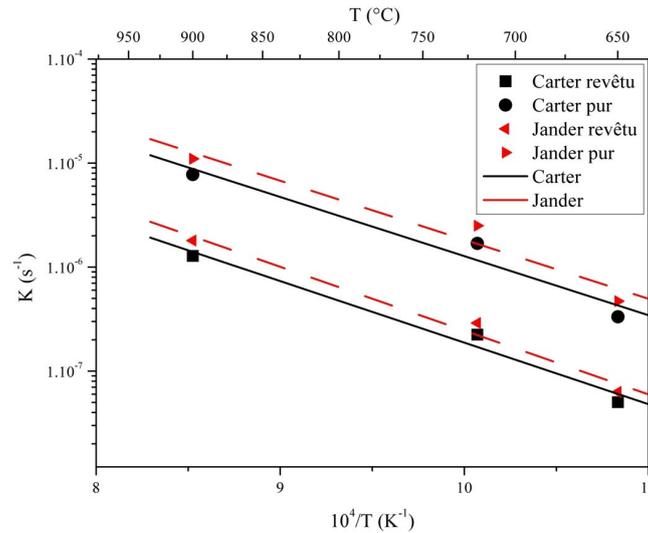


Figure IV.18: Représentation des valeurs de K_C et K_J en fonction de l'inverse de la température d'oxydation des poudres de fer revêtues et non revêtues.

Les portions de droite obtenues sont parallèles, ce qui signifie que les énergies d'activation associées aux mécanismes d'oxydation des particules revêtues et non revêtues sont identiques. Les énergies d'activation sont de $1,7 \pm 0,1$ eV que les particules soient revêtues ou non, et ce, quel que soit le modèle utilisé. Ces valeurs sont comparables à celles déterminées précédemment.

L'analyse des cinétiques d'oxydation dans les deux domaines de températures a montré que les énergies d'activation associées aux mécanismes d'oxydation des particules de fer non revêtues et revêtues sont identiques. Elle a aussi permis de confirmer la diminution de la vitesse d'oxydation des particules revêtues par rapport à celle des particules non revêtues.

IV.1.4 Conclusions

Au cours de cette étude, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et les analyses thermogravimétriques, ont permis de démontrer que la présence de la couche d'alumine à la surface des particules de fer induit une diminution importante de la vitesse d'oxydation de ces particules par rapport à celle de particules non revêtues. De plus, il a clairement été démontré que la thermodynamique du processus d'oxydation est la même pour les particules revêtues et non revêtues, puisque les produits d'oxydation formés à partir de ces deux types de particules sont de même nature et que les énergies d'activation de ces processus sont les mêmes, aux incertitudes expérimentales près. Enfin, les observations réalisées en microscopie électronique à balayage ont permis de montrer que la localisation de la couche d'oxyde dépend de la température d'oxydation. Ainsi, dans le domaine de températures 300-600°C, l'oxyde se forme très majoritairement à l'interface entre le fer et l'alumine. L'oxyde peut néanmoins se former à l'interface alumine/air si la couche d'alumine est suffisamment fine. D'après les résultats obtenus et la bibliographie, il a été mis en évidence que la croissance de l'oxyde à l'interface fer/alumine est principalement due à la présence de fissures et/ou de porosités dans le revêtement. Dans le domaine de températures 600-900°C, l'oxyde se forme très majoritairement à la surface de la couche d'alumine. Il a été mis en évidence que la croissance de cette couche d'oxyde résulte de la diffusion des cations fer à travers la couche d'alumine.

Ces premiers résultats, encourageants, montrent une forte diminution de la vitesse d'oxydation des particules de fer revêtues d'alumine par le procédé de mécanofusion. Toutefois, ce système ne semble pas être le mieux adapté pour protéger les particules de fer contre l'oxydation. Ceci résulte de plusieurs facteurs :

- la couche d'alumine constituant le revêtement n'est pas uniforme en épaisseur et totalement couvrante,
- lorsque celle-ci semble parfaitement couvrante, elle peut contenir des fissures et/ou des porosités permettant l'incursion de l'oxygène gazeux,

- enfin, dans le domaine des haute température (600-900°C), les cations fer peuvent diffuser à travers la couche d'alumine.

Ainsi, même si cette dernière était uniforme, couvrante et dense, l'oxydation des particules de fer se produirait par diffusion des cations fer à travers la couche d'alumine.

IV.2. ÉTUDE DE L'OXYDATION DES PARTICULES DE FER REVÊTUES D'ALUMINIUM

Cette partie est consacrée à l'étude comparative de l'oxydation des particules de fer revêtues d'aluminium par MOCVD en lit fluidisé et des particules de fer non revêtues. Elle comprend l'analyse par diffraction des rayons X et l'étude microstructurale des phases formées, ainsi que l'analyse des cinétiques d'oxydation par thermogravimétrie.

IV.2.1 Identification des phases par diffraction des rayons X

La figure IV.19 présente le diffractogramme enregistré sur des particules de fer revêtues d'aluminium et oxydées pendant 48h à 420°C sous air sec artificiel. Le diffractogramme enregistré sur les particules de fer revêtues d'aluminium a été repris afin de faciliter leur comparaison.

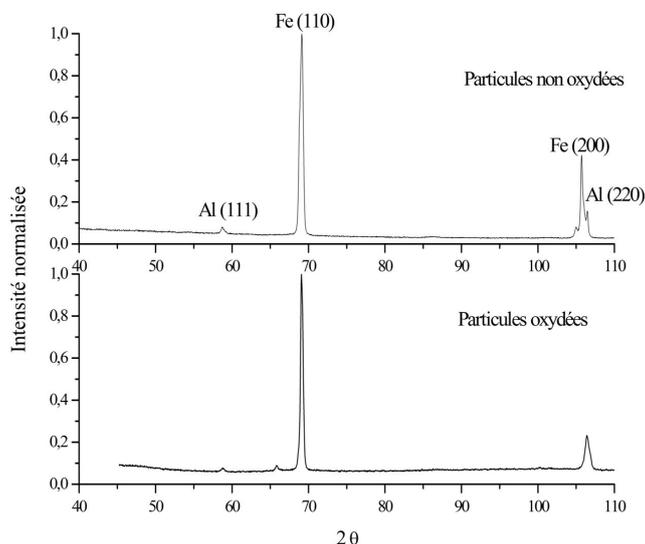


Figure IV.19: Diffractogrammes enregistrés sur des particules de fer revêtues d'aluminium non oxydées et oxydées pendant 48h à 420°C sous air artificiel. (λ_{Cr})

Les diffractogrammes enregistrés sur les particules oxydées et non oxydées sont similaires. Tous deux présentent les pics caractéristiques du fer (structure cubique centrée,

$a=0,29 \text{ nm}$) et de l'aluminium (structure cubique faces centrées, $a=0,41 \text{ nm}$). Ce résultat semble indiquer que les particules de fer revêtues d'aluminium ne sont pas oxydées, dans la limite de détection des rayons X. On peut aussi souligner qu'aucun pic relatif à la présence d'alumine n'est détecté. Ce résultat indique que, si l'aluminium du revêtement s'est partiellement oxydé, le volume d'alumine formé n'atteint pas la limite de détection des rayons X (quelques % en volume).

IV.2.2 Observations microstructurales des particules oxydées

Les particules oxydées ont été observées en microscopie électronique à balayage et ont été soumises à des analyses EDXS. La figure IV.20 présente la vue en coupe d'une particule de fer revêtue d'aluminium et oxydée pendant 48h à 420°C (a) ainsi que les cartographies X, du fer (b) et de l'aluminium (c). La figure IV.21 concerne les observations et cartographies X réalisées sur les particules de fer revêtues d'aluminium avant oxydation.

Les figures IV.20 et IV.21 présentent, d'après les cartographies X associées, une particule de fer revêtue d'une couche d'aluminium. La comparaison de ces deux figures ne permet pas de distinguer de différence significative, aussi bien morphologique que chimique, entre les particules oxydées et non oxydées.

IV.2.3 Analyse thermogravimétrique

Les particules de fer revêtues d'aluminium ont été soumises au même protocole expérimental que les particules de fer revêtues d'alumine. Cette étude est néanmoins limitée au domaine de températures 350-600°C, l'aluminium ayant une température de fusion de 660°C. La figure IV.22 présente les prises de masse normalisées ($\frac{\Delta(m)}{m_0}$) enregistrées lors de deux essais d'oxydation réalisés à 420°C sur les particules de fer revêtues d'aluminium. Les masses de poudre initiales utilisées lors de ces deux essais sont différentes, à savoir 98 mg pour l'échantillon (1) et 42 mg pour le (2). La figure IV.22 reprend aussi la prise de masse normalisée enregistrée lors de l'oxydation, à 420°C, de particules de fer "pur". Comme le montre cette figure, la prise de masse enregistrée lors de l'oxydation des particules de fer revêtues d'aluminium semble être nulle; il semble même y avoir une très légère diminution de la masse de l'échantillon (de l'ordre de 2%). Cette légère diminution peut être attribuée pour partie à un phénomène de dégazage à la surface des particules, ainsi qu'à la sensibilité de la balance aux perturbations extérieures, sensibilité sûrement très exacerbée par le fait que la masse de poudre reste faible durant une très longue durée.

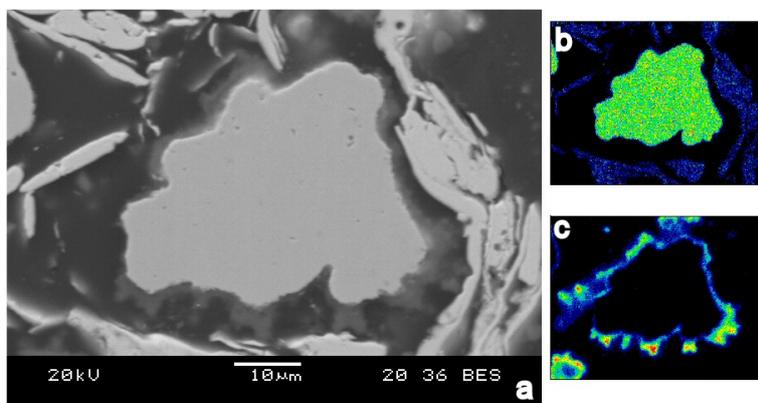


Figure IV.20: Image MEB d'une particule de fer revêtue d'aluminium et oxydée pendant 48h à 420°C sous air sec artificiel (a) et cartographies X du fer (b) et de l'aluminium (c).

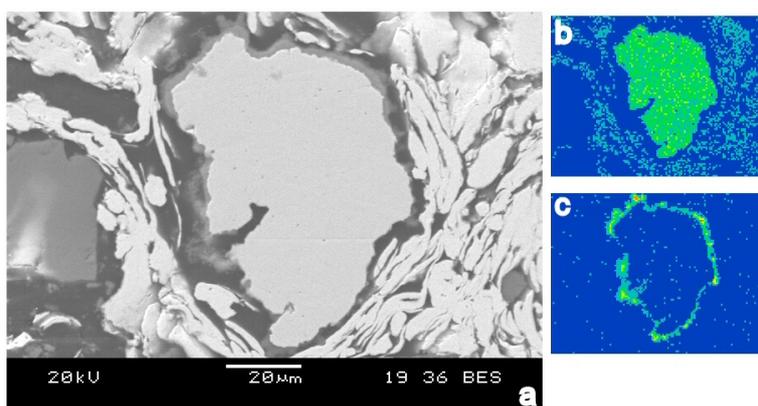


Figure IV.21: Image MEB d'une particule de fer revêtue d'aluminium (a) et cartographies X du fer (b) et de l'aluminium (c).

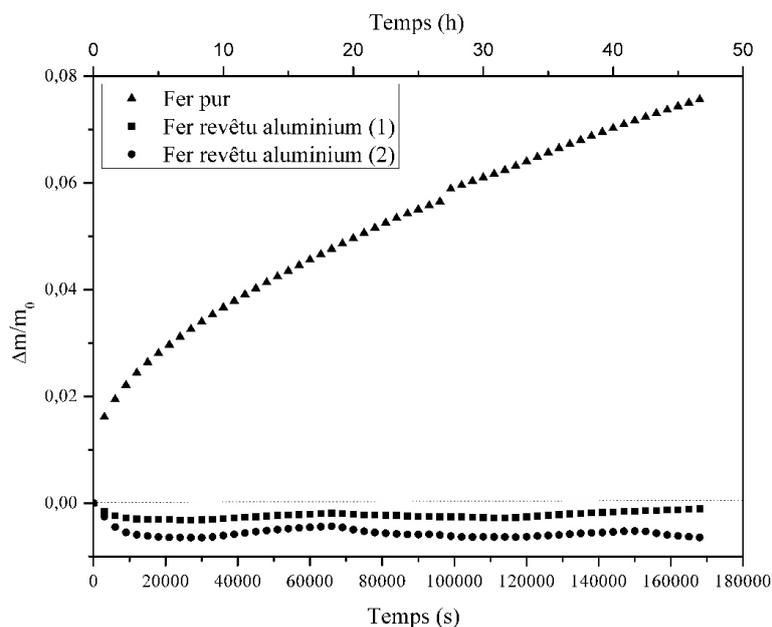


Figure IV.22: Prises de masse normalisées enregistrées lors de l'oxydation de particules de fer "pur" et de particules de fer revêtues d'aluminium. Les masses des échantillons (1) et (2) sont respectivement de 98 mg et 42 mg.

Il est néanmoins très important de souligner que la masse des particules de fer revêtues d'aluminium n'a sensiblement pas augmenté. Cela signifie que ces particules ne sont pas oxydées, ou tout au moins, qu'une proportion très importante de ces particules a été protégée de l'oxydation. Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer ces cinétiques d'oxydation. Tout d'abord, le revêtement d'aluminium réalisé autour des particules de fer est très couvrant et dense. De plus, l'étude des particules de fer revêtues d'aluminium a montré qu'une fine couche d'alumine est présente à la surface du revêtement d'aluminium (cf. section III.2). Ainsi, la couche d'alumine crée une première barrière de protection lors des essais d'oxydation, celle-ci constitue un premier rempart efficace contre l'oxydation. Comme il a été évoqué précédemment, et bien que le phénomène soit très lent, l'oxygène peut diffuser à travers la couche d'alumine. Dans le cas présent, les anions oxygène vont permettre, en premier lieu, d'oxyder l'aluminium présent et ils ne pourront atteindre le fer que lorsque tout l'aluminium présent sera oxydé. Cette couche intermédiaire d'aluminium constitue un second rempart à l'oxydation du fer.

IV.2.4 Conclusions

L'étude des particules de fer revêtues d'aluminium a permis de mettre en évidence la présence d'une fine couche d'alumine à la surface du revêtement d'aluminium. Cette bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ pouvant constituer une barrière protectrice contre l'oxydation. Les oxydations décrites ci-dessus ont permis de démontrer cette hypothèse puisque les différentes caractérisations ont clairement montré que les particules de fer revêtues d'aluminium ne s'oxydent pas. Le revêtement est donc entièrement couvrant et suffisamment dense pour jouer son rôle de barrière contre l'oxydation.

Conclusions sur l'oxydation des particules revêtues

Au cours de ce chapitre, l'oxydation de particules de fer revêtues d'alumine ou d'aluminium a été étudiée et comparée à celle de poudres de fer non revêtues. Cette étude a permis de montrer que le revêtement d'aluminium réalisé par l'intermédiaire du procédé de dépôt chimique en phase vapeur en lit fluidisé est extrêmement plus efficace que le revêtement d'alumine formé grâce au procédé de mécanofusion. En effet, dans le premier cas, il n'y a pas la moindre trace d'oxydation, alors que dans le second, la formation d'oxydes de fer est clairement mise en évidence. Il est malgré tout important de noter que la quantité d'oxydes observée sur les particules revêtues d'alumine est bien plus faible que celle observée sur les poudres de fer pures, ce qui démontre une certaine efficacité de ce revêtement.

Dans les deux cas, l'utilisation d'alumine (natif (FB-MOCVD), dépôt (mécanofusion)) a permis de protéger le fer de l'oxydation [Ham99, Lee96]. Les cinétiques d'oxydation et les observations microstructurales associées tendent à prouver que la couche d'alumine natif, formée à la surface du revêtement d'aluminium, est plus dense et plus couvrante que le revêtement d'alumine, de plus grande épaisseur, déposé par mécanofusion.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Ben62] Benard J., Herenguel J., Lelong P., Moreau J., Oudar J., Paidassi J., Poulinger J., Saulnier A., Segond R. and Whitwham D., *L'oxydation des métaux*, Editions Gauthier-Villars, 1962.
- [Cap66] Caplan D. and Cohen M., *Effect of cold work on the oxidation of iron from 400-650° C*, Corrosion Science **6** (1966), 321–325.
- [Car61] Carter R.E., *Kinetic model for solid-state reactions*, Journal of Chemical Physics **34(6)** (1961), 2010–2015.
- [Cha21] Chaudron G., *Reversible reactions of carbon monoxide on the oxides of iron*, Journal of Chemical Society **172** (1921), 152–155.
- [Dav51] Davie M.H., Simnad M.T. and Birchenall C.E., *On the mechanism and kinetics of the scaling of iron*, Trans AIME **191** (1951), 889–896.
- [Ham99] Hampikian J.M. and Carter W.B., *The combustion chemical vapor deposition of high temperature materials*, Materials Science and Engineering A **267** (1999), 7–18.
- [Kar01] Karmhag R., Niklasson G.A. and Nygren M., *Oxidation kinetics of nickel nanoparticles*, Journal of Applied Physics **89 (5)** (2001), 3012–3017.
- [Kof88] Kofstad P., *High temperature corrosion*, Elsevier Applied Science, 1988.
- [Lee96] Lee W.Y., Stanton D.P., Berndt C.C., Erdogan F. and Lee Y.D., Mutasim Z., *The concept of functionally graded materials for advanced thermal barrier coating applications*, Journal of the American Ceramic Society **79** (1996), 3003–3012.
- [Les94] Lesage B., *Some aspect of diffusion in ceramics*, Journal of Physics III **4** (1994), 1833–1850.
- [Reb02] Rebeyrat S., *Influence d'un traitement de phosphatation sur le comportement en oxydation à haute température et sur la consolidation par compression uniaxiale et frittage de poudres de fer*, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2002.

Chapitre V

FRITTAGE DES PARTICULES DE FER REVÊTUES D'ALUMINE ET ÉTUDE DE L'OXYDATION À HAUTE TEMPÉRATURE DES MATÉRIAUX MASSIFS. COMPARAISON AVEC LE FER "PUR".

L'étude comparative de l'oxydation à haute température des particules de fer revêtues d'alumine et d'aluminium, menée dans le chapitre IV, a montré que ces particules présentent des propriétés de résistance à l'oxydation intéressantes. En effet, les particules de fer revêtues d'alumine par mécanofusion voient leur vitesse d'oxydation fortement diminuer, tandis que les particules revêtues d'aluminium par FB-MOCVD sont totalement protégées contre l'oxydation.

Ces propriétés semblent intéressantes dans le cadre de l'élaboration de matériaux massifs à base de fer, résistants à l'oxydation. Les matériaux ferreux sont utilisés dans de nombreux domaines pour leurs propriétés mécaniques et magnétiques, ainsi que pour leur facilité de mise en œuvre. Néanmoins, ces matériaux sont très sensibles à l'oxydation, notamment pour des températures élevées, ce qui les rend difficilement utilisables en conditions dites "extrêmes".

Une solution pour pallier ce problème consiste à revêtir les matériaux massifs à l'aide de matériaux protecteurs vis-à-vis de l'oxydation (barrière environnementale) [Sai08, Tiw07, Che00]. Néanmoins, en cas de détérioration partielle ou complète de la barrière de protection, le matériau de cœur se retrouve alors exposé à l'atmosphère agressive environnante.

Cet inconvénient majeur dans l'élaboration de matériaux à base de fer résistants à l'oxydation, pourrait être résolu par l'intermédiaire de la métallurgie des poudres. En effet, l'élaboration d'un massif par frittage des particules de fer, revêtues d'un dépôt protecteur, permettrait la formation d'un matériau protégé contre l'oxydation à l'échelle de chaque particule. De plus, la métallurgie des poudres permet d'élaborer des pièces aux formes complexes, difficiles à revêtir au moyen des techniques classiquement utilisées.

L'élaboration de tels matériaux nécessite de fritter les particules revêtues, sans briser le revêtement présent à leur surface, afin que celui-ci isole et protège efficacement chaque particule de l'atmosphère oxydante. Une presse isostatique à chaud et un dispositif de frittage flash (SPS)¹ ont été utilisés pour densifier les poudres revêtues.

Dans un premier temps, la microstructure et la composition des matériaux massifs obtenus à partir des particules de fer revêtues d'alumine, par les deux techniques de frittage citées ci-dessus, ont été caractérisées. Dans un second temps, leur oxydation à haute température a été étudiée et comparée à celle d'un échantillon de référence obtenu par frittage de particules de fer non revêtues.

¹ En collaboration avec C. Estournès de la Plate-forme Nationale de Frittage Flash du CIRIMAT de Toulouse.

V.1. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX MASSIFS

V.1.1 *Élaboration des matériaux massifs par frittage.*

Le frittage de matériaux composites contenant des céramiques est relativement difficile puisque les céramiques sont des matériaux très stables à température élevée. Le frittage de tels matériaux nécessite généralement une mise en forme préalable à froid et l'utilisation de températures très élevées. Ainsi, le frittage de l'alumine est généralement réalisé à des températures comprises entre 1200 et 1600°C à partir de particules préalablement comprimées à froid à des pressions de l'ordre de 280 MPa [Nor02, Zen99]. Les conditions adéquates au frittage de l'alumine sont un réel problème pour la réalisation de matériaux massifs à partir de particules de fer revêtues d'alumine. En effet, le fer ayant une température de fusion de 1535°C (cf. diagramme d'équilibre de phases Fe-O : figure I.24), le frittage des particules revêtues ne peut être réalisé à des températures supérieures à 1400°C. De plus, la morphologie des particules revêtues limite la force de compression utilisable pour une mise en forme à froid, sous peine de "briser" le revêtement.

C'est en tenant compte de toutes ces limitations que les essais de frittage ont été effectués à l'aide des techniques de compression isostatique à chaud et de frittage flash.

V.1.1.1 *Frittage par compression isostatique à chaud*

Pour la mise en œuvre de cette technique, les particules de fer revêtues d'alumine ont été placées dans un conteneur en inox. Le volume de particules revêtues introduit est légèrement supérieur au volume "tapé"¹. Le couvercle du conteneur a alors été mis en place à l'aide d'une presse uniaxiale hydraulique. L'objectif est d'introduire une grande quantité de particules au sein du conteneur, afin d'avoir une densité accrue après frittage, sans pour autant appliquer une force de compression trop élevée qui pourrait casser le

¹ Arrangement le plus dense que peuvent prendre les particules en tapant le fond du conteneur sur une surface dure.

revêtement d'alumine.

Suite à cela, le conteneur a été soudé au moyen d'un faisceau d'électrons sous ultra-vide, et placé dans l'enceinte de traitement. Il a alors subi le cycle de pression ($P_{\max} = 1800 \text{ bar}$) et de température ($T_{\max} = 1400^\circ\text{C}$) illustré sur la figure V.1 :

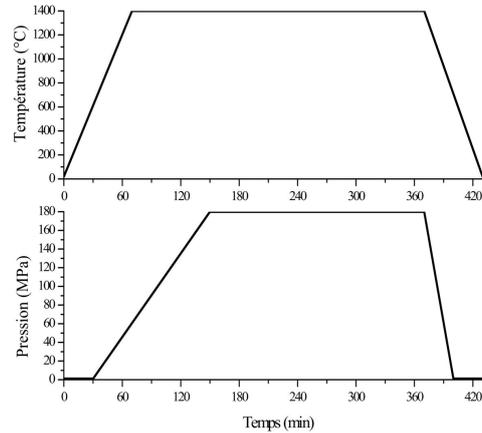


Figure V.1: Cycles de pression et de température appliqués aux particules de fer revêtues d'alumine lors du frittage par compression isostatique à chaud.

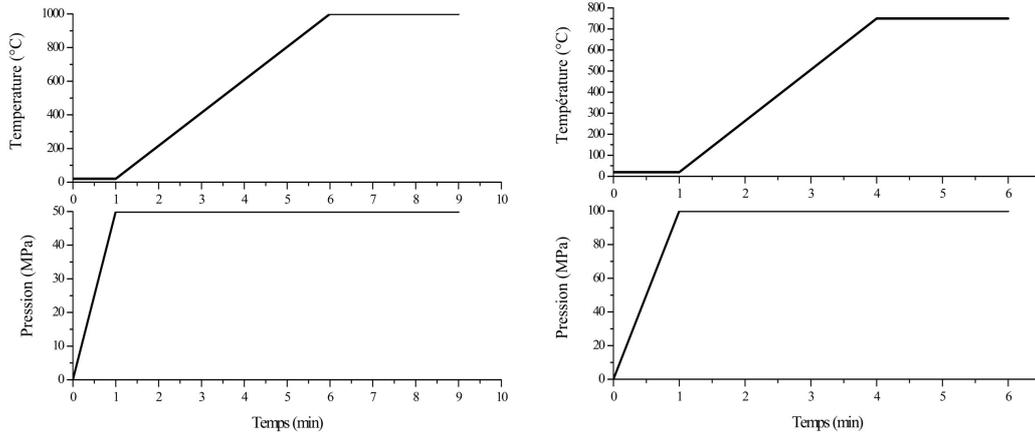
Le conteneur est alors découpé à l'aide d'un tour et d'un outil d'abrasion afin d'extraire l'échantillon fritté. L'échantillon cylindrique ($d \approx 8 \text{ mm}$, $h \approx 9 \text{ mm}$) est ensuite découpé en tranches d'environ 1 mm d'épaisseur par électro-érosion.

V.1.1.2 *Frittage flash par Spark Plasma Sintering*

Deux échantillons (référencés AE289 et AE290) ont été préparés par l'intermédiaire de cette technique (cf. section II.1.4). Dans chaque cas, 1 g de particules de fer revêtues d'alumine est introduit dans la matrice en graphite de la presse uniaxiale. Les échantillons ont alors subi des cycles de température et de pression différents. La figure V.2 illustre le cycle appliqué à chacun des échantillons.

Les échantillons sont alors polis afin de retirer les résidus de carbone graphite provenant de la feuille de Papyex. Les échantillons cylindriques ainsi obtenus ($d \approx 8 \text{ mm}$, $h \approx 2,2 \text{ mm}$) sont également découpés en tranche d'environ 1 mm d'épaisseur par électro-érosion.

Au cours du frittage par SPS, des capteurs enregistrent, en temps réel, les paramètres expérimentaux tels que la température de l'échantillon, le déplacement des pistons ou bien encore le courant et la tension. La figure V.3 présente la variation du déplacement des pistons de compression en fonction de la température. Le déplacement enregistré ne



(a) Cycles de température et de pression appliqués à l'échantillon AE289

(b) Cycles de température et de pression appliqués à l'échantillon AE290

Figure V.2: Cycles de pression et de température appliqués aux particules de fer revêtues d'alumine AE289 (a) et AE290 (b) lors du frittage SPS.

correspond pas exactement au retrait de l'échantillon puisqu'il y a une contribution des pistons en graphite dont les dimensions varient légèrement en fonction de la température et de la force appliquée. Néanmoins, cette représentation permet de voir dans quelle gamme de températures le frittage se produit, et à quelle température il est le plus important. De plus, il est possible de comparer directement les données enregistrées pour les deux échantillons puisqu'ils ont été réalisés à l'aide des mêmes pièces en graphite.

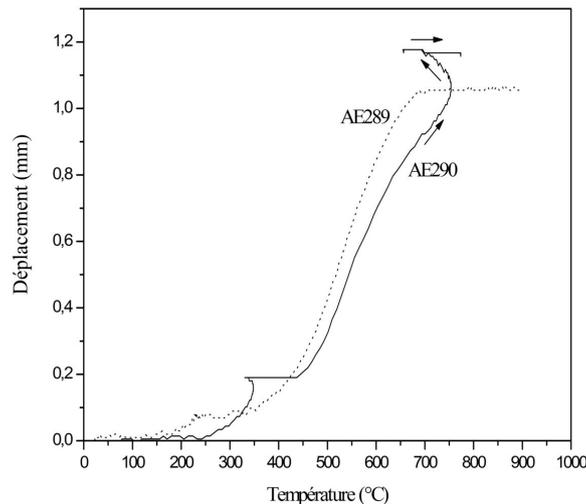


Figure V.3: Représentation du déplacement des pistons en fonction de la température pour les échantillons AE289 (...) et AE290 (—). Les flèches indiquent le sens d'évolution de la courbe au cours du temps

Cette figure permet de voir que le frittage commence aux alentours de 200°C pour l'échantillon AE289, alors qu'il ne commence que vers 250°C pour l'échantillon AE290. Le frittage se poursuit alors à des vitesses sensiblement équivalentes pour les deux échantillons jusqu'à environ 700°C, en faisant abstraction de l'accident présent sur la courbe de déplacement de l'échantillon AE290. Le frittage de l'échantillon AE289 est alors arrêté, alors que celui de l'échantillon AE290 se poursuit jusqu'à ce que la température de 750°C soit atteinte. Pour l'échantillon AE290, la température n'est apparemment pas restée stable lors du palier à 750°C, comme le montre la variation vers la gauche de la courbe de déplacement. Malgré tout, cela n'a pas stoppé le frittage puisque le déplacement se poursuit encore sur quelques centièmes de millimètres avant de se stabiliser. Dans les deux cas, 1 g de particules de fer revêtues d'alumine a été introduit, il y a ainsi de grande chance pour que l'échantillon AE290 soit plus dense que l'échantillon AE289.

V.1.1.3 *Frittage sous vide secondaire*

Un matériau massif de référence a été réalisé par frittage sous vide secondaire de poudres de fer commerciales, préalablement comprimées à froid. Ainsi, 10 g de poudre de fer a été soumis à une pression uniaxiale de 500 MPa. Le comprimé ainsi obtenu a été placé dans l'enceinte d'un four sous vide secondaire. L'échantillon a alors subi trois cycles de température entre coupés de refroidissements jusqu'à la température ambiante. L'échantillon a été placé 5 heures à 1200°C puis deux fois 2 heures à 1300°C, dans le but d'être le plus dense possible. Le cycle a été réalisé en plusieurs étapes afin de ne pas trop solliciter le four de frittage sous vide ($T_{max} = 1200^\circ\text{C}$).

V.1.2 *Caractérisation de la microstructure et de la composition des frittés*

V.1.2.1 *Identification des phases par diffraction des rayons X*

Les échantillons obtenus par SPS (AE289 et AE290) et CIC (CIC01) à partir des particules de fer revêtues d'alumine, ainsi que l'échantillon de fer de référence (REF), ont été analysés par diffraction des rayons X. La figure V.4 présente les diffractogrammes obtenus.

Cette figure confirme que le diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur le fer de référence (REF) ne comporte que les pics relatifs à la présence de fer (structure cubique centrée, $a=0,29\text{ nm}$). Les diagrammes relatifs aux particules frittées par SPS (AE289 et AE290) et par CIC (CIC01) ont tous les trois le même aspect : ils comportent tous les pics du fer mais également d'autres pics liés à la présence de la spinelle FeAl_2O_4

appelée hercynite (structure cubique faces centrées, $a=0,82 \text{ nm}$). Ce composé se forme en présence de fer et d'alumine à l'interface de ces deux matériaux, généralement pour des températures supérieures à 1200°C [Fuj99]. Il se peut également que l'hématite présente au sein de la couche d'alumine contribue à la formation de ce composé [Bha96]. La formation d'hercynite ne semble pas compromettre la protection contre l'oxydation du fer puisque cette spinelle constitue également une barrière de protection efficace [Tal97]. De plus, il semble que ce matériau présente des propriétés mécaniques assez proches de celles de l'alumine [Niu06].

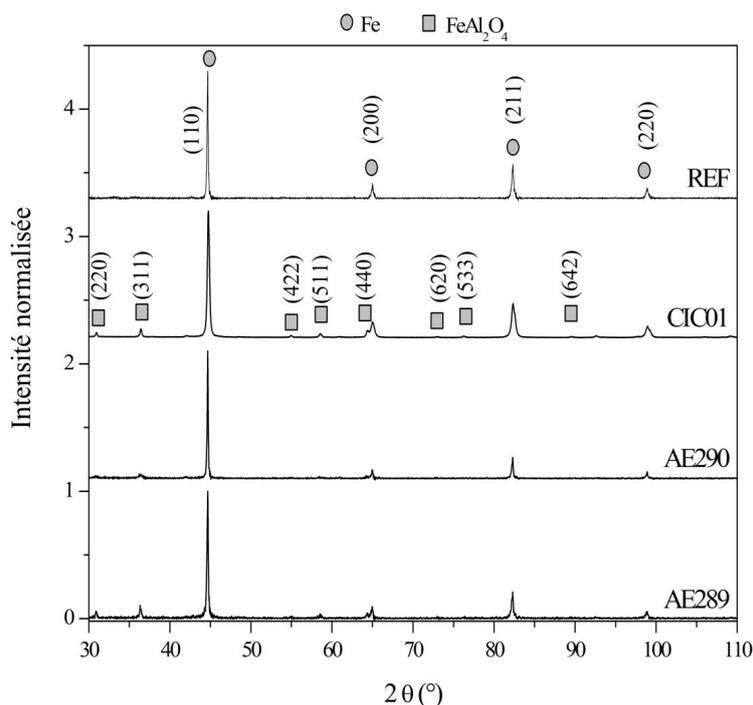


Figure V.4: Diffractogrammes obtenus à partir des particules de fer revêtues d'alumine frittées par SPS (AE289 et AE290) et frittées par CIC (CIC01), et des poudres de fer commerciales de référence frittées sous vide secondaire. (λ_{Cu})

V.1.2.2 Analyse de la microstructure et de la composition par microscopie électronique à balayage et EDXS

Analyse de la microstructure

La microstructure et la répartition des éléments chimiques présents dans les échantillons frittés ont fait l'objet d'observations MEB et d'analyses EDXS. L'échantillon de référence a été soumis aux mêmes caractérisations.

La figure V.5 présente deux images MEB pour chacun des trois échantillons obtenus par frittage des particules de fer revêtues d'alumine, de manière à avoir une vue d'ensemble des échantillons (a, c et e) ainsi qu'une vue de l'interface Fe/FeAl₂O₄ (b, d et f). Cette figure présente également deux images MEB réalisées sur l'échantillon de référence.

Les images MEB réalisées à faible grandissement, sur les massifs élaborés par SPS (figures V.5 (a) et (c)), montrent que les matériaux obtenus sont constitués de particules revêtues agglomérées de manière compacte. Ces images montrent aussi que les massifs sont composés de particules contiguës, constituées d'un matériau de cœur avec un numéro atomique élevé, et d'un matériau de revêtement ayant un numéro atomique plus faible. Ces deux images mettent également en évidence la présence de porosités, principalement localisées aux contacts entre les particules revêtues. Les figures V.5 (b) et (d) montrent que ce qui était probablement le revêtement d'alumine forme maintenant un réseau continu. Ces deux images montrent également la présence d'une troisième phase (indiquée par des flèches), avec un numéro atomique moyen intermédiaire, située majoritairement à l'interface des deux autres composés.

Les figures V.5 (e) et (f), réalisées sur le matériau massif élaboré par CIC, montrent qu'il y a eu formation de ponts entre le "cœur" des grains. Effectivement, il n'y a plus de délimitation nette entre le matériau de cœur et le matériau qui devait initialement être le revêtement d'alumine; celui-ci est maintenant réparti sous forme de petits "îlots". Ce matériau, qui présente un numéro atomique plus faible, ne forme pas un réseau continu mais il est constitué de petits grains distribués uniformément dans tout l'échantillon. La figure V.5 (f) montre également la présence d'un contraste de phase, et donc la présence d'un matériau présentant un numéro atomique intermédiaire localisé aléatoirement dans l'échantillon fritté.

Enfin, les figures V.5 (g) et (h) montrent que l'échantillon de référence, réalisé par frittage sous vide de particules de fer non revêtues, est composé de deux phases présentant un numéro atomique différent. La phase possédant le numéro atomique le plus faible est clairement minoritaire en volume. De plus, aucune porosité n'a été détectée lors des observations MEB.

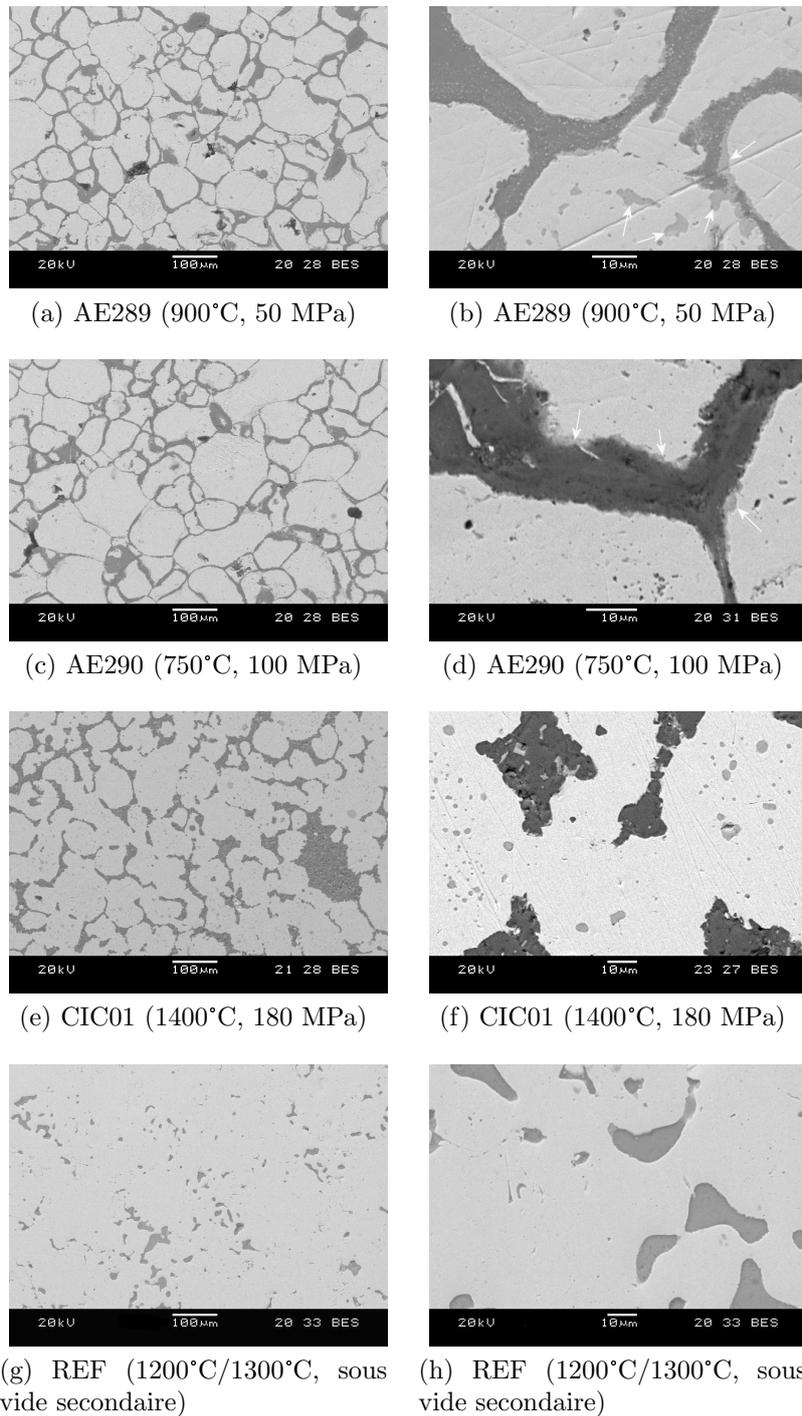


Figure V.5: Images MEB en électrons rétrodiffusés réalisées à deux grossissements différents sur les échantillons obtenus par frittage des poudres de fer revêtues d'alumine (AE289 : a,b; AE290 : c,d; CIC01 : e,f) et par frittage des particules de fer commerciales (REF : g,h).

Analyse de la composition par EDXS

Les éléments présents dans chacune des phases observées sur les images précédentes (figure V.5) ont été identifiés par EDXS. Les spectres de dispersion en énergie des rayons X, réalisés sur les quatre échantillons, sont présentés sur la figure V.6 et sont classés, pour chacun d'entre eux, par ordre décroissant du numéro atomique des phases.

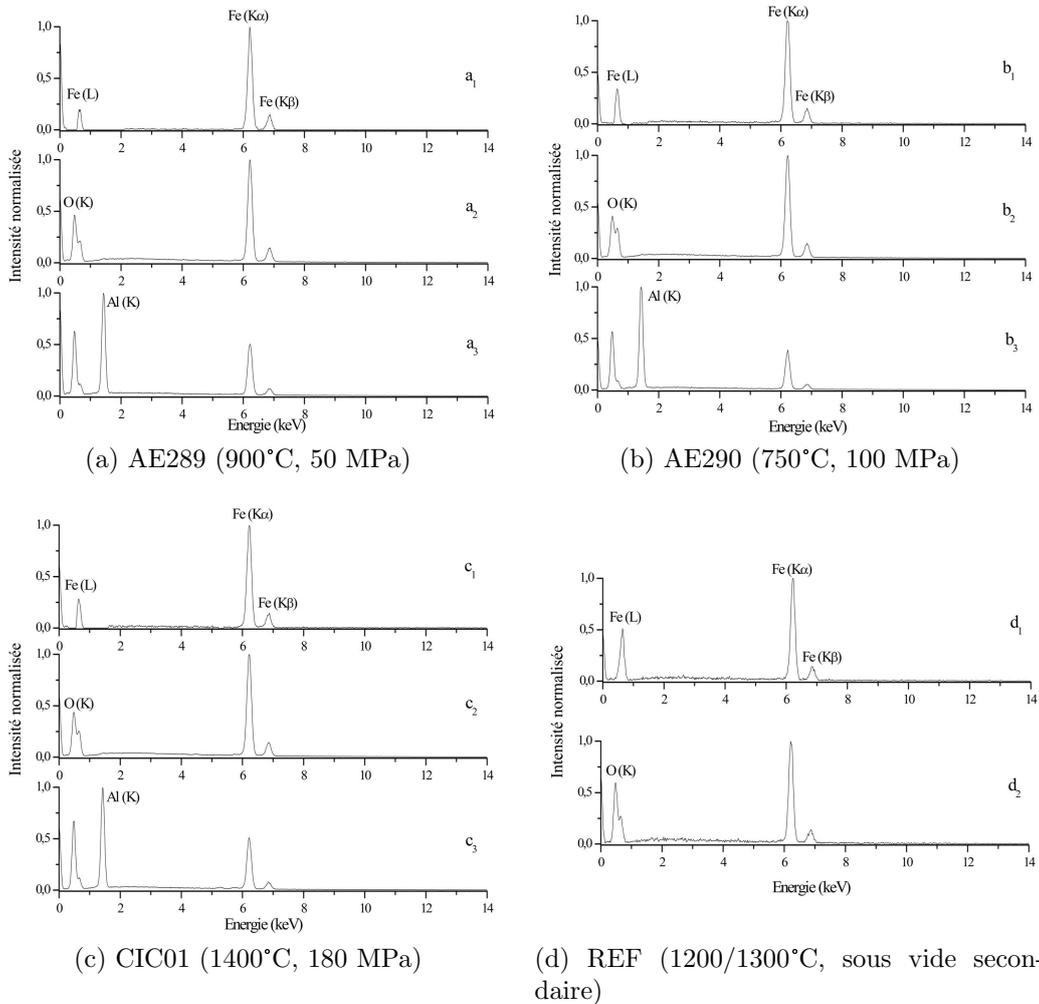


Figure V.6: Spectres de dispersion en énergie des rayons X réalisés sur les différentes phases présentes dans les quatre échantillons frittés (AE289 : a; AE290 : b; CIC01 : c; REF : d). Les spectres sont classés, pour chaque échantillon, par ordre décroissant du numéro atomique des phases.

Les spectres des phases présentant les numéros atomiques les plus élevés (a1, b1 et c1), dans les trois échantillons obtenus par frittage des particules de fer revêtues d'alumine, comportent tous les trois les pics relatifs aux raies L, K α et K β du fer. Le spectre réalisé sur la phase présentant le numéro atomique le plus élevé dans l'échantillon de référence

(d1) comporte également ces trois pics relatifs à la présence du fer.

Les phases présentant un numéro atomique "intermédiaire" dans les échantillons obtenus par SPS (a2, b2) et CIC (c2) présentent, en plus des pics du fer, un pic relatif à la raie K de l'oxygène. Cette phase est donc constituée d'oxyde de fer. Cette oxydation interne peut résulter d'un phénomène d'oxydation par piqûre des échantillons faisant suite au polissage. L'oxyde présent à l'interface fer/alumine s'est, quant à lui, probablement formé dans l'intervalle de temps entre l'élaboration des particules revêtues et le frittage. La phase de plus faible numéro atomique présente dans l'échantillon de référence comporte ces quatre mêmes pics (trois relatifs au fer et un relatif à l'oxygène). Cet échantillon est donc également constitué, en partie, d'oxyde de fer dont l'origine est très probablement reliée à une oxydation par piqûre suite au polissage.

Enfin, les spectres EDXS réalisés sur la phase la plus sombre des échantillons frittés à partir des particules de fer revêtues d'alumine (a3, b3 et c3) présentent les pics relatifs au fer et à l'oxygène ainsi qu'un pic supplémentaire relié à la présence d'aluminium. Cette phase correspond donc à l'hercynite (FeAl_2O_4) identifiée précédemment par DRX.

V.1.2.3 *Analyse quantitative des différentes phases constituant les matériaux frittés*

Les images MEB en électrons rétrodiffusés ont fait l'objet d'analyse d'images afin de déterminer le pourcentage volumique de fer, d'hercynite et de porosité présent dans les matériaux massifs obtenus par frittage de particules de fer revêtues d'alumine. Les valeurs ainsi déterminées sont présentées dans le tableau V.1. L'oxyde de fer présent dans les échantillons n'a pas été différencié lors des analyses d'images, et a donc été comptabilisé en partie pour du fer et en partie pour de l'hercynite. Les pourcentages volumiques déterminés pour le fer et pour l'hercynite sont donc légèrement surestimés. Aucune porosité n'ayant pu être observée lors de l'analyse de l'échantillon de référence, son taux de porosité sera considéré comme nul.

Les pourcentages volumiques déterminés montrent que les trois échantillons frittés à partir de particules de fer revêtues d'alumine ont des taux de porosité très faibles ($< 2\%$). De plus, comme semblait l'indiquer la figure V.3, l'échantillon AE290 présente une densité supérieure à celle de l'échantillon AE289. Les volumes de fer et d'hercynite sont assez proches d'un échantillon à l'autre; les écarts observés peuvent par ailleurs être imputés à la présence d'oxyde de fer non prise en compte dans ces calculs.

La mesure des dimensions et de la masse des échantillons a permis de calculer leur

Échantillons	Composantes	Pourcentages volumiques
AE289	Fe	79,0
	FeAl ₂ O ₄	19,3
	Porosités	1,7
AE290	Fe	83,8
	FeAl ₂ O ₄	15,8
	Porosités	0,4
CIC01	Fe	83,9
	FeAl ₂ O ₄	15,7
	Porosités	0,4

Tableau V.1: Pourcentages volumiques de fer, d'hercynite et de porosités présents dans les matériaux massifs obtenus par frittage des particules de fer revêtues d'alumine. Valeurs déterminées par analyse d'images.

masse volumique. En utilisant les taux de porosité déterminés précédemment, il est possible de déterminer le pourcentage volumique de chacune des phases à partir des masses volumiques du fer ($7,6 \text{ g.cm}^{-3}$) et de l'hercynite ($4,3 \text{ g.cm}^{-3}$). Les pourcentages volumiques ainsi calculés sont présentés dans le tableau V.2.

Échantillons	Composantes	Pourcentages volumiques
AE289	Fe	79,8
	FeAl ₂ O ₄	18,5
	Porosités	1,7
AE290	Fe	81,2
	FeAl ₂ O ₄	18,4
	Porosités	0,4
CIC01	Fe	82,9
	FeAl ₂ O ₄	16,6
	Porosités	0,5

Tableau V.2: Pourcentages volumiques de fer et d'hercynite présents dans les matériaux massifs obtenus par frittage des particules de fer revêtues d'alumine. Valeurs calculées à partir de la masse volumique des échantillons et en reprenant le taux de porosité déterminé par analyse d'images.

Là encore, les pourcentages volumiques de fer et d'hercynite sont proches d'un échantillon à l'autre, mais surtout, les valeurs sont comparables à celles déterminées par analyse d'images (cf. tableau V.1). Ces calculs ne tiennent pas compte de l'oxyde de fer présent au sein des échantillons.

V.1.3 Conclusion

Dans un premier temps, il est important de noter que les particules de fer revêtues d'alumine ont pu être frittées en utilisant la compression isostatique à chaud et le frittage flash. En effet, l'utilisation de ces techniques a permis l'obtention de matériaux massifs denses qui ont pu être découpés et polis tout en conservant leur intégrité.

L'analyse des phases par diffraction des rayons X montre que les échantillons obtenus par frittage des particules de fer revêtues d'alumine, par SPS et CIC, contiennent du fer ainsi qu'un composé ternaire FeAl_2O_4 , identifié comme étant de l'hercynite. L'analyse, par DRX, de l'échantillon de référence réalisé par frittage à haute température sous vide, de poudres de fer commerciales, montre qu'il est exclusivement constitué de fer.

Les observations MEB ainsi que les analyses EDXS ont permis de montrer que l'échantillon réalisé par CIC a une microstructure différente de ceux frittés par SPS. En effet, dans les échantillons réalisés par frittage flash, les particules de fer revêtues sont encore clairement identifiables : l'échantillon fritté est composé de particules de fer séparées par un réseau continu d'hercynite. Dans l'échantillon fritté par CIC, les particules de fer revêtues ont en grande partie disparu, il y a eu formation de ponts entre les particules de fer. Cette différence est imputée à la plus forte pression et à la plus haute température utilisées au cours de la compression isostatique à chaud.

Dans le cas de l'échantillon CIC01, l'hercynite est répartie en petit "îlots" eux-mêmes composés de petits grains agglomérés, alors que dans le cas des échantillons AE289 et AE290, l'hercynite forme un réseau continu, séparant les particules de fer les unes des autres.

Les analyses EDXS montrent que l'échantillon de référence est majoritairement composé de fer ainsi que d'une petite quantité d'oxyde de fer. La présence d'oxyde de fer a également pu être mise en évidence dans les trois échantillons obtenus par frittage des particules de fer revêtues d'alumine. Cet oxyde est principalement localisé à l'interface fer/hercynite dans le cas des échantillons frittés par SPS alors qu'il est réparti de façon aléatoire au sein de l'échantillon réalisé par CIC. La présence d'oxydes de fer au sein de tous les échantillons résulte probablement d'un phénomène d'oxydation par piqûre suite au découpage et au polissage des échantillons. Ils se pourrait également que la formation d'hercynite s'accompagne de la formation d'oxyde de fer aux interfaces fer/hercynite dans les échantillons obtenus par SPS et CIC [Dur07].

Malgré tout, ces deux techniques permettent la formation de matériaux peu poreux puisque les taux de porosité, mesurés par analyse d'images sur les échantillons obtenus par frittage de particules de fer revêtues, vont de 0,4 à 1,7 % en volume. L'échantillon de fer de référence ne contient, quant à lui, pas de porosité. Les pourcentages volumiques de fer et d'hercynite déterminés dans les échantillons obtenus par frittage des particules revêtues sont comparables puisqu'ils varient respectivement de 79 à 84 % et de 15 à 20 %.

L'étude des échantillons obtenus par frittage (SPS et CIC) des particules de fer revêtues d'alumine montre qu'il est possible de fritter de telles particules. Toutefois, cela entraîne la disparition de l'alumine au profit de l'hercynite. De plus, même si les deux techniques permettent la formation de matériaux denses, seul le frittage flash permet de conserver la structure des particules revêtues.

Une étude comparative de l'oxydation de ces quatre matériaux frittés a donc été menée afin d'étudier l'effet de la présence de l'hercynite et de la microstructure du matériau massif (particules de fer revêtues individuellement d'hercynite).

V.2. ÉTUDE COMPARATIVE DE L'OXYDATION À HAUTE TEMPERATURE DES MATÉRIAUX OBTENUS PAR FRITTAGE

Les quatre échantillons soumis au traitement d'oxydation ont des dimensions relativement proches de manière à ce que cela n'influe pas sur les cinétiques. Les épaisseurs sont d'environ 1 *mm* pour des diamètres compris entre 8 et 12 *mm*. Ils ont été oxydés durant 96 heures à 720°C sous air, et ont été refroidis par une trempe à l'air. La composition chimique ainsi que la microstructure des échantillons oxydés ont été étudiées par DRX, MEB et EDXS. La variation de masse a été mesurée toutes les 24 heures durant l'oxydation.

V.2.1 *Caractérisation de la microstructure et de la composition chimique des massifs oxydés*

V.2.1.1 *Identification des phases par diffraction des rayons X*

Après 96 heures d'oxydation à 720°C sous air, les quatre échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X afin de déterminer les phases formées. La figure V.7 présente les diagrammes de diffraction obtenus.

Les quatre diagrammes présentés sur cette figure comportent les pics de diffraction relatifs à l'hématite et à la magnétite. Cela signifie donc que la trempe à l'air n'impose pas un refroidissement suffisamment rapide pour stabiliser la wüstite. Le fer n'est pas visible sur ces diagrammes : soit il a été entièrement oxydé, soit la couche d'oxyde formée à la surface des échantillons est trop épaisse pour qu'il soit visible. Les pics relatifs à l'hercynite (FeAl_2O_4) sont également absents des diagrammes, ce qui pourrait également être expliqué par une épaisseur d'oxyde trop importante.

Il est intéressant de noter que l'intensité de certains pics, bien que normalisée, varie d'un diffractogramme à l'autre. De plus, les intensités relatives des pics d'oxydes ne correspondent pas à celles obtenues dans le cas d'un diffractogramme de poudre. Ces

V.2. Étude comparative de l'oxydation à haute température des matériaux obtenus par frittage

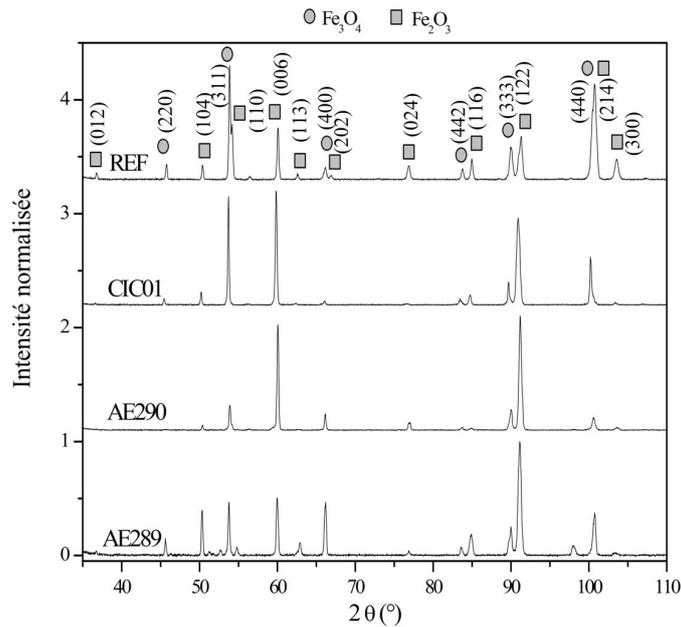


Figure V.7: Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à partir des particules de fer revêtues d'alumine frittées par SPS (AE289 et AE290) et frittées par CIC (CIC 01) et des poudres de fer commerciales de référence frittées sous vide (REF), après 96 heures d'oxydation à 720°C sous air. (λ_{Cr})

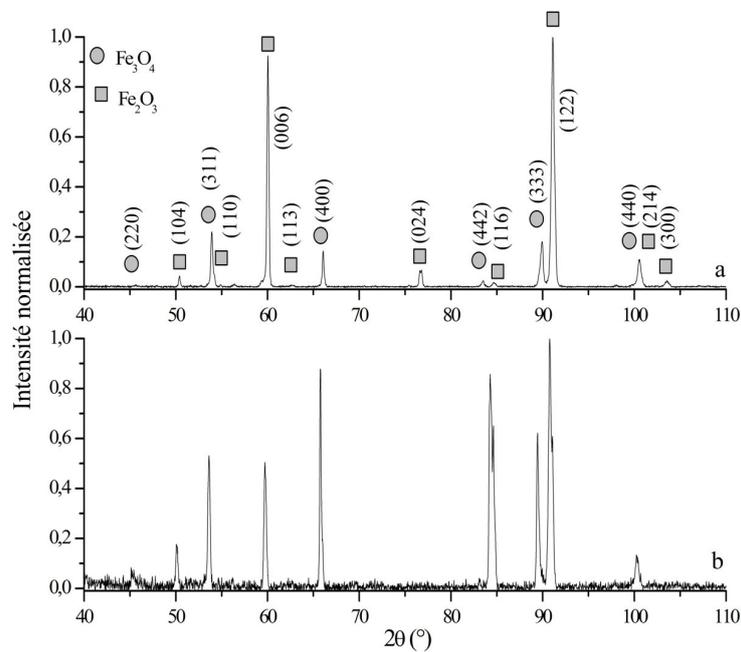


Figure V.8: Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour l'échantillon AE290 oxydé pendant 96 heures à 720°C sous air, pour des angles d'incidence du faisceau de rayons X de 45° (a) et 20° (b). (λ_{Cr})

résultats peuvent indiquer la présence d'une texture au sein des oxydes formés, ou bien, ils peuvent être significatifs d'un effet de taille des domaines cohérents de diffraction. Un second diffractogramme a donc été réalisé sur l'échantillon AE290, mais en modifiant l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon (*theta* fixé au cours de l'expérience) : celui-ci passe de 45° à 20°. La figure V.8 présente les diffractogrammes obtenus pour l'échantillon AE290 à ces différents angles d'incidence.

Là encore, l'intensité relative des pics varie d'un diagramme à l'autre. De plus, l'intensité augmente simultanément sur deux pics appartenant à des familles de plans différentes, comme par exemple les pics relatifs aux plans (400) et (333) de la magnétite ou (104) et (116) de l'hématite. Ce comportement exclut donc la présence d'une texture au sein des oxydes formés, ce qui, par conséquent, indique qu'il y a un effet de taille des domaines cohérents de diffraction. Concrètement, cela signifie que les oxydes de fer présents à la surface des échantillons sont constitués de domaines cohérents de diffraction de grande taille et qu'ils sont orientés différemment les uns par rapport aux autres, ainsi seuls quelques grains sont en condition de diffraction et contribuent au diffractogramme.

V.2.1.2 Analyse de la microstructure et de la composition par microscopie électronique à balayage et EDXS

Après avoir été oxydés, les échantillons ont été coupés en leur centre et les deux parties ainsi obtenues ont alors été collées l'une à l'autre, de manière à ce que les plans de sections puissent être polis et observés simultanément. Les échantillons ont été observés au MEB, à différentes échelles, et analysés par EDXS.

Observation de la microstructure par MEB

La figure V.9 montre deux images MEB réalisées à différentes échelles pour chaque échantillon fritté et oxydé 96 heures à 720°C, sous air.

Les images (a, c, e et g) présentées sur la figure V.9 montrent que les échantillons sont composés d'une partie centrale dont la microstructure rappelle celle observée sur les échantillons avant qu'ils ne soient oxydés (cf. figure V.5). Pour tous les échantillons, la partie centrale est recouverte d'un matériau, présent sous forme d'une couche continue et relativement uniforme en épaisseur.

V.2. Étude comparative de l'oxydation à haute température des matériaux obtenus par frittage

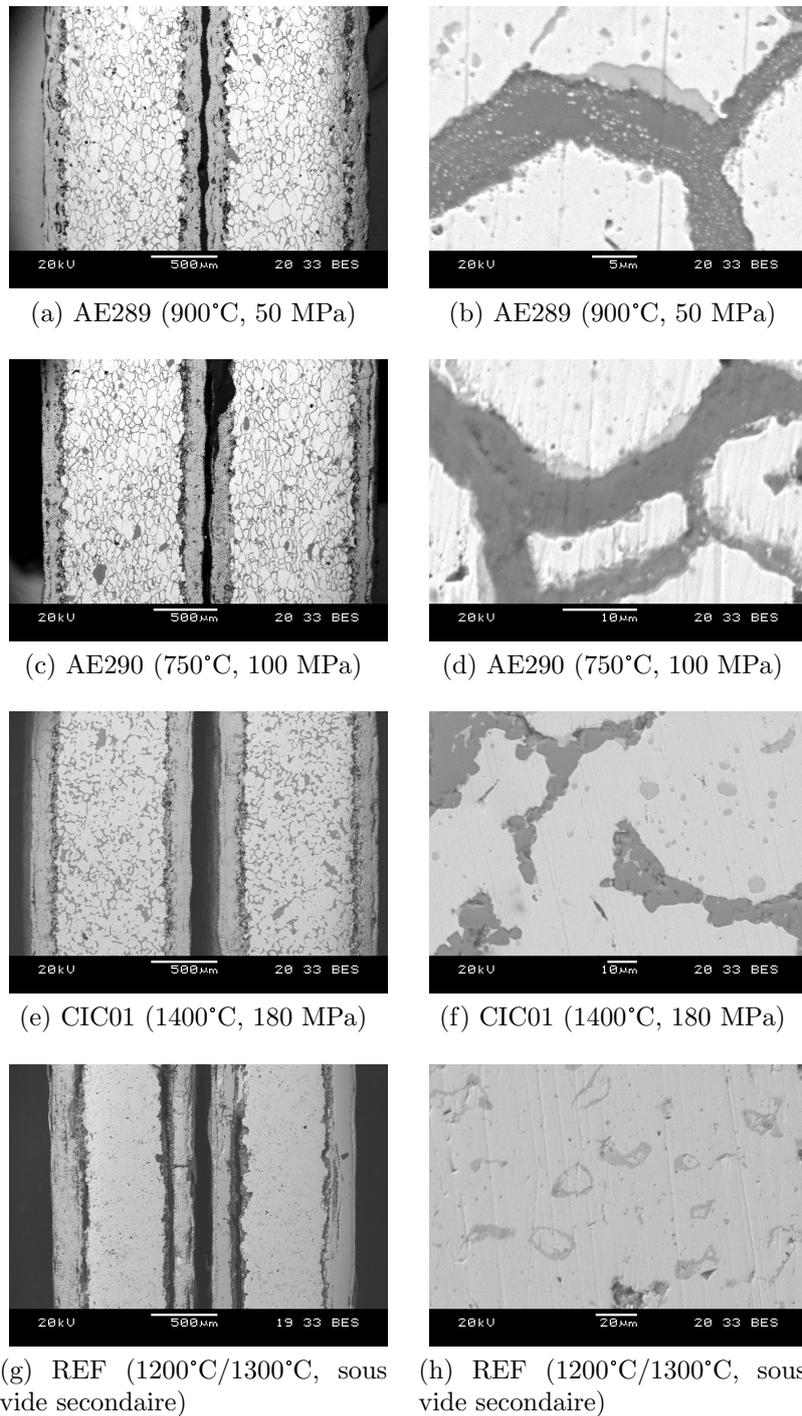


Figure V.9: Images MEB en électrons rétrodiffusés réalisées à différentes échelles sur les échantillons obtenus par frittage des particules de fer revêtues d'alumine (AE289 : a,b; AE290 : c,d; CIC01 : e,f) et par frittage des poudres de fer commerciales (REF : g,h) oxydées 96 heures à 720°C, sous air.

La zone centrale (images b, d, f et h) est composée de trois phases pour les échantillons obtenus par frittage des particules de fer revêtues, et de deux phases pour l'échantillon de référence. Là encore, la microstructure est très proche de celle observée pour les échantillons avant oxydation. Ainsi, les échantillons obtenus par SPS présentent des particules indépendantes séparées les unes des autres par un matériau formant un réseau continu. Au contraire, l'échantillon élaboré par CIC comporte un matériau de numéro atomique plus faible et présent sous forme de petits îlots. Néanmoins, le matériau présentant un numéro atomique intermédiaire dans les échantillons SPS semble être présent en plus grande quantité, notamment au cœur des particules ce qui ne semble pas être le cas pour l'échantillon CIC01. L'échantillon de référence présente, quant à lui, toujours deux phases dont l'une reste très majoritaire.

Analyse de la composition par EDXS

Les spectres de dispersion en énergie des rayons X, réalisés sur les différentes phases observables dans les quatre échantillons oxydés, sont présentés sur la figure V.10. Ces spectres sont classés, pour chaque échantillon, par ordre décroissant du numéro atomique des phases.

Pour les échantillons frittés par SPS et CIC, la phase de numéro atomique intermédiaire, présente dans la partie centrale, et celle constituant la couche externe, ont des spectres comportant exactement les mêmes pics de dispersion d'énergie ; ces pics présentent de plus des intensités relatives comparables. Ce sont donc les deux mêmes phases. De même, il n'y a que deux spectres pour l'échantillon de référence puisque la phase constituant la couche externe présente un spectre EDXS identique à celui obtenu pour la phase minoritaire de la partie centrale.

Les spectres correspondant à la phase de numéro atomique le plus élevé (a_1 , b_1 , c_1 et d_1) présentent tous les trois pics relatifs à la présence de fer. Ce résultat montre que la couche d'oxyde est trop épaisse pour que la présence de fer ait pu être détectée lors de l'analyse par diffraction des rayons X.

La phase présente dans la partie centrale des échantillons AE289 (a_2), AE290 (b_2) et CIC01 (c_2) a la même composition que celle constituant la couche externe. Elles contiennent toutes les deux du fer et de l'oxygène. La seconde phase identifiée dans la partie centrale de l'échantillon REF (d_2) contient, comme la couche externe, du fer et de

V.2. Étude comparative de l'oxydation à haute température des matériaux obtenus par frittage

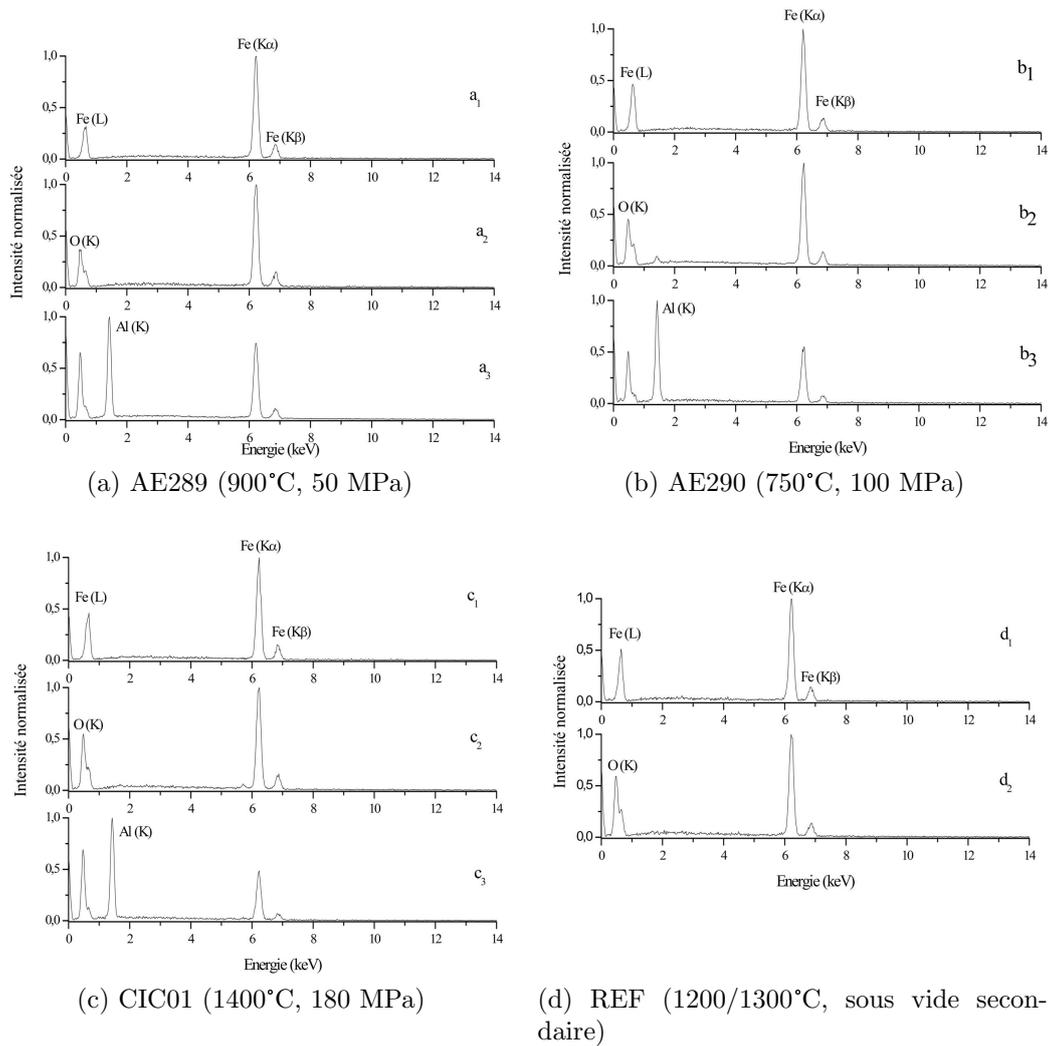


Figure V.10: Spectres de dispersion en énergie des rayons X réalisés sur les phases observables dans les quatre échantillons (AE289 : a ; AE290 : b ; CIC01 : c ; REF : d). Les spectres sont classés, pour chaque échantillon, par ordre décroissant du numéro atomique des phases.

l'oxygène. Ainsi, il y a toujours une faible proportion d'oxyde de fer dans le volume des échantillons.

Enfin, la phase présentant le numéro atomique moyen le plus faible, et identifiée au sein des échantillons obtenus par SPS (a₃, b₃) et CIC (c₃), comporte du fer, de l'oxygène et de l'aluminium. Cette phase, présente autour des particules de fer (SPS : revêtement total, CIC : revêtement partiel), est donc probablement l'hercynite puisque les spectres EDXS présentés ici sont strictement identiques à ceux réalisés sur l'hercynite avant oxydation, (cf. figure V.6).

Étude de la couche d'oxydes de fer de surface

La figure V.11 présente des images MEB réalisées au niveau de l'interface partie centrale/couche d'oxyde de surface. Cette interface comporte, pour les échantillons obtenus par frittage des particules revêtues, une proportion importante de porosités. La couche d'oxydes semble même se désolidariser sur l'échantillon de référence, comme le montre la fissure, indiquée par une flèche, sur l'image (d). La formation de porosités à l'interface metal/oxyde ainsi que l'apparition de fissure et le décollement de la couche d'oxydes découlent directement des mécanismes de croissance des oxydes. En effet, lors de la croissance de la couche d'oxydes, la diffusion externe des cations fer entraîne la formation de porosités à l'interface fer/oxyde de fer. Lorsque le taux de porosité atteint un seuil critique, il y a décollement de la couche d'oxydes du métal.

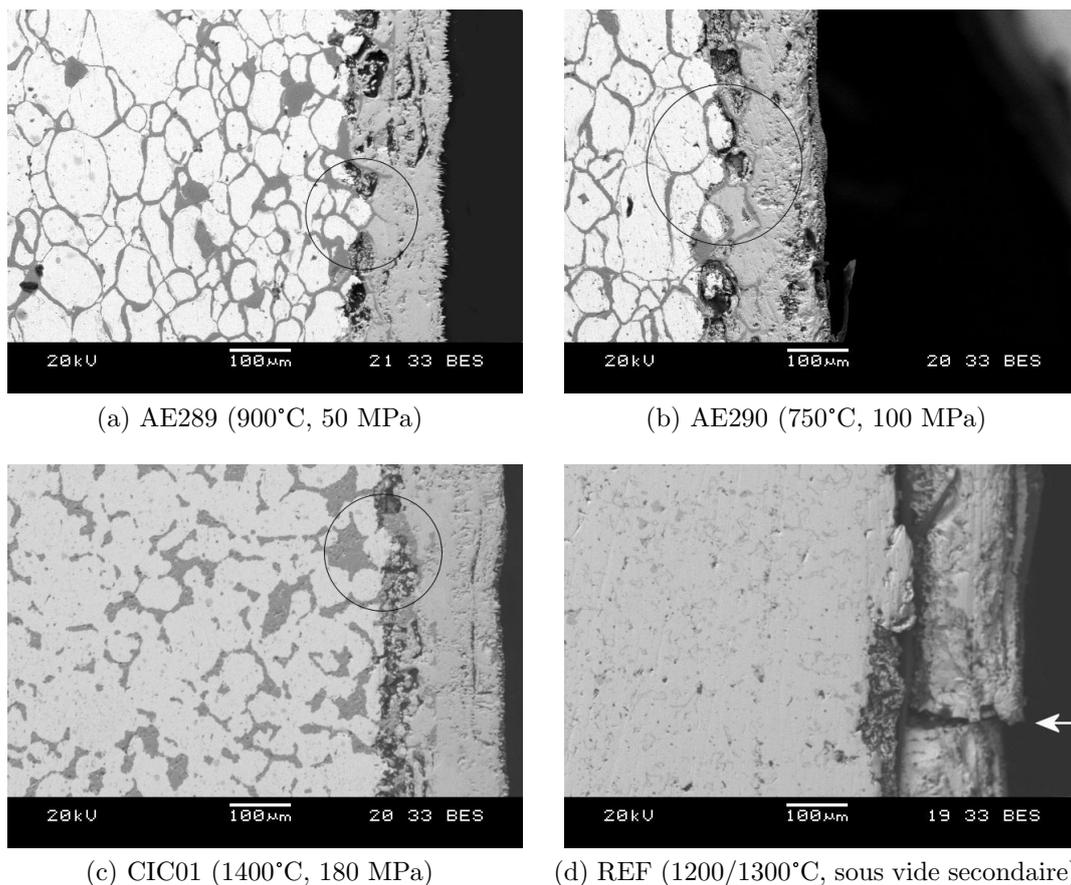


Figure V.11: Images MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface échantillon fritté/oxyde de surface sur les quatre échantillons (AE289 : a ; AE290 : b ; CIC01 : c ; REF : d) oxydés 96 heures à 720°C sous air.

L'épaisseur de la couche d'oxydes semble uniforme pour l'échantillon de référence (d). Il semble également que l'épaisseur de cette couche soit relativement uniforme pour l'échantillon CIC01 (c), à l'exception d'une zone, mise en évidence par un cercle. Ce décalage peut s'expliquer par la présence d'un agrégat d'hercynite, comme le montre le contraste en "Z" de cette image.

A l'inverse, l'interface partie centrale/couche d'oxydes n'est pas du tout rectiligne pour les échantillons obtenus par frittage flash de particules de fer revêtues d'alumine (a,b). En effet, sur ces images, il semble que la progression interne de la couche d'oxyde soit ralentie par la présence d'une couche continue d'hercynite (cf. zone mise en évidence par des cercles). Il est d'ailleurs très intéressant de noter que les contrastes chimiques indiquent que la progression de la couche d'oxydes, sur les échantillons SPS, est limitée aux particules de fer de surface présentant une surface de fer non revêtues d'hercynite ; à l'exception d'un grain présent dans le cercle tracé sur l'image V.11-b.

L'épaisseur des couches d'oxydes formées à la surface des échantillons a été mesurée en différents points afin de déterminer une épaisseur moyenne. Le tableau V.3 présente les valeurs maximales et minimales mesurées, à partir des images MEB, ainsi que la moyenne obtenue sur l'ensemble des mesures.

Échantillons	AE289	AE290	CIC01	REF
Épaisseurs minimales (μm)	111	96	170	170
Épaisseurs maximales (μm)	193	163	215	263
Épaisseurs moyennes (μm)	150	143	192	209

Tableau V.3: Épaisseurs minimales, maximales et moyennes des couches d'oxydes présentes à la surface des échantillons frittés et oxydés à 720°C sous vide pendant 96 heures.

Ainsi, la couche d'oxydes est plus épaisse sur l'échantillon de référence que sur l'échantillon CIC01, mais l'épaisseur de la couche d'oxydes sur cet échantillon est elle-même plus élevée que celles déterminées sur les échantillons AE289 et AE290. L'incertitude sur les mesures, effectuées à partir des images MEB, est estimée à 4 pixels soit 5 μm . Il est donc impossible de comparer les épaisseurs d'oxydes des échantillons AE289 et AE290. Ainsi, il semble que la présence d'hercynite ralentisse la croissance de l'oxyde de fer de surface. Ce ralentissement est d'autant plus marqué que la couche d'hercynite recouvre chacune des particules de fer (cas des échantillons SPS).

La variation du volume total de fer et d'oxyde de fer présent dans les échantillons

V.2.1. Caractérisation de la microstructure et de la composition chimique des massifs oxydés

(en considérant que le volume d'hercynite, estimé à 20 % volumique, est constant lors de l'oxydation) a été calculée à partir des dimensions mesurées avant et après oxydation. Elle est présentée dans le tableau V.4.

Échantillons	AE289	AE290	CIC01	REF
Variation du volume, hors hercynite (%)	136,3	134,5	140,2	142,6

Tableau V.4: Variation du volume des échantillons, en considérant un volume d'hercynite constant (20 % volumique), avant et après oxydation.

Ces valeurs indiquent que l'échantillon de référence enregistre l'augmentation de volume la plus importante, tandis que l'échantillon CIC01 a subi une augmentation de volume plus importante que les échantillons AE289 et AE290. Les variations mesurées pour les deux échantillons obtenus par SPS restent très proches l'une de l'autre. Ces résultats indiquent que, proportionnellement au volume de fer disponible initialement, l'échantillon de référence s'est plus oxydé que l'échantillon CIC01 qui s'est lui-même plus oxydé que les échantillons AE289 et AE290.

V.2.1.3 Analyse de la variation relative de masse en fonction du temps durant l'oxydation

La variation de masse des échantillons a été relevée toutes les 24 heures, de manière à pouvoir étudier son évolution en fonction du temps.

La figure V.12 présente les variations de prises de masse des échantillons rapportées à leur masse initiale. Systématiquement, la masse des échantillons réalisés par frittage des particules revêtues a été corrigée afin de s'affranchir de la contribution de l'hercynite (20 % volumique).

Ces courbes indiquent que la masse de tous les échantillons a varié au cours des 96 heures d'oxydation. Ces courbes montrent également que les cinétiques d'oxydation de tous les échantillons semblent suivre des lois paraboliques. Cela signifie que les échantillons réalisés à partir des particules de fer revêtues et non revêtues s'oxydent selon des mécanismes de diffusion. En revanche, il n'est pas possible de comparer ces courbes entre elles, puisque, les échantillons n'ayant pas les mêmes dimensions, la surface accessible au gaz varie d'un matériau à l'autre.

La figure V.13 présente le carré de la variation de la prise de masse des quatre échantillons rapportée à leur surface en fonction du temps ; ceci de manière à pouvoir comparer les échantillons.

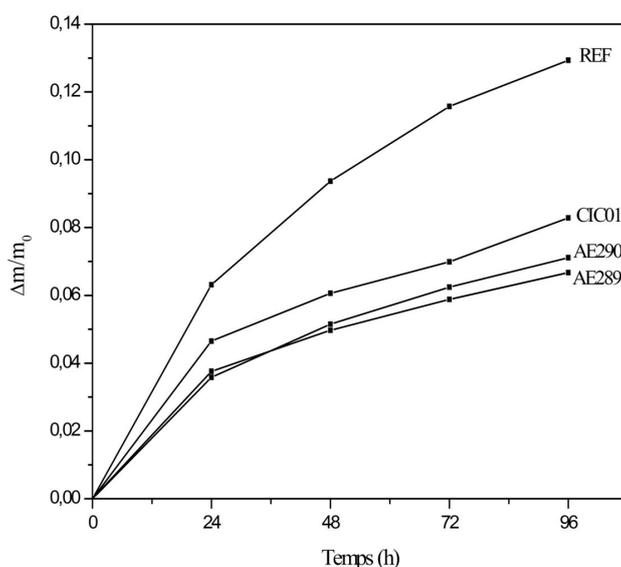


Figure V.12: Variation de la prise de masse rapportée à la masse initiale de l'échantillon (masse d'hercynite non comptabilisée) en fonction du temps pour les échantillons frittés et oxydés 96 heures à 720°C sous air.

En effet, si l'oxydation suit une loi parabolique, les cinétiques d'oxydation sont de la forme :

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (\text{V.1})$$

où k_p est la constante cinétique, ΔM la prise de masse, S la surface de fer accessible au gaz (surface réduite de 20 % pour les échantillons obtenus à partir de fer revêtues afin de tenir compte de la présence d'hercynite) et t le temps.

Les courbes ainsi obtenues présentent un comportement linéaire, comme l'indiquent les segments tracés en lignes hachurées. Ce résultat montre que les cinétiques d'oxydation suivent des lois paraboliques. La figure montre par ailleurs que les échantillons réalisés à partir de particules de fer revêtues d'alumine s'oxydent moins vite que l'échantillon de référence. De plus, pour un temps équivalent, l'échantillon CIC01 s'oxyde davantage que l'échantillon AE290 qui s'oxyde lui-même plus que l'échantillon AE289. La différence entre les vitesses d'oxydation semble croître avec le temps. Il est d'ailleurs intéressant de noter que durant les 24 premières heures, les échantillons AE289 et AE290 s'oxydent de façon sensiblement identique, et qu'il en est de même pour les échantillons CIC01 et REF.

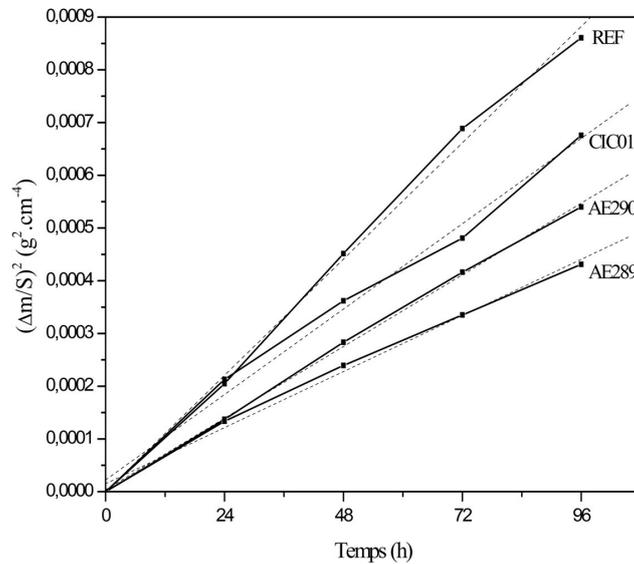


Figure V.13: Carré de la variation de masse rapportée à la surface de l'échantillon (surface d'hercynite déduite), en fonction du temps pour les échantillons frittés et oxydés 96 heures à 720°C sous air.

Le tableau V.5 regroupe les rapports $\frac{\frac{\Delta m}{S} i}{\frac{\Delta m}{S} REF}$ où i représente l'échantillon considéré ; ce rapport est représentatif de la vitesse relative d'oxydation des échantillons massifs réalisés à partir des particules de fer revêtues d'alumine.

Durée d'oxydation (h)	24	48	72	96
$\frac{\frac{\Delta m}{S} AE289}{\frac{\Delta m}{S} REF}$	0,82	0,73	0,70	0,71
$\frac{\frac{\Delta m}{S} AE290}{\frac{\Delta m}{S} REF}$	0,82	0,79	0,78	0,79
$\frac{\frac{\Delta m}{S} CIC01}{\frac{\Delta m}{S} REF}$	1,02	0,90	0,84	0,89

Tableau V.5: Rapports $\frac{\frac{\Delta m}{S} i}{\frac{\Delta m}{S} REF}$ (où i représente l'échantillon considéré) déterminées à partir des courbes présentées sur la figure V.13 en fonction du temps.

Les valeurs du tableau V.5 confirment qu'il y a bien une diminution de la vitesse d'oxydation des matériaux massifs obtenus par frittage des particules de fer revêtues d'alumine par rapport à celle de l'échantillon de référence obtenu par frittage de poudres de fer commerciales. Pour les deux échantillons obtenus par SPS, cette diminution de la vitesse relative d'oxydation s'accroît dans les 72 premières heures pour se stabiliser dans les 24 dernières heures d'oxydation. La vitesse d'oxydation de l'échantillon CIC01

est identique à celle de l'échantillon de référence durant les premières 24 heures. Par la suite, elle devient plus faible et sensiblement constante. Il est important de noter que l'échantillon fritté par CIC s'oxyde effectivement plus rapidement que les échantillons réalisés par SPS.

V.2.2 Conclusions

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les échantillons massifs oxydés 96 heures à 720°C sous air montrent uniquement la présence de magnétite et d'hématite. Malgré la température d'oxydation choisie, la wüstite n'apparaît pas sur ces diagrammes ce qui résulte très certainement de sa décomposition au cours de la trempe à l'air. De plus, le fer et l'hercynite ne sont pas visibles car la couche d'oxydes est trop épaisse. Enfin, ces diagrammes ont permis de montrer que les oxydes de fer détectés présentent des tailles de domaines cohérents de diffraction importantes.

Les observations MEB et les analyses EDXS montrent que les échantillons oxydés sont composés d'une partie centrale présentant une composition et une microstructure extrêmement proches de celles déterminées avant oxydation. Cette partie centrale est entièrement recouverte d'une couche d'oxydes de fer. Le contact entre la partie centrale et la couche d'oxydes est très poreux allant jusqu'à entraîner un décollement de la couche d'oxydes pour l'échantillon de référence. Les observations montrent que la présence d'hercynite modifie la progression de la couche d'oxydes. En effet, des irrégularités dans la progression de l'oxyde ont pu être mises en évidence dans les échantillons CIC01, AE289 et AE290. Ce phénomène est par ailleurs bien plus marqué pour les échantillons réalisés par SPS pour lesquels l'hercynite enrobe chaque particule de fer pour former un réseau continu (cf. section V.1.2.2). Les mesures effectuées à partir des images MEB montrent que la couche d'oxydes formée est bien plus épaisse sur l'échantillon de référence que sur l'échantillon CIC01. La couche d'oxydes est encore plus fine sur les échantillons AE289 et AE290. La variation du volume des échantillons, en considérant le volume d'hercynite constant et égale à 20 % volumique, confirme ce résultat.

Enfin, l'analyse des variations de prises de masse en fonction du temps indique que celles-ci suivent des lois paraboliques : tous les échantillon s'oxydent donc suivant des mécanismes de diffusion. L'étude du carré de la variation de la prise de masse rapportée à la surface de fer accessible au gaz indique que les échantillons ne s'oxydent pas à la même

vitesse. En effet, l'échantillon de référence s'oxyde bien plus rapidement que l'échantillon CIC01 qui s'oxyde lui même plus vite que l'échantillon AE290. L'échantillon AE289 est celui qui présente la vitesse d'oxydation la plus faible.

L'étude de l'oxydation à 720°C a permis de mettre en évidence une diminution de la vitesse d'oxydation des échantillons obtenus par frittage des particules de fer revêtues d'alumine, comparativement à un échantillon de référence de fer. Ceci peut s'expliquer par la présence d'hercynite au sein des échantillons, qui ralentit la diffusion de l'oxygène et du fer. Ce ralentissement est par ailleurs plus important pour les échantillons réalisés par frittage flash, pour lesquels l'hercynite forme un réseau continu autour de chacune des particules de fer.

Il serait intéressant de pouvoir effectuer les mêmes essais d'oxydation en utilisant des matériaux frittés à partir de particules de fer revêtues d'alumine, mais ne présentant pas une surface externe composée de particules de fer revêtues sectionnées. En effet, la présence de fer métallique non revêtu à la surface entraîne immédiatement la formation d'oxydes de fer. Il est donc nécessaire de prolonger les oxydations sur de longues durées afin que sa progression soit suffisante pour pouvoir étudier quantitativement l'effet de la présence de l'hercynite et celui de la microstructure des matériaux massifs.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Bha96] Bhagwat S., Joshi S., Ogale S.B., Marest G., Benyagoub A., Montcoffre N. and Thimon F., *Thermally induced transformation at an ion implanted α - Fe_2O_3/α - Al_2O_3 interface : A Mössbauer spectroscopy study*, Journal of Applied Physics **79** (1996), 4141–4145.
- [Che00] Chevalier S., Bonnet G. and Larpin J.P., *Metal-organic chemical vapor deposition of Cr_2O_3 and Nd_2O_3 coatings. Oxide growth kinetics and characterization*, Applied Surface Science **167** (2000), 125–133.
- [Dur07] Duraes L., Costa B., Santos R., Correia A., Campos J. and Portugal A., *Fe_2O_3 /aluminum thermite reaction intermediate and final products characterization*, Materials Science and Engineering A **465** (2007), 199–210.
- [Fuj99] Fujirama T. and Tanaka S.I., *In-situ high temperature X-ray diffraction study of Fe/Al_2O_3 interface reactions*, Journal of Materials Science **34** (1999), 425–429.
- [Niu06] Niu E.W., Yan D.R., He J.N., Dong Y.C., Li X.Z., Feng W.R., Zhang J.X., Zhang G.L. and Yang S.Z., *Preparation nanostructured $FeAl_2O_4$ - Al_2O_3 -Fe composite coating by SHS plasma spraying technology*, Wuli Xuebao / Acta Physica Sinica **55(10)** (2006), 5535–5538.
- [Nor02] Nordhal C.S., Messing G.L., *Sintering of α - Al_2O_3 -seeded nanocrystalline γ - Al_2O_3 powders*, Journal of the European Ceramic Society **22** (2002), 415–422.
- [Sai08] Sainz M.A., Osendi M.I. and Miranzo P., *Protective Si-Al-O-Y glass coatings on stainless steel in situ prepared by combustion flame spraying*, Surface & Coatings Technology **202** (2008), 1712–1717.
- [Tal97] Talbot D. and Talbot J., *Corrosion Science and Technology*, CRC Press, 1997.
- [Tiw07] Tiwari S.K., Mishra T., Gunjan M.K., Bhattacharyya A.S., Singh T.B. and Singh R., *Development and characterization of sol-gel silica-alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications*, Surface & Coatings Technology **201** (2007), 7582–7588.
- [Zen99] Zeng W., Gao L., Gui L. and Guo J., *Sintering kinetics of α - Al_2O_3 powder*, Ceramics International **25** (1999), 723–726.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La protection des matériaux contre l'oxydation est un domaine de recherche important et il existe déjà de nombreuses méthodes basées, pour la plupart, sur le dépôt de revêtements anti-corrosion à la surface de pièces massives. Cependant, sous l'effet de diverses sollicitations de type mécanique, la barrière de protection peut être endommagée (détérioration partielle ou complète), et dans ce cas, le matériau massif sous-jacent se trouve alors en contact direct avec l'atmosphère agressive environnante.

Pour pallier ce problème, et dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes fixés comme objectif, dans un premier temps, de revêtir chacune des particules métalliques d'une couche résistante à l'oxydation. L'objectif ultime étant d'utiliser la métallurgie des poudres pour former un matériau massif par frittage de ces poudres revêtues. Ainsi, le matériau composite obtenu par cette voie sera protégé "à cœur", à l'échelle de chaque particule, contre l'oxydation. Le fer, élément très avide d'oxygène, dont l'oxydation est bien connue et largement décrite dans la littérature, a constitué le matériau granulaire de base. L'alumine, stable thermiquement et chimiquement, et faiblement perméable à l'oxygène a été utilisée comme matériau de revêtement. L'aluminium a également servi à revêtir les particules de fer pour sa grande affinité pour l'oxygène et sa facilité à former une couche protectrice d'alumine.

Le revêtement des particules de fer a été réalisé selon deux procédés différents. Les particules de fer ont tout d'abord été revêtues par de l'alumine au moyen du procédé de mécanofusion. Ce procédé en voie sèche, initié au laboratoire en 2004, a permis de former, par "ancrage" successif, un revêtement constitué de fines particules d'alumine à la surface de particules de fer plus grossières. Le revêtement formé présente un aspect discontinu, son épaisseur pouvant atteindre 10 μm . Le revêtement contient des porosités et des fissures ; à noter que ces dernières peuvent résulter de la préparation des échantillons au FIB. La couche d'alumine, formée par l'action d'une combinaison de forces mécaniques, contient environ 25 % d'hématite. Le pré-traitement de mécanofusion mené sur les particules de fer conduit à la formation de particules de petites tailles (effet broyeur), qui, vraisemblablement, s'oxydent du fait de l'élévation de température au sein du réacteur, et se déposent conjointement aux particules d'alumine lors du traitement de mécanofusion. Dans un second temps, la technique de dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un pré-curseur organo-métallique a permis de revêtir, les particules de fer dispersées dans un lit fluidisé, par de l'aluminium. Une étude structurale fine et locale (XPS, MET) a permis de montrer que le dépôt d'aluminium est surmonté d'une fine couche (100 à 200 nm) d'alu-

mine γ . Le revêtement est donc en réalité composé d'une bi-couche aluminium/alumine. L'épaisseur totale du revêtement, entièrement couvrant, varie de 1 à 3 μm . Les analyses chimiques ont permis de mettre en évidence la présence d'une petite quantité d'alumine γ au sein de la couche d'aluminium.

Les particules de fer revêtues d'alumine et d'aluminium ont ensuite été oxydées, et leur comportement a été comparé à celui de particules de fer vierges, afin d'étudier l'influence des deux types de revêtements. L'oxydation des particules revêtues d'alumine a été réalisée, sous air sec artificiel, dans deux domaines de températures, 350-600°C et 600-900°C ; cela afin de prendre en considération la formation de wüstite aux alentours de 600°C. L'oxydation des particules de fer revêtues d'une bi-couche aluminium/alumine a également été menée sous air sec artificiel, mais entre 350 et 500°C, c'est-à-dire à des températures inférieures au point de fusion de l'aluminium. Les produits d'oxydation formés à partir des particules revêtues d'alumine et des particules de fer vierges sont de même nature (hématite + magnétite). Dans les deux domaines de températures étudiés, les analyses thermogravimétriques montrent que la couche d'alumine, présente à la surface des particules de fer, ralentit considérablement la vitesse d'oxydation du fer ; ralentissement d'autant plus important que la température diminue. De plus, l'étude des cinétiques d'oxydation, *via* deux modèles adaptés aux matériaux à symétrie sphérique (Modèles de Carter et Jander), montre que la croissance des couches d'oxydes est régie par des mécanismes de diffusion. Les observations MEB ont montré que la localisation de la couche d'oxydes dépend de la température d'oxydation. Ainsi, dans le domaine de températures 300-600°C, l'oxyde se forme très majoritairement à l'interface fer/alumine, même si une couche d'oxydes de faible épaisseur se forme malgré tout à l'interface alumine/air lorsque la couche d'alumine est suffisamment fine. La croissance de la couche d'oxydes à l'interface fer/alumine est attribuée à l'incursion de l'oxygène gazeux *via* les fissures et/ou les porosités présentes au sein du revêtement. Dans le domaine de températures 600-900°C, l'oxyde se forme très majoritairement à la surface de la couche d'alumine ; sa croissance résultant de la diffusion des cations fer à travers la couche d'alumine. Les différentes caractérisations, ont montré que les particules de fer revêtues d'aluminium ne s'oxydent pas. La bi-couche aluminium/alumine entièrement couvrante, est donc suffisamment dense, pour constituer une barrière de protection efficace contre l'oxydation du fer.

L'obtention de matériaux protégés à cœur vis-à-vis de l'oxydation implique l'élaboration de matériaux massifs par frittage des particules de fer revêtues. Seuls les résultats

obtenus pour les particules de fer revêtues d'alumine ont été présentés dans le manuscrit ; les essais étant en cours dans le cas des massifs formés par frittage des particules de fer revêtues d'aluminium. Les particules de fer revêtues d'alumine ont été frittées par compression isostatique à chaud et par frittage flash. Les analyses chimiques ont montré que les massifs obtenus par frittage sont, quelle que soit la technique utilisée, composés de fer et d'hercynite FeAl_2O_4 . De petites quantités d'oxyde de fer ont été détectées dans tous les échantillons. Les échantillons contiennent très peu de porosité (0,4 à 1,7 % en volume). Les échantillons obtenus par frittage flash (deux conditions ont été étudiées) conservent la microstructure initiale des particules de fer revêtues d'alumine. Ainsi, le matériau massif est constitué de particules de fer enrobées d'un réseau continu d'hercynite. Concernant l'échantillon fritté par compression isostatique à chaud, la microstructure initiale des particules de fer revêtues a en grande partie disparu : des ponts se sont formés entre les particules de fer, et l'hercynite est présente sous forme d'îlots. Cette différence de microstructure entre les deux échantillons est imputée à la plus forte pression (180 MPa) et à la plus haute température (1400°C) utilisées lors du frittage par compression isostatique à chaud comparativement au frittage flash (750°C-100 MPa et 900°C-50 MPa). L'échantillon de référence réalisé par frittage naturel sous vide secondaire à partir de particules de fer vierges est dense à 100 %. Il contient également de petites traces d'oxyde de fer. La présence d'oxyde de fer au sein de tous les échantillons est attribuée majoritairement à un phénomène d'oxydation par piqûre, résultant de la découpe et du polissage des échantillons. Il est cependant possible que la formation d'hercynite contribue à la formation de cet oxyde aux interfaces fer/hercynite.

L'oxydation des divers matériaux frittés a ensuite été menée, comparativement à celle d'un échantillon de référence uniquement composé de fer, dans le but d'étudier l'effet de la présence d'hercynite au sein des échantillons. L'influence de la morphologie de la couche d'hercynite a également été étudiée. Les observations et analyses révèlent la formation d'oxydes de fer à la surface des différents échantillons, mais également, en plus faible quantité, aux interfaces fer/hercynite et dans le volume des particules de fer. L'analyse des cinétiques d'oxydation montre que les mécanismes d'oxydation de tous les échantillons sont contrôlés par des processus de diffusion. Cette étude a par ailleurs clairement mis en évidence un ralentissement des cinétiques d'oxydation des matériaux frittés à partir de particules de fer revêtues d'alumine, comparativement à celle d'un échantillon de fer fritté. Les cinétiques d'oxydation indiquent de plus que les échantillons obtenus par frittage flash s'oxydent moins vite que l'échantillon formé par compaction isostatique à

chaud. Le ralentissement des cinétiques d'oxydation est attribué à la présence d'hercynite, et il est donc d'autant plus marqué que l'hercynite forme un réseau continu autour de chaque particule de fer. Le frittage flash par Spark Plasma Sintering constitue donc une alternative très intéressante. Néanmoins, les étapes de découpage et de polissage (pour éliminer les résidus de carbone liés à l'utilisation de papyex pour recouvrir les parois de la matrice de compression) impliquent la présence de fer non "protégé" à la surface des échantillons, et il serait nécessaire de prolonger l'oxydation afin que sa progression soit suffisante pour étudier le rôle joué par le réseau continu d'hercynite. Afin d'élaborer des matériaux massifs ne présentant pas de grains de fer sectionnés en surface, il faudrait soit trouver une méthode, autre que le polissage, pour éliminer les résidus de carbone à la surface des échantillons, soit trouver une alternative à l'utilisation du papyex (utilisation d'un matériau n'adhérant pas à l'échantillon, seul ou entre le papyex et l'échantillon). Le remplacement du papyex par un matériau lui-même protecteur contre l'oxydation, constitue également une solution envisageable.

Ces résultats offrent par ailleurs des perspectives intéressantes :

- Les paramètres expérimentaux relatifs aux traitements de frittage doivent être étudiés en détail afin de mieux contrôler et de maîtriser la microstructure des matériaux massifs issus des particules revêtues. En effet, les premiers résultats montrent que la microstructure du matériau fritté joue un rôle fondamental sur sa résistance à l'oxydation.
- L'élaboration de matériaux massifs à partir des particules de fer revêtues d'aluminium et les propriétés de résistance à l'oxydation de ces matériaux massifs apparaissent comme très prometteuses compte-tenu de la résistance à l'oxydation des particules de fer revêtues.
- Les propriétés physiques (magnétique et transport électronique) et mécaniques des matériaux massifs obtenus à partir de particules revêtues doivent aussi faire l'objet d'une étude. En effet, la microstructure particulière des massifs obtenus par frittage flash doivent conférer à ces matériaux des propriétés spécifiques.

RESUME

La protection des matériaux contre l'oxydation est un domaine de recherche important et il existe déjà de nombreuses méthodes basées, pour la plupart, sur le dépôt de revêtements anti-corrosion à la surface de pièces massives. Cependant, sous l'effet de diverses sollicitations de type mécanique, la barrière de protection peut être endommagée (détérioration partielle ou complète), et dans ce cas, le matériau massif sous-jacent se trouve alors en contact direct avec l'atmosphère agressive environnante. Pour palier à ce problème, et dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes fixés comme objectif, dans un premier temps, de revêtir chacune des particules métalliques d'une couche résistant à l'oxydation. L'objectif ultime étant d'utiliser la métallurgie des poudres pour former un matériau massif par frittage de ces poudres revêtues. Ainsi, le matériau composite obtenu par cette voie sera protégé à "cœur", à l'échelle de chaque particule, contre l'oxydation. Le procédé de mécanofusion a permis de revêtir des particules de fer par de l'alumine. Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un organo-métallique a permis la formation d'une couche d'aluminium à la surface de particules de fer en lit fluidisé. Cette couche d'aluminium est surmontée d'une couche d'alumine métastable γ . L'étude des cinétiques d'oxydation a montré que les particules de fer revêtues d'une bi-couche Al/Al₂O₃ ne s'oxydent pas. L'oxydation des particules de fer revêtues d'alumine est, quant à elle, plus lente que celle des particules de fer non revêtues. Aux plus basses températures ($T < 600^\circ\text{C}$), l'oxydation résulte de l'incursion d'oxygène gazeux à travers les pores et fissures du revêtement. Aux plus hautes températures, l'oxydation résulte de la diffusion des cations fer à travers la couche d'alumine. Les matériaux massifs élaborés par frittage flash des particules de fer revêtues d'alumine conservent la microstructure initiale des particules revêtues. Lors du frittage par compression isostatique à chaud, le revêtement se retrouve sous forme d'îlots au sein d'une matrice de fer. Dans les deux cas, l'alumine se transforme en un composé ternaire de formule FeAl₂O₄ appelé hercynite. Les essais d'oxydation, menés à 720°C sur ces échantillons frittés, montrent que la présence d'hercynite permet de ralentir le processus d'oxydation, et que les massifs ayant conservé la microstructure initiale des particules revêtues présentent la plus faible vitesse d'oxydation.

Mots-clés : Mécanofusion, dépôt chimique en phase vapeur, métallurgie des poudres, fer, alumine, aluminium, protection contre l'oxydation.

ABSTRACT

Protection against oxidation of materials has promoted extensive research activity. It exists various methods, most of them are based on the formation of oxidation-resistant surface coatings. Any deterioration of the surface coating by mechanical strain can be prejudicial for the life span of the material because it is in direct contact with the oxidizing atmosphere. To avoid this problem, this work is devoted, in a first step, to the formation of oxidation-resistant coatings on the surface of metallic particles. The ultimate objective is to use powder metallurgy, and more precisely coated particles sintering, in order to synthesize a bulk material. The as-elaborated composite material is thus protected against oxidation at the particle scale. The mechanofusion process has been successfully applied to coat iron particles with alumina. The fluidized-bed metal-organic chemical vapour deposition (FB-MOCVD) process has been applied to coat iron particles with aluminium. By this last method, a dual-layer Al/ γ -Al₂O₃ is formed around iron particles, the metastable alumina being in contact with the surrounding atmosphere. From oxidation kinetics study, it is demonstrated that Al/ γ -Al₂O₃-coated Fe particles do not oxidize, whereas Al₂O₃-coated Fe particles oxidize slower than uncoated ones. At low temperatures ($T < 600^\circ\text{C}$), the internal oxidation of Al₂O₃-coated Fe particles results from the incursion of oxidizing gas through the cracks or porosities of the alumina coating. At high temperatures, oxidation mechanisms are governed by Fe cations' diffusion through the alumina layer. Bulk materials sintered by spark plasma sintering using Al₂O₃-coated Fe particles preserve the microstructure of coated particles. Concerning the bulk materials sintered by hot isostatic pressing, the coating is gathered in small islands dispersed in an iron matrix. During both sintering processes, alumina is transformed to hercynite FeAl₂O₄. Oxidation tests carried out at 720°C on sintered samples show that hercynite slows down the oxidation process. Moreover, the bulk materials which have conserved the microstructure of coated particles show the slowest oxidation rate.

Keywords : Mechanofusion, FB-MOCVD, powder metallurgy, iron, aluminium, alumina, oxidation resistance.
