



THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

Axe PMDM/ Equipe MaNaPI
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
UMR 6303 CNRS / Université de Bourgogne Franche Comté

Ecole doctorale n°553
Carnot-Pasteur

Doctorat de Chimie-Physique

Par

Moser Mathias

Développement d'alliages à haute entropie base tungstène par des procédés de la métallurgie des poudres

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 12 juillet 2022

Composition du Jury :

Mr MONTESIN Tony
Mr. CHAMPION Yannick
Mr. GROSDIDIER Thierry
Mme MONNIER Judith
Mr BARTHELEMY François
Mr BERNARD Frédéric
Mr COUQUE Hervé

Professeur, ICB, Dijon
Directeur CNRS, SIMAP, Grenoble
Professeur, LM3, Metz
Maître de conférences, HDR, ICMPE, Thiais
Ingénieur, DGATt, Bourges
Professeur, ICB, Dijon
Dr, HDR, Nexter Munitions, Bourges

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Codirecteur de thèse
Codirecteur de thèse

Titre : Développement d'alliages à haute entropie base tungstène par des procédés de la métallurgie des poudres

Mots clés : Alliage à Haute Entropie, métallurgie des poudres, Spark plasma Sintering

Résumé : Bien que la métallurgie soit très ancienne, de nombreuses innovations sont toujours envisagées, c'est par exemple le cas de l'émergence des alliages à haute entropie. Ces alliages, composés d'au moins trois éléments, se caractérisent par une composition chimique sans élément majoritaire et le plus souvent équimolaire. La recherche dans ce domaine est très récente puisque les premières études concernant ces alliages datent du début des années 2000. Les compositions chimiques originales de ces alliages ouvrent la voie à de nombreuses possibilités pour obtenir des propriétés inédites.

Conjointement à ces développements, les procédés de la métallurgie des poudres sont en pleine expansion du fait des avantages qu'elle offre par rapport aux techniques plus traditionnelles (fonderie et forge). La technologie du frittage Flash ou Spark Plasma Sintering en particulier est très utilisée pour développer de nouveaux matériaux possédant une microstructure fine et contrôlée. Cette technique se caractérise par une vitesse de chauffage élevée par effet Joule et par sa grande versatilité. En effet, elle permet de mettre en forme une grande diversité de matériaux et de nombreux efforts sont actuellement fait pour industrialiser ce procédé.

Cette technique a la capacité de produire des pièces possédant à la fois une ductilité et une résistance mécanique élevées, propriétés mécaniques très recherchées par l'industrie.

L'objectif de cette thèse est d'élaborer un alliage à haute entropie composé de métaux réfractaires : tungstène, molybdène, tantale et niobium, pour atteindre des masses volumiques élevées. Les pièces frittées par SPS à partir d'un mélange de poudres métalliques pures ont été caractérisées pour étudier l'influence de la microstructure sur les propriétés de l'alliage. L'effet de la méthode de préparation de ces mélanges de poudres WMoTaNb a été étudié sur le frittage et la microstructure, faisant ressortir l'approche du mélangeage par turbula en présence de billes par rapport à une activation mécanique avec un broyage de courte durée et à une mécanosynthèse avec un broyage à haute énergie. Le changement d'échelle a permis de mettre en évidence un certain nombre d'obstacles à l'industrialisation. En conséquence, plusieurs voies d'optimisation ont été développées permettant de mettre en avant le frittage en présence d'une phase liquide.

Title : Development of high entropy tungsten-based alloys by powder metallurgy processes

Keywords : High Entropy Alloy, powder metallurgy, Spark Plasma Sintering

Abstract: Although metallurgy is a very old research domain, many innovations are still being considered, such as the emergence of high-entropy alloys. These alloys, composed of at least three elements, are characterized by a chemical composition without a majority element and most of the time equimolar. Research in this field is very recent since the first studies concerning these alloys are from the early 2000s. The original chemical compositions of these alloys open the way to many possibilities to obtain unusual properties. In conjunction with these developments, powder metallurgy processes are expanding quickly because of the advantages they offer over more traditional techniques (foundry and forging). Spark Plasma Sintering technology is widely used to develop new materials with a fine and controlled microstructure. This technique is characterized by a high heating rate through Joule effect and by its great versatility. Indeed, it allows to shape a large variety of materials and many efforts are currently made to industrialize this process.

This technique can be used to reach both high ductility and mechanical strength, mechanical properties highly looked for by industry.

The objective of this thesis is to develop a high entropy alloy composed of refractory metals: tungsten, molybdenum, tantalum and niobium, to achieve high densities. Sintered samples from a mixture of pure metal powders were characterized to study the influence of the microstructure on the properties of the alloy. The effect of the preparation method of these WMoTaNb powders was investigated on sintering and microstructure, highlighting the turbula mixing approach with balls versus mechanical activation with short duration milling and mechanosynthesis with high energy milling. The scale-up highlighted many obstacles to industrialization. As a result, several optimization routes have been developed to bring forward sintering in the presence of a liquid phase.

Remerciements

Le travail de thèse a été réalisé principalement au laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), au sein de l'équipe Matériaux Nanostructurés : Phénomène à l'interface (MaNaPi). Une partie des travaux a été réalisé dans l'entreprise Nexter Munitions à Bourges.

La première personne que je souhaiterai remercier est Frédéric Bernard, professeur à l'université de Bourgogne, pour avoir supervisé ma thèse mais également pour m'avoir fait découvrir la métallurgie, et plus généralement, les sciences des matériaux.

Je remercie évidemment Hervé Couque, ingénieur HDR de Nexter Munitions, pour avoir co-encadré cette thèse, et en particulier pour m'avoir permis d'aborder la recherche d'un point de vue industriel.

Mes remerciement vont également à François Barthelemy de la DGA-TT et Tony Montesin de l'ICB, pour le suivi de ma thèse en tant que membres de mon comité de suivi de thèse.

J'adresse également mes sincèrement remerciements aux deux rapporteurs de ma thèse, Yannick Champion du SIMAP et Thierry Grosdidier du LM3, ainsi qu'à Judith Monnier de l'ICMPE en tant qu'examinatrice.

Je tiens à remercier Dominique Vrel et Guy Dirras du LSPM de m'avoir accueilli lors des travaux sur les synthèses de poudres par magnésiothermie.

Je voudrai également remercier Loïc Perrière et Ivan Guillot de l'ICMPE pour leur participation aux travaux.

Je souhaiterai remercier Jean-Charles Saint Supéry de Nexter Systems pour toutes les analyses MEB. Chez Nexter Munitions, je remercie Pascal Vanaud et Samuel Tisserand pour les essais de compression.

Je souhaiterai remercier la société Sintermat, en particulier Foad Naimi pour son aide tout au long de ma thèse, et également pour son encadrement pendant mon stage de troisième année de licence qui m'a fait découvrir le SPS. Toujours chez Sintermat, je remercie Mourad Naimi pour le frittage des échantillons de grandes dimensions.

Je remercie Thomas Tricône de la SATT Sayens pour son expertise et les nombreuses analyses qu'il a réalisé pour moi : ATG, porosimétrie Hg et pycnométrie He.

Il y a trois personnes que je tiens particulièrement à remercier, autant d'un point de vue professionnel que personnel :

Mostapha Ariane pour la simulation numérique, les cycles HIP et les conseils sur la thèse.

Florian Bussière pour toute la partie technique.

Arnaud Bolsonella pour son expérience en SPS et en broyage.

Je remercie également tout le reste de l'équipe de l'I3M les permanents, non-permanents, doctorants, post-docs, stagiaires, alternants et autre : Maria-Rosa Ardigo-Besnard (que je remercie également pour mon stage de M1), Jean-Philippe Château-Cornu, Yacine, Adrien, Bastien, Arnold, Greg, Khalil, Antoine, Pierre, Romane...

Pour finir, je voudrai remercier ma famille pour leur soutien, en particulier mes parents, ma sœur et mon frère. J'ai également une pensée pour ma grand-mère et mon arrière-grand-mère qui nous ont quitté pendant la thèse.

Et évidemment Christopher, merci pour tout.

Je m'excuse pour tous ce que j'ai pu casser, enflammer, faire fondre, vaporiser, exploser ou attaquer à l'acide.

Nomenclature

Densité → le rapport de la masse volumique d'un composé en g/cm^3 sur la masse volumique de l'eau 1g/cm^3

ACC → Alliage à concentration complexe

AHE → Alliage à haute entropie

APDS → Armour-Piercing Discarding Sabot

ATG → Analyse thermogravimétrique

BET → Brunauer, Emmett et Teller

BPR → Ball to powder ratio

CALPHAD → CALculation of PHAse Diagrams

CC → Cubique centrée

CFC → Cubique faces centrées

CIC → Compaction isostatique à chaud

CUC → Compaction uniaxiale à chaud

DFT → Density Functional Theory

DSC → Differential Scanning Calorimetry

DRX → Diffraction des rayons X

EDX → Energy-dispersive X-ray

FEG → Field Emission Gun

HV10 → Dureté Vickers sous 10kgf

MEB → Microscope électronique à balayage

NNS → Near net shape

NS → Net-shape

$R_{p0,2}$ → Limite d'élasticité conventionnelle à une déformation plastique de 0,2%

RPM → Rotations par minute

SHS → Self-propagating High-temperature Synthesis

SPS → Spark plasma sintering

TZM → Titane-Zirconium-Molybdène

Table des matières

Nomenclature.....	4
Introduction générale.....	10
Chapitre I - Etat de l'art	14
1 – Introduction.....	14
2 – Alliage à Concentration Complexe/Alliage à Haute entropie.....	17
2.1 – Historique et Définition	17
2.2 – Elaboration et composition	22
2.3 – Cas des AHE réfractaires.....	24
3 – Métallurgie des poudres.....	28
3.1 – Fabrication des poudres	29
3.1.a – Voie chimique	29
3.1.b – Voie Physique	31
3.1.c – Voie mécanique	33
3.2 – Mise en forme	37
3.2.a – Frittage.....	37
3.2.b – Frittage Flash (Spark Plasma Sintering).....	39
3.3 – Synthèse par voie chimique et frittage SPS de l'alliage WMoTaNb	43
3.3.a – Synthèse par magnésiothermie.....	43
3.3.b – Frittage SPS.....	45
3.3.c – Conclusion.....	51
Chapitre II – Elaboration de l'alliage WMoTaNb	52
1 – Caractérisations des poudres métalliques pures	53
1.1 – Analyses chimiques élémentaires	53
1.2 – Analyses des phases	54
1.3 – Analyses morphologiques.....	54
1.4 – Réactivité	55
1.5 – Comportement au frittage	56
2.1 – Préparation du mélange des poudres pour l'alliage AHEM10	57
2.2 – Frittage et caractérisations de l'alliage AHEM10	58
2.1 – Suivi du cycle de frittage de l'alliage AHEM10	60
2.2 – Caractérisations.....	64
2.3 – Influence de la taille des grains des poudres de départs	68
3 – Optimisation de la composition chimique	73
3.1 – Influence de la composition chimique sur le frittage.....	74
3.2 – Influence sur les propriétés mécaniques.....	74

4 – Conclusion intermédiaire	77
Chapitre III – Préparation des poudres de l’alliage AHEM15 par les voies mécaniques : frittage et propriétés	78
1 – Mélange par turbula	79
1.1 – Poudres	79
1.2 – Frittage et caractérisations	81
2 – Activation mécanique : broyage de courte durée	87
2.1 – Poudres	88
2.2 – Frittage et caractérisations	90
3 – Broyage de longue durée : Mécanosynthèse	97
3.1 – Poudres	97
3.2 – Frittage et caractérisations	100
4 – Conclusion intermédiaire	107
Chapitre IV – Optimisation et développement	111
1 – Changement d’échelle	111
1.1 – Choix de l’outillage graphite	112
1.2 – Frittage et caractérisations	115
1.3 – Traitements thermiques	120
1.3.a – Traitement thermique par SPS	121
1.3.b – Traitement thermique par CIC	124
2 – Optimisation des conditions de frittage	128
2.1 – Augmentation de la charge uniaxiale	128
2.2 – Frittage en phase liquide	132
2.2.a – Préparation des poudres	134
2.2.b – Frittage et caractérisation.	137
Mélange par Turbula	137
Activation mécanique	145
Mécanosynthèse	150
2.2.c – Optimisation du frittage de l’alliage WMoTNb-Ni : Ajustement du taux de nickel	155
3 – Conclusion intermédiaire	160
Conclusion générale	161
Références	166
Liste des figures	177
Liste des tableaux	184

Introduction générale

Ce travail de thèse CIFRE-Défense s'inscrit dans le cadre d'une longue collaboration entre le laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB UMR 6303 CNRS / UBFC) et la société Nexter Munitions. Ces travaux s'appuient également sur les recherches effectuées par le Laboratoire des Sciences et Procédés des Matériaux (LSPM UPR 3407 CNRS / Université Paris 13) ainsi que celles de l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est (UMR 7182 Université CNRS / Paris-Est). La société Sintermat a également collaboré sur ce projet, en particulier, pour la fabrication de pièces de grandes dimensions.

La métallurgie est un domaine de recherche très actif, que ce soit dans le développement de nouveaux alliages, l'amélioration d'alliages classiques ou encore dans l'innovation des technologies de mise en forme de ces alliages. La nécessité d'une microstructure contrôlée s'est progressivement imposée au cours du temps. En effet, la taille des grains, dépendant notamment de la composition chimique de l'alliage et du procédé utilisé pour le mettre en forme, influence directement sur les propriétés mécaniques. Une taille de grains plus fine permettra par exemple d'augmenter la résistance mécanique. L'enjeu aujourd'hui est de maîtriser la microstructure pour obtenir une résistance mécanique élevée sans diminuer drastiquement la ductilité.

La société Nexter Munitions est à la recherche de nouveaux matériaux pour surpasser les alliages de tungstène couramment utilisés dans la conception des pénétrateurs cinétiques. Ces alliages de tungstène contiennent autour de 90% de tungstène en masse pour répondre aux exigences de densité. Ces alliages de type WNiFeCo sont composés de deux phases cristallines. L'une des phases, de type cubique centrée, est une phase composée de tungstène pur à l'origine des hautes résistances mécaniques recherchées de ces alliages. L'autre phase de type cubique à faces centrées à base nickel apporte de la ductilité à l'alliage.

De nombreux travaux réalisés par Nexter Munitions portant sur des alliages de tungstène à microstructures fines ou ultrafines (i.e. nanostructurée) n'ont pas permis d'améliorer la performance en pénétration de ces alliages. Dans le cadre de cette recherche d'amélioration de performances, il est nécessaire de sortir de cette approche à base de structures cristallines conventionnelles tout ayant un système matériau dense et non fragile. La nouvelle génération de matériaux métalliques avec les alliages à haute entropie, ou alliages à concentration complexe, permet de sortir de cette approche conventionnelle avec des structures cristallines originales par rapport à celle des matériaux métalliques actuels. Cette structure cristalline tout à fait nouvelle ne fait pas ressortir un élément métallique majoritaire, comme c'est le cas pour les métaux courants : le fer pour les aciers, le titane pour les alliages de titane, l'aluminium pour les alliages d'aluminium, et pour les alliages de tungstène conventionnels le tungstène. L'approche des alliages à haute entropie est très différente puisque, dans leur cas, c'est le centre des diagrammes de phases qui est étudié, bien souvent avec une composition chimique équimolaire d'éléments possédant la même structure cristalline. Dans ce cas, il n'est plus possible de faire la différence entre éléments majoritaires et minoritaires. Il faut noter que ces nouvelles structures, capables de se

déformer plastiquement, sont actuellement peu explorées pour ce qui concerne les systèmes réfractaires en vue d'atteindre des masses volumiques élevées, l'une des exigences associées à la finalité du perforant cinétique. Etant donné la complexité de ces nouvelles compositions, il peut être difficile de prévoir leur comportement et de maîtriser leur synthèse. Le logiciel Thermocalc, couplé à la méthode CALPHAD, permet de déterminer les phases et leur stabilité pour ces alliages complexes. Cependant, les bases de données pour tous les alliages composés d'éléments réfractaires n'ont pas encore été renseignées.

Dans le cadre de ce travail de thèse, c'est l'alliage réfractaire et dense WMoTaNb qui a été choisi par Nexter Munitions. Les alliages à haute entropie à base de métaux réfractaires ne sont pas les plus étudiés et, pour certains, leur mise en forme par des procédés classiques est délicate en raison de leur haut point de fusion. Cela est d'autant plus vrai lorsque la microstructure finale des pièces doit être contrôlée. Les procédés classiques utilisés dans l'industrie aujourd'hui, le forgeage et la fonderie, nécessitent un passage par l'état liquide qui outre le coût très important en énergie, ne permet pas un contrôle « fin » de la microstructure, et donc des propriétés associées. C'est donc en partant de ce constat que la métallurgie des poudres a pu émerger comme solution alternative à ce problème de mise en forme des alliages réfractaires. En effet, la mise en forme des poudres métalliques par frittage permet d'une part, de contrôler la microstructure, en limitant le grossissement des grains et en conservant la microstructure de la poudre de départ et, d'autre part, de réduire le coût en énergie puisque la densification par frittage a lieu à une température inférieure à celle de la fusion des éléments constituant l'alliage.

La production des poudres métalliques est évidemment essentielle si l'on veut maîtriser les étapes de frittage et de mise en forme. La méthode et les conditions de synthèse des poudres vont déterminer un certain nombre de leurs caractéristiques : composition chimique, taille des grains, morphologie, distribution en taille... Plusieurs méthodes de fabrication des poudres existent. Elles sont réparties en trois grandes catégories : les méthodes physiques (atomisation), chimiques (réduction des oxydes, dépôt électrolytique) et mécaniques (broyage). Les méthodes retenues dans le cadre de cette étude sont :

(i) la réduction du mélange de poudres d'oxydes métalliques par le magnésium (i.e. on parle de magnésiothermie). La réaction exothermique initiée est très rapide et peut atteindre des températures élevées bien supérieures à 2000°C. Elle se fait généralement dans un réacteur fermé sous atmosphère contrôlée (gaz inerte ou sous vide) ou bien entouré par un modérateur qui permet de contrôler la température maximale de la réaction. Le produit se présente sous la forme d'un massif poreux qui peut soit être densifié par un traitement thermique soit être réduit en poudre pour être fritté. L'avantage de cette technique est de pouvoir partir de poudres d'oxydes généralement moins chères et moins réactives que les poudres métalliques pures.

(ii) L'autre technique utilisée dans cette étude est la voie mécanique et, plus particulièrement, le broyage mécanique à haute énergie de poudres pures. L'intérêt du broyage est de pouvoir partir de poudres micrométriques qui subiront des phénomènes répétés de fractures puis de soudures, ce qui permettra dans un premier temps de réduire la taille des grains puis de les resouder pour former de nouveaux agglomérats nanostructurés

dans lesquels de nombreux défauts structuraux ont également été induits. On parle alors de poudres ou de mélanges mécaniquement activés. Ainsi, ces derniers conduisent à un abaissement de l'énergie d'activation et, autorisent ainsi un frittage à plus basse température. Ces poudres mécaniquement activées de dimension micrométrique et nanostructurées permettent une manipulation plus aisée et sont surtout moins réactives vis-à-vis de l'atmosphère.

Les techniques utilisées pour la mise en forme des poudres sont très variées : le frittage naturel, la fabrication additive, la compaction isostatique à chaud, le frittage flash..., chacune étant choisie pour ses capacités en fonction du matériau et de l'application visée. Dans le cadre de cette thèse, c'est la technique de frittage flash de type Spark Plasma Sintering (SPS) qui a été retenue. Cette technique diffère des autres techniques de frittage sous charge à chaud en raison de sa capacité à appliquer des montées en température très élevées (de 50°C/min à 500°C/min). Cette rapidité est à associer au mode de chauffage qui consiste à appliquer dans l'équipement un courant de forte intensité (plusieurs milliers d'ampères). Ainsi, le chauffage de la poudre et des outillages, généralement en graphite, est assuré par effet Joule. Un chauffage au sein de la poudre est à considérer lorsque cette dernière est électriquement conductrice. Parallèlement, une contrainte uniaxiale est appliquée au cours du frittage, générant grâce à l'outillage une pression induite apportant une force motrice supplémentaire à la densification. Cette technologie est déjà utilisée dans l'industrie mais deux axes sont encore à l'étude et doivent être approfondis : le changement d'échelle, pour fritter des pièces de grandes dimensions, et le frittage de formes complexes. La simulation numérique mécanique et thermoélectrique est une aide précieuse pour optimiser ces deux aspects, notamment en ce qui concerne le maintien de l'homogénéité thermique dans la pièce.

Ce manuscrit de thèse se partage en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré l'état de l'art sur les alliages à haute entropie (AHE) et sur la métallurgie des poudres. Les premières publications sur les AHE sont très récentes par rapport à l'histoire de la métallurgie et plusieurs définitions de cette nouvelle classe d'alliages ont été publiées, ce qui rend parfois difficile leur classification. Les différentes méthodes de synthèse de ces alliages seront décrites. Les AHE à base de métaux réfractaires seront présentés plus en détail, notamment les principales compositions et les éléments d'addition utilisés. Les procédés de la métallurgie des poudres seront également présentés : leurs avantages par rapport aux procédés traditionnels, les différentes voies de préparation des poudres, et pour finir les techniques utilisées pour la mise en forme des poudres et leur densification, et, en particulier, la technologie de Spark Plasma Sintering (SPS). La dernière partie du chapitre présentera les résultats d'une étude sur la synthèse et le frittage des poudres WMoTaNb préparées par Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) ou magnésiothermie, approche qui s'est révélée insuffisamment mature pour être développée dans le cadre de ce travail de thèse.

La deuxième chapitre présente l'élaboration de l'alliage WMoTaNb à partir d'un mélange de poudres métalliques pures préparé par turbula. Les poudres pures ont été caractérisées avant le mélange, notamment pour déterminer leur morphologie et leur réactivité. Le lien

entre la microstructure et les propriétés des pièces frittées a pu être établi à partir des différentes analyses chimiques et mécaniques. Les résultats obtenus ont conduit à l'étude de nouvelles compositions chimiques dont les propriétés seraient plus proches de celles recherchées par Nexter Munitions comme la nécessité d'atteindre une densité proche de 17,0.

Le troisième chapitre est dédié à la préparation et la caractérisation des mélanges de poudres métalliques pures (W,Mo,Ta,Nb) en utilisant des méthodes mécaniques. L'objectif est de mélanger intimement des poudres métalliques constituant l'alliage visé (WMoTaNb, nommé AHEM15) à l'aide de trois différentes techniques de mélangeage. Elles se distinguent les unes des autres par « l'énergie apportée » lors du mélange. La première technique, le mélange par turbula est peu énergétique et ne sert qu'à obtenir un mélange homogène. L'activation mécanique est un broyage très énergétique de courte durée, qui va fortement modifier la microstructure du mélange de poudres et qui va faciliter le frittage réactif de la poudre. Enfin, la mécanosynthèse est un broyage très énergétique de longue durée, ce qui va permettre de synthétiser l'alliage directement pendant le broyage. Les différentes poudres seront ensuite caractérisées pour mettre en évidence les différences entre les trois méthodes de préparation. Cela permettra également de comprendre le lien entre la microstructure du mélange de poudres avec celles des pièces après frittage et ainsi de démontrer l'importance des caractéristiques des mélanges de poudres. Les propriétés mécaniques sont notamment évaluées par des essais de compression quasi-statique et des essais de traction.

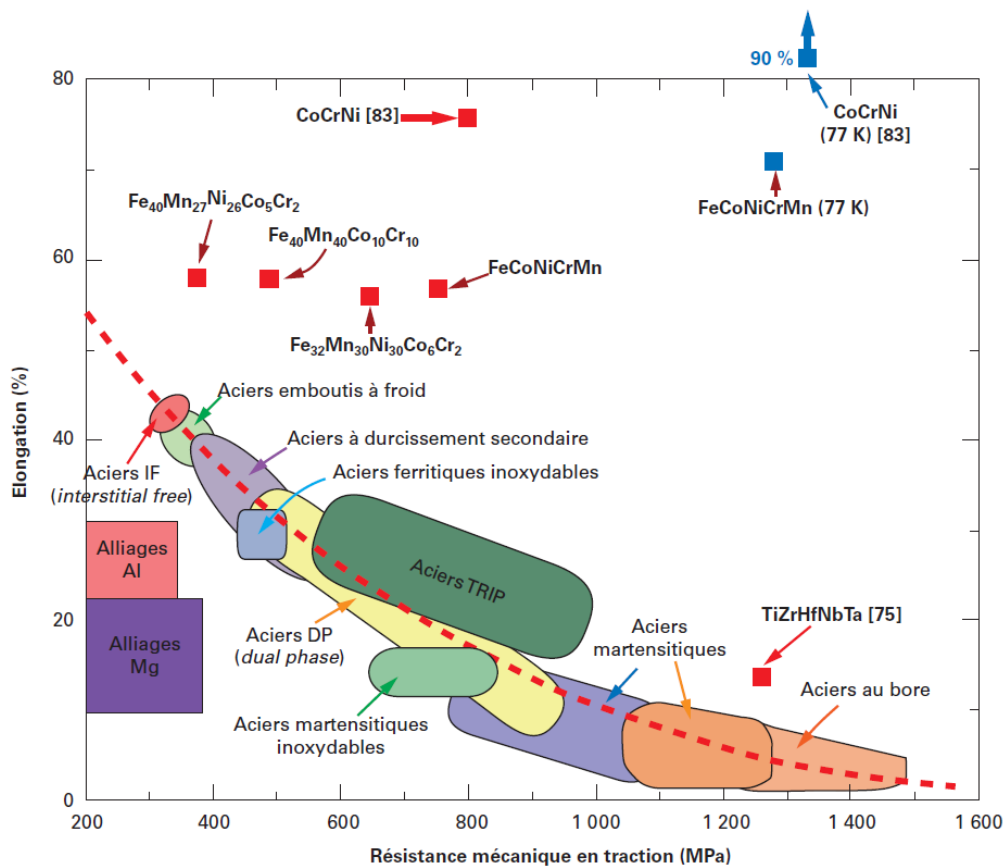
Dans le dernier chapitre, différentes voies d'optimisation des poudres et des procédés seront présentées. La simulation numérique a permis de dimensionner l'outillage graphite et les différents paramètres de frittage lors du frittage de plaques de grandes dimensions. Les analyses ont permis de montrer que l'homogénéité thermique était un problème majeur lors des cycles, ce qui a été confirmé par les analyses des plaques après frittage. Deux solutions ont été mises en place. La première est l'ajout d'un élément d'addition, le nickel, qui permet de réaliser un frittage « en phase liquide » et d'abaisser la température de frittage. L'autre solution est d'optimiser les paramètres de frittage en jouant notamment sur la valeur de la charge à appliquer.

Chapitre I - Etat de l'art

1 – Introduction

Le premier chapitre concerne une analyse de l'état de l'art en lien avec la définition et la description des Alliages à Haute Entropie (AHE) ou Alliages à Concentration Complexe (ACC) et des procédés de la métallurgie des poudres, en particulier, la technique de frittage flash de type Spark Plasma Sintering (SPS).

Dans la recherche de matériaux toujours plus performants, de nouveaux alliages ont été développés ces dernières années. Dans le cadre de ses recherches sur le remplacement des alliages à base de tungstène, la société Nexter Munitions s'est intéressée à une nouvelle classe d'alliages en plein développement : les alliages à haute entropie (AHE). Le principe de ces alliages est simple, il s'agit d'étudier le centre des diagrammes de phases en ayant plusieurs éléments principaux, et non plus un seul comme dans les alliages classiques. Ces nouvelles compositions engendrent des performances remarquables, par exemple en ductilité ou en résistance mécanique, qui n'auraient pas pu être obtenues à partir d'alliages traditionnels. La figure 1 illustre bien l'amélioration des propriétés mécaniques (allongement et résistance mécanique) par rapport à celles des alliages dits classiques (i.e. solution solide d'un élément principal contenant plusieurs autres éléments).



Les valeurs des AHE monophasés ont été mesurées à température ambiante (carrés rouges) ou à température cryogénique (carrés bleus).

Figure 1: Carte d'Ashby représentant l'élongation à la rupture en fonction de la résistance mécanique en traction pour différentes familles d'alliages, y compris les AHE monophasés, [1] d'après [2].

Depuis la première publication en 2004 [3], le nombre d'articles scientifiques a augmenté de façon exponentielle comme le montre la figure 2. Etant donné les possibilités quasiment infinies de créer de nouveaux alliages, la simulation numérique, notamment par l'utilisation du logiciel Thermocalc et la méthode CALPHAD, est d'une grande aide pour identifier les phases susceptibles de se former et leurs domaines d'existence [4]. Cependant, la base de données n'est pas encore suffisante pour pouvoir être utilisée avec n'importe quelle composition chimique. Un véritable travail de fond a lieu tant au niveau expérimental que fondamental pour essayer de compléter les bases de données et ainsi, à plus long terme, de faciliter les futures recherches.

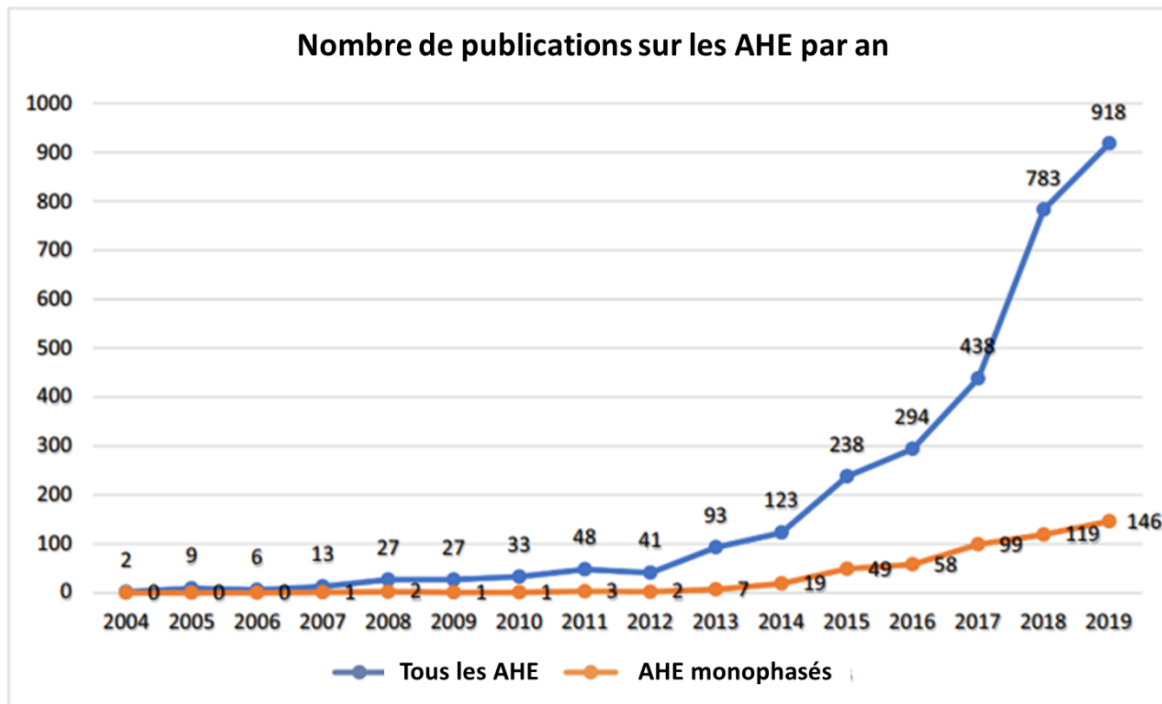


Figure 2: Nombre total de publications sur les AHE (bleu) et nombre de publications concernant uniquement des AHE monphasés (orange) selon Web of Science, d'après [5].

Pour les applications industrielles, la question de la méthode de production de ces alliages est évidemment essentielle. La plupart des AHE et ACC sont préparés par fusion à l'arc. Cependant cette technique n'est pas la plus optimale, en particulier pour l'élaboration des métaux réfractaires. En effet, il est souvent difficile, voire impossible, de contrôler la microstructure lors du refroidissement et leur haut point de fusion rend le procédé très coûteux en énergie. Une solution alternative est de mettre en œuvre des procédés de la métallurgie des poudres, comme le frittage en phase solide de poudres, puisqu'il n'est pas nécessaire de passer par l'état liquide pour obtenir une pièce massive. Ainsi, il paraît essentiel d'une part, de maîtriser la composition chimique et la microstructure de la poudre à fritter et, d'autre part, de sélectionner une méthode de densification permettant de limiter les changements microstructuraux. C'est pour cette raison que la technologie Spark Plasma Sintering (SPS) est souvent privilégiée puisque grâce à sa rapidité et à sa flexibilité, des matériaux denses à microstructure contrôlée sont obtenus [6,7]. En effet, celle-ci limite le grossissement des grains, ce qui permet d'obtenir une microstructure fine et homogène et donc des propriétés mécaniques améliorées. Un autre avantage de la technologie SPS est sa

grande versatilité puisque de nombreux paramètres peuvent être ajustés lors du cycle de frittage autorisant un « pilotage » de la densification et de la microstructure de la pièce en jouant sur le moment d'application de la charge uniaxiale, la température, l'atmosphère de frittage, la vitesse de refroidissement... La technologie du SPS apparaît de plus en plus mature pour une production à l'échelle industrielle par le développement de systèmes automatisés, depuis la phase de remplissage des matrices jusqu'au processus de frittage [8]. De plus, des outillages multi-empreintes et/ou multi-étages sont également en cours de développement grâce notamment à la simulation numérique thermoélectrique, essentielle dans ce cas pour atteindre une homogénéité thermique dans les pièces au cours du frittage.

2 – Alliage à Concentration Complexe/Alliage à Haute entropie

2.1 – Historique et Définition

C'est en 2004 que les premières études sur ce type d'alliages ont été publiées. L'équipe de Cantor et al. [3], lors d'une étude sur un alliage à 5 éléments avec une composition chimique équimolaire, découvre l'existence d'une solution solide unique $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$. Dans cette solution solide, il n'y a pas d'éléments majoritaires ou minoritaires, Cantor parle de « multi-principal element alloy ». C'est l'équipe de Yeh et al. [9] qui utilise pour la première fois le terme de High Entropy Alloy (HEA). Dans une série de publications [9–13], cette équipe a mis en évidence que tous les alliages étaient jusqu'à maintenant élaborés selon le même schéma, c'est à dire un élément principal auquel viennent s'ajouter des éléments d'addition pour améliorer ses propriétés.

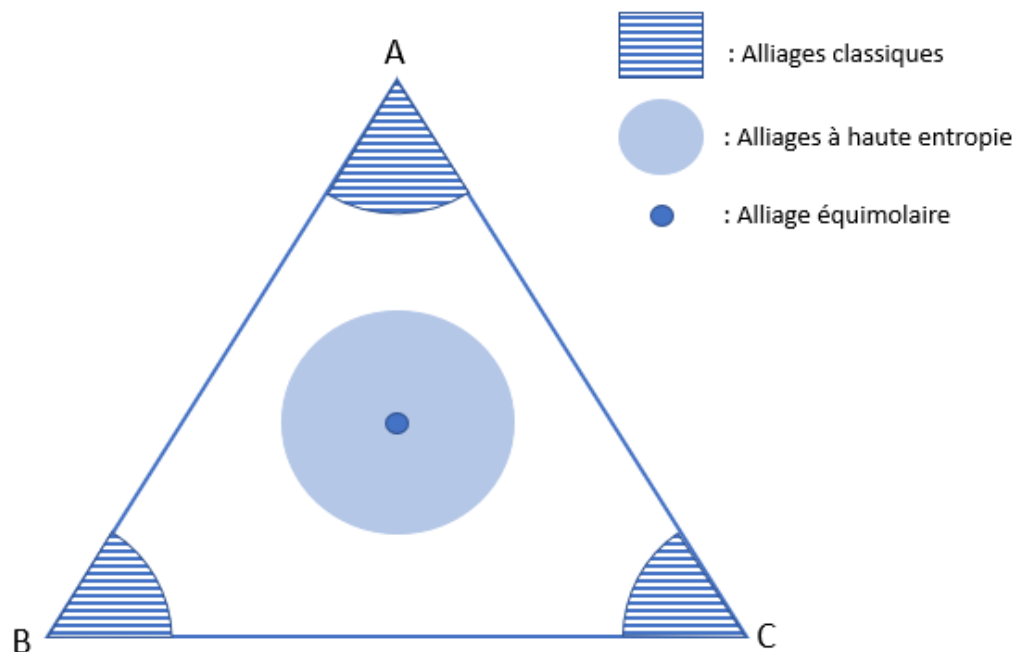


Figure 3: Pseudo diagramme ternaire, les alliages classiques sont aux sommets du diagramme alors que les AHE sont dans la partie centrale.

Yeh et al. ont alors décidé de partir d'une nouvelle approche en choisissant des compositions chimiques équi-atomiques ou proches. L'idée derrière ce concept était d'étudier le centre des diagrammes de phases à l'équilibre, comme le montre la figure 3. Celle-ci représente un pseudo diagramme ternaire, avec les alliages classiques possédant un élément majoritaire présents aux sommets, et les AHE dans la zone centrale de ce diagramme, le point central représentant la composition équimolaire. L'hypothèse de départ était qu'une concentration importante de chaque élément (dans des proportions équimolaires ou proches) induirait une entropie de configuration élevée (qui dépend de la position des atomes dans la maille), ce qui favoriserait la formation d'une solution solide et limiterait celle d'intermétalliques fragiles. Le graphique figure 4 montre l'évolution de l'entropie de configuration en fonction du nombre d'éléments présents dans l'alliage. C'est à partir de 5 éléments que celle-ci est

maximisée pour favoriser la formation d'une solution solide unique. On obtient alors une combinaison inédite de la ductilité et de la résistance mécanique. Le calcul de la variation de l'entropie de configuration se fait par la formule de Boltzmann :

$$\Delta S_{conf} = -R \cdot \sum_{i=1}^N C_i \cdot \ln(C_i)$$

Avec C_i concentration de l'élément i ,

R constante des gaz parfait.

Pour une composition équimolaire, plus le nombre d'éléments est élevé plus l'entropie est élevée, ce qui entraîne une diminution de l'enthalpie libre introduite par Willard Gibbs (G) d'après la formule :

$$G = H - TS$$

Avec H l'enthalpie, T la température et S l'entropie.

Une enthalpie libre faible permet la formation d'une solution solide stable comprenant tous les éléments.

L'entropie est donc un point essentiel dans le développement de ces alliages, et pourtant elle n'était pas mentionnée directement dans les premières définitions. En effet, au fur et à mesure des publications, plusieurs définitions et donc plusieurs noms ont été proposés. C'est le terme d'alliage à haute entropie qui est le plus largement utilisé dans la littérature bien qu'il soit fortement remis en cause aujourd'hui. Cependant, par habitude, il reste utilisé pour tous les alliages de ce type.

La première définition des alliages à haute entropie était basée sur la composition chimique, l'alliage devait contenir cinq éléments ou plus dans des proportions équiatomiques. Cette définition a ensuite été étendue pour inclure les alliages avec une proportion d'éléments allant de 5 à 35% atomique [13]. L'entropie n'était pas mentionnée, ni la nécessité de posséder une solution solide unique. Une autre proposition de définition, basée cette fois sur l'entropie, a été faite en se basant sur la valeur de l'entropie d'une solution solide idéale, qui devrait être supérieure à $1,61R$ (constante des gaz parfait) pour être considérée comme un alliage à haute entropie [14]. Cependant, cette définition repose sur l'hypothèse que la valeur de l'entropie d'un alliage serait indépendante de la température et que les atomes occuperaient une position aléatoire dans la maille cristalline, ce qui n'est pas le cas. Beaucoup d'alliages ne correspondant pas à ces définitions sont pourtant très éloignés des alliages classiques en termes de composition chimique. Ainsi, un consensus semble avoir été trouvé pour le moment sur le terme Alliages à Haute Entropie : il désignerait des alliages dont la composition chimique est comprise entre 5 et 35 % atomique pour chaque élément et qui seraient constitués d'une phase unique. Pour les autres alliages ne remplissant pas ces critères, plusieurs termes sont régulièrement utilisés : alliages à multi-éléments principaux, alliages à concentration complexe ou encore solutions solides à concentration complexe [5]. La définition la plus simple et qui semble convenir à l'ensemble de ces alliages est la

suivante : un alliage pour lequel il n'y a pas de distinction entre éléments majoritaires et minoritaires [1].

Yeh et al. ont décrit quatre effets de base qui ont été utilisés jusqu'à maintenant pour caractériser les AHE [14], bien qu'ils soient de plus en plus remis en question [5,15] : l'entropie de configuration élevée, la distorsion importante du réseau cristallin, la diffusion atomique ralentie et l'effet cocktail.

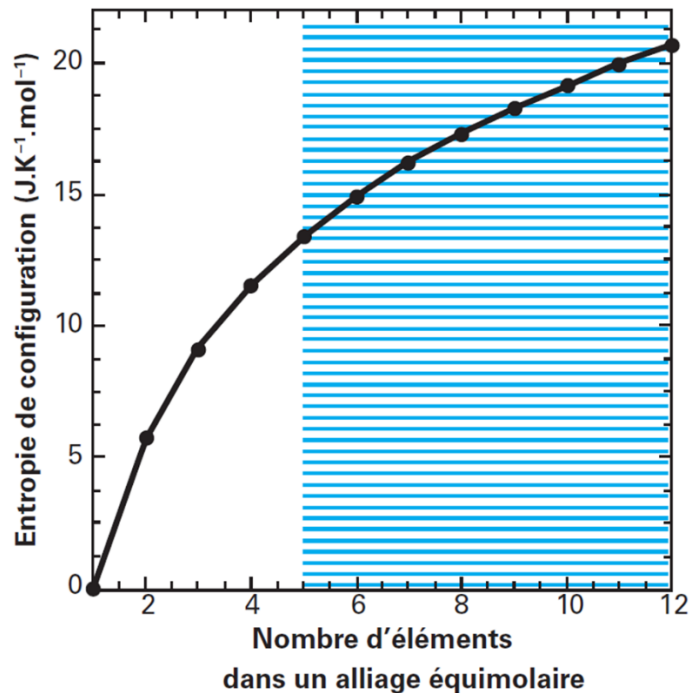


Figure 4 : Variation de l'entropie de configuration en fonction du nombre d'éléments. La zone hachurée correspond à la maximisation de l'entropie de configuration [1].

** L'entropie de configuration élevée favoriserait l'existence d'une phase unique stable. Cet effet est le fondement même sur lequel repose les AHE et sur lequel ils se sont développés. Si les premières études ont semblé confirmer son importance [9–11], il a été remis en cause dans des études plus récentes appuyées par des données expérimentales [4,16–23]. En effet, seul un très petit nombre de ces alliages semble être composé d'une phase unique et stable. Plusieurs explications sont avancées pour comprendre la différence entre les premières hypothèses et les résultats expérimentaux obtenus. Tout d'abord, si les AHE forment moins de phases que ce que prédit la loi de Gibbs, cela ne veut pas forcément signifier que l'entropie de configuration est élevée, contrairement à ce qui a pu être énoncé. En effet, la loi de Gibbs prévoit le nombre maximum de phases pouvant se former mais cela arrive rarement. Le second facteur à prendre en compte est la sous-estimation de l'enthalpie qui, en réalité, surpasse l'entropie dans les alliages multiphasés. Enfin, la dernière est purement méthodologique, et donc la plus importante du point de vue de la reproductibilité des résultats : la plupart des analyses sont réalisées sur des échantillons bruts, sans traitement thermique d'homogénéisation, on a donc souvent des phases hors-équilibre qui ne sont pas stables thermodynamiquement. Les méthodes d'analyses sont aussi à prendre en compte. La diffraction des rayons X (DRX) est la méthode la plus utilisée en métallurgie pour déterminer

le nombre de phases présentes, cependant elle possède certaines limitations. Tout d'abord si la quantité de phases secondaires est trop faible, elles risquent de ne pas apparaître sur le diffractogramme. Ceci est d'autant plus vrai que certains éléments du bloc d de la classification périodique absorbent les rayonnements $\text{Cu-K}\alpha$ et ont plus de risques de masquer les phases avec une faible fraction volumique s'ils font partie de la phase majoritaire. L'autre difficulté est le recouvrement possible des pics de diffraction des rayons X lorsque les éléments ont des structures et des paramètres de mailles proches. Les analyses par microscopie électronique à balayage MEB doivent être faites à une résolution suffisante pour détecter ces phases comme par exemple les nano-précipités qui auraient pu se former. Ces points expliquent pourquoi malgré le nombre important de possibilités d'alliages prédit par simulation numérique [4,24,25], seul un très petit nombre forme une solution solide unique stable thermodynamiquement : VNbMoTaW [23,24], $\text{TiV}_x\text{ZrNbMo}_y$ [28] et $\text{Al}_x\text{CrFeCoNi}$ [28–30].

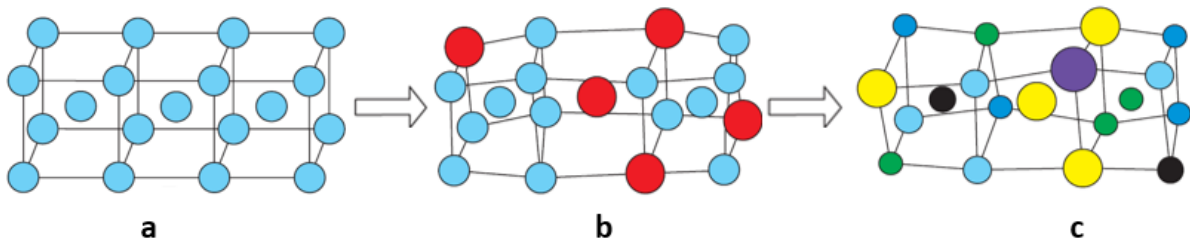


Figure 5 : Structure cristalline a) d'un métal pur b) d'une solution solide c) d'un AHE [1].

** La distorsion du réseau cristallin est causée par la différence de tailles entre les différents atomes composant la solution solide. La figure 5 illustre la déformation d'une structure cristalline cubique centrée lors de la formation d'une solution solide contenant jusqu'à 6 éléments. Cette variation de la position idéale des atomes dans la maille cristalline génère un champ de contraintes qui va augmenter la résistance mécanique en s'opposant aux mouvements de dislocations. Des études ont montré son effet d'un point de vue théorique et expérimental [12,31–43]. Par exemple, Wang et al. ont montré que la distorsion du réseau avait bien un effet, notamment sur la diffusion des atomes en étudiant l'évolution de la vitesse de diffusion de l'oxygène en fonction de l'état de la distorsion de la maille dans l'alliage TiZrNbTa [44]. D'autres études ont montré son importance dans le renforcement de l'alliage [34,43]. Cependant, comme pour l'entropie, son importance a pu être surestimée et de nombreuses études montrent qu'au contraire la distorsion n'est pas plus importante que dans un alliage classique. A partir de simulations numériques utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory), Toda-Caraballo et Rivera-Díaz-del-Castillo [41] ont pu prédire que la localisation des contraintes dans un alliage VWMoTaNb ne dépassait pas plus de 5% du paramètre de maille. Cela peut s'expliquer très simplement : si la distorsion de la maille cristalline était trop importante, la solution solide ne serait pas assez stable pour se former. Cela se rapproche de la formation d'un acier martensitique où la transformation de l'austénite en martensite consiste en une distorsion du réseau cristallin.

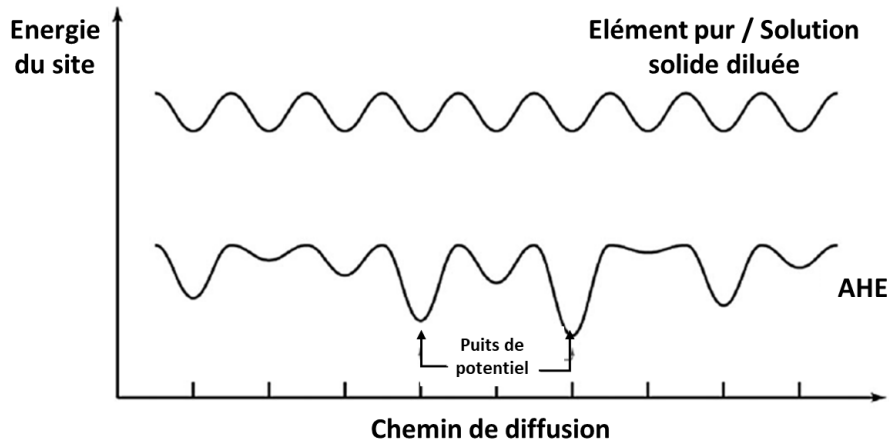


Figure 6: Représentation schématique de la différence d'énergie potentielle entre un métal pur ou une solution solide diluée et un AHE, la distance entre les sites est supposée constante [15].

** La diffusion atomique est ralentie d'après Yeh et al. [46–49] en raison de la distorsion du réseau, vue précédemment, et de la différence d'énergie potentielle qui existe entre les sites. Elle est plus accentuée dans le cas des AHE que pour les alliages classiques. Cette différence est illustrée sur la figure 6, où l'on peut voir la représentation schématique des puits de potentiel pour un métal pur ou une solution solide diluée et ceux pour un AHE. C'est la grande variété des atomes composant la solution solide ainsi que leur concentration, beaucoup plus élevée que dans un alliage classique, qui est à l'origine de cette divergence. La diffusion lente n'a jamais été prouvée, cependant elle a été citée dans de nombreuses études pour justifier certains comportements spécifiques des AHE [13,31,32,37,50–62]. Toutefois, peu d'études ont réellement mesuré la vitesse de diffusion. Tsai et al. ont calculé les coefficients de diffusion de l'alliage équiatomique CrMnFeCoNi. S'ils ont bien trouvé des valeurs supérieures à celles obtenues sur un alliage classique, leur méthode de calcul reste contestée [63] et des résultats expérimentaux contredisent cette hypothèse. Une grande partie des résultats utilisés pour la justifier peut, en réalité, être expliquée par d'autres phénomènes, comme l'influence du point de fusion ou la précipitation de nanocristaux lors du refroidissement. Selon le paramètre considéré, la diffusion des AHE n'apparaît donc pas systématiquement ralentie par rapport à celle obtenue sur matériaux conventionnels.

** L'effet cocktail est plus difficile à définir puisque son origine vient d'une publication de Ranganathan [64] qui fait référence à plusieurs classes de matériaux, comme les verres métalliques, les super-élastiques et les super-plastiques. Pour cet auteur, la composition chimique atypique entraînerait des interactions imprévues entre les différents éléments, ce qui créerait des propriétés nouvelles et supérieures à celles prévues par la loi des mélanges. C'est d'ailleurs ce point qui fait tout l'intérêt des AHE et qui explique le nombre exponentiel d'études sur le sujet.

2.2 – Elaboration et composition

Les techniques d'élaboration utilisées pour ces alliages restent les mêmes que pour les alliages classiques.

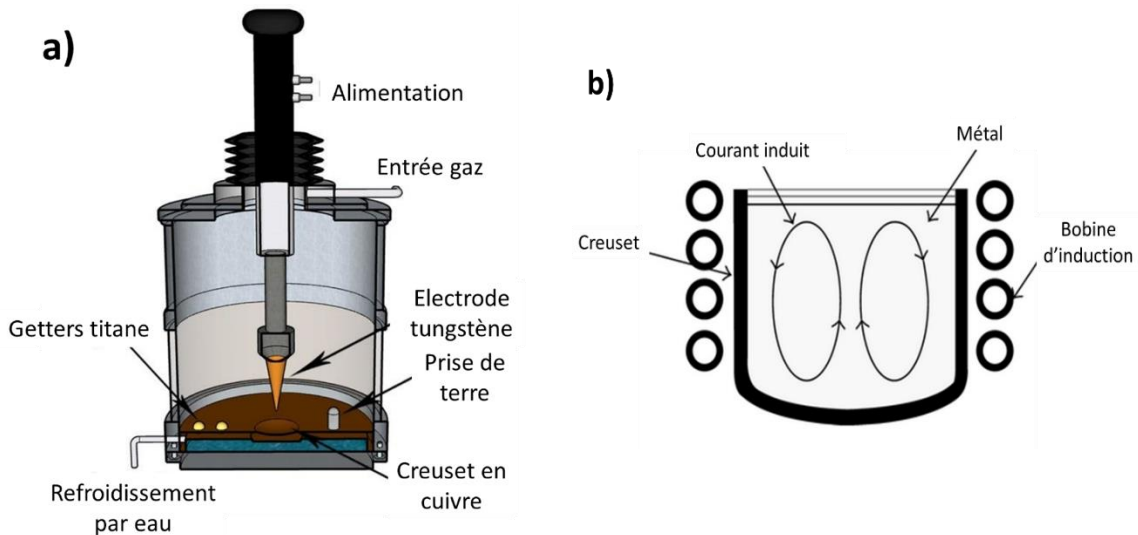


Figure 7 : a) Schéma d'un four de fusion à l'arc [65] b) schéma d'un four de fusion par induction [66].

Comme pour tous les métaux, la fonderie et le passage par une voie liquide sont très utilisés. Deux techniques sont majoritairement mises en œuvre. La première est la fusion à l'arc qui consiste à produire un arc électrique entre une électrode de tungstène et un creuset en cuivre dans lequel sont placés les métaux purs (Figure 7a). Elle peut avoir lieu soit sous vide soit sous atmosphère inerte, en général de l'argon. En plaçant du tantale à l'intérieur de la chambre lors de la fusion, celui-ci va pouvoir capter l'oxygène et ainsi éviter l'oxydation lors de la solidification et la formation de l'alliage. De nombreux AHE ont été préparés par cette méthode [67–71], particulièrement bien adaptée à l'élaboration des métaux réfractaires puisqu'elle permet de faire fondre des métaux avec un point de fusion très élevé [72]. L'autre technique est l'induction électromagnétique [66,73]. Sous atmosphère inerte, les métaux purs sont placés dans un creuset en cuivre. Le tout est ensuite chauffé par induction à l'aide d'une bobine placée autour du creuset (Figure 7b). L'avantage de cette technique par rapport à la fusion à arc est que le courant du champ électromagnétique permet d'homogénéiser le mélange lors de la fusion. Ces deux techniques, qui imposent un passage en phase liquide, ont l'inconvénient de former une microstructure inhomogène et dendritique. Comme il est souvent difficile de contrôler l'étape de refroidissement, un post traitement thermique ou mécanique (laminage) est souvent nécessaire pour obtenir la microstructure visée.

Les procédés de la métallurgie des poudres privilégient une transformation à l'état solide, même si un passage partiel en phase liquide est parfois envisagé [74,75]. Les poudres des différents éléments sont broyées ensemble à l'aide d'un broyeur à haute énergie. Par une succession de fractures et de soudures, des agglomérats microniques nanostructurés sont

formés dans le cas où les matériaux à mélanger sont plutôt ductiles. En fonction de la durée et de la puissance de broyage (i.e. contrôle de l'énergie et de la fréquence des chocs), différentes situations peuvent être envisagées : (i) un broyage doux ou mélange via un turbula, il s'agit de réaliser un mélange intime entre les éléments ajoutés, on parle de comminution, (ii) un broyage intensif de courte durée pour obtenir des agglomérats de taille micronique et nanostructurés, il s'agit de former des mélanges mécaniquement activés, on parle d'une étape d'activation mécanique, et enfin (iii) un broyage intensif de longue durée autorisant la formation de l'alliage au sein des jarres, on parle alors de mécanosynthèse.

En ajustant les différents paramètres de broyage (temps, puissance, atmosphère, ratio masse de bille / masse de poudre,...), il est possible de contrôler la microstructure de ces « agglomérats mécaniquement activés » et, par voie de conséquence, des propriétés des matériaux massifs issus du frittage de ces derniers. Les poudres sont ensuite mises en forme, le plus souvent, par frittage. Les conditions utilisées dans ce travail seront détaillées dans la partie III.

La voie gazeuse est, quant à elle, principalement utilisée pour la fabrication de fils. La technique la plus utilisée est la pulvérisation magnétron (Figure 8) : l'argon est ionisé par un champ électrique et les cations Ar^+ vont venir pulvériser une cible en AHE. Les atomes induits en phase gazeuse se redéposeront ensuite sur un substrat [76]. Les cibles sont généralement préparées par frittage ou fusion [72].

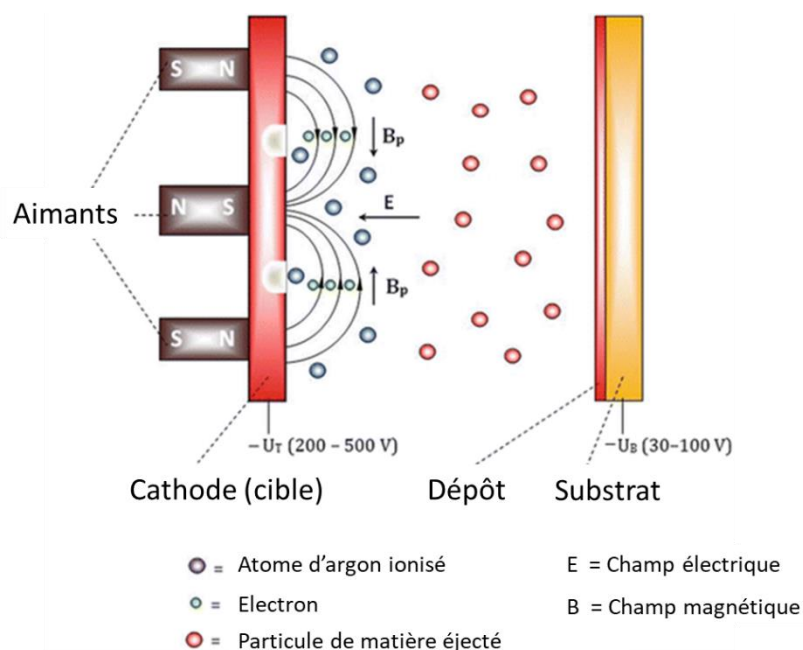


Figure 8: Principe de la pulvérisation par magnétron [76].

Bien que les méthodes utilisées pour l'élaboration des AHE soient classiques, il est parfois difficile de les maîtriser, en raison de leurs compositions chimiques et de leurs propriétés. C'est pourquoi les alliages de type AHE font bien souvent l'objet d'études « amonts » (i.e. études fondamentales sur leurs domaines d'existence et de stabilité, la prédiction des

phases attendues et de leurs propriétés) puisqu'ils ne sont pas encore utilisés dans l'industrie.

Les alliages à haute entropie peuvent être classés en trois catégories selon les métaux qui les composent.

** Les premiers sont ceux formés à partir des métaux de transition. Il s'agit des plus étudiés, d'après un article de revue publié par Miracle et al. [77], plus de 80% des alliages à haute entropie sont composés de métaux de transition, notamment parce que l'alliage de Cantor (CoCrFeMnNi, [3]) en fait partie. Le fait qu'il soit en plus un des seuls AHE possédant une seule phase stable explique cet intérêt. De nombreuses études ont été réalisées sur cet alliage et ses dérivés, en substituant un élément par un autre ou par l'ajout de nouveaux éléments [77].

** La deuxième famille est celle des alliages réfractaires. Leur développement a principalement pour objectif une utilisation de ces alliages à haute température [26,78]. Les éléments les composant se situent dans les blocs 4d et 5d, les plus utilisés sont W, Mo, Ta, Nb, Hf, Ti et Zr. Ces métaux sont particulièrement intéressants par leur haut point de fusion et la possibilité de travailler sur une large plage de densités (4,5 à 19,4), la densité étant définie comme le rapport de la masse volumique d'un composé en g/cm^3 sur la masse volumique de l'eau 1g/cm^3 .

** La dernière famille regroupe des alliages plus spécifiques, comme les alliages à très faible densité [68-70] ou encore les alliages à base de terres rares [82].

2.3 – Cas des AHE réfractaires

Pour les applications à haute température, les alliages les plus couramment utilisés sont les superalliages base nickel. Cependant en raison de leur température de fusion à 1280°C , leur utilisation au-delà de 1000°C est limitée. C'est dans ce contexte que les alliages à haute entropie réfractaires ont été développés. Les premières publications datent de 2010 avec des alliages composés de W, Mo, Ta, Nb et V [26]. D'autres éléments ont ensuite été utilisés comme Ti(β), Zr, Hf, Re et Cr. La majorité de ces alliages possèdent une structure cubique centrée. Malgré leur capacité en termes de résistance mécanique, les AHE réfractaires possèdent deux points faibles : un comportement fragile à température ambiante et une faible résistance à la corrosion. C'est pour améliorer ces deux points que les recherches se sont tournées vers les AHE réfractaires plutôt que vers des alliages classiques comme par exemple les alliages de W. L'autre point étudié est la densité de l'alliage, en effet selon les applications (aéronautique, blindage...) la densité recherchée ne sera pas la même, il faut alors trouver la composition chimique « adéquate » en réponse à l'application, tout en conservant des performances élevées. Comme le montre l'article de revue publié par Senkov et al. en 2018 [78], le nombre de publications concernant les AHE réfractaires a largement augmenté depuis les premières publications en 2010.

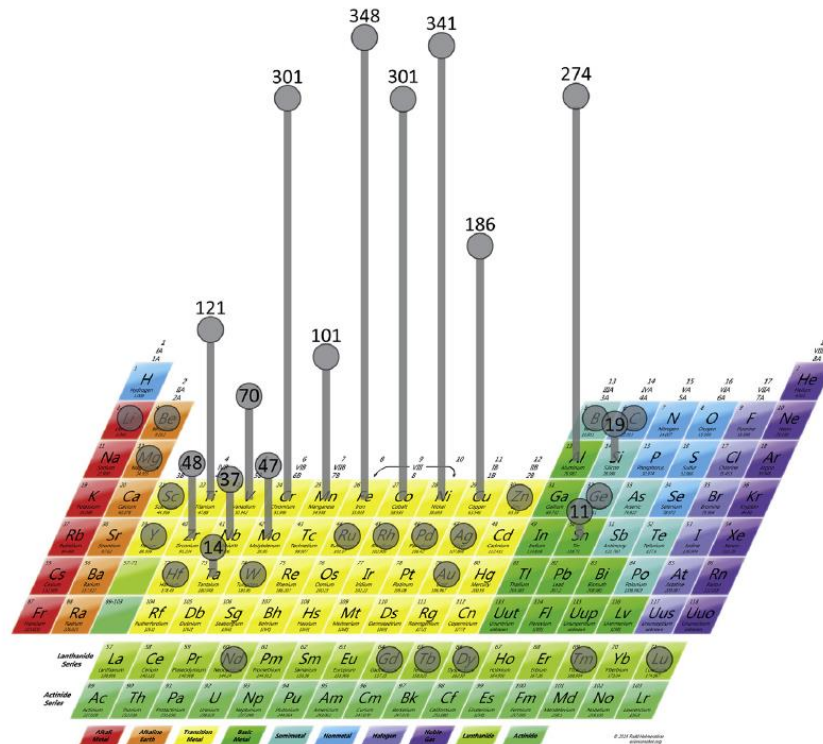


Figure 9 : La fréquence à laquelle les éléments sont utilisés dans les 408 alliages à éléments principaux multiples (MPEA) dans l'étude de Senkov et al. [77]. Les lignes verticales sont proportionnelles au nombre d'alliages. Aucun numéro n'est donné lorsqu'un élément est utilisé dans moins de 10 alliages [77].

En plus des éléments réfractaires cités précédemment, on trouve des éléments d'addition visant à modifier les propriétés comme la densité, la température de frittage ou encore la résistance à la corrosion. Le graphique de la figure 9 représente le nombre de AHE réfractaires dans lesquels sont présents les éléments les plus couramment utilisés.

Les éléments d'addition les plus courants sont : Al, Ti et Si. L'aluminium est très soluble dans les alliages de métaux réfractaires [73,74]. Bien que possédant une structure cubique à faces centrées, il permet de stabiliser les phases cubiques centrées de Ti, Zr et Hf. Il est également utilisé pour diminuer la densité de l'alliage tout en conservant des propriétés améliorées comme reporté par [26,75] pour l'alliage $Al_xNbTiVZr_y$. L'addition d'Al permet également d'augmenter la résistance mécanique mais au détriment de la ductilité, par exemple pour l'alliage $Al_xHfNbTaTiZr$ [86]. Cependant, cet effet est dépendant de la composition chimique globale puisque dans le cas de l'alliage $Al_xNbTaTiV$ [87], l'aluminium augmente la ductilité. Cet élément est également utilisé pour augmenter la résistance à la corrosion. Par exemple, Chang et al. [88] ont montré que dans l'alliage $Al_xHfNbTaTiZr$, augmenter le pourcentage d'aluminium permet de renforcer la résistance à l'oxydation entre 700°C et 900°C, notamment en limitant le phénomène de peste. En effet, comme on peut le voir sur la figure 10, le gain de masse lors de l'oxydation à 700°C et 900°C est nettement inférieur lorsque l'alliage contient de l'aluminium. Cependant, pour des températures plus élevées (1100°C et 1300°C), l'effet de l'aluminium est limité voire inexistant.

Le titane est utilisé pour les mêmes raisons que l'aluminium : améliorer la résistance mécanique et la ductilité, [89], diminuer la densité [90] et augmenter la résistance à la corrosion [91,92].

Le silicium, d'après certaines études [83,84], permet lui aussi d'augmenter simultanément la résistance mécanique et la ductilité par la formation de Me_5Si_3 (Me= Hf, Nb, Ti, ou Zr) mais

en faible proportion. De plus, il renforce également la capacité du Cr et de l'Al à former une couche d'oxyde couvrante et protectrice.

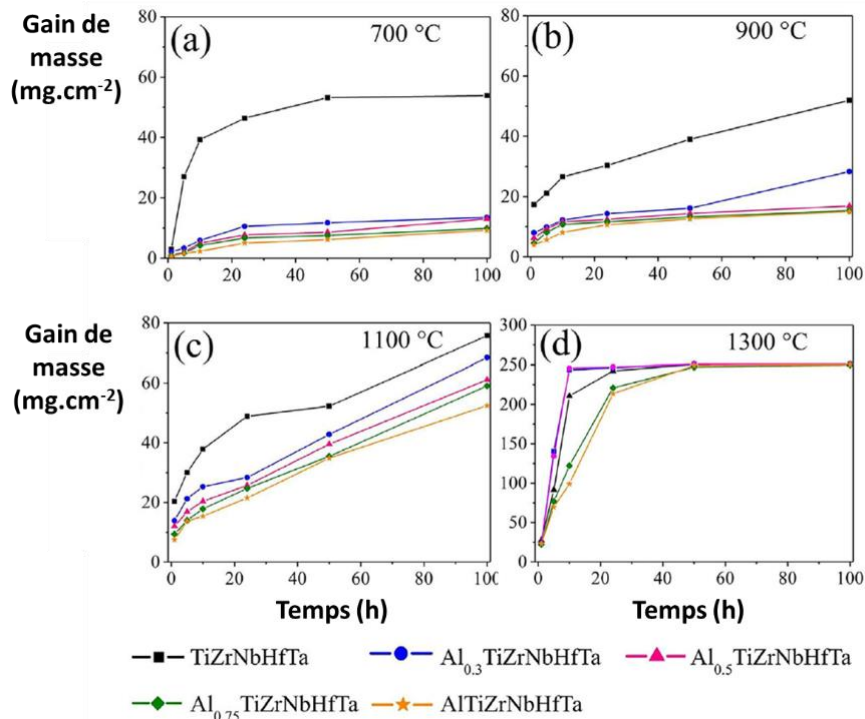


Figure 10 : Gain de masse lors de l'oxydation d'alliages de type $Al_xTiZrNbHfTa$ à a) 700°C, b) 900°C, c) 1100°C et d) 1300°C [88].

Les alliages réfractaires les plus étudiés sont les alliages de type : HfNbTaTiZr, MoNbTaW (parfois avec V), NbTiVZr, et $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$. L'alliage HfNbTaTiZr est le plus ductile des AHE réfractaires, il possède une structure cubique centrée (CC) même après un traitement thermique à 1000°C. Des traitements thermiques et/ou mécaniques sont souvent utilisés pour piloter la microstructure [85–87]. Cependant, ces traitements peuvent avoir un effet sur la structure cristalline et les propriétés. En effet, un « cold working » suivi d'un traitement thermique effectué entre 700 et 900°C conduit à la formation de deux phases cubiques centrées (CC), l'une riche en Nb et Ta et l'autre riche en Hf et Zr [85,88]. Une déformation plastique sévère suivie d'un traitement thermique à 300°C vont, quant à eux, former une phase hexagonale compacte riche en Hf et Zr [98]. Contrairement à la plupart des autres AHE réfractaires, HfNbTaTiZr possède de bonnes propriétés mécaniques : une limite d'élasticité comprise entre 800 et 1000MPa et une déformation de plus de 50% en compression [76,89,90]. Ces caractéristiques s'expliquent par la formation de bandes de cisaillement et de macles [100]. C'est également un des rares alliages, avec quelques autres possédant une composition chimique très proche (HfTaTiZr, HfNbTiZr), qui a pu être évalué en traction à température ambiante. La limite d'élasticité est alors de 1000MPa et la déformation de plus de 10% [85,86,91]. L'alliage NbTiVZr, qui fait partie des AHE réfractaires de faible masse volumique ($<7g.cm^{-3}$), possède une limite d'élasticité de 1105MPa et une déformation en compression pouvant atteindre plus de 50% [92–94]. Les éléments comme Mo, Cr et Al sont souvent utilisés comme éléments d'addition pour modifier ces propriétés. L'ajout de Cr notamment, entraîne l'apparition de phases de Laves qui augmentent la résistance mécanique au détriment de la ductilité [92,93]. L'alliage $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ se

rapproche des superalliages à base Ni et a été développé dans le but d'atteindre des propriétés à haute température supérieures à ceux-ci [105]. Il est composé d'une phase CC désordonnée et d'une phase B2 ordonnée (Figure 11). Cette bistructure lui permet de conserver de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 1000°C : 1597 MPa à 800°C et 750 MPa à 1000°C. Les deux phases sont stables thermiquement.

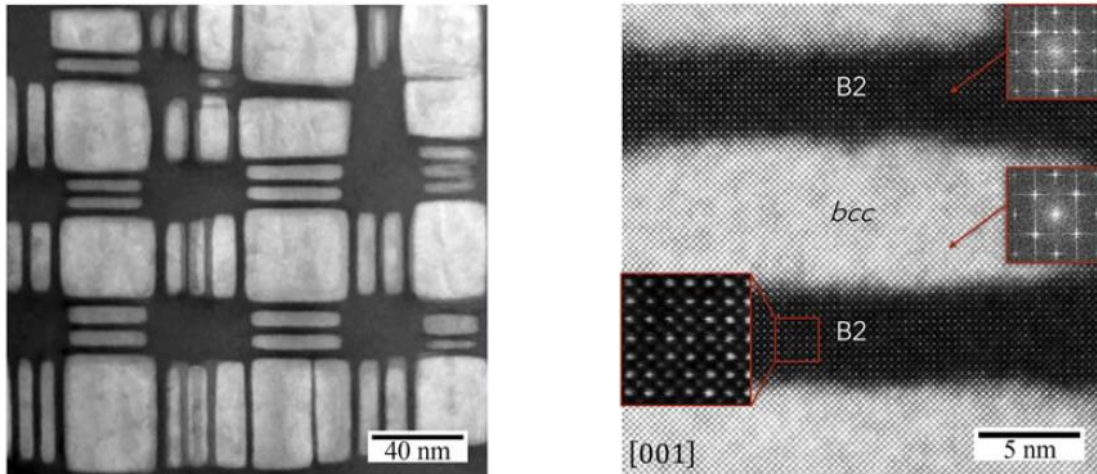


Figure 11 : Images STEM-HAADF de la nanostructure présente à l'intérieur des grains de $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$. (a) Des précipités cubiques et en forme de plaques d'une phase CC désordonnée sont séparés par des canaux continus d'une phase B2 ordonnée [106].

Les alliages MoNbTaW et MoNbTaWV sont les premiers AHE réfractaires à avoir été étudiés, avec une première publication par Senkov et al. en 2010 [26]. Ils possèdent tous les deux une structure CC. Leur principal intérêt est leur limite d'élasticité à haute température qui reste supérieure à 400MPa jusqu'à 1600°C. Malheureusement, ils sont fragiles à température ambiante. Ceci peut s'expliquer par la présence d'oxydes ou de nitrures aux joints de grain, comme montré par Zou et al. [107,108] en comparant des échantillons monocristallins et polycristallins.

D'un point de vue énergétique, le point de fusion élevé des AHE réfractaires, comme pour les alliages réfractaires classiques, représente un inconvénient majeur lors de l'étape de mise en forme. La métallurgie des poudres ne nécessite pas de passage par un état liquide, elle est particulièrement pertinente pour la mise en forme d'alliages composés d'éléments réfractaires.

3 – Métallurgie des poudres

Les procédés de la métallurgie des poudres sont aujourd'hui massivement mis en œuvre dans l'industrie métallurgique. Ils possèdent certains avantages par rapport aux procédés plus traditionnels de la métallurgie (fonderie et forge), tant au niveau économique qu'au niveau de la flexibilité des procédés. C'est la raison pour laquelle ils sont de plus en plus utilisés dans de nombreux secteurs industriels comme l'automobile, l'aéronautique, le nucléaire... La principale différence réside dans le fait que la matière n'a pas besoin de passer par l'état liquide, ce qui représente une économie d'énergie très importante, en plus de permettre de contrôler plus facilement la microstructure et donc les propriétés finales de la pièce. La densification des poudres se fait par diffusion de matière à l'état solide, le plus souvent sous l'action de la température et de l'application d'une charge, que cette dernière soit uniaxiale ou isostatique. La possibilité de créer des pièces Net-Shape (NS) ou Near-Net-Shape (NNS) limite la perte de matière lors de la mise en forme puisque les étapes d'usinage voire de soudage sont fortement réduites.

Les procédés de la métallurgie des poudres permettent d'élaborer de manière plus aisée de nouvelles nuances d'alliages puisqu'il suffit de mélanger les poudres des différents éléments, des éléments réfractaires comme le tungstène ou le tantale peuvent ainsi être aisément mélangés. Il est également possible de fritter des composés plus complexes comme le carbure de tungstène.

Les caractéristiques des poudres, leur morphologie, leur taille et la distribution en taille jouent un rôle très important dans leur comportement. La taille des particules de poudre est très intéressante puisque des microstructures fines permettent d'atteindre des propriétés mécaniques améliorées. Cependant, une poudre ultrafine voire nanométrique sera plus délicate à manipuler. En effet, la compressibilité et la coulabilité seront moins bonnes et la réactivité sera plus importante, ce qui peut notamment poser des problèmes lorsqu'il s'agit d'éléments sensibles à l'oxydation.

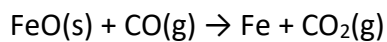
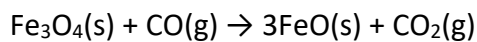
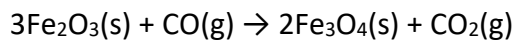
Les caractéristiques des poudres sont directement liées à leur méthode de synthèse. Ces dernières peuvent être classées en trois catégories : les méthodes chimiques (réduction, électrodéposition...), mécaniques (broyage, mécanosynthèse...) et physiques (atomisation). La méthode de fabrication choisie dépend de plusieurs facteurs comme la nature des éléments à ajouter, la morphologie des poudres et la quantité souhaitée.

Une fois les poudres produites, leur mise en forme se fait la plupart du temps par frittage. Il s'agit d'un transport de matière par diffusion à l'état solide sans passage à l'état liquide. Cette diffusion est thermiquement activée. L'application simultanée d'une charge (isostatique ou uniaxiale) intervient comme une force motrice supplémentaire à la densification. Toutefois, certaines techniques comme celles mises en œuvre en fabrication additive nécessitent de passer en phase liquide via l'interaction d'une source laser ou d'un faisceau d'électrons avec la poudre.

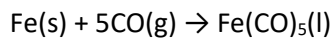
3.1 – Fabrication des poudres

3.1.a – Voie chimique

Plusieurs techniques de formation des poudres par voie chimique existent. Parmi celles-ci on trouve les méthodes de réduction des oxydes métalliques. C'est par exemple le cas du procédé Höganäs, utilisé pour la production de poudres de fer à l'échelle industrielle [109]. Ce procédé consiste en une réduction des minerais de fer par le charbon à 1200°C pendant 72h. Au cours de la montée en température, du monoxyde de carbone va se former, qui jouera le rôle de gaz réducteur. Ainsi, une succession de réactions de réduction à lieu :



Pour purifier la poudre obtenue, un autre procédé de production des poudres peut être utilisé : la décomposition des carbonyles. Dans le cas du fer, le carbonyle est formé dans un réacteur fermé à 200°C et 20MPa selon la réaction :



En modifiant la pression et la température, on peut inverser la réaction pour obtenir le fer sous forme métallique débarrassée des impuretés [110].

Une autre de ces techniques de réduction est la synthèse auto-propagée à haute température ou Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS). Il s'agit d'une réaction de réduction d'oxydes métalliques par un métal réducteur, la réaction est exothermique et peut atteindre de très hautes températures, jusqu'à 5000K [111]. Le mélange est placé dans une enceinte réfractaire, sous air ou sous vide. Il est également possible d'utiliser un modérateur qui va permettre de contrôler la température maximale de la réaction. La réaction est initiée par un fil de tungstène chauffé par effet Joule puis va se propager dans le reste du mélange oxyde/métal. La figure 12 montre l'évolution de la température vue par les réactifs lors de la réaction. Celle-ci augmente jusqu'à atteindre la température d'ignition, température à laquelle la réaction exothermique va être initiée puis s'autoentretenir.

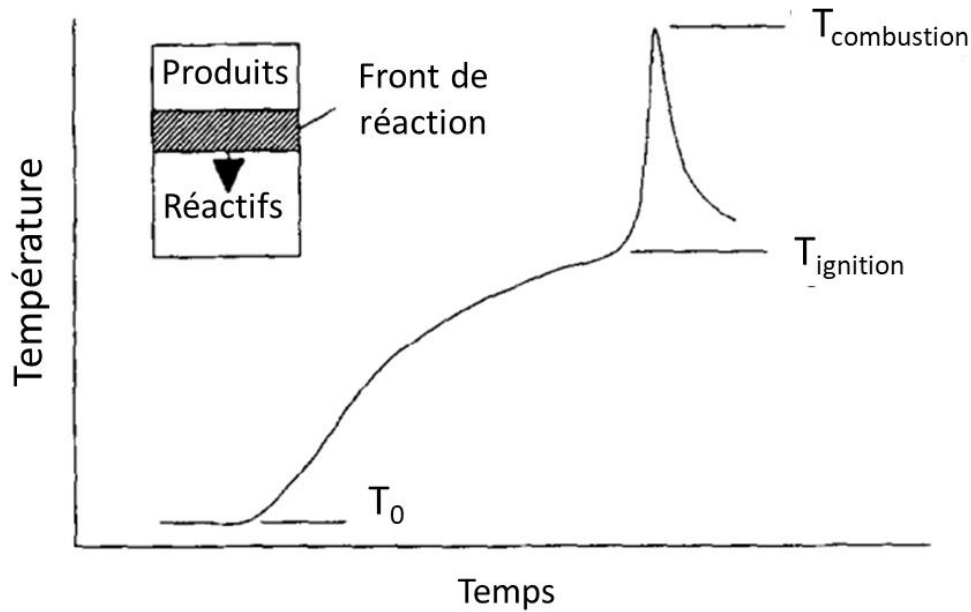


Figure 12 : Evolution de la température au cours du temps des poudres lors d'une réaction de type SHS d'après [112].

Une fois la réaction initiée, la température va augmenter très rapidement jusqu'à atteindre la température dite de combustion. Une fois refroidi, le produit se présente sous la forme d'un massif poreux que l'on peut soit densifier, soit réduire en poudre pour le densifier dans un second temps. Il peut néanmoins être nécessaire de purifier le produit une fois la réaction terminée, notamment pour éliminer les produits indésirables formés lors de la réaction. La SHS possède certains avantages comparés à d'autres techniques. Tout d'abord, le fait de partir d'oxydes réduit le coût des poudres, ce qui est particulièrement intéressant lorsque l'on veut passer à l'étape industrielle. De plus, ces poudres sont plus facilement manipulables que sous leur forme métallique puisqu'elles sont moins réactives que ces dernières au contact de l'atmosphère. Le coût en énergie est également réduit puisque la réaction est auto-entretenu, contrairement aux méthodes classiques de production qui nécessitent de passer par la fusion. Toutefois, cette technique possède plusieurs inconvénients qui peuvent limiter son développement à l'échelle industrielle. Premièrement, il peut être difficile de contrôler la réaction pour des volumes de poudres importants. En effet, certaines réactions « parasites » peuvent avoir lieu en parallèle et former des sous-produits indésirables qu'il sera nécessaire d'éliminer via un traitement adapté parfois coûteux et long [113].

Une autre méthode chimique est le dépôt électrolytique qui permet, par électrolyse, de réaliser un dépôt de métal qui est ensuite récupéré et réduit en poudre. Cette technique est très consommatrice d'énergie mais elle permet d'obtenir des poudres de très grande pureté, ce qui fait qu'elle est utilisée dans l'industrie. Les poudres de cuivre sont un exemple de poudres produites par « électrodéposition » [114]. La réaction nécessite un milieu très acide, généralement de l'acide sulfurique et une forte densité de courant. La morphologie de la poudre obtenue va dépendre de plusieurs paramètres : la densité de courant, la concentration en ions Cu^{2+} et SO_4^{2-} mais aussi la température des solutions [115].

Les méthodes chimiques sont généralement utilisées pour des poudres très spécifiques (grande pureté, poudres difficiles à réaliser par fusion...) et ont un coût supérieur à celui des autres techniques de fabrication. Comme le montrent les images de la figure 13, que ce soit pour la SHS ou le dépôt électrolytique, les poudres formées ont une morphologie très irrégulière, et ont également tendance à former des agglomérats, constitués de grains bien souvent nanométriques.

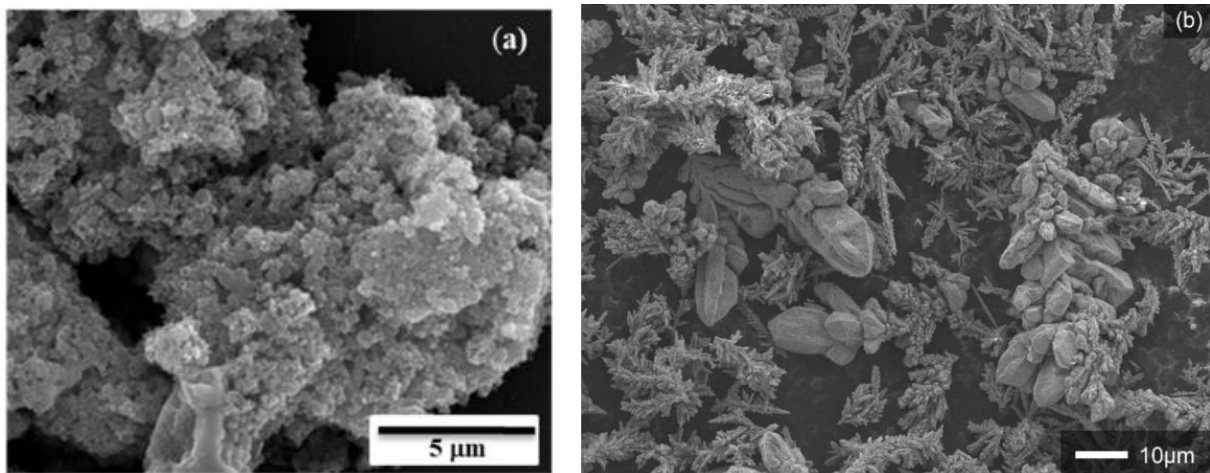


Figure 13 : Images MEB de poudres a) W-Cu préparée par SHS [116] b) Cu préparée par électrolyse [117].

3.1.b – Voie Physique

La voie physique regroupe principalement les techniques d'atomisation. Celles-ci consistent à utiliser un fluide (eau ou gaz) en vue d'atomiser un métal fondu sous forme de gouttelettes qui vont refroidir et former des particules de poudre, souvent de forme sphérique, grâce à la maîtrise d'une solidification convective.

L'atomisation au gaz permet d'obtenir des poudres sphériques et moins oxydées à leur surface. La densité apparente est également plus élevée avec un taux de pores plus faible que celle des poudres atomisées par eau. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour la fabrication de poudres en vue de mettre en œuvre les différentes techniques de fabrication additive. En effet, des particules sphériques sont nécessaires pour que la poudre s'écoule correctement et une distribution granulométrique resserrée pour que la pièce finale soit parfaitement homogène. Toutefois, les pièces produites par impression 3D font souvent l'objet d'un post-traitement pour relaxer les contraintes et/ou terminer la densification.

Il est également possible de réaliser une atomisation à l'eau, plus économique que l'atomisation gazeuse. Les poudres produites sont alors riches en oxygène, de formes irrégulières et de plus petites dimensions que pour l'atomisation gazeuse. Ceci vient en partie du fait que les gouttelettes sont refroidies beaucoup plus rapidement par le contact avec l'eau que dans le cas d'un gaz. Cette technique n'est donc pas particulièrement adaptée à la synthèse des AHE qui sont souvent composés d'éléments sensibles à l'oxydation comme Ti, Al ou Cr.

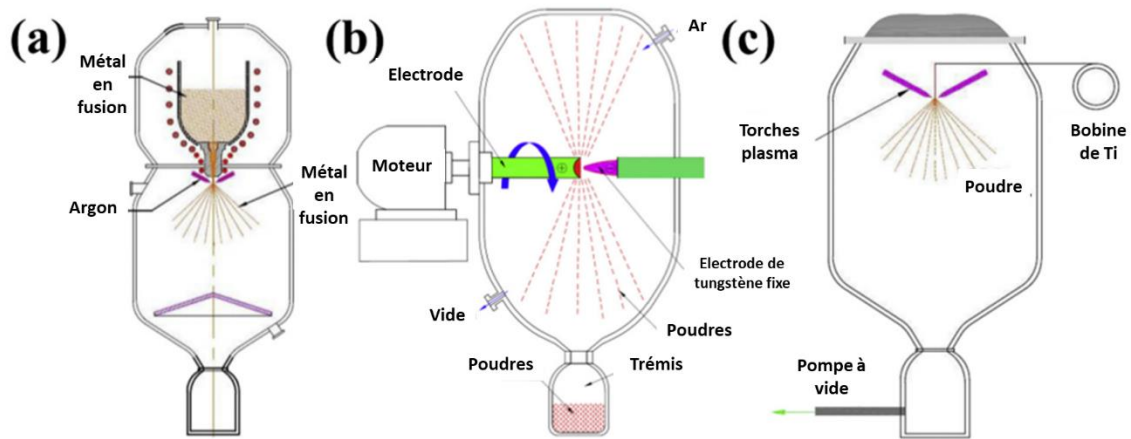


Figure 14 : Schéma de principe de l'atomisation a) par gaz b) par électrode tournante c) par torche plasma [118].

L'atomisation gazeuse a été utilisée pour la synthèse de plusieurs AHE : $Al_{0.3}CoCrFeNi$ [119], $Fe_{40}Mn_{20}Co_{20}Cr_{15}Si_5$ [120], $Ni_6Cr_4WFe_9Ti$ [121]. La maîtrise du procédé est plus difficile pour les métaux réfractaires en raison d'une part, de la température de fusion très élevée de ces métaux et, d'autre part, du refroidissement lent des gouttelettes après atomisation. C'est pour cette raison que le procédé d'atomisation gazeuse est le plus souvent utilisé pour des métaux à bas point de fusion.

Pour l'élaboration de poudres à partir de métaux réfractaires, l'utilisation d'une torche plasma est plus efficace puisqu'elle permet d'atteindre facilement les 10 000K, le dispositif est présenté figure 14c. En plus de l'atomisation, le plasma peut être utilisé pour la sphéroïdisation de poudre déjà synthétisées, la surface de la poudre est alors vaporisée ou fondue de manière contrôlée à l'aide du plasma en vue de produire des particules plus denses et sphériques après refroidissement. Ce traitement permet également de réduire les impuretés présentes. Il a par exemple été utilisé par Park et al. pour le traitement de poudres $WMoTaNb$ et $VWMoTaNb$ [122]. A partir de poudres broyées de formes irrégulières, ils ont été capables d'obtenir des poudres sphériques (Figure 15). Dans la dernière technique, le plasma est utilisé pour faire fondre l'extrémité d'une électrode en rotation. Sous l'action de la force centrifuge, les gouttelettes sont projetées sur les côtés et se refroidissent pendant le trajet. Cette technique permet d'obtenir une distribution en taille resserrée et des particules de poudre sphériques. L'autre avantage de cette technique est qu'elle peut être réalisée en boîte à gants, limitant ainsi tout contact avec l'atmosphère [123].

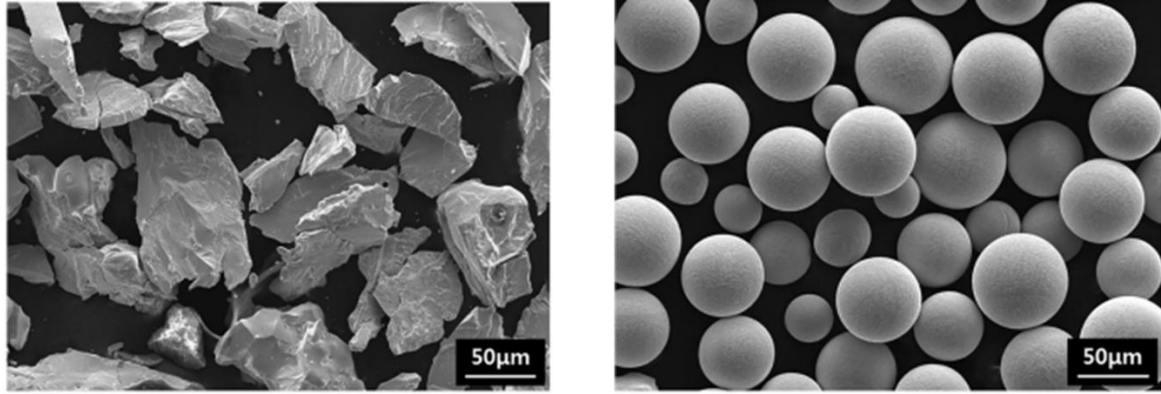


Figure 15: Images MEB d'une poudre WMoTaNb avant et après sphéroïdisation [122].

Le principal avantage des techniques d'atomisation est leur capacité à produire de grandes quantités de poudres, ce qui les rend particulièrement intéressantes dans le domaine industriel. Il n'est pas toujours facile de contrôler la distribution granulométrique des poudres, mais toutes les techniques de mise en forme ne nécessitent pas la même distribution en taille. Par exemple, si la fabrication additive a besoin d'une granulométrie resserrée pour que la pièce finale soit homogène, ce n'est pas le cas de la compaction isostatique à chaud qui nécessite une distribution plus large afin de réduire au maximum l'espace entre les grains de poudre et ainsi faciliter la densification. Ainsi l'intégralité de la production de poudre peut être utilisée et la perte de matière limitée.

3.1.c – Voie mécanique

La voie mécanique concerne les techniques de broyage. Ces techniques consistent à broyer la poudre pour en changer la forme, la taille et, éventuellement, la composition chimique. Trois types d'appareils sont utilisés pour ces mélanges : le broyeur à boulet, le broyeur planétaire et l'attriteur. Par rapport aux deux autres techniques, le broyeur planétaire permet d'atteindre des puissances de chocs (i.e. contrôle de la fréquence et de l'énergie des chocs) élevées. Le principe de ce broyage est de placer la poudre dans des jarres, le plus souvent en acier trempé, en présence de billes également en acier trempé. Les jarres qui sont placées sur un disque de support tournant dans un sens, tournent sur elles-mêmes en sens inverse (figure 16c).

Ces mouvements sont à l'origine des chocs entre les billes, la poudre et les parois de la jarre. Le broyeur planétaire est un outil très versatile et de nombreux paramètres peuvent être modifiés pour contrôler la microstructure finale et la nature des phases formées (i.e. possibilité de produire des phases hors équilibres). En effet, il est possible de jouer sur différents paramètres comme le ratio de la masse des billes sur celles de la poudre, la dimension et le nombre de billes, la durée du broyage, les vitesses de rotation des jarres et du plateau ou encore l'atmosphère de remplissage et de broyage.

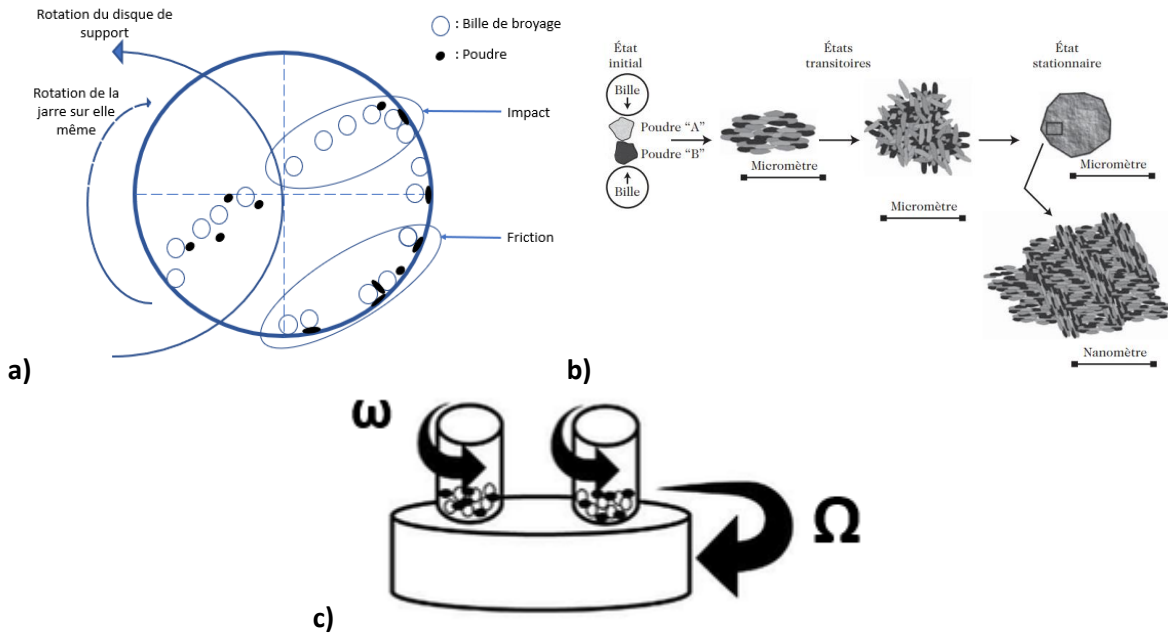


Figure 16 : a) Schéma de fonctionnement du broyeur planétaire pendant le broyage b) Evolution de la microstructure de la poudre au cours du broyage [124] c) schéma de la vitesse de rotation des jarres (ω) par rapport à celle du plateau Ω [125].

Le broyeur planétaire est particulièrement intéressant en métallurgie des poudres puisqu'il peut être très énergétique, ce qui lui permet de former des phases à l'équilibre mais aussi hors équilibre. Cette technique est donc utile pour former des matériaux métastables. Sous l'effet des chocs et de la friction avec les billes et la jarre de broyage (Figure 16a), les particules de poudres vont se déformer plastiquement voire se fracturer et se ressouder et, ce, en fonction des propriétés mécaniques intrinsèques de la poudre à broyer (Figure 16b). Ainsi la microstructure et la composition chimique des grains de poudre « mécaniquement activés » seront complètement modifiées. On obtient alors des agglomérats de taille micrométrique et nanostructurés (i.e. composés bien souvent de cristallites de taille nanométrique et de défauts structuraux qui induisent des contraintes internes). Le comportement de la poudre lors du broyage va dépendre directement des propriétés intrinsèques à la poudre : si elle est fragile, les grains se fractureront plus facilement en grains fins, en revanche si elle est ductile, les grains se déformeront plastiquement et formeront des agglomérats avec une structure lamellaire. Ceux-ci seront rebroyés en grains plus fins si le broyage dure assez longtemps. Bernard et al. ont mis en évidence ces changements de microstructures au cours du broyage en fonction de l'énergie utilisée [126]. Grâce à une technique originale utilisant la DRX, ils ont pu suivre l'évolution de la taille des cristallites ainsi que la densité de dislocations et de macles au sein de poudres de cuivre au cours du broyage.

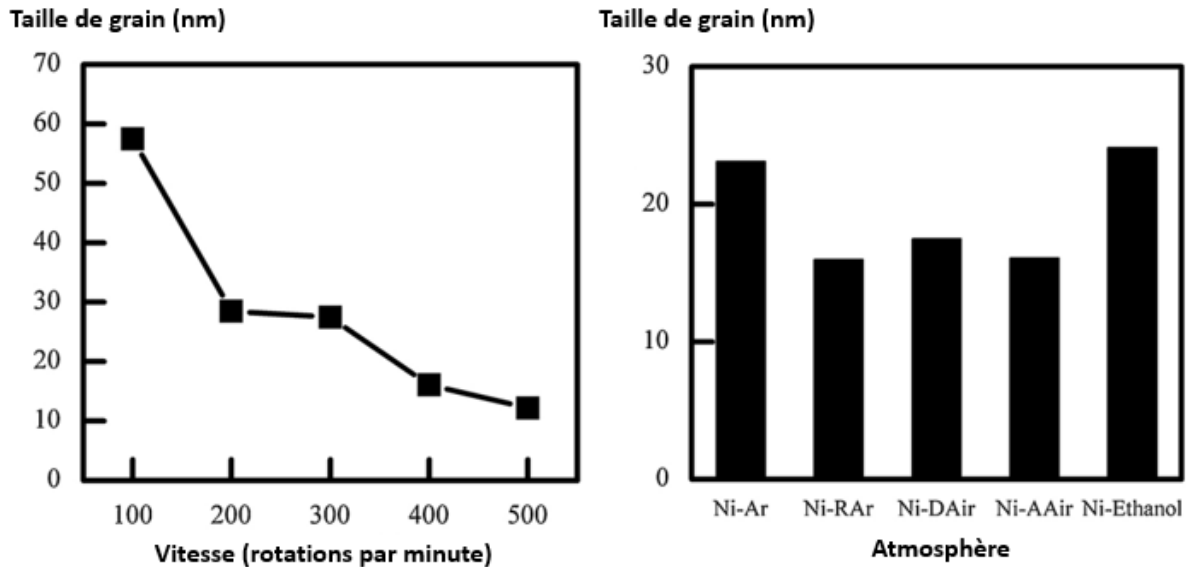


Figure 17 : Taille de grains en fonction de la vitesse de rotation et de l'atmosphère de broyage (Ar : Argon, RAr : Argon renouvelé, DAir : air sec, AAir : air ambient) [127].

Huabing et al. [127] ont étudié l'effet de l'atmosphère et de la vitesse de rotation lors du broyage d'une poudre de nickel. Comme présenté sur la figure 17, plus la vitesse de rotation est élevée plus la taille des grains est réduite. La taille de grain passe de 60nm pour une vitesse de 100rpm à 10nm pour une vitesse de 400 à 500rpm. A partir de cette vitesse, un effet dit « de seuil » est atteint, il n'est pas donc plus possible de réduire davantage la taille des grains en augmentant la vitesse. Différentes atmosphères de broyage ont également été testées (Figure 17). Dans la même étude, il a été montré que l'atmosphère de broyage pouvait modifier la taille et la forme des particules de poudre, mais surtout engendrer une pollution en azote et en oxygène. En effet, comparés à la poudre brute, les taux d'oxygène et d'azote augmentent après broyage quelle que soit l'atmosphère, la plus faible contamination est obtenue sous argon et la plus élevée (16% cumulé) sous air et en présence d'éthanol. Ce paramètre doit donc être particulièrement pris en compte pour les éléments sensibles à l'oxydation ou à la nitruration.

Pour des temps de broyage longs, il est possible de réaliser la synthèse d'un alliage directement à l'intérieur des jarres durant le broyage, on parle alors de mécanosynthèse. Wei et al. [128] ont suivi l'évolution des phases lors de la préparation de l'alliage AlCoCrFeNi par broyage à partir d'essais interrompus au cours desquels un prélèvement de poudres est réalisé et analysé par DRX. Au début du broyage, une phase cubique à faces centrées (CFC) riche en nickel se forme à partir de la dissolution du fer et du cobalt. Dans le même temps, une phase CC apparaît après dissolution du fer et du chrome dans leur réseau réciproque. A partir de 60 heures de broyage, ces phases sont progressivement remplacées par une phase α amorphe. Après 84 heures de broyage, seule la phase amorphe est observée. L'inconvénient de ces longs temps de broyage est la contamination de la poudre par les éléments qui constituent les jarres et les billes de broyage. La pollution en fer peut, par exemple, atteindre jusqu'à 4% massique après 30 heures de broyage. Cette proportion peut varier en fonction de l'intensité du broyage mais aussi des éléments broyés. Il est donc nécessaire de diminuer le plus possible les temps de broyage. Néanmoins, une solution

alternative à cette contamination est possible en réalisant une pollution « contrôlée » en choisissant judicieusement la composition chimique des jarres et des billes.

Les broyages de courtes durées sont également forts intéressants, on parle cette fois d'activation mécanique de la poudre ou du mélange de poudres. En effet, grâce aux défauts structuraux introduits dans les particules de poudre, les microdistorsions induites permettent d'activer certaines réactions. En fait, l'énergie « accumulée » au sein des poudres peut permettre de diminuer l'énergie d'activation des traitements postérieurs comme un recuit, un frittage... D.P. Riley et al. [129] ont montré que lors de la synthèse de Ti_3SiC_2 par SHS, la température d'ignition peut être diminuée après activation mécanique des poudres de départ. Sur la figure 18, sont présentées l'évolution de la température d'ignition ainsi que l'évolution de la température à l'intérieur des jarres au cours du broyage. De 920°C pour une poudre non broyée, la température d'ignition passe à 67°C pour une poudre broyée durant 105 minutes. Au cours du broyage de nouveaux grains composés à la fois de Ti et de SiC ont été formés. Cela a eu pour effet d'augmenter leur surface de contact et donc de faciliter la réaction. De plus, les défauts structuraux ont permis de diminuer l'énergie d'activation de la réaction. L'activation mécanique est donc particulièrement efficace pour optimiser les procédés de synthèse.

Température d'ignition (°C)

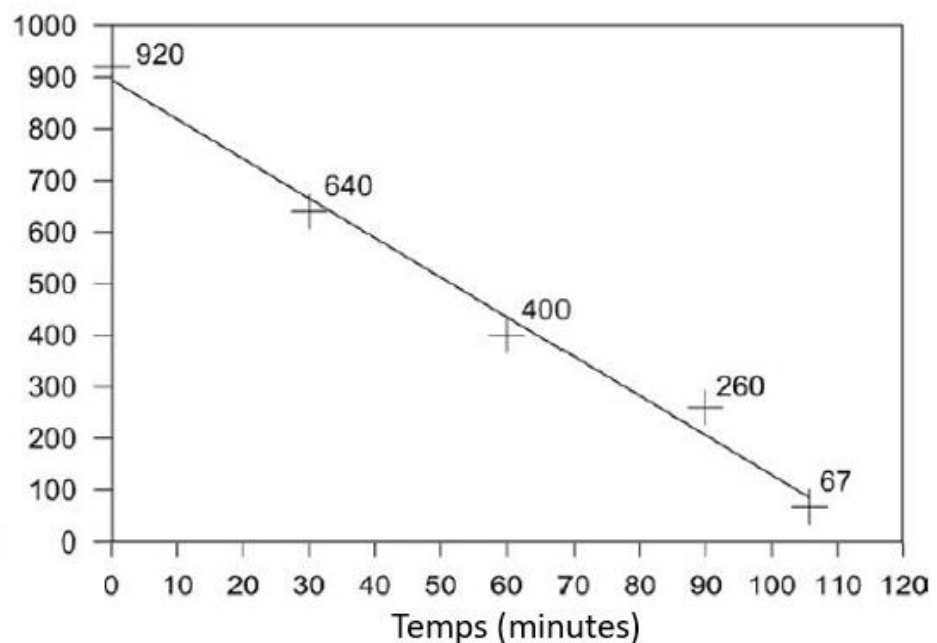


Figure 18 : Evolution de la température d'ignition en fonction du temps de broyage [129].

La voie mécanique est particulièrement utile pour la synthèse ou la préparation de poudres nécessitant une microstructure spécifique ou des phases hors équilibre. Elle sera intéressante dans notre cas pour réduire la température de frittage des poudres constituées de métaux réfractaires.

3.2 – Mise en forme

Une fois la poudre produite, elle doit être densifiée pour produire un matériau dense avec la forme désirée. Les méthodes de mise en forme ont pour but de conserver au mieux la microstructure initiale de la poudre pour obtenir des propriétés améliorées par rapport aux procédés conventionnels (fonderie, forgeage, ...). C'est pour cette raison que le frittage en phase solide des poudres a été privilégié, en effet elle permet d'éviter de passer par l'état liquide. Le frittage naturel est utilisé depuis l'antiquité, notamment pour la fabrication de céramiques. Cependant, ce procédé est très long, c'est pourquoi une aide au frittage est souvent apportée sous la forme de l'application d'une charge. Selon la complexité de la forme, elle peut être soit uniaxiale soit isostatique.

3.2.a – Frittage

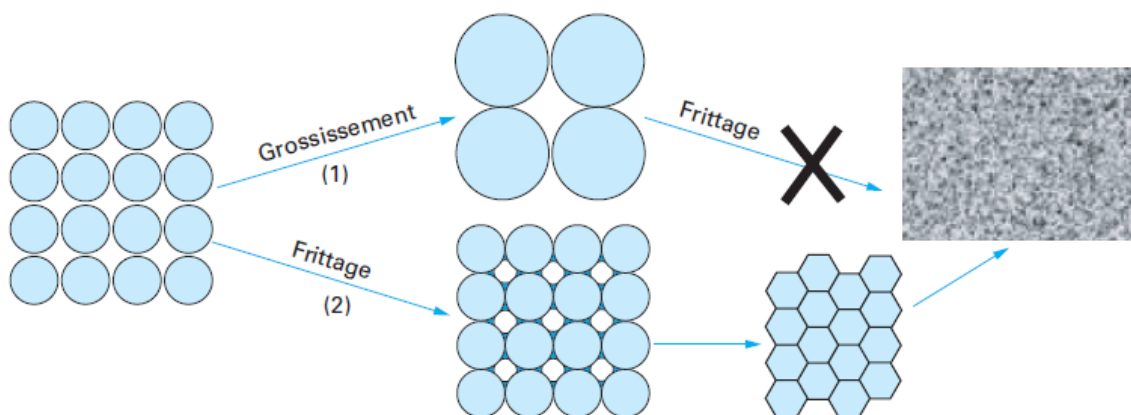


Figure 19 : Schéma des phénomènes de frittage et de grossissement des grains [130].

La principale force motrice du frittage est la diminution de l'énergie de libre, d'après l'équation de Gibbs [130] :

$$\Delta G = \gamma_{ss} \Delta A_{ss} + \gamma_{sg} \Delta A_{sg}$$

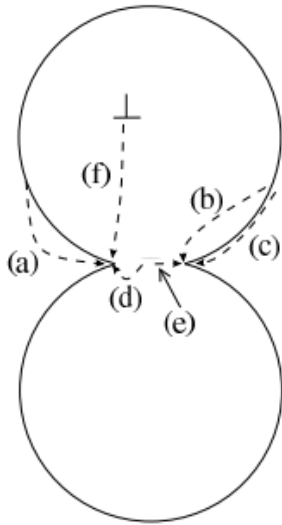
Avec ΔG la variation d'énergie libre,

ΔA_{ss} et ΔA_{sg} les variations des aires des interfaces solide-solide et solide-gaz respectivement,

γ_{ss} et γ_{sg} les énergies superficielles des interfaces solide-solide et solide-gaz respectivement.

Afin de diminuer l'énergie du système les interfaces solide-gaz vont être remplacées par des interfaces solide-solide, plus faibles en énergie. Deux phénomènes vont être à l'origine de ces changements d'interfaces :

- 1) Le grossissement des grains : si ce phénomène diminue bien l'énergie de surface, il ne permet pas de densifier efficacement la poudre. De plus, le grossissement de grain est souvent préjudiciable pour les propriétés mécaniques de la pièce finale et la microstructure de la poudre initiale est perdue si le grossissement est trop important.
- 2) La densification : la soudure entre les grains de poudre permet de réduire le nombre d'interfaces solide-gaz et donc de diminuer la porosité et d'augmenter la densité.



Source	Chemins de diffusion	Puits (sink)		
Surface de la particule	a) par voie gazeuse	Col (neck)	Consolidation	Densification
	b) en volume	Col		
	c) en surface	Col		
Joint de grain	d) en volume	Col		
	e) par le joint de grain	Col		
Grain (dislocation)	f) en volume	Col		

Figure 20 : Chemins de diffusion rencontrés lors du frittage de poudre. La consolidation correspond à la formation des cous et à la densification correspond au rapprochement des centres des deux particules [131].

Il existe six mécanismes à l'origine du transport de matière [132], récapitulés sur la figure 20. Tous ces mécanismes ne sont pas tous à l'origine de la croissance des cous et de la densification. En effet, seuls les mécanismes dont la matière provient des joints de grains ou de l'intérieur du grain permettent de densifier, les autres ne contribuent qu'à la consolidation et au changement de forme des particules lors de la diffusion de la matière. Ces mécanismes ne sont pas tous actifs au même moment durant le frittage. En effet, il est possible de décomposer le frittage en trois stades ([133], figure 21) :

- Le stade initial est défini par le réarrangement des particules et la formation des cous. C'est lors de cette étape que les mécanismes non-densifiants, c'est-à-dire la diffusion depuis la surface des grains, se produisent.
- Le stade intermédiaire est l'étape durant laquelle les pores interconnectés sont éliminés. Les grains de poudre changent de forme et vont déterminer la microstructure de l'échantillon.
- Le stade final commence lorsque les pores interconnectés ont tous été fermés et qu'ils ne restent plus que de la porosité fermée, qui est la plus délicate à éliminer pour atteindre une densité relative proche de 100%.

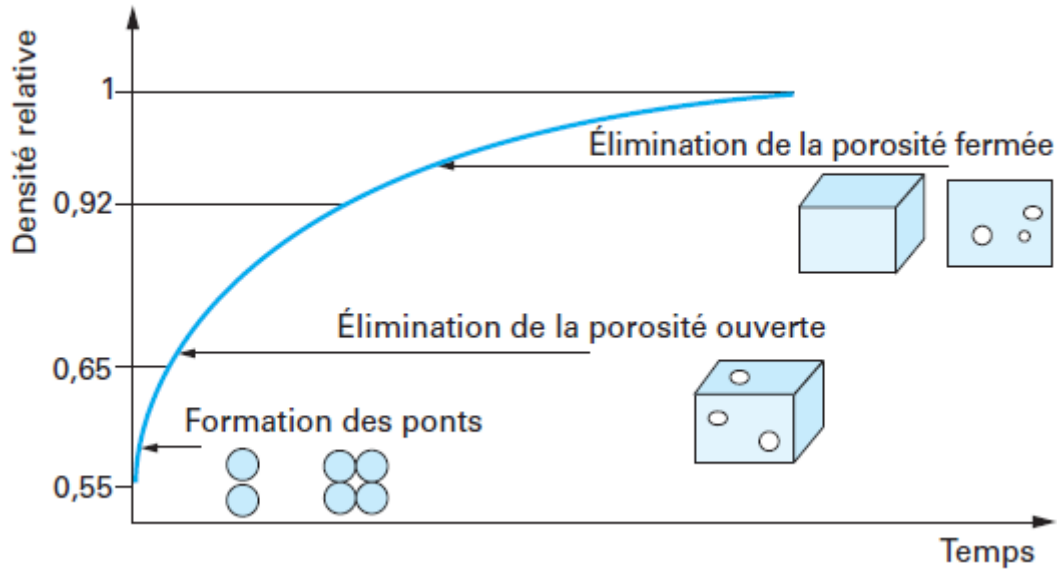


Figure 21 : Evolution de la densité relative au cours des trois étapes de frittage [130].

L'objectif est toujours d'obtenir l'échantillon le plus dense possible, il est donc nécessaire de favoriser les phénomènes densifiants plutôt que les phénomènes consolidants, notamment le grossissement des grains. Celui-ci a également l'inconvénient de diminuer les propriétés mécaniques de l'échantillon. Une des solutions pour le limiter est de réduire au maximum le temps de frittage. Le frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) est une technique permettant de chauffer rapidement la poudre par effet Joule, c'est cette technique qui a été choisie dans le cadre de cette thèse comme technique de frittage.

3.2.b – Frittage Flash (Spark Plasma Sintering)

Le procédé SPS permet de densifier tout type de poudres (principalement céramiques et métalliques) par l'application simultanée d'une charge uniaxiale et d'un courant de forte intensité qui va venir chauffer la poudre, soit par son propre effet Joule si celle-ci est conductrice, soit par l'effet Joule de l'outillage conducteur entourant la poudre. C'est en 1906 que le concept de chauffage par « effet résistif » a été, pour la première fois, proposé dans un brevet de Bloxam [134]. Le concept s'est peu à peu développé, une des étapes majeures étant le brevet de Taylor, dans les années 1930 [118,119], dans lequel il combine le chauffage résistif à la compaction [120–122]. Les brevets d'Inoue marquent le début des premières « vraies » machines SPS puisque c'est lui qui propose pour la première fois d'utiliser un courant pulsé et qui mentionne la notion d'étincelles (Spark) pour expliquer le fonctionnement du SPS. Ce n'est qu'à l'expiration de ces brevets à la fin des années 80 que la commercialisation des machines SPS démarre, fabriquées par des entreprises comme Sumitomo coal mining Co ou FCT Systeme GmbH. Au début des années 2000, plusieurs concepts de machines SPS pour la production industrielle sont créés avec notamment des tunnels de refroidissement, des plateaux tournants ou encore des tapis roulants [123–126].

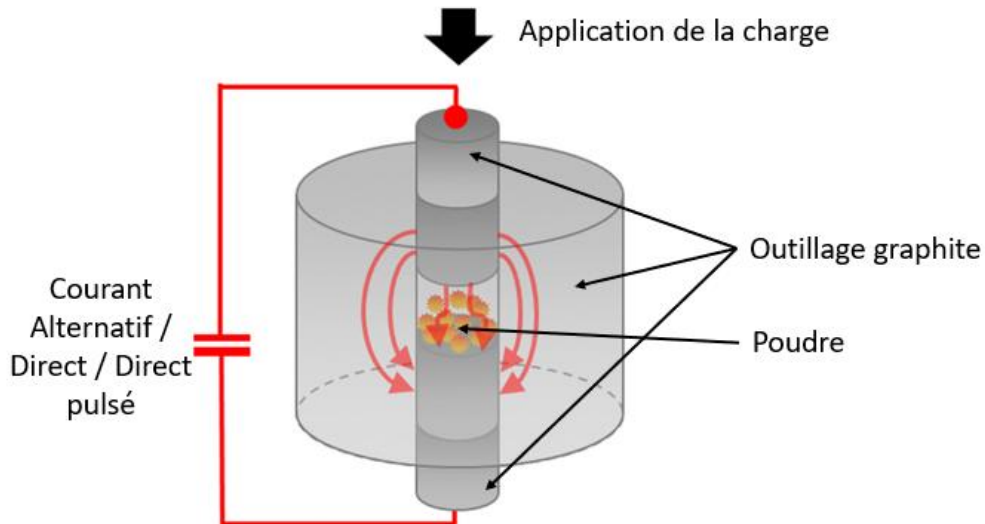


Figure 22: Schéma de l'outillage utilisé lors d'un essai SPS, d'après [144].

Le principe du SPS est proche d'autres techniques qui consistent à appliquer une pression tout en chauffant la poudre, comme la compaction uniaxiale à chaud (CUC) ou encore la compaction isostatique à chaud (CIC). La différence fondamentale vient de la méthode de chauffage très rapide par effet Joule : la poudre est chauffée par son propre effet Joule si cette dernière est électriquement conductrice, il s'agit donc d'un mécanisme de chauffage interne et non d'un apport externe. La plupart des machines SPS peuvent utiliser trois courants distincts : alternatif, continu et continu pulsé. Le choix du courant dépend principalement du matériau que l'on souhaite fritter. La distribution du courant change en effet radicalement selon la nature du matériau comme indiqué figure 23 dans les cas d'un matériau conducteur (le cuivre) et d'un autre isolant (l'alumine). Par exemple, Bernardo et al. ont montré qu'il était préférable d'utiliser un courant alternatif pour pouvoir densifier complètement des poudres de BiFeO_3 et BiFeO_3 dopées avec du titane [145]. Le courant alternatif permet d'obtenir une microstructure parfaitement homogène alors que l'utilisation d'un courant continu entraîne des échauffements locaux qui rendent la microstructure de l'échantillon hétérogène. En revanche, pour des métaux purs, le courant continu est à privilégier d'après Montes et al. [129,130]. Enfin, Tang et al. ont étudié le frittage de poudres de carbure de tungstène fortement oxydées à l'aide d'un courant continu et d'un courant pulsé [148]. D'après les nombreux résultats publiés, c'est le courant pulsé qui permet d'obtenir la densité la plus élevée mais aussi les meilleures propriétés mécaniques. Cela s'expliquerait par la formation d'un plasma à la surface des particules à une température plus élevée que celle attendue, qui activerait à la fois les mécanismes de transport de matière et qui permettrait de fracturer ou vaporiser les oxydes présents à la surface des particules.

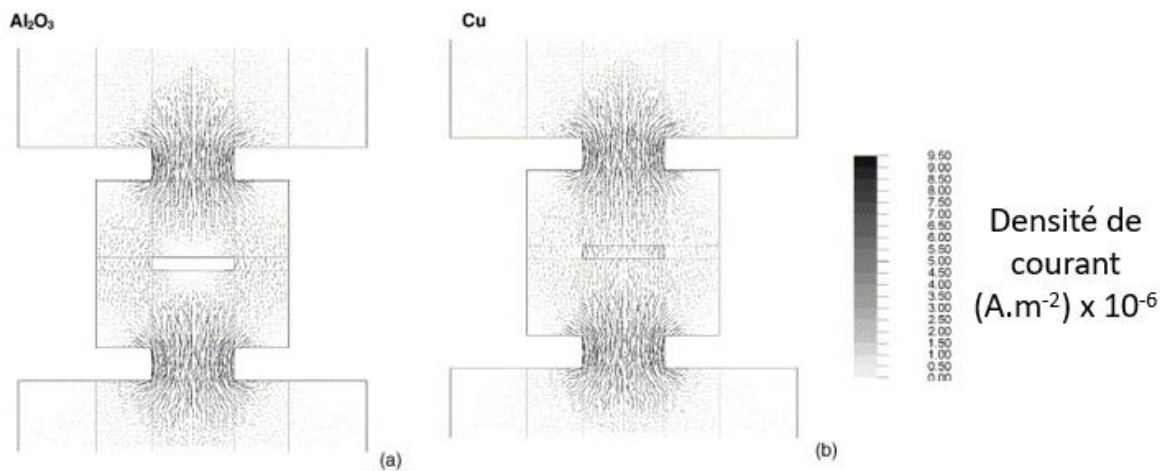


Figure 23: Distribution du courant dans une matrice SPS pour a) un matériau isolant b) un matériau conducteur [149].

C'est le passage du courant qui est à l'origine des particularités du SPS :

- Le premier avantage est la vitesse de chauffe. Même si celle-ci dépend évidemment de la taille de l'échantillon et de la nature de la poudre, il est possible d'aller jusqu'à 500°C/min. A cette vitesse, la croissance des grains est limitée et, ce sont les phénomènes de densification qui sont favorisés. La surface des grains atteint un état hors-équilibre qui permet d'accélérer la diffusion de matière par rapport à un frittage naturel.
- En plus du gain de temps lors du chauffage, le temps de maintien nécessaire à la densification est beaucoup plus court que pour les autres techniques de frittage. En effet, si la CIC et le frittage naturel peuvent nécessiter plusieurs heures de palier, ce temps se compte seulement en minutes dans le cas du SPS. Cela permet de limiter la croissance des grains et la contamination par diffusion de la poudre par les outillages en graphite. C'est également un avantage appréciable dans le cadre d'une application industrielle.
- Le SPS est une technologie très polyvalente, qui permet de fritter un grand nombre de poudres (métalliques, céramiques, composites...). Cela s'explique en partie par les très nombreux paramètres qu'il est possible de faire varier d'un cycle de frittage à un autre. Il est, par exemple, possible de réaliser les frittages sous vide mais aussi sous différentes atmosphères contrôlées, qu'elles soient oxydantes ou réductrices. Il est également possible de modifier la nature des outillages habituellement constitués de carbone graphite par d'autres matériaux comme l'acier, le TZM (Titane-Zirconium-Molybdène) ou le carbure de tungstène. C'est le cas notamment des frittages réalisés avec une charge uniaxiale supérieure à 100MPa.

Malgré tous ces avantages, les mécanismes de frittage associés à la présence d'un courant électrique (électromigration, présence d'un champ électrique...) sont encore discutables et restent très controversés dans la communauté scientifique. Le nom du procédé Spark Plasma Sintering vient des premiers inventeurs du procédé. D'après eux, le courant électrique provoquerait l'apparition d'arcs ou de décharges de plasma entre les particules, ce qui aurait pour effet d'une part, de nettoyer d'éventuelles impuretés présentes (notamment des oxydes) et, d'autre part, d'activer la surface de ces particules. Tokita et al.

ont montré que la décharge de plasma provoque un échauffement local de plusieurs milliers de degrés qui est à l'origine de la formation des cous entre les particules au début du frittage [150]. Des observations des microstructures du cuivre et du titane ont permis de mettre en évidence les modifications de la microstructure provoquées par ces décharges [134–136]. En revanche, d'autres équipes sont arrivées à une conclusion opposée, selon laquelle aucun arc ou plasma ne se forme entre deux particules en présence d'un courant. C'est le cas de Hulbert et al. qui, à travers le frittage de plusieurs matériaux (Al, Al₂O₃, NaCl), n'ont pu observer aucun de ces phénomènes [154]. De même, Collet et al. n'ont noté aucune différence de microstructure lors des premiers stades du frittage d'une poudre de cuivre entre une compaction à chaud (HP) et le SPS [155].

D'autres paramètres pourraient donc expliquer les spécificités du SPS et c'est notamment le cas du champ électrique. Celui-ci affecterait la densification, la diffusion aux joints de grain, la croissance des grains et les phénomènes d'évaporation-condensation [139–143]. Le champ électrique affecterait non seulement les matériaux conducteurs mais aussi les isolants. Miranzo et al. ont étudié le frittage de poudres céramiques Si₃N₄, la cinétique de densification est améliorée au stade du réarrangement des particules de poudre [161].

La contrainte uniaxiale appliquée lors du frittage est également un paramètre très important lors du frittage par SPS. Elle permet notamment de limiter le grossissement des grains. Lorsqu'une forte contrainte est appliquée, les agglomérats de poudre se brisent, ce qui a pour effet d'augmenter la densité avant le frittage, en augmentant la compacité de la poudre. C'est le cas, par exemple, lors du frittage d'une poudre de ZrO₂ à une pression induite supérieure à 1000MPa [162]. Makino et al. ont également montré que la taille des cristallites d'alumine change en fonction de la charge appliquée lors du frittage [163]. La réduction de la température de frittage est également due à la pression appliquée, par exemple une poudre d'alumine a pu être frittée à 460°C seulement sous une charge de 8GPa.

Le frittage par SPS est une technologie très versatile qui permet de fritter un très grand nombre de matériaux pulvérulents. Les nombreux paramètres sur lesquels il est possible de jouer lors du frittage rendent plus aisé le contrôle de la microstructure de l'échantillon et, par voie de conséquence, de ses propriétés. Cette technologie semble particulièrement indiquée pour la densification des poudres composées d'alliages à haute entropie, qui possèdent des compositions chimiques complexes. En effet, en raison des structures complexes, une microstructure fine et homogène est plus difficile à obtenir que dans le cas des alliages classiques. Les AHE réfractaires comme WMoTaNb représentent un défi supplémentaire en raison du caractère réfractaire des éléments qui les composent. Là encore, la technologie du frittage par SPS s'impose par rapport aux procédés de la fonderie, très couteux en énergie lorsque des températures de fusion très élevées doivent être atteintes.

Pour aller plus loin dans la réduction énergétique, il est intéressant, de combiner la technologie SPS avec la synthèse de poudre par voie chimique qui a elle aussi un coût énergétique très faible.

3.3 – Synthèse par voie chimique et frittage SPS de l'alliage WMoTaNb

Le choix de l'alliage WMoTaNb fait suite aux travaux qui ont été réalisés en collaboration avec le LSPM et l'ICMPE. Ces travaux concernaient la synthèse par magnésiothermie des alliages à haute entropie WMoTaNb au LSPM, leur densification par SPS à l'ICB et leur caractérisation à l'ICMPE. Le but recherché était d'élaborer des alliages à haute entropie réfractaire à haute densité à partir d'oxydes, moins coûteux que les poudres métalliques pures.

3.3.a – Synthèse par magnésiothermie

Les poudres WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_3 et MoO (pureté de 99% fournies par Alfa Aesar) et de la poudre de magnésium pure sont mélangées pendant 2 heures dans un mélangeur en forme de V. Ensuite, le mélange de poudres est placé dans un réacteur SHS entouré de $NaCl$ qui joue le rôle de modérateur de la réaction exothermique. La quantité de $NaCl$ permet de contrôler la température maximale de la réaction. Une fois le réacteur fermé, la réduction des mélanges d'oxydes par le magnésium est initiée par un fil de tungstène chauffé situé à l'intérieur du mélange. Des photos du réacteur et de la poudre obtenue après synthèse sont présentées sur l'image de la figure 24. On peut ainsi voir la poudre WMoTaNb, en noir sur la photographie (figure 24b) entourée d'une couche de sels fondus en blanc.

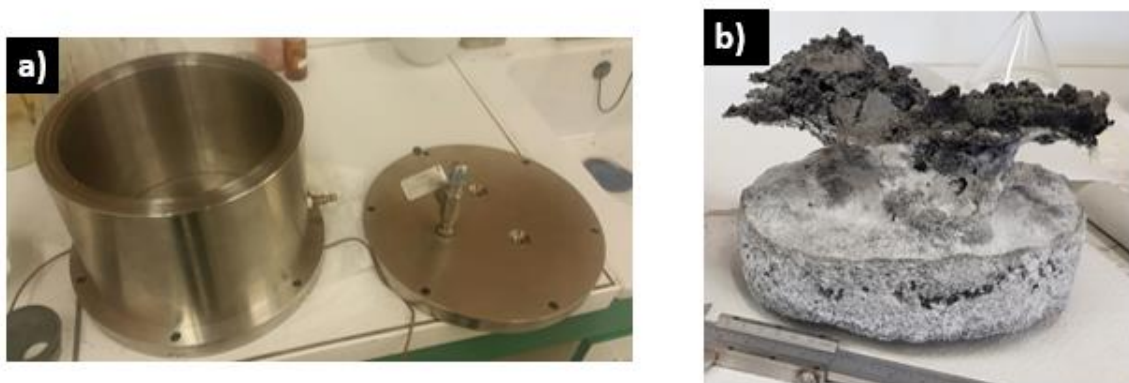


Figure 24 : a) Réacteur de SHS b) Produits après réaction.

La poudre obtenue est ensuite lixiviée à l'aide d'acide chlorhydrique 2N sous agitation et chauffée à $80^{\circ}C$ pour dissoudre simultanément $NaCl$ et le MgO formé au cours de la réaction. Pour éliminer le HCl restant, la poudre est lavée à l'eau déionisée, puis séchée dans une étuve à $100^{\circ}C$.

La réaction a lieu à $2100^{\circ}C$, ainsi afin d'améliorer le rendement de la réaction, des calculs thermodynamiques ont été réalisés. Ceux-ci se basent sur la minimisation de l'énergie libre afin d'établir la composition la plus stable à cette température. Pour confirmer l'efficacité de la synthèse, une analyse chimique élémentaire réalisée par fluorescence X est donnée dans le tableau 1. Ce dernier montre que la composition chimique obtenue après la réaction de réduction est proche de celle attendue.

	%atomique expérimental	%atomique théorique
W	28,0	30,6
Mo	20,2	23,1
Ta	23,3	21,4
Nb	26,4	24,9

Tableau 1 : Analyse de fluorescence X sur la poudre de WMoTaNb préparée par SHS.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) réalisés sur les poudres issues de l'étape de réduction (Figure 25) révèlent la présence de différentes phases métalliques montrant que la réduction des mélanges d'oxydes par le magnésium est efficace. Malheureusement, cette réaction ne permet pas la production d'une phase AHE unique (WMoTaNb). En fait, un mélange intime composé d'éléments métalliques purs semble être obtenu comme le montre les observation MEB (figure 26). Cette figure présente deux populations de grains dont la taille des plus grosses poudres est proche de quelques microns alors que les plus fines sont nanométriques.

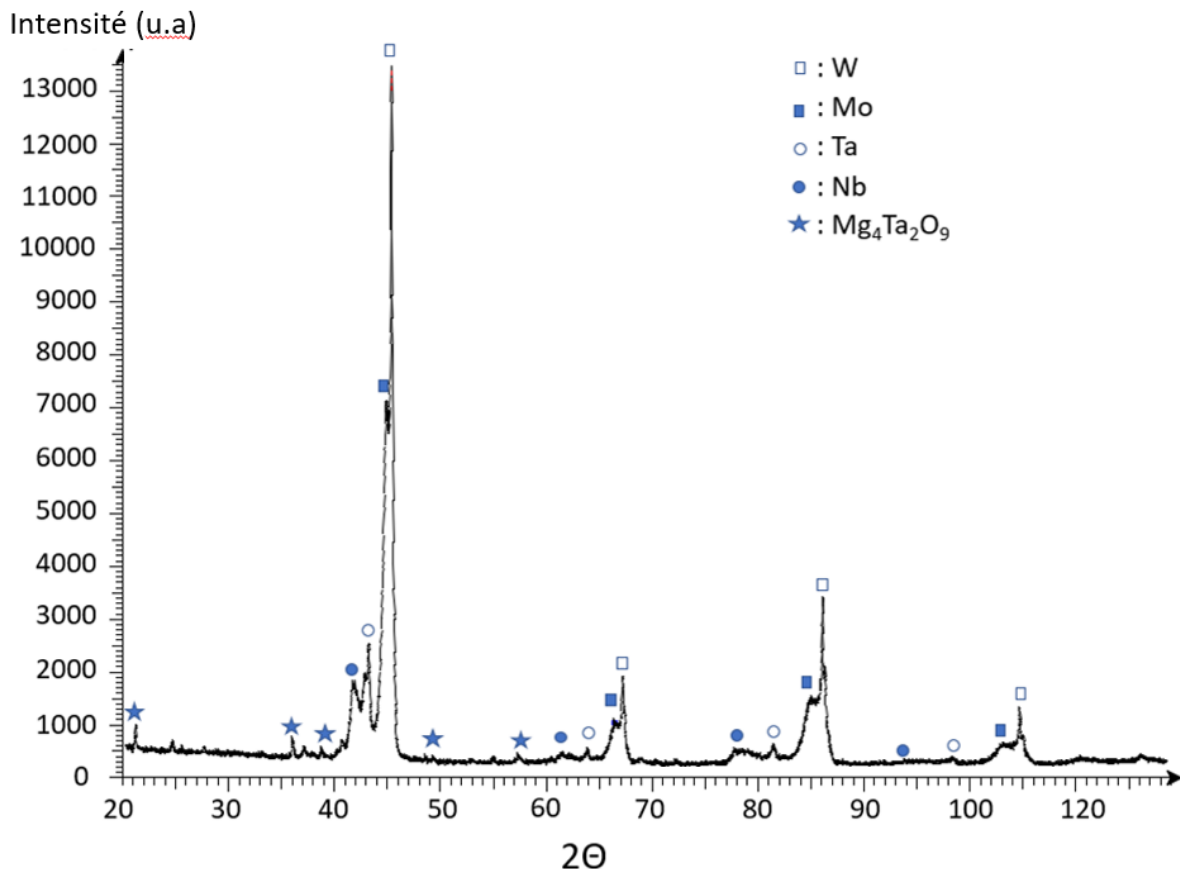


Figure 25 : Diffractogramme de la poudre de WMoTaNb préparée par SHS.

Les différentes phases présentes sont susceptibles de réagir entre elles lors du frittage. La surface spécifique, déterminée par la méthode BET, est de $16,17\text{m}^2/\text{g}$, ce qui correspond à une taille moyenne des grains de 20 nanomètres. Comme le montrent les observations MEB combinées à l'analyse EDX, les particules de poudres sont également très hétérogènes en

termes de composition chimique. En effet, la présence d'oxydes complexes à base de magnésium confirme que la réduction et la purification de la poudre ne sont pas complètes.

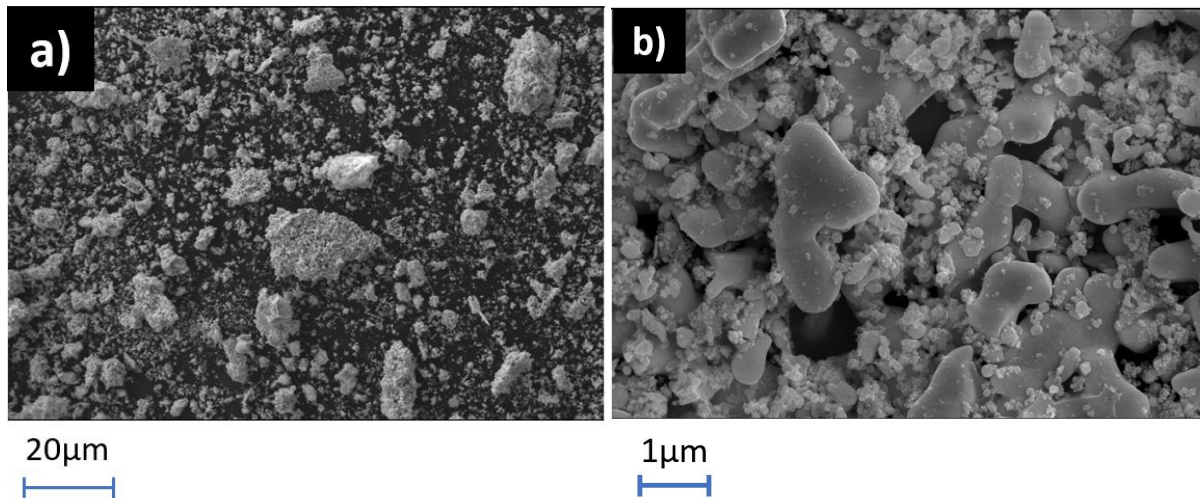


Figure 26 : Observation au microscope électronique à balayage en électrons secondaires de la poudre WMoTaNb obtenue après SHS grossissement a) x800, b) x14000.

De plus, les analyses au pycnomètre à hélium donnent des valeurs de densité beaucoup plus faibles (8,83) que celles théoriquement attendues (14,0). Cette différence peut être expliquée par la présence des différents éléments présents sous forme d'oxydes et non sous leur forme métallique. Le volume occupé par la poudre après un pré-compactage à froid a été mesuré. La valeur de la densité par rapport au volume final attendu ne dépasse pas 25% et est donc loin d'être satisfaisante pour la compaction à froid, mais surtout pour l'étape de densification. Pour augmenter la compressibilité de la poudre, il a été décidé de la broyer sous argon. Le but de ce broyage est de casser les agglomérats existants et d'en créer de nouveaux pour lesquels les interactions interparticulaires sont moins fortes, permettant une réorganisation plus aisée de la poudre pour occuper l'espace. De plus, la formation d'agglomérats va réduire les surfaces spécifiques et donc la réactivité de la poudre. Dans ce but, les poudres ont été broyées pendant 2h dans une pulverisette Fritsch 4 équipée de jarres en acier trempé et de billes en acier trempé. Le broyage a été réalisé sous argon avec un rapport masse de billes/masse de poudre de 2 et une vitesse de rotation de 150 rotations par minute.

3.3.b – Frittage SPS

Pour identifier les réactions susceptibles de se produire pendant le frittage, des analyses thermogravimétriques et par DSC ont été effectuées sur les poudres. Les analyses ont été réalisées sous argon hydrogéné (2%) à un débit de 50mL par minute. La poudre a été chauffée à 1300°C à une vitesse de 20°C par minute. Une analyse supplémentaire a été effectuée sur les poudres sous argon pur non hydrogéné par comparaison. L'analyse thermogravimétrique réalisée sur les poudres est présentée sur la figure 27.

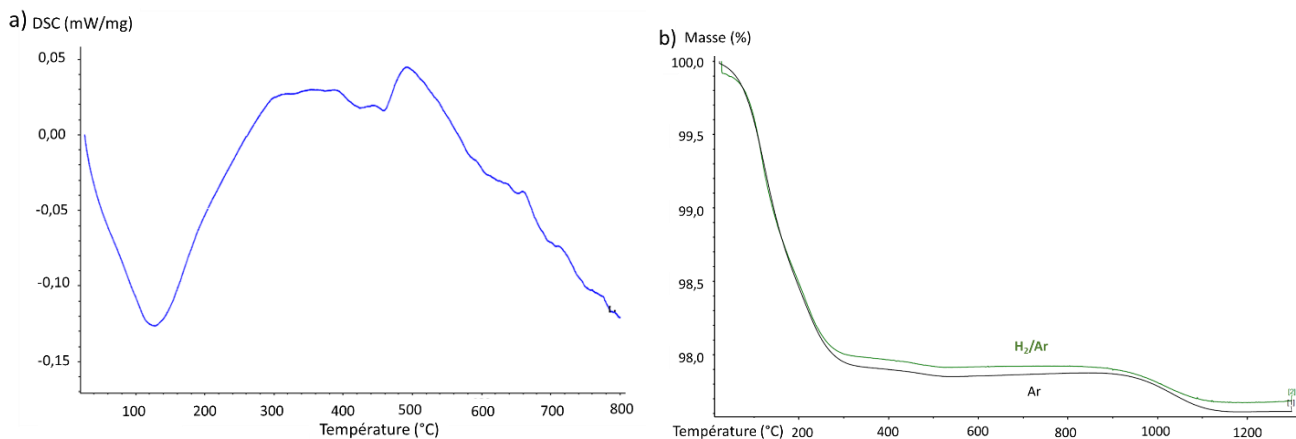


Figure 27 : a) Analyse DSC de la poudre de WMoTaNb b) Analyse thermogravimétrique de la poudre sous Ar et Ar/H₂.

Les résultats mettent en évidence une perte de masse importante qui peut être divisée selon deux plages de températures. La première entre 20 et 250°C est la plus importante et atteint jusqu'à 2,2% correspondant à une réaction endothermique sur les courbes DSC. Cette perte correspond très probablement à l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon. La deuxième perte de masse commence vers 900°C correspondant à la volatilisation du MoO₃. La courbe DSC montre qu'une réaction endothermique commence vers 500°C, mais sans perte de masse visible sur la courbe TG. Ceci peut être expliqué par la fusion des oxydes. De plus, aucune différence n'a été constatée entre les deux atmosphères. En conséquence, différents traitements thermiques ont été appliqués sur ces poudres WMoTaNb préparées par SHS.

Les résultats ont été très variés :

- Sous vide à 100°C, le mélange de poudre réagit avec le creuset en aluminium,
- Sous air à 100°C, des projections de poudre ont été observées,
- Sous air à 120°C, une réaction exothermique a eu lieu, entraînant la combustion du récipient en plastique et d'une grande partie de la poudre, le reste étant projeté sur les parois du four.

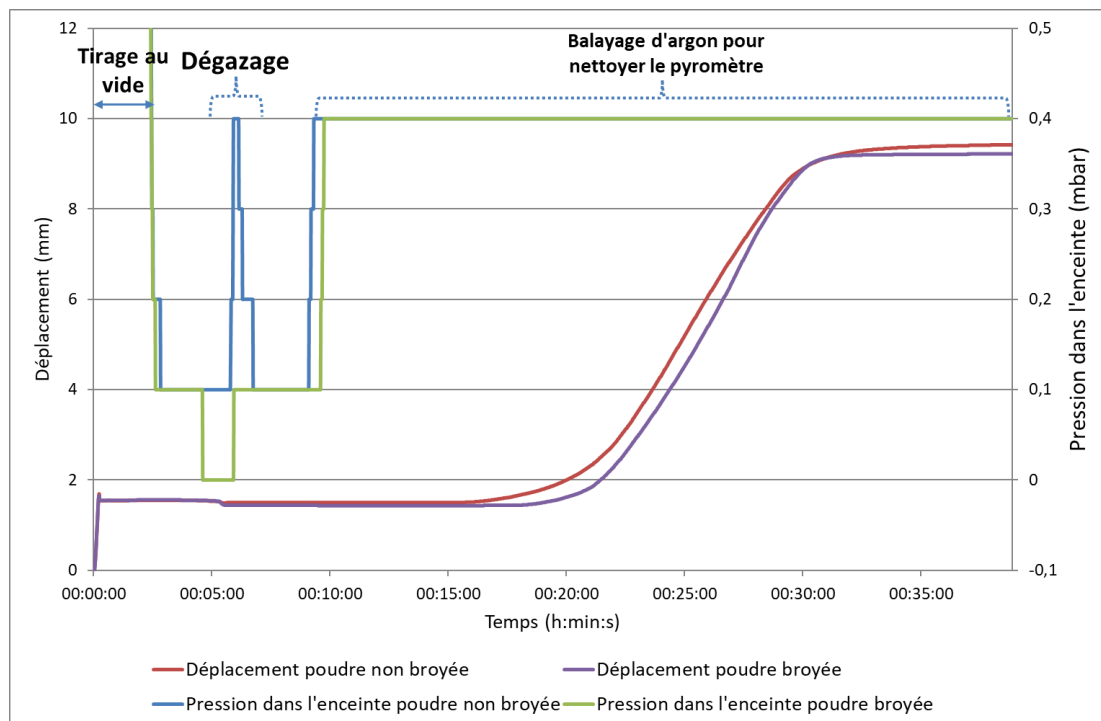
Finalement, il a été décidé de définir un autre traitement sous argon dans un four tubulaire avec une montée en température de 50°C.min⁻¹ suivie d'une étape de 30 minutes à 500°C. A la sortie du four après refroidissement, la formation d'une couche d'oxyde jaune (couleur caractéristique des oxydes de tungstène) en surface a été mise en évidence. Lorsque le volume de cette couche augmente, elle se fissure et la poudre est oxydée lors d'une forte réaction exothermique.

L'analyse par DRX de la poudre oxydée montre que la seule phase métallique restante est le tungstène, le reste étant des oxydes mixtes contenant du tantale, du tungstène et du niobium. Aucune des phases ne contient du molybdène. Il est possible que la réaction exothermique soit responsable de la sublimation de l'oxyde volatil MoO₃, ce qui expliquerait le changement de couleur de la poudre, qui passe du jaune à la sortie du four au gris après la réaction exothermique. En raison de la forte réactivité de la poudre WMoTaNb produite par SHS, une modification du cycle SPS a été suggérée, en ajoutant une étape de dégazage avant

l'application de la charge. Ainsi, le "frittage réactif" devrait permettre successivement la formation de la phase AHE par une réaction à l'état solide, suivie de sa densification pendant l'application de la charge uniaxiale.

Des échantillons de 30 mm de diamètre et de 7 mm de hauteur sont frittés dans une machine de frittage FCT HPD-125. Le frittage est réalisé sous vide avec un chauffage via un courant continu. La vitesse de chauffe est de 50°C/minute à partir de 400°C, température à laquelle le pyromètre permet de mesurer et de contrôler la température. La température du plateau est fixée à 1600°C, avec un temps de maintien de 10 minutes. La contrainte uniaxiale est appliquée progressivement de 700°C à 1600°C jusqu'à 35 MPa. Après le frittage, les échantillons subissent une opération de sablage pour retirer la feuille de graphite.

Lors d'un essai préliminaire de SPS, un dégazage de la poudre a été observé en dessous de 400°C. (Figure 28).



Ces dégagements provoquent des projections de poudres à l'intérieur du SPS, comme cela a été observé précédemment dans le four tubulaire. Les produits frittés ont perdu jusqu'à 10% de leur masse initiale. Il est clair que la présence d'oxydes de molybdène dans les poudres qui se volatilisent autour de 1000°C contribue également à cette perte de masse. Cependant, ce dégazage n'est pas visible en raison de l'injection continue d'argon dans la chambre SPS. Etant donné la forte réactivité de la poudre, il a été décidé de ne pas appliquer la pression avant 600°C qui correspond à la fin de la température de réaction à l'état solide observée précédemment. Ce retard dans l'application de la charge permet de favoriser le dégazage et d'éviter de piéger certaines espèces gazeuses dans les pores de l'échantillon. On peut voir sur les courbes de la figure 28 que le broyage a atteint son objectif de réduction de la réactivité des poudres. Tout d'abord, le dégazage n'est plus observé en dessous de 400°C, il n'y a donc pas de réaction se produisant à cette température. La température de frittage est également plus élevée, 1070°C au lieu de 1000°C. Grâce à la diminution de la réactivité de la

poudre le frittage est beaucoup plus aisé à contrôler et le palier à 1600°C est suffisant pour terminer la densification.

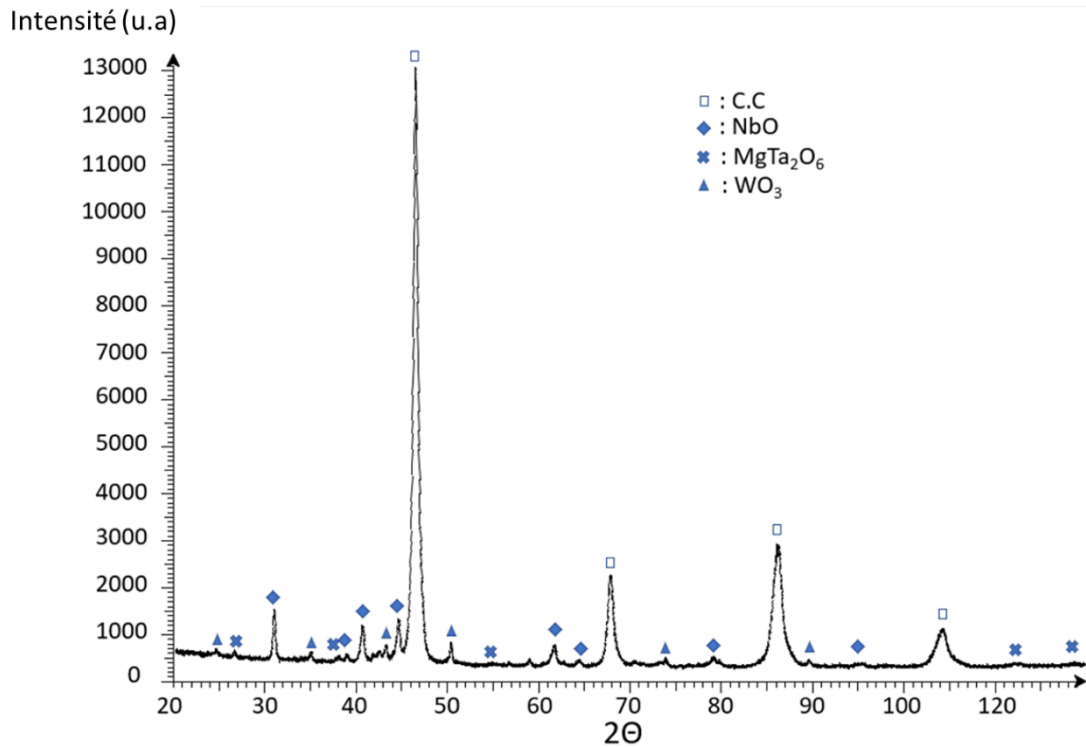


Figure 29 : Diffractogramme du WMoTaNb fritté par SPS.

Les analyses DRX réalisées sur les échantillons frittés montrent la présence de nombreux oxydes, notamment MgO, formé lors de la réaction SHS (Figure 29). Cependant, les pics de diffraction des rayons X étant très proches de ceux du NbO, il est difficile d'en être sûr. Afin d'éliminer ces oxydes un frittage sous hydrogène pourrait être réalisé, mais les analyses thermogravimétriques présentées figure 27 montrent qu'il n'y a pas de désoxydation lors du chauffage sous hydrogène. De plus, étant donné l'affinité du tantale et du niobium pour l'hydrogène, le risque de former des hydrures métalliques est réel.

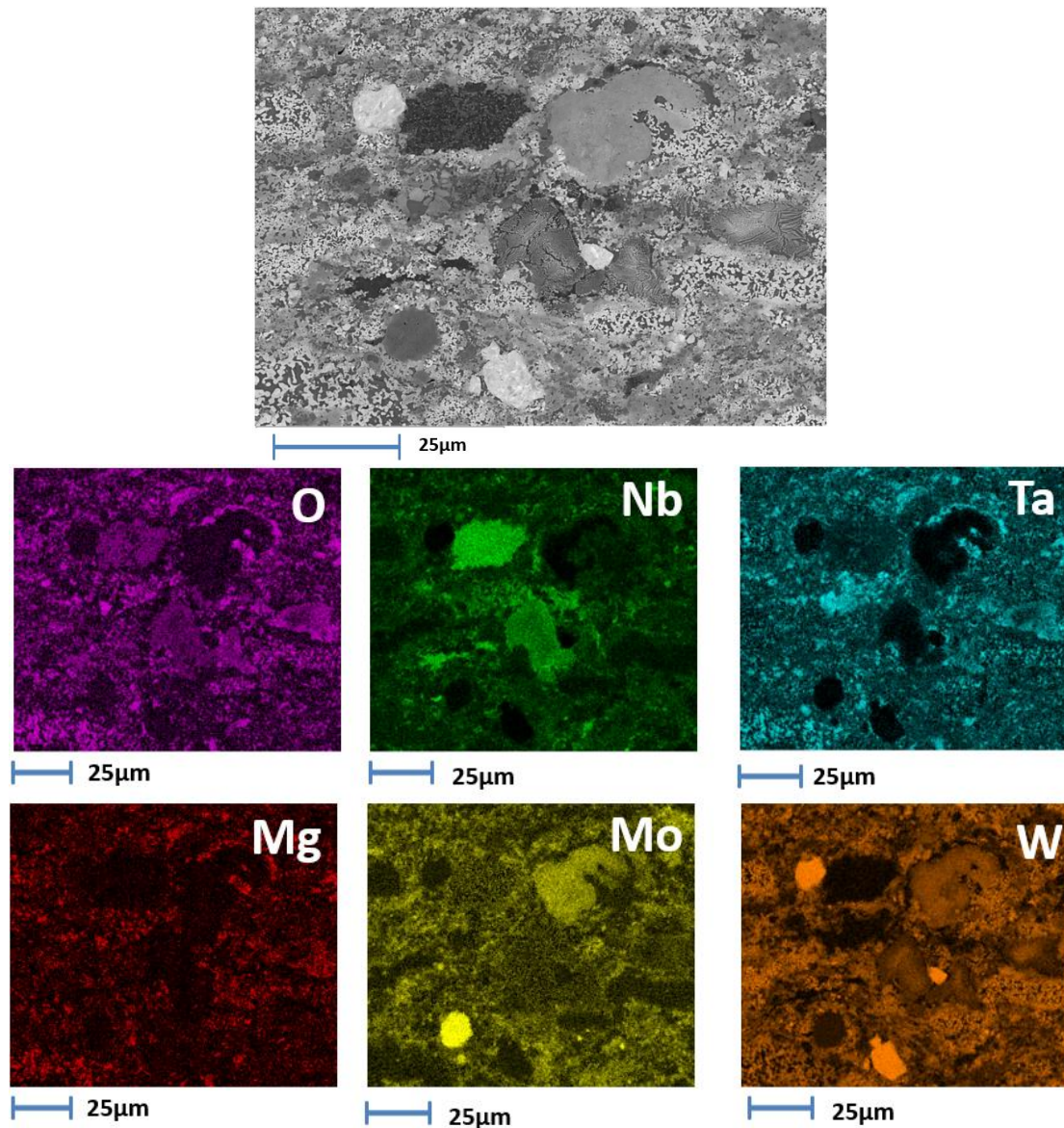


Figure 30 : Cartographie chimique de l'échantillon fritté à 1600°C sous 35 MPa pendant 10 minutes.

Les analyses EDX (Figure 30) montrent une composition très hétérogène de l'échantillon fritté : certaines zones sont en tungstène pur ou en molybdène pur, alors que d'autres sont constituées de l'alliage formé lors de la réaction SHS. Cela indique que peu ou pas de diffusion à longue distance a eu lieu pendant le frittage, ce qui signifie que la température et le temps de frittage ne sont pas suffisants pour atteindre l'homogénéité chimique de la pièce.

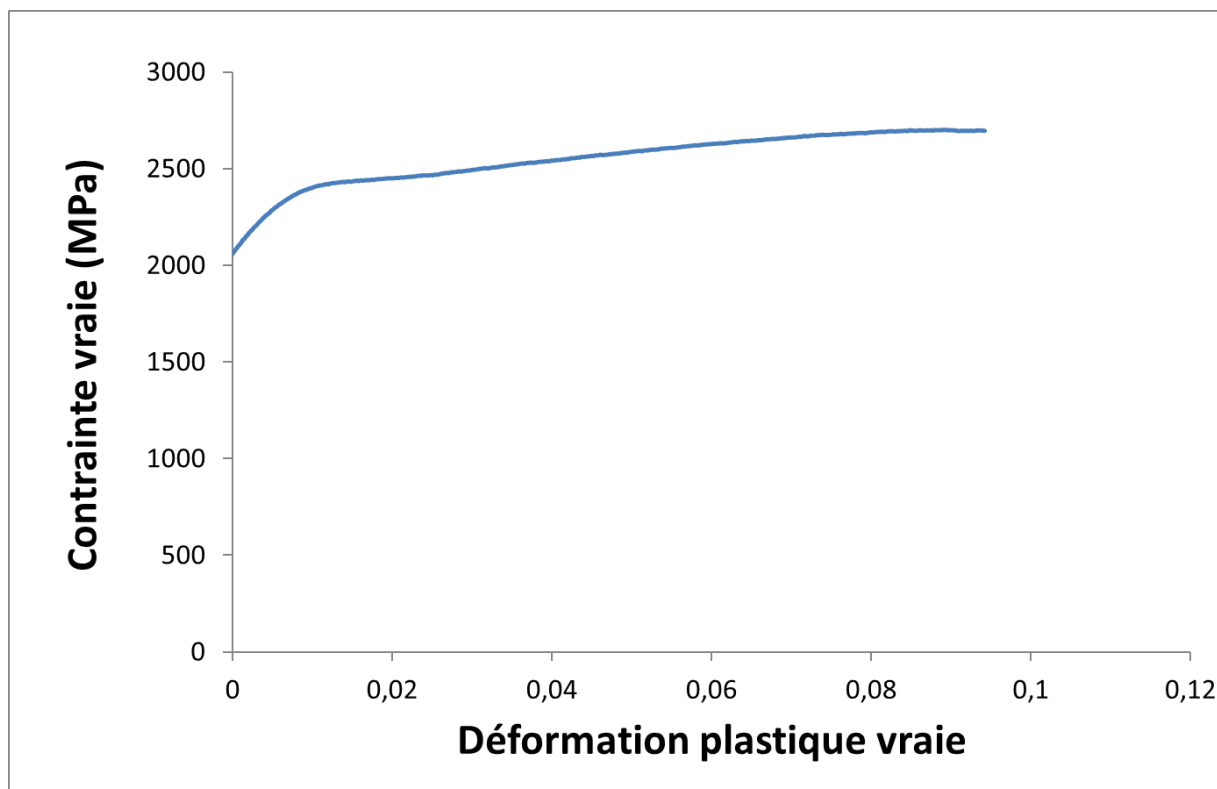


Figure 31 : Réponse en compression des poudres préparées par SHS et frittées par SPS.

La figure 31 présente la réponse en compression de l'échantillon fritté par SPS. Les données mécaniques de cet échantillon sont indiquées dans le tableau 2 et comparées à celles obtenues sur des échantillons préparés par fusion à l'arc et par activation mécanique suivie d'un frittage SPS.

	Fusion à l'arc sous vide [11]	Activation mécanique + SPS [30]	SHS + SPS
Limite d'élasticité (MPa)	1058	1058	2050
Déformation en compression (%)	2,6	16,8	10,7

Tableau 2 : Tableau des propriétés mécaniques de l'alliage WMoTaNb préparé par fusion à l'arc sous vide, activation mécanique suivie d'un frittage SPS et SHS suivie d'un frittage SPS [27,164].

Les résultats démontrent clairement les avantages de la préparation par métallurgie des poudres et SPS concernant la ductilité. Les nombreux oxydes améliorent la limite d'élasticité de l'alliage par rapport à l'activation mécanique et à la fusion à l'arc sous vide. Comme montré par Kim et al. [165] lors du frittage de tungstène en présence de Y_2O_3 , la dispersion des oxydes permet à la fois de limiter la croissance des grains et d'augmenter la densité par frittage en phase liquide. Cependant, la présence de nombreux oxydes aux joints de grains affaiblit la microstructure et diminue la ductilité.

3.3.c – Conclusion

L'alliage WMoTaNb a été synthétisé par une réaction magnésiothermique. La poudre ne présente pas des caractéristiques satisfaisantes en termes d'homogénéité et de pureté puisque de nombreux oxydes ont été mis en évidence par DRX. La présence d'éléments pouvant former des hydrides (tantale, niobium) interdit le traitement thermique de la poudre sous atmosphère hydrogénée pour réduire les différents oxydes présents. Ces nombreuses impuretés rendent la poudre extrêmement réactive et ne permettent pas d'obtenir un échantillon homogène après frittage. Malgré les hétérogénéités, ceux-ci sont suffisamment ductiles pour atteindre 10,7% de déformation en compression. Ainsi, compte tenu de ces résultats, une solution alternative en partant d'un mélange de poudres métalliques pures a été envisagée comme résumé dans la figure 32. Elle constitue donc la majeure partie de ce travail.

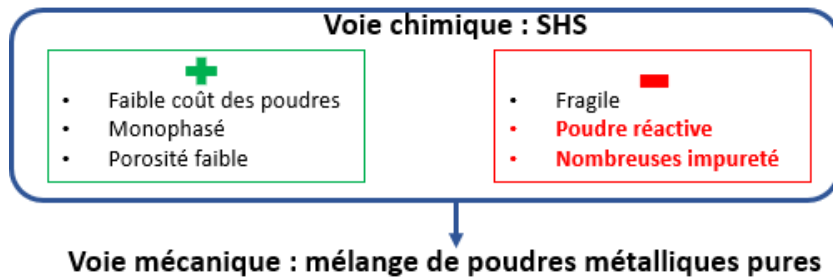


Figure 32 : Schéma bilan des résultats obtenus par la voie chimique.

Chapitre II – Elaboration de l’alliage WMoTaNb

Les résultats obtenus à partir des poudres préparées par SHS et frittées par SPS étaient très encourageants puisque les propriétés mécaniques étaient supérieures à celles indiquées dans la littérature, notamment en termes de résistance mécanique et de déformation en compression [27,164]. Cependant, comme les poudres préparées par ce procédé sont très réactives et qu’elles contiennent de nombreuses impuretés, la densification de ces poudres par frittage reste encore trop délicate. De plus, la volonté d’aller vers des pièces de grandes dimensions pour répondre aux besoins industriels a imposé d’étudier le changement d’échelle de cette étape de synthèse. La maîtrise de ce type de réaction à plus grande échelle n’est pas encore au rendez-vous, et nécessite une étude plus approfondie en vue de comprendre les mécanismes impliqués dans ces réactions. Ainsi, pour toutes ces raisons, il a été décidé d’orienter nos recherches vers une autre voie de synthèse, en partant de poudres métalliques pures essentiellement obtenus par voie chimique. Les poudres métalliques de chaque élément (W, Mo, Ta et Nb) sont fournies par la société Neyco, avec une pureté supérieure à 99,9% et une taille d’environ 45µm.

La société Nexter Munitions est à la recherche d’un alliage possédant à la fois une masse volumique élevée et une ductilité suffisante pour les applications recherchées. L’objectif est de surpasser les performances obtenues par les alliages de tungstène comme perforant cinétique. L’alliage WMoTaNb a été choisi en raison de sa masse volumique élevée. L’autre intérêt de cet alliage est que, d’après les diagrammes de phases, aucun intermétallique ne peut se former quelle que soit la composition chimique. La figure 33 montre par exemple les diagrammes binaires Mo-Ta et Nb-W. Cela fait de ces éléments des candidats idéaux pour obtenir un alliage à haute entropie monophasé.

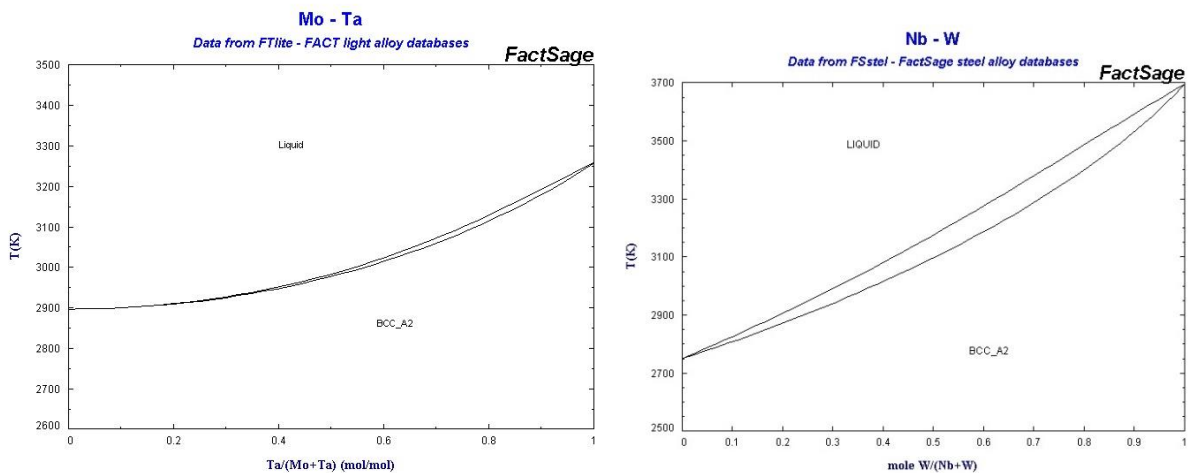


Figure 33 : Diagrammes de phase Mo-Ta et Nb-W [166].

La composition chimique retenue dite de référence, déjà utilisées lors de la préparation des poudres par SHS, a été déterminée à partir de calculs de minimisation de l’énergie libre réalisés par Dominique Vrel au LSPM, afin de favoriser la stabilité d’un système monophasé. Cette composition est nommée AHM10 et est détaillée dans le tableau 3.

AHEM10	W	Mo	Ta	Nb	Densité
%at	30,60%	23,10%	21,40%	24,90%	15,39
%m	40,21%	15,84%	27,66%	16,54%	

Tableau 3 : Tableau de la composition en pourcentage atomique et massique, ainsi que de la densité théorique du AHEM10.

1 – Caractérisations des poudres métalliques pures

Toutes les poudres utilisées (W, Mo, Ta, Nb) pour la préparation de l’alliage ont été caractérisées. Cela permet de réaliser un bilan des caractéristiques des poudres et d’étudier l’effet des différentes techniques de mélange sur l’évolution de l’alliage en termes de composition chimique, de microstructure aussi bien sur les poudres que sur les massifs.

1.1 – Mesures de densité

En complément des analyses morphologiques, une détermination de la densité vraie des mélanges de poudres a été effectuée par pycnométrie à hélium à l’aide d’un AccuPyc II 1340 de Micromeritics. Ces densités sont ensuite comparées à leur valeur théorique attendue, les résultats expérimentaux et théoriques sont regroupés dans le tableau 4. Si pour le tungstène et le niobium les résultats sont proches de la densité théorique, ce n’est pas le cas du tantale. En effet, la densité du tantale est de 14,6 contre 16,7 attendue. D’après les certificats d’analyse du fournisseur, la poudre est pourtant annoncée avec une pureté de 99,95%. Cette baisse significative peut s’expliquer par l’oxydation de la surface de la poudre, plus importante que pour les autres poudres étant donné la taille de grains plus fine du tantale, notamment avec la présence de grains très fins de 1 μ m, comme l’ont montré les images MEB de la figure 35. A partir de ces valeurs expérimentales et de la loi des mélanges, la densité théorique a été recalculée pour prendre en compte cette différence, ainsi la densité attendue est de 14,7, soit inférieure à la densité théorique de 15,4.

	W	Mo	Ta	Nb
Densité théorique	19,3	10,3	16,7	8,6
Densité pycnométrie He	19,2	10,0	14,7	8,4
Taille des grains	60 à 80 μ m et 15 μ m	150 μ m et 5 μ m	30 et 1 μ m	1 à 80 μ m

Tableau 4 : Densités théoriques des éléments purs et densités des poudres mesurées par pycnométrie Hélium.

1.2 – Analyses des phases

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les différentes poudres afin d'évaluer les phases présentes, et notamment leur évolution après l'étape de mélangeage. Les analyses ont été menées à l'aide Panalytical X'Pert Pro avec un détecteur rapide PixCel et une anticathode de Co à la longueur d'onde 0,1789nm. Les diffractogrammes des poudres pures sont présentés figure 34.

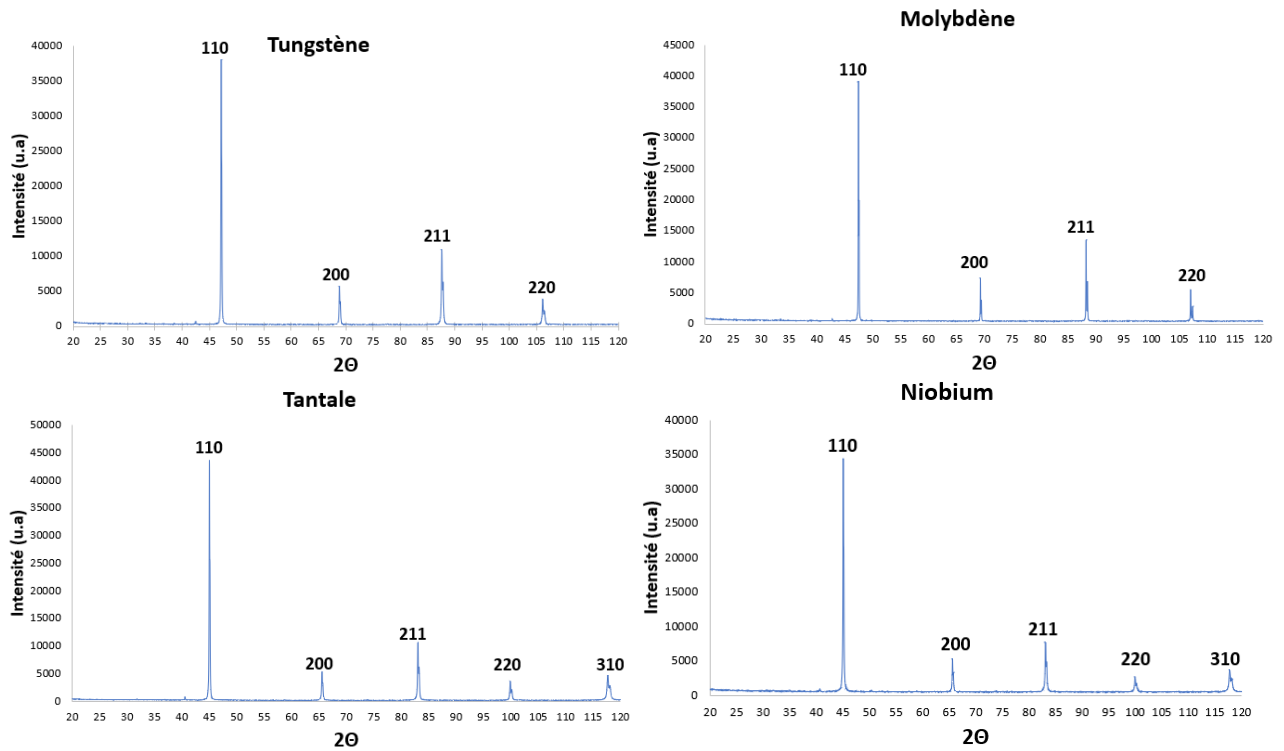


Figure 34 : Diffractogrammes des poudres métalliques pures W, Mo, Ta et Nb.

Les résultats obtenus confirment la pureté des poudres utilisées. Pour chaque élément, seuls les pics caractéristiques de la phase attendue sont observés. Toutefois, il ne faut pas exclure la possibilité de trouver des oxydes natifs à la surface des poudres métalliques utilisées.

1.3 – Analyses morphologiques

Afin d'étudier la morphologie des poudres de départ, des analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Zeiss Merlin équipé d'un FEG et d'un détecteur EDX X-max Oxford Instruments pour les analyses chimiques. Les observations MEB en mode électrons secondaires des quatre poudres métalliques pures sont présentées dans la figure 35.

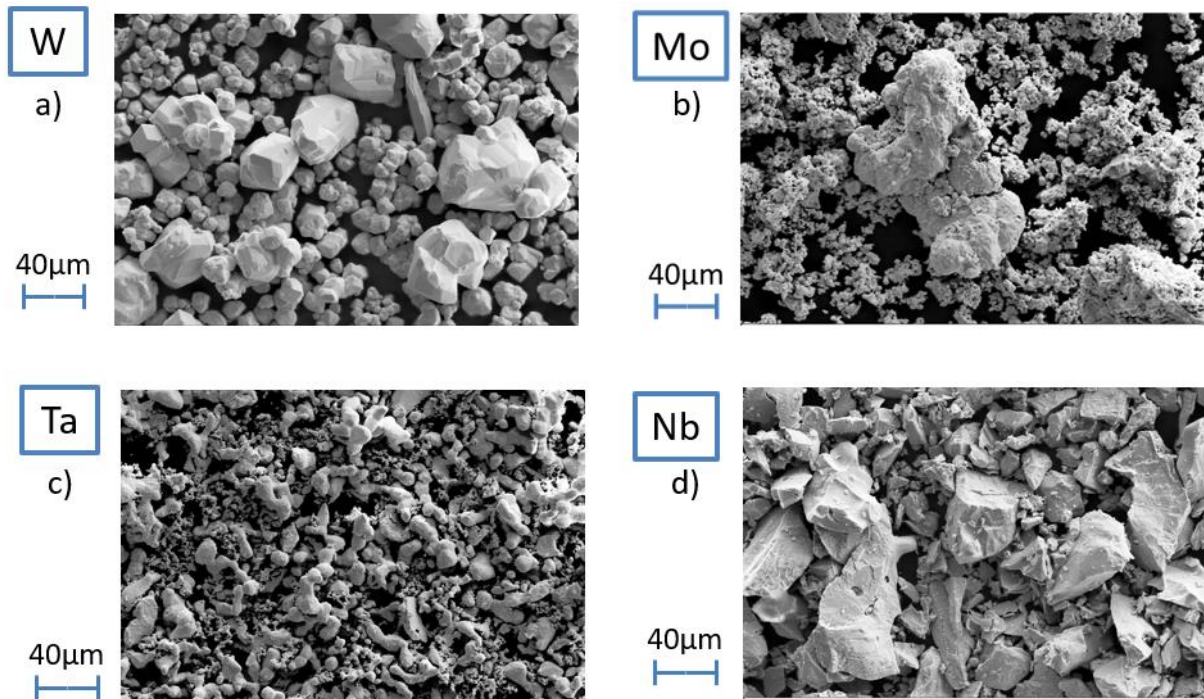


Figure 35 : Images MEB en électrons secondaires des poudres métalliques pures.

La poudre de tungstène (Figure 35a) est composée de deux populations de forme polyédrique : des grains allant de 60 à 80 μm et d'autres plus petits aux alentours de 15 μm . Les grains de poudre de molybdène (Figure 35b) sont moins réguliers, là aussi deux types de grains sont observés : des agglomérats de 150 μm ainsi que des agrégats beaucoup plus fins composés de grains de 5 μm . La poudre de tantale (Figure 35c) est composée de grains de 30 μm accompagnés de grains très fins, de dimensions inférieures à 1 μm . Enfin, contrairement aux autres poudres qui sont composées de deux populations différentes de poudre, la poudre de niobium (Figure 35d) possède une distribution granulométrique très hétérogène, allant de 1 à 80 μm .

1.4 – Réactivité

L'augmentation de la réactivité pose un problème lors de la manipulation des poudres. En effet, l'alliage étant composé d'éléments particulièrement sensibles à l'oxydation comme le tantale et le niobium et dans une moindre mesure le tungstène et le molybdène qui forment des oxydes volatils, les poudres s'oxydent facilement lors de leur remise en contact avec l'air. Il est donc nécessaire de les stocker en boîte à gants. Pour évaluer la réactivité des poudres, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées dans le but de déterminer le comportement de la poudre lorsqu'elle sera chauffée pendant le frittage. Cela donne également des informations sur l'atmosphère de frittage qu'il sera éventuellement possible d'appliquer. En effet, il est possible de réaliser des frittages sous vide ou sous atmosphère réductrice (hydrogène ou mélange hydrogéné), ce qui permet notamment de réduire les oxydes présents à la surface de la poudre (i.e. en particulier les oxydes natifs) avant le début de la densification. Ceci permet également de déterminer à partir de quelle température il

faut appliquer la charge pour éviter de piéger dans les pores les espèces gazeuses formées au cours de cette réduction.

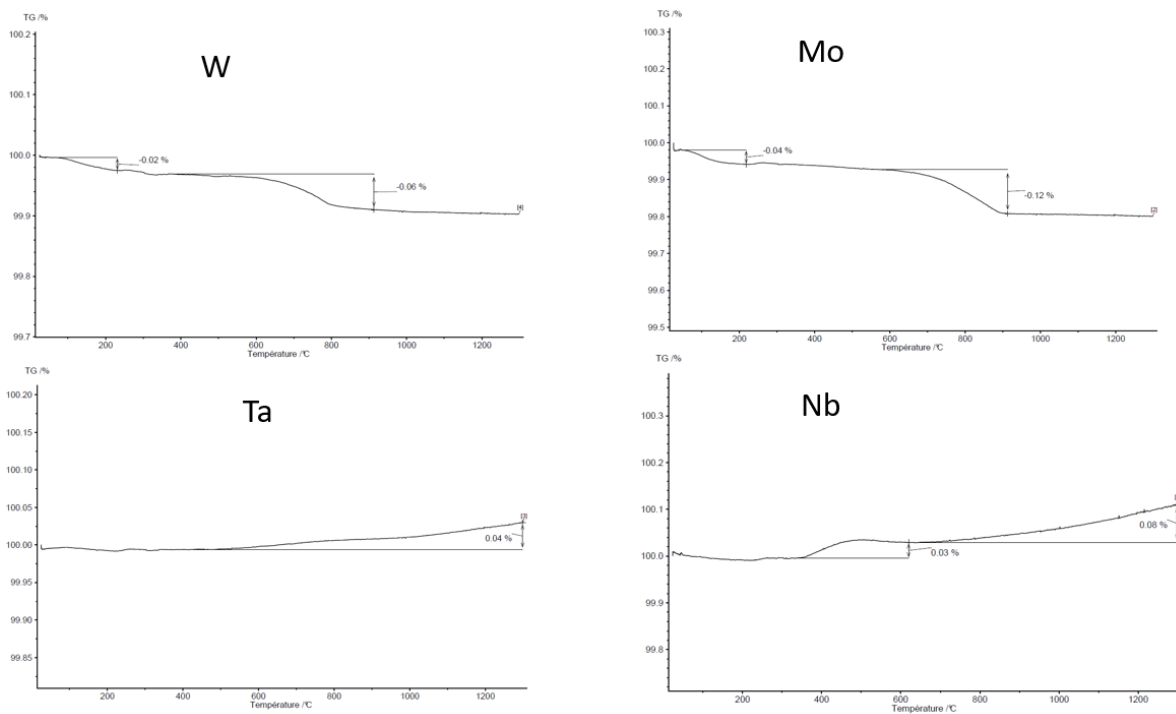


Figure 36 : Analyses thermogravimétriques des poudres métalliques pures sous argon hydrogéné (2% H₂).

Les essais ont été réalisés sur une thermobalance STA449C Jupiter Netzch. Les poudres ont été chauffées de 20 à 1300°C sous argon hydrogéné avec un débit de 50mL/min. Les analyses ont été faites sur les métaux purs comme indiqué dans la figure 36. En particulier, deux pertes de masse sont observées pour les poudres de tungstène et de molybdène au début du chauffage jusqu'à 200°C puis une deuxième de 600°C jusqu'à 900°C. Ce résultat était attendu puisqu'il correspond à la réduction de leurs oxydes en atmosphère réductrice. En revanche, pour les poudres de niobium et de tantale, un gain de masse continu jusqu'à 1300°C, à partir de 600°C pour le tantale et dès 400°C pour le niobium est observé. Ce gain de masse est associé à l'absorption de l'hydrogène. En effet, même si les hydrides de niobium et de tantale ne sont stables qu'à basse température, ces deux éléments sont connus pour pouvoir absorber de grandes quantités d'hydrogène [167–169]. Le risque est alors d'absorber cet hydrogène à basse température puis de le piéger lors de la densification. Ainsi, ces analyses indiquent que le frittage devra être réalisé de préférence sous vide pour limiter l'oxydation et l'hydruration des poudres.

1.5 – Comportement au frittage

Les quatre poudres métalliques pures ont été frittées à la même température de 1850°C et suivant la même charge uniaxiale de 35MPa afin d'observer leur comportement (Figure 37). Les conditions présélectionnées semblent adaptées au frittage des poudres de molybdène et de niobium, le déplacement se stabilise au bout de quelques minutes en palier à 1850°C ce qui indique que le frittage est terminé. En revanche, ce n'est pas le cas des poudres de tantale et de tungstène, dont les points de fusion sont plus élevés.

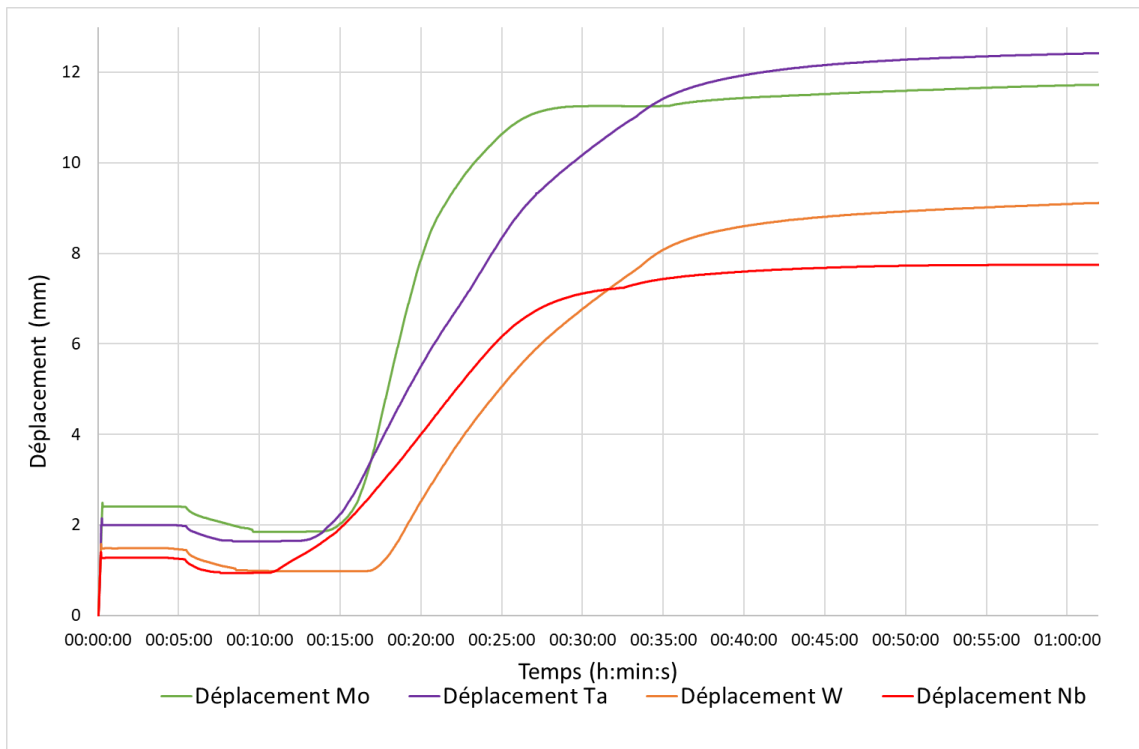


Figure 37 : Courbes de déplacement lors du frittage des poudres métalliques pures.

Les températures de début de frittage sont également différentes selon les éléments et leur température de fusion : 730°C pour le niobium, 900°C pour le molybdène, 1050°C pour le tungstène et 820°C pour le tantale.

2.1 – Préparation du mélange des poudres pour l’alliage AHEM10

Bien que les effets d’un mélange effectué au turbula sur la morphologie des poudres et donc sur leur frittage ultérieur soient faibles, ce dernier a tout de même été retenu, et ce pour plusieurs raisons. Premièrement il est très simple d’utilisation, le remplissage des pots et la mise en place dans le turbula peuvent être réalisés très rapidement. Deuxièmement, il est possible de préparer des quantités importantes de poudres, jusqu’à plusieurs kilos en une seule fois. Ces deux points en font un excellent candidat pour la production de mélanges intimes de poudres à l’échelle industrielle. Cependant, en raison de sa simplicité, il est difficile d’avoir un réel contrôle sur la microstructure finale puisque les deux paramètres ajustables sont la vitesse de rotation et la durée de mélangeage.

Le turbula utilisé est un Turbula 2F (Figure 38a). Le mélange par turbula est effectué pendant 3h à une vitesse de 45 tours par minute. Les poudres sont placées dans des pots de 75mL avec des billes en acier trempé de diamètre 15mm. Les billes sont ajoutées principalement pour briser les agglomérats présents dans les poudres à mélanger. Le ratio de la masse de bille sur la masse de poudre (BPR) est de 1.

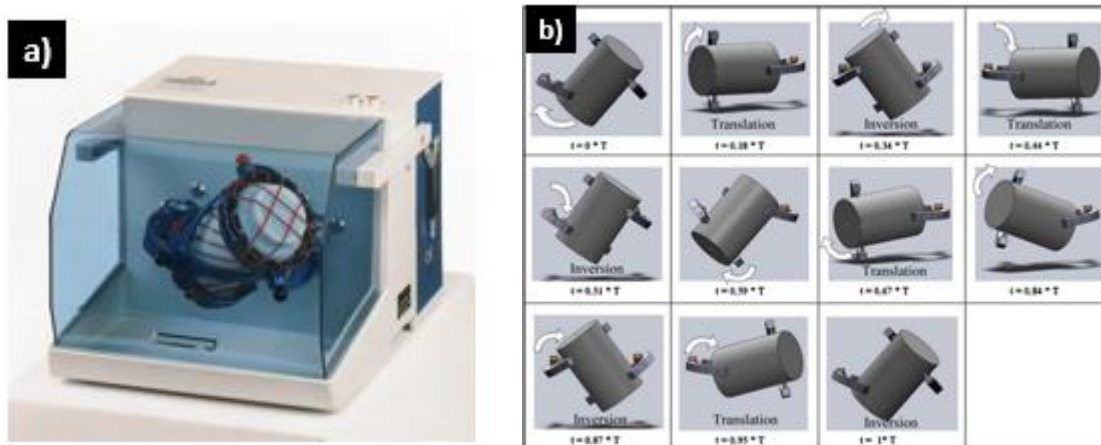


Figure 38 : a) Turbula 3D Mixer et b) décompositions des mouvements du turbula [170].

Les mouvements d'inversion et de translation (Figure 38 b) vont être à l'origine du mélange des poudres et des chocs entre les grains de poudre et les billes en acier trempé.

2.2 – Frittage et caractérisations de l'alliage AHEM10

Une fois les poudres synthétisées, elles sont frittées par SPS. La machine utilisée est une HPD-125 de FCT System, capable de réaliser des échantillons d'un diamètre allant de 30 à 160mm. La machine peut appliquer une charge uniaxiale de 20 à 1250kN et chauffer jusqu'à 2200°C. Bien que la plupart des cycles de frittage soient réalisés sous vide, il est également possible de réaliser des cycles sous atmosphère contrôlée, notamment en présence d'hydrogène pour réduire les oxydes présents à la surface des poudres.

L'outillage utilisé pour la mise en forme (matrice, piston et spacer) est en carbone graphite fournis par Mersen qui permet, grâce à sa conduction de $90\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et à sa résistivité de $1,6\mu\Omega\cdot\text{cm}$, de supporter des températures de frittage allant jusqu'à 2000°C. Ses résistances en flexion, 49MPa, et en compression, 167MPa, permettent également de réaliser des cycles avec une charge uniaxiale jusqu'à 100MPa.

Des feuilles de papier graphite (papyex) sont placées entre les outillages et la poudre, afin d'une part, d'améliorer le contact avec la poudre pour faciliter le passage du courant et, d'autre part, d'éviter les problèmes de soudure entre la poudre et l'outillage graphite. Un feutre graphite est également placé autour de la matrice durant le frittage comme « isolant thermique » afin de réduire les pertes de chaleur par rayonnement. Des simulations thermoélectriques du cycle SPS ont montré que l'ajout de cette feutrine permettait dans le cas du frittage de poudre de matériaux conducteurs de réduire l'écart thermique entre le bord et le centre de l'échantillon (Figure 39) [171].

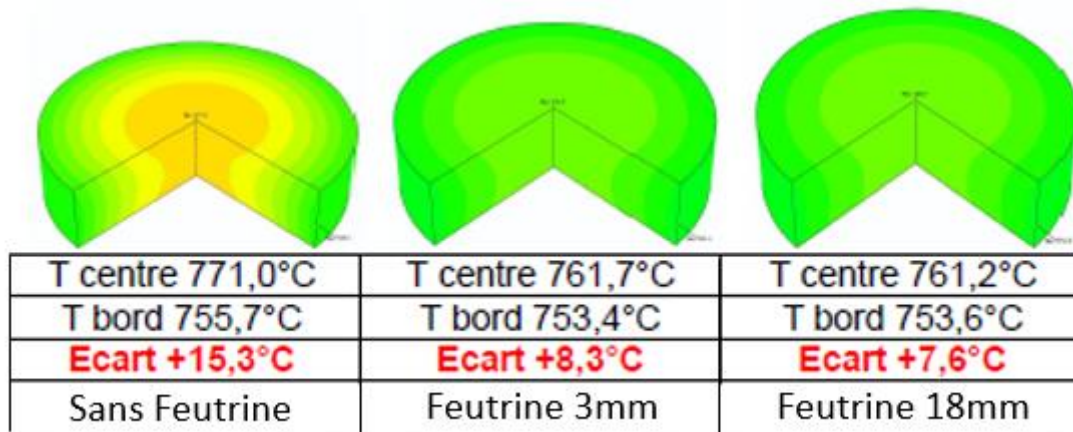


Figure 39 : Etude par simulation thermoélectrique de l'isolation thermique par la feutrine sur l'écart de température entre le centre et le bord de l'échantillon lors du frittage du nickel [171].

Trois dimensions de disques ont été employées dans le cadre de cette étude (Figure 40) :

- Diamètre 30mm hauteur 10mm (D30H10) : détermination des paramètres de frittage et usinage de pions pour les essais de compression (Figure 40a).
- Diamètre 60mm hauteur 10mm (D60H10) : changement d'échelle et usinage d'éprouvettes de traction plates (Figure 40b).
- Diamètre 60mm hauteur 15mm (D60H15) : usinage de noyaux pour charges 25 APDS (Armour-Piercing Discarding Sabot) (Figure 40c).

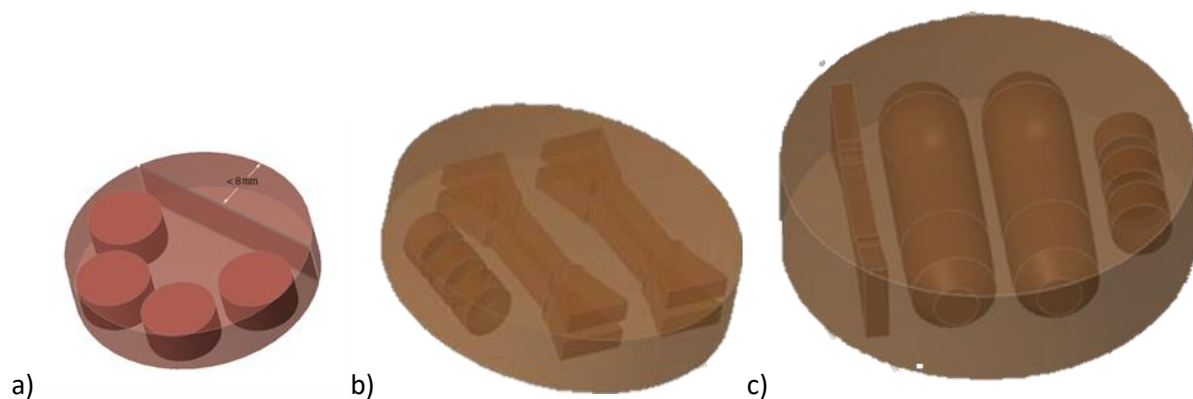


Figure 40 : Schémas de prélèvement a) D30H10 des pions de compression, b) D60H10 éprouvettes de traction et c) D60H15 noyaux 25 APDS.

Les dimensions des outillages ne sont pas les mêmes selon les dimensions de l'échantillon. Pour les D30H10 des matrices de hauteur 50mm, de diamètre interne 30,8mm et de diamètre externe 100mm, ainsi que des pistons de diamètre 30mm et de hauteur 30mm percés pour la mesure de la température au pyromètre sont utilisés. Pour les échantillons de diamètre 60mm, la matrice fait 110mm de hauteur avec un diamètre interne de 60,8mm et un diamètre externe de 120mm. Ces matrices disposent d'un évasement conique à une extrémité qui permet de faciliter le démoulage des pièces. En plus de pistons percés de diamètre 60mm et de hauteur 60mm, des entretoises de diamètre 60mm et de hauteur 10mm sont placées entre ceux-ci et la poudre, à la fois pour faciliter le démoulage et pour limiter l'effet de la charge appliquée sur le piston au niveau du trou de la visée du pyromètre.

Les caractérisations mécaniques en compression quasi-statique ont été réalisées à l'aide d'éprouvettes de diamètre 9 mm et de hauteur 5 mm extrait des disques frittés comme présenté dans la figure 40. Ces caractérisations ont été réalisées avec la presse SCHENCK de 160000DaN à Nexter Munitions, à une vitesse de déformation quasi-statique de $6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Cette presse à quatre colonnes se caractérise par une rigidité élevée favorisant le pilotage à vitesse constante. Les déplacements sont mesurés à l'aide d'un capteur à palpeur et les courbes de contraintes déformation (vraies et nominales) sont déterminées à partir des efforts mesurés à l'aide d'une cellule de force. Les essais ont été menés jusqu'à une déformation plastique vraie de 40%. Lorsque la rupture est observée avant 40%, la valeur de la déformation plastique vraie associée est reportée.

Afin de mesurer l'efficacité des AHE en tant que pénétrateurs cinétiques par rapport aux alliages de références, des tirs de projectiles de types 25 APDS ont été réalisés à partir de noyaux de longueur 44,7mm et de diamètre 13mm (Figure 40c). Les tirs ont été réalisés sur une cible en acier de blindage située à 25m, avec une mesure de vitesse utilisant une barrière de vitesse positionnée à 8m, et des mesures d'obliquité déduites d'observations X horizontales et verticales à la cible. Une fois les tirs terminés, la cible est découpée pour pouvoir déterminer la pénétration du projectile à partir de l'impact.

Des éprouvettes de traction plates de longueur utile 16mm et de section 3,5mmx3,5mm (Figure 40b et c) ont été usinées pour réaliser des essais de traction à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} . Les essais ont été effectués sur une machine Testwell possédant une capacité de charge de 5000DaN.

Des mesures de dureté de type Vickers avec une charge de 10kgf (Harness Vickers - HV10) ont été effectuées à l'aide d'un macroduromètre.

2.1 – Suivi du cycle de frittage de l'alliage AHEM10

La figure 41 présente les courbes obtenues à partir des données des cycles de frittage SPS. Il est ainsi possible de suivre : la température mesurée par le pyromètre axial, la puissance délivrée par la machine SPS, la charge appliquée, la pression dans l'enceinte, le déplacement du piston inférieur de la machine ainsi que sa vitesse de déplacement. C'est le déplacement du piston inférieur qui va permettre de suivre la densification, car c'est ce piston qui va venir appliquer la charge sur l'ensemble et remonter au fur et à mesure de la densification de la poudre. Ainsi, afin de déterminer la fin du frittage, il suffit d'attendre la stabilisation du déplacement lors du palier en température.

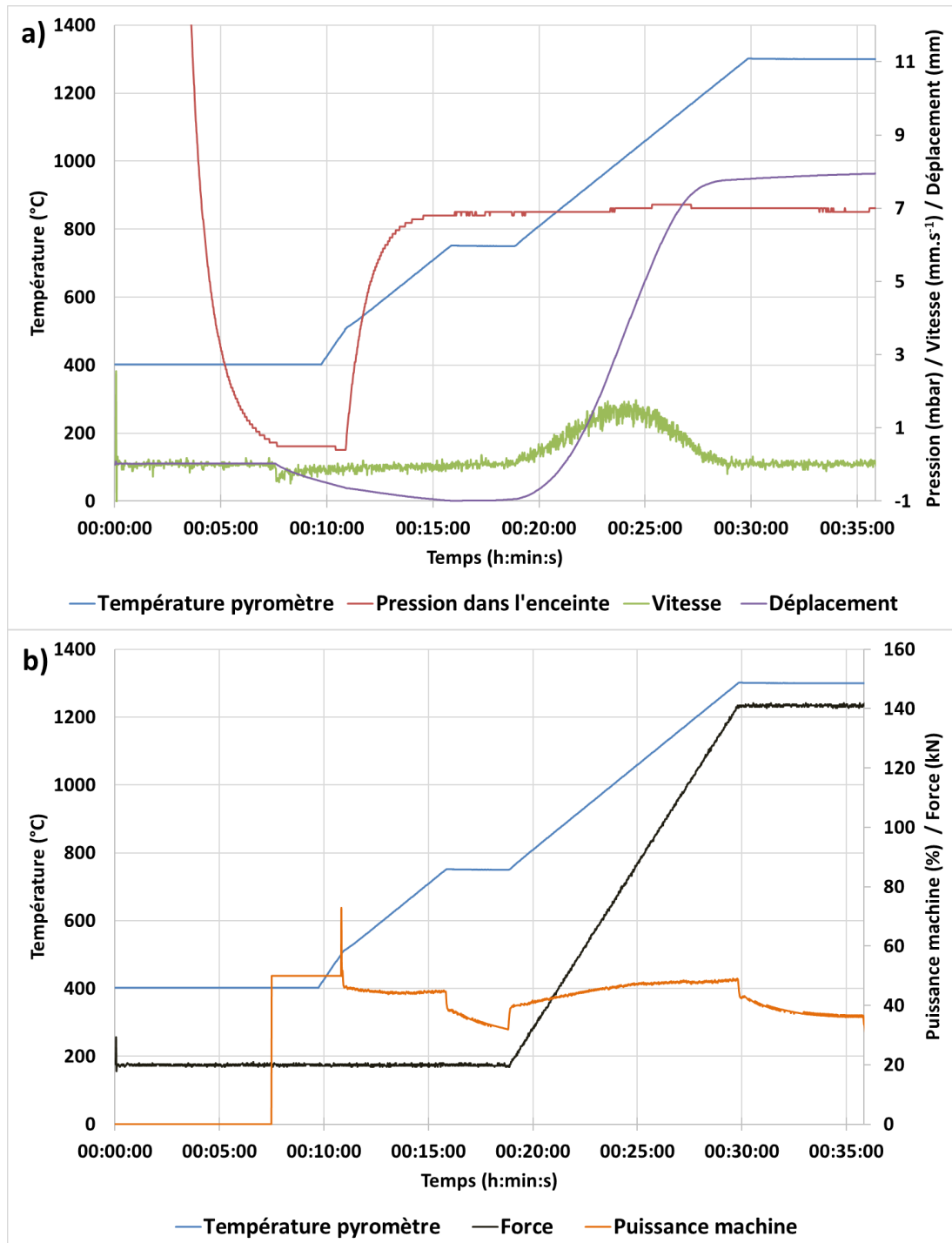


Figure 41 : Suivi des différents paramètres lors d'un cycle de frittage SPS, exemple de frittage du molybdène pur a) suivi de la température, du déplacement, de la vitesse de déplacement et de la pression dans l'enceinte SPS au cours du temps b) suivi de la force appliquée et de la puissance délivrée par la machine au cours du temps.

La température est suivie à l'aide d'un pyromètre axial qui va mesurer la température au plus près de la poudre, à l'intérieur du piston en graphite supérieur celui étant percé. L'émissivité est alors égale à 1 car le montage constitue un corps noir. Le pyromètre ne peut cependant pas mesurer la température en dessous de 400°C, c'est pourquoi le chauffage jusqu'à 500°C se fait à puissance constante, sans contrôle direct de la température. En revanche, ce choix permet d'assurer la reproductibilité de cette rampe.

L'application de la charge se fait quant à elle de manière progressive et à chaud afin d'une part, d'éviter de piéger les gaz issus de la réduction ou de la sublimation des oxydes et, d'autre part, d'éviter de former un squelette de tungstène rigide qui bloquerait la microstructure de l'échantillon et limiterait la densification.

Pour obtenir un échantillon parfaitement densifié, il est nécessaire de choisir judicieusement la température et la charge appliquée. Etant donné les résultats obtenus lors des essais de frittage des poudres pures (Figure 37), c'est la température du frittage de la poudre de tungstène (également présent en plus grande quantité) qui « impose » de travailler à plus haute température. Malheureusement, la température de frittage va être limitée par la puissance de la machine, celle-ci peut difficilement dépasser les 2000°C sans endommager les transformateurs. Ce problème est d'autant plus important lorsque des pièces de grandes dimensions sont frittées. De plus, le graphite commence à fluer à cette température. Cela peut entraîner de légers déplacements de l'outillage graphite au cours du frittage, ce qui est suffisant pour fausser les mesures de la température et du déplacement.

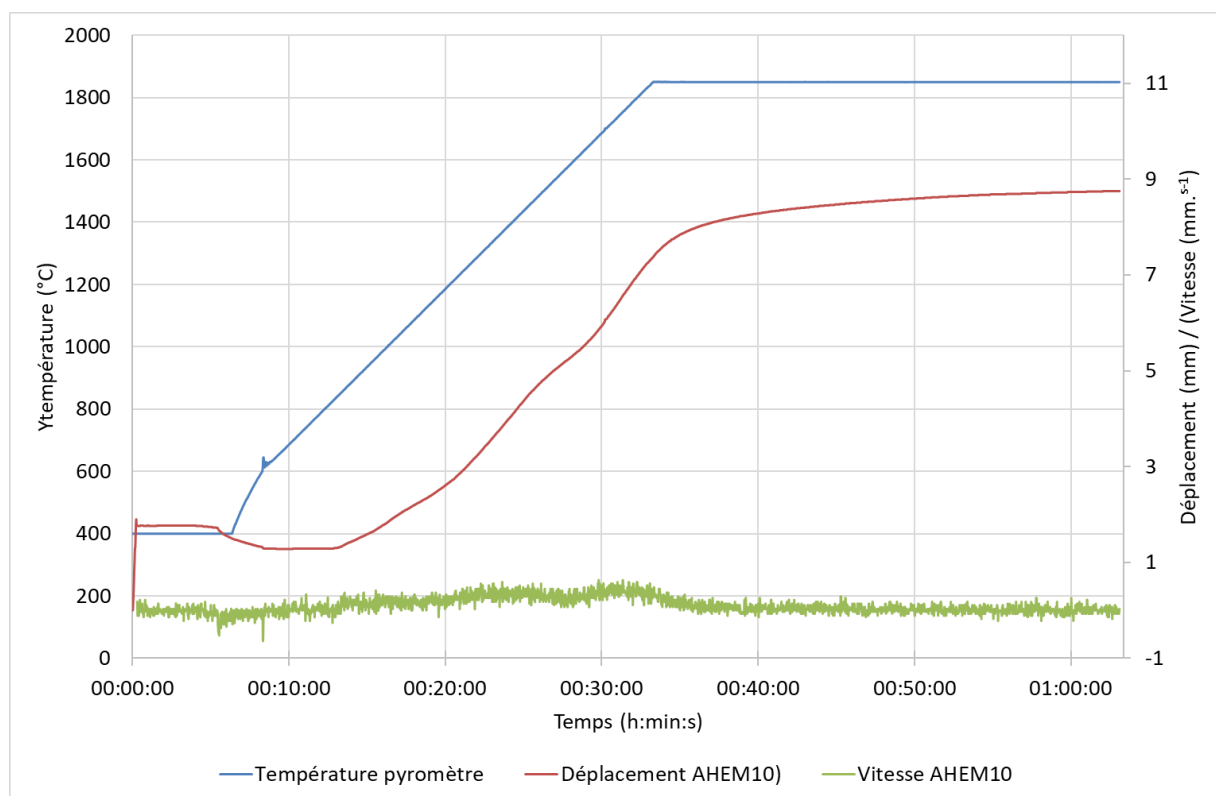


Figure 42 : Courbe de déplacement lors du frittage d'un mélange de poudres AHEM10 préparé par turbula.

Sur la courbe de déplacement, plusieurs changements de pente sont observés. Ceux-ci peuvent correspondre à la densification des différentes poudres (W, Mo, Ta, Nb) étant donné leur différence de morphologie et la différence de température de fusion des différents éléments.

Le second paramètre qu'il est possible de modifier pour améliorer la densification est la charge uniaxiale appliquée. Un essai de frittage a été réalisé à 70MPa afin d'étudier l'influence de cette charge par rapport à la charge de 35MPa utilisée précédemment (Figure 43). Le frittage commence à plus basse température, dès 750°C avec une charge de 70MPa

contre 830°C à 35MPa. La vitesse de frittage est plus importante tout comme la densification, l'écart entre les deux échantillons est de 1,75mm à la fin du palier de frittage soit 17,5% de la hauteur finale visée. En revanche, le déplacement n'est toujours pas stable à la fin du palier à 1850°C, même avec une charge de 70MPa, ce qui montre que la température reste le facteur déterminant pour atteindre une densification complète. Tout comme pour le chauffage, l'application de la charge maximale dépend du diamètre de la pièce à fritter. Ainsi, plus le diamètre de la pièce sera important plus la force à appliquer par la machine pour atteindre la charge souhaitée sera élevée. Si la charge est trop importante la machine SPS ne sera pas forcément en capacité d'exercer la force suffisante en particulier, lors d'un changement d'échelle. Il faut donc déterminer un cycle de frittage qui sera utilisable quel que soit le diamètre de l'échantillon mais aussi quel que soit le type de machine SPS.

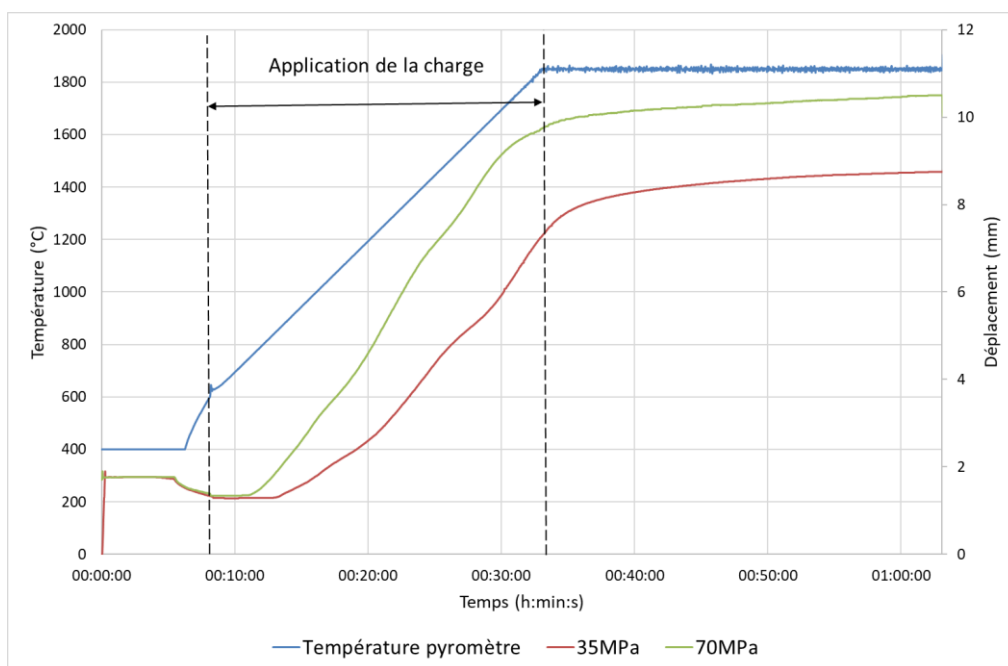


Figure 43 : Influence de la charge uniaxiale sur les courbes de déplacement lors du frittage d'un mélange de poudres de la nuance AHEM10.

La modification des paramètres de frittage va principalement influencer l'état de densification de la poudre. Trois poudres AHEM10 ont été frittées en utilisant trois charges uniaxiales différentes, 35MPa, 50MPa et 70MPa, les résultats sont présentés dans le tableau 5.

	35MPa	50MPa	70MPa
Densité	12,96	13,54	13,81
Dureté HV10	325	342	700

Tableau 5 : Effet de la charge appliquée lors du frittage SPS sur la densité mesurée par pycnométrie Hélium et la dureté HV10 d'un alliage AHEM10 fritté.

L'évolution de la densité et de la dureté en fonction de la charge uniaxiale est conforme à nos attentes, puisque l'on passe de 12,96 pour 35MPa à 13,81 pour 70MPa. Et comme attendu, l'augmentation de la densification permet également d'augmenter la dureté de

l'échantillon. La charge apporte une force motrice supplémentaire à la densification du mélange de poudres. Une charge uniaxiale élevée est donc préférable bien qu'il faille trouver un compromis entre cette charge et la tenue de la matrice sous charge à haute température.

Ainsi, afin de pouvoir conserver les mêmes paramètres de frittage quel que soit le diamètre de l'échantillon et pour une meilleure reproductibilité des résultats, un cycle de référence a été déterminé :

- Chauffage à puissance constante jusqu'à 600°C, charge uniaxiale de 6MPa (charge minimale nécessaire pour le lancement d'un cycle)
- Chauffage à 50°C/minutes jusqu'à 1000°C, charge uniaxiale 6MPa
- Chauffage jusqu'à 1850°C à 50°C/minutes et application progressive de la charge uniaxiale jusqu'à 50MPa.
- Palier à 1850°C pendant 30 minutes.

Sauf indications contraires, tous les échantillons ont été frittés selon ce cycle dit de référence.

2.2 – Caractérisations

Les propriétés de l'alliage dépendent grandement de la composition chimique et de la microstructure de la pièce après frittage. De nombreux paramètres comme la température, la charge uniaxiale appliquée, ou encore la vitesse de montée en température influencent la microstructure de l'alliage et il n'est pas toujours simple de tous les maîtriser.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique particulièrement utile pour observer la microstructure des échantillons frittés. Elle peut permettre d'établir une cartographie chimique grâce à l'EDX. Il est alors possible de connaître la répartition des éléments chimiques au sein de cette microstructure. Les observations au MEB ont été réalisées sur des échantillons frittés. Après avoir retiré la couche de papyex entourant encore l'échantillon, la surface des échantillons a été polie à l'aide de disques de polissage SiC puis de solutions de pâte diamantée jusqu'à 3µm.

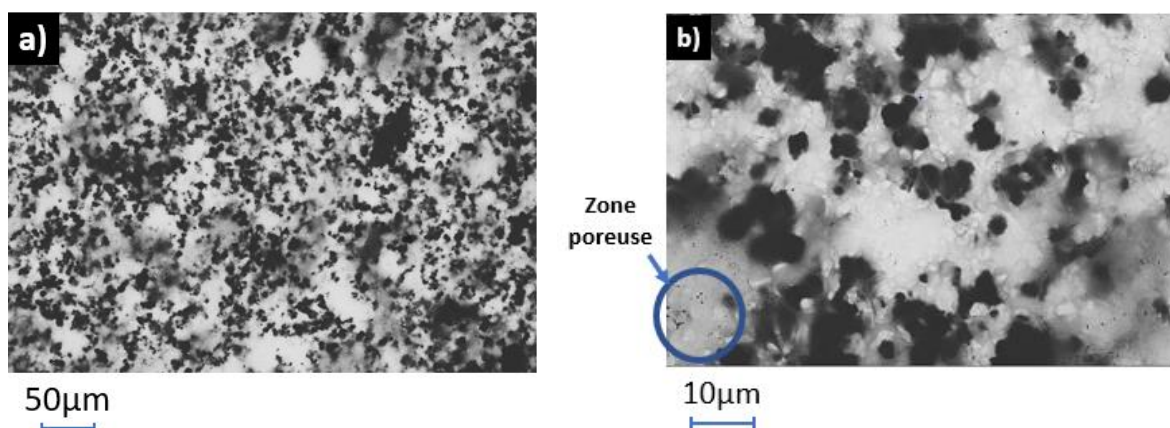


Figure 44 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un mélange de poudres AHM10 fritté grossissement a) X200, b) X1000.

Les observations MEB en mode électrons rétrodiffusés de la figure 44 montrent que la microstructure de l'échantillon fritté est très hétérogène en termes de composition chimique (i.e. deux ou trois phases car différents contrastes de gris) et de morphologie de

particules. Cela montre a priori que les conditions de frittage ne sont pas suffisantes pour que la diffusion soit complète et que l'échantillon soit homogène en composition. De plus, quelques pores sont encore présents indiquant que la densification de ce mélange de poudres est encore incomplète.

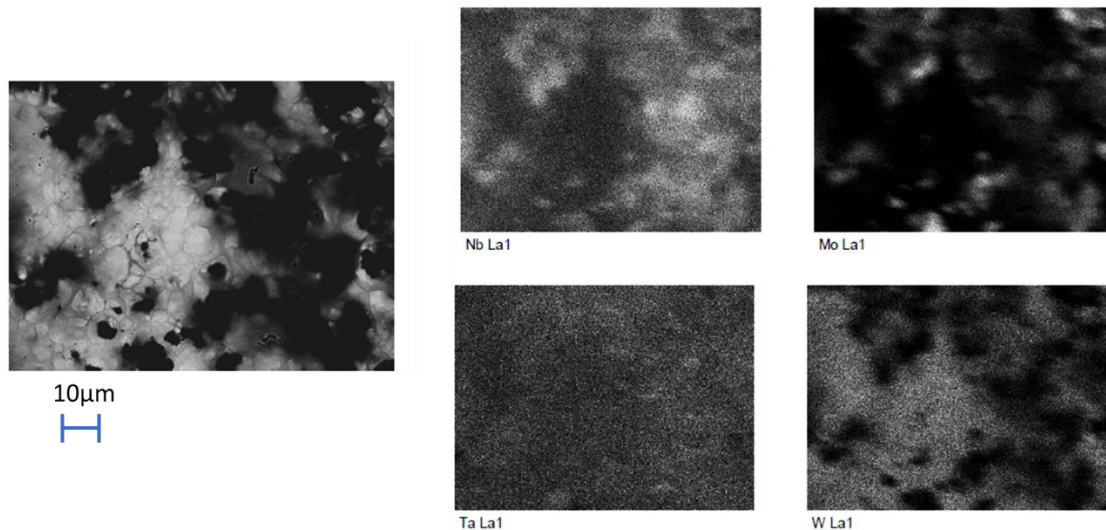


Figure 45 : Cartographie chimique (W, Mo, Ta, Nb) par EDX d'un mélange de poudres de nuance AHM10 fritté.

Les analyses EDX (Figure 45) confirment la présence de deux zones majoritaires, l'une riche en tungstène (en blanc) et l'autre riche en niobium et molybdène (en noir). Ces trois éléments se mélangent très peu alors que le tantale semble réparti dans toutes les zones. Le niobium se retrouve cependant préférentiellement avec le molybdène.

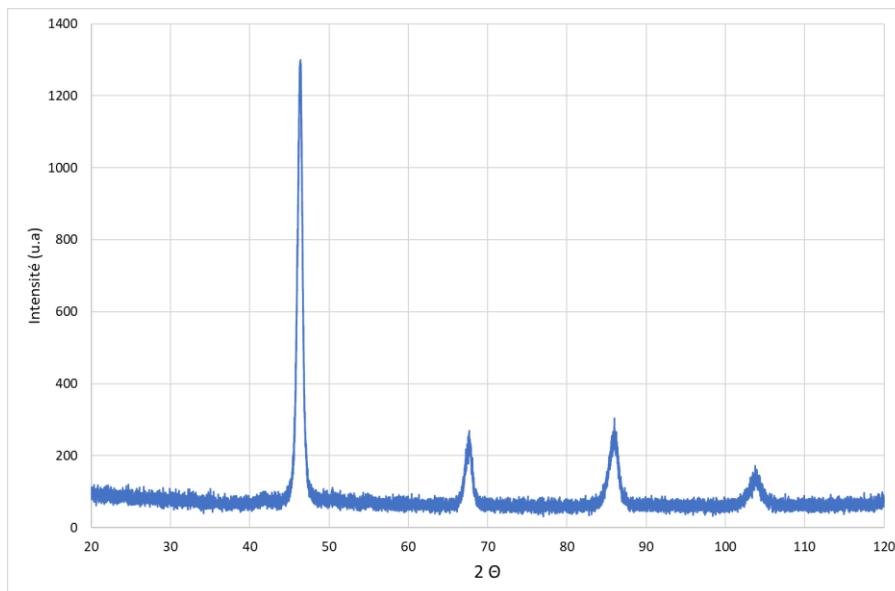


Figure 46 : Analyse par DRX de l'échantillon fritté d'un mélange de poudres de la nuance AHM10.

Si on s'intéresse maintenant aux analyses par DRX (Figure 46), une seule phase est détectée avec un paramètre de maille moyen de 0,322nm, plus important que celui du tungstène et du molybdène (respectivement 0,316nm et 0,314nm) mais plus faible que celui du tantale et du niobium (respectivement 0,330nm et 0,330nm). Ainsi, cette analyse confirme la mise en solution des différents éléments dans une solution solide unique AHE (WMoTaNb) de réseau

CC avec un paramètre de maille moyen de 0,322nm. Ce dernier est bien en accord avec le paramètre de maille calculé à partir de la loi de Vegard [172] selon la formule :

$$a_{ss} = \sum_i a_i * (\%at_i)$$

Avec :

a_{ss} le paramètre de maille de la solution solide,

a_i le paramètre de maille de l'élément i ,

et $\%at_i$ le pourcentage atomique de l'élément i .

En effet, ce paramètre calculé égal à 0,322nm est très proche de celui de la composition équimolaire égal à 0,323nm. Ainsi on peut établir le pseudo diagramme ternaire, présenté dans la figure 47.

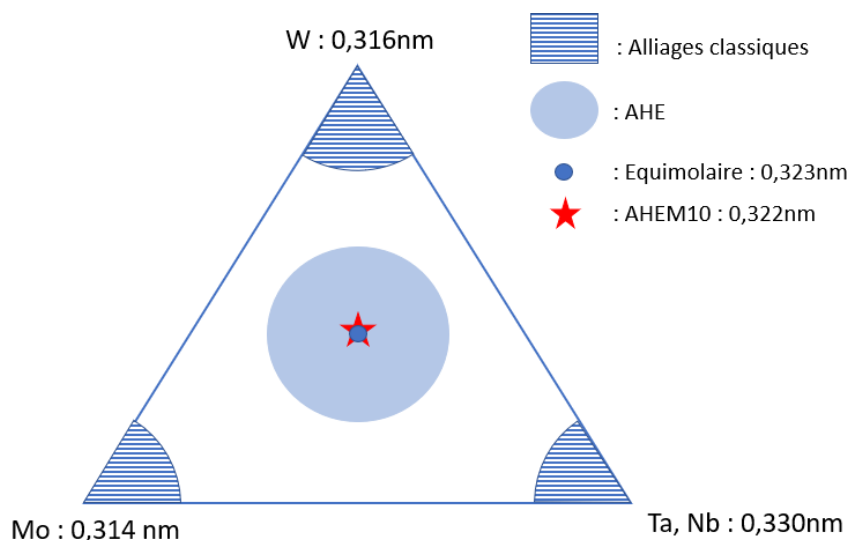


Figure 47: Pseudo diagramme ternaire, la phase AHEM10 (D.Vrel) est placée en fonction de son paramètre de maille.

L'élaboration de cet alliage a pour objectif d'obtenir un alliage à la fois ductile et dense, capable de surpasser les alliages de tungstène. Pour vérifier si cet objectif est atteint, des essais mécaniques ont été menés sur les échantillons frittés. La densité de ces AHEM10 densifiés par SPS a été mesurée par pycnométrie hélium. Des analyses par intrusion de mercure ont également été réalisées ponctuellement pour déterminer la porosité ouverte. La mesure de la dureté a été réalisée sur un macroduromètre avec une charge de 10kgf. Enfin, des essais de compression quasi-statiques ont été réalisés sur des plots usinés à partir des échantillons, ainsi que des essais de traction. Les résultats obtenus lors de ces différentes analyses sont récapitulés dans le tableau 6.

Densité de la poudre	13,6
Densité du fritté	13,5
Porosité ouverte	0,5%
Dureté HV10	342
Rp _{0,2} (MPa)	1012
Déformation en compression	40%

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques de l'alliage AHEM10 fritté.

La densité mesurée par pycnométrie Hélium est de 13,5 ce qui est inférieure à celle de la poudre. De plus, la porosimétrie Hg montre qu'il reste 0,5% de pores interconnectés qui n'ont pas été refermés. Cette analyse confirme d'une part les observations MEB puisque des pores avaient été observés, et d'autre part, les courbes de frittage dont le palier de déplacement n'était pas totalement stabilisé. La dureté est de 342HV et le Rp_{0,2} obtenu lors des essais de compression est de 1012MPa. Lors de ces essais de compression, la déformation a pu atteindre 40% sans endommagement de l'échantillon. Pan et al. [164] et Senkov et al. [27] ont réalisé des essais similaires mais sur un alliage équimolaire WMoTaNb, l'un réalisé par mécanosynthèse suivie d'un frittage SPS et l'autre par fusion à l'arc. La comparaison des trois alliages (Tableau 7) montre que l'alliage préparé par mécanosynthèse et SPS possède la plus haute résistance mécanique et la dureté la plus élevée. En revanche, bien que les méthodes de synthèse soient très différentes, l'alliage AHEM10 et celui préparé par fusion à l'arc ont des propriétés mécaniques similaires. C'est au niveau de la déformation que l'alliage AHEM10 est le plus performant puisqu'il atteint une déformation de 40 % sans endommagement, au contraire des deux autres qui s'endommagent à 16% et 2% pour les échantillons préparés par mécanosynthèse et par fusion respectivement.

	Turbula - billes + SPS (AHEM10)	AM+SPS [164]	Fusion à l'arc [27]
Rp _{max} (MPa)	1184	3016	1211
Rp _{0,2} (MPa)	1012	2460	1058
Déformation en compression	36%	16,8%	2,6%

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques de l'alliage WMoTaNb préparé par SPS, activation mécanique et SPS et fusion à l'arc.

Bien que le matériau soit trop fragile pour conduire des essais de traction, les résultats sont prometteurs, sachant que l'échantillon n'est pas totalement densifié et qu'il est encore possible d'améliorer son homogénéité chimique.

2.3 – Influence de la taille des grains des poudres de départs

La taille des grains est un paramètre important dans le frittage des poudres puisque qu'une taille de grain plus fine permet d'augmenter la surface spécifique et la réactivité des poudres. Ainsi, une poudre fine sera théoriquement plus facile à densifier et la température de frittage sera moins élevée. Une deuxième granulométrie a donc été testée, centrée autour de $5\mu\text{m}$ au lieu de $45\mu\text{m}$ pour les poudres précédentes.

Sur la figure 48 sont présentées les courbes de frittage des poudres pour les deux granulométries. Contrairement à ce qui était attendu, la poudre de $5\mu\text{m}$ est plus difficile à fritter, la courbe de densification se stabilise plus difficilement que la poudre à $45\mu\text{m}$, malgré le fait que la température de début de frittage soit de 820°C pour les deux poudres. Dans les deux cas, la température du cycle (1850°C) n'est pas suffisante pour densifier correctement les mélanges de poudres. De plus, on remarque que les changements de pentes ne sont pas les mêmes pour les deux granulométries. Ces différences confirment l'influence de la taille des grains sur leur comportement au frittage.

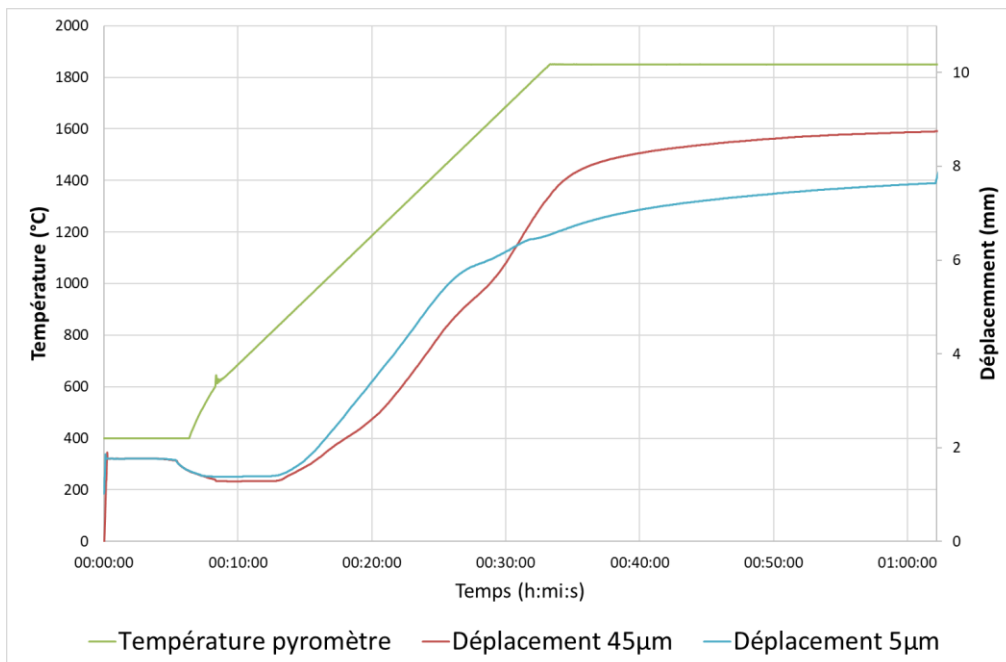


Figure 48 : Influence de la taille des grains sur le frittage des mélanges de poudres AHEM10 préparés par turbula.

Afin d'étudier l'effet de la taille des grains sur les microstructures des échantillons frittés, la microstructure après frittage obtenue à partir de poudres (W, Mo, Ta, Nb) de granulométrie $5\mu\text{m}$ a été comparée à celle obtenue à partir des poudres de $45\mu\text{m}$ (W, Mo, Ta, Nb).

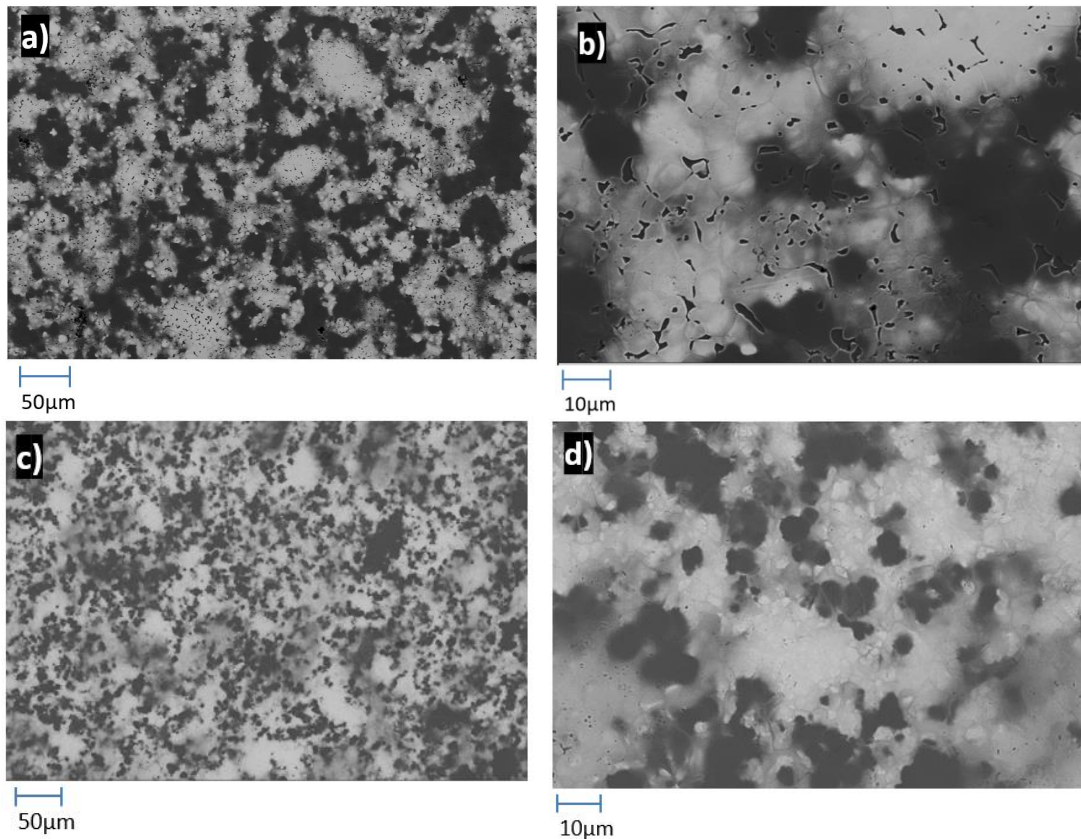


Figure 49 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés de deux AHM10 frittés à partir d'un mélange de poudres de 5µm, grossissement a) X200, b) X1000 et d'un mélange de poudres de 45µm, grossissement c) X200, d) X1000.

Comme on peut le voir sur les images de la figure 49, il existe très peu de différences entre les deux microstructures, même si les pores semblent plus nombreux pour la poudre de 5µm. Cela signifie d'une part, qu'une taille de grains plus fine ne permet pas d'obtenir un mélange plus homogène et, d'autre part, qu'elle ne favorise pas non plus la diffusion nécessaire pour aller vers une homogénéité chimique améliorée. Ces informations confirment les difficultés à densifier par frittage la poudre de 5µm. Il semble que la température de frittage soit trop élevée et favorise la croissance de grain plutôt que la densification. De plus l'oxydation à la surface des grains peut expliquer cette diminution de la réactivité. Il faudrait donc réaliser un traitement de désoxydation des poudres pour éliminer les oxydes présents en surface. Cela permettrait d'augmenter la réactivité de la poudre et de diminuer la température de frittage.

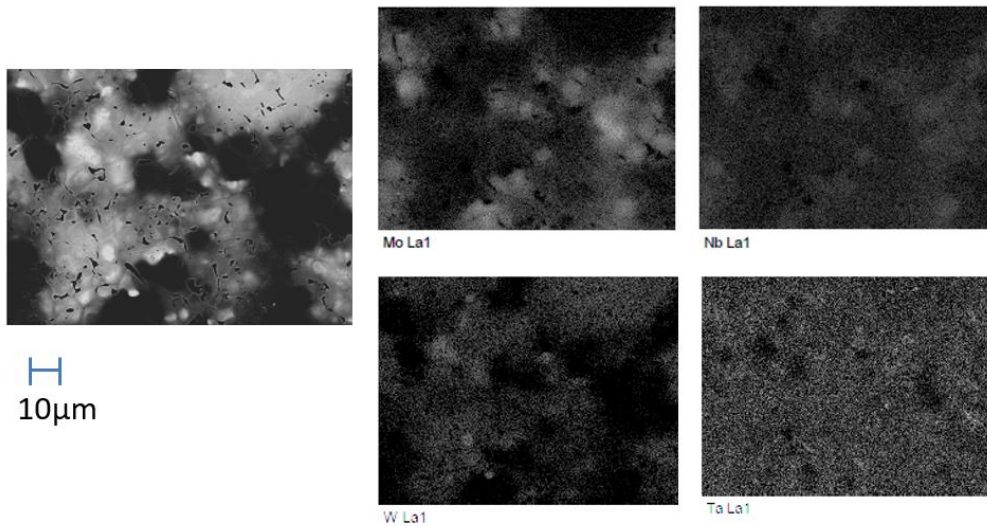


Figure 50 : Cartographie chimique (W, Mo, Ta, Nb) par EDX d'un AHM10 fritté à partir d'un mélange de poudres de 5µm préparé par turbula.

En revanche, la cartographie chimique (Figure 50) réalisée au MEB montre que la répartition du tungstène est plus homogène que lors du frittage à partir des poudres de 45µm. Le tantale se retrouve dans l'ensemble de l'échantillon excepté dans certaines zones très riches en molybdène ou en tungstène. Le niobium est lui aussi réparti de manière homogène, même s'il s'associe préférentiellement avec le molybdène.

Ainsi la taille de grains semble avoir peu d'effet sur la formation des phases comme le montre le diffractogramme figure 51. Les phases présentes après frittage sont les mêmes quelle que soit la taille des poudres (5µm ou 45µm) constituant le mélange, le paramètre de maille n'est pas modifié (0,322nm). Les principales différences se situent au niveau de l'intensité des pics de DRX qui sont plus intenses pour le mélange de poudres de 5µm mais aussi par l'observation de pics de DRX supplémentaires associés à la présence d'oxydes de Ta.

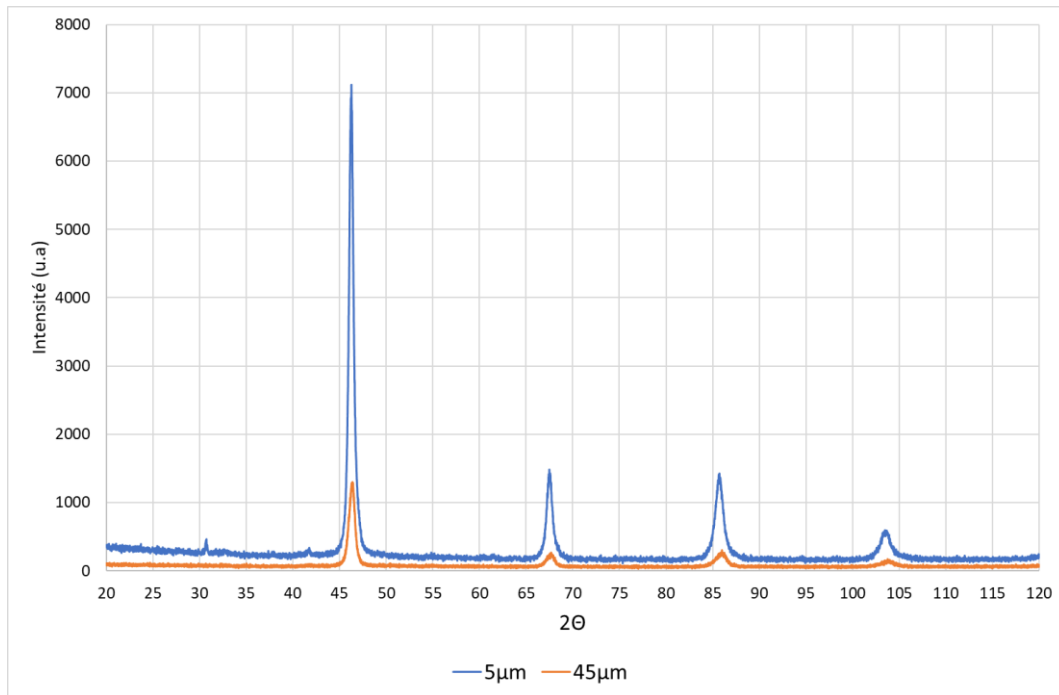


Figure 51 : Diffractogrammes des AHM10 frittés à partir de mélanges poudres de 5µm et 45µm préparées par turbula.

De plus, les limites de la DRX (présence de phases amorphes, absorption du rayonnement, diffusion) font qu'il est nécessaire de confirmer les résultats par d'autres analyses, notamment en réalisant des observations MEB et des cartographies chimiques.

Une taille de grains plus fine des poudres W, Mo, Ta, Nb de départ a été utilisée dans le but d'affiner la microstructure et atteindre une meilleure homogénéité chimique et ainsi, d'aller vers une augmentation de la résistance mécanique sans trop affecter la ductilité.

	5µm	45µm
Densité de la poudre	13,4	13,6
Densité du fritté	13,0	13,54
Porosité ouverte	2,6%	0,5%
Dureté HV10	450	342
Rp _{0,2} (MPa)	1142	1012
Déformation en compression	34%	36%

Tableau 8 : Propriétés des AHM10 frittés à partir de mélanges de poudres de 5µm et 45µm préparées par turbula.

Pour la poudre de 5µm, la densité est légèrement inférieure à celle de la poudre de 45µm. Cela peut s'expliquer par un taux d'oxyde plus important dû à la plus grande réactivité des poudres. Cette diminution se retrouve dans la densité de la pièce frittée, celle-ci est largement inférieure à celle de la pièce frittée à partir d'un mélange de poudre à 45µm. De plus, la quantité de pores interconnectés a également fortement augmenté comme le

montre l'analyse par porosimétrie Hg (2,5% au lieu de 0,5%). Ceci confirme les difficultés à densifier le mélange de poudres observées pendant le frittage. Les propriétés mécaniques sont plus élevées, ce qui est cohérent avec la présence d'oxydes plus nombreux. En revanche, la déformation est légèrement plus faible à 34% sans endommagement au lieu de 36% pour la pièce AHEM10 frittée à partir de poudres 45 μ m comme le montre la figure 52.

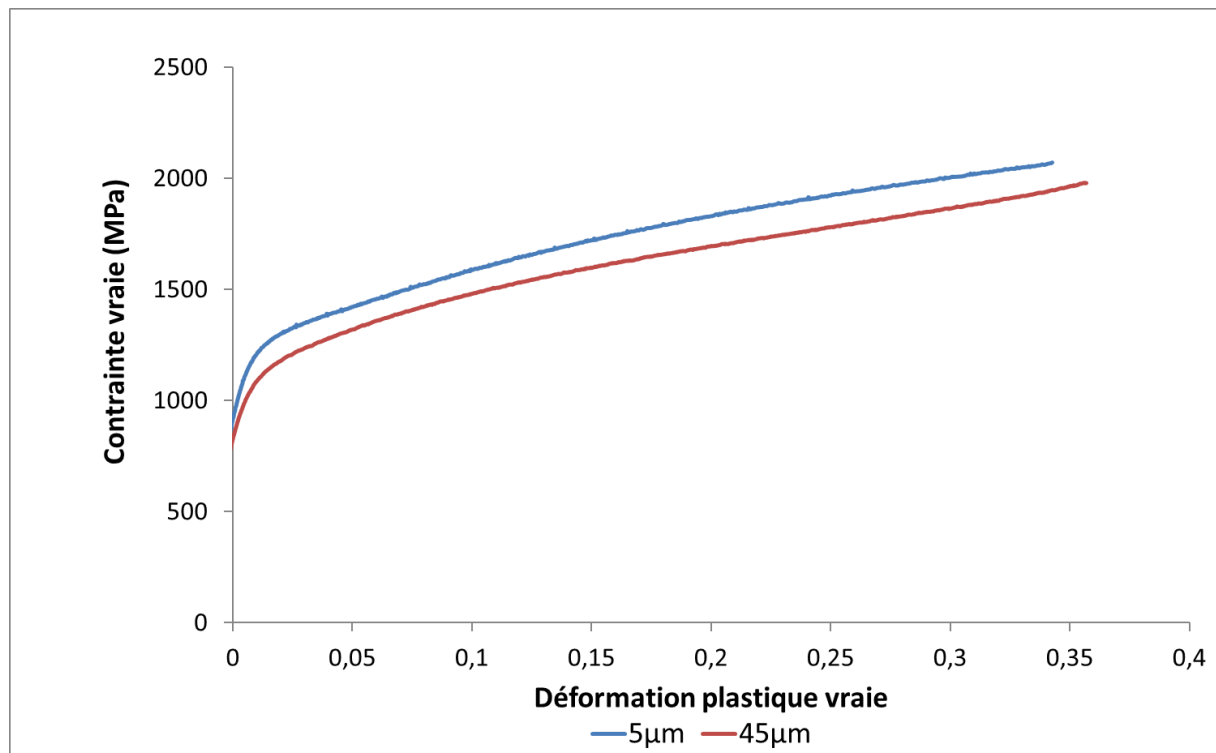


Figure 52 : Réponses en compression des échantillons AHEM10 frittés à partir des mélanges de poudres de 5 μ m et 45 μ m préparés par turbula.

Bien qu'utiliser des poudres de faible granulométrie soit une technique très utilisée pour obtenir une microstructure fine, elles possèdent certains inconvénients. Leur réactivité les rend particulièrement sensibles à l'oxydation, ce qui a tendance à diminuer la ductilité et la densité des échantillons frittés. De plus, les prix de ces poudres sont également beaucoup plus élevés, limitant leur utilisation à grande échelle dans l'industrie. Le tableau 9 montre par exemple la différence de prix entre les poudres de 45 μ m et les poudres de 5 μ m chez le fournisseur Neyco.

Prix en €/kg	W	Mo	Ta	Nb
44 μ m	198	212,6	614	306
5 μ m	260	256	1955	961

Tableau 9 : Prix des poudres de 5 μ m et 45 μ m chez le fournisseur Neyco.

Malgré ces résultats encourageants obtenus sur les AHEM10 fabriqués dans ce travail par rapport aux données de la littérature et, notamment, par la formation d'une phase AHE unique CC de paramètre de maille moyen égal à 0,322nm, l'échantillon n'est pas

chimiquement homogène à l'échelle locale (i.e. répartition uniforme de tous les éléments en tout point de la pièce). De plus, les propriétés recherchées en termes de densité et de ductilité n'ont pas été atteintes. C'est pourquoi il est nécessaire de rechercher un moyen d'améliorer les propriétés intrinsèques, et notamment la densité en lien avec l'application visée, c'est-à-dire produire un AHE ayant une densité voisine de 17,0.

3 – Optimisation de la composition chimique

Une des voies possibles pour améliorer les propriétés de l'alliage est de modifier sa composition chimique. En effet, c'est l'un des avantages des AHE de pouvoir utiliser un très large choix de compositions. Afin d'optimiser les propriétés, d'autres compositions chimiques ont été élaborées, en essayant de mettre l'accent sur l'augmentation de la densité pour atteindre 17,0.

- AHEM10W : même composition que AHEM10 mais en ajoutant 50% tungstène en masse soit un gain de 1,91 en densité.
- AHEM15 : Réduction de la quantité de niobium (très sensible à la formation d'oxydes volumineux) et augmentation des taux de tantale et de tungstène soit un gain de 1,20 en densité.

Les compositions chimiques étudiées dans ce travail sont reportées dans le tableau 10.

AHEM10	W	Mo	Ta	Nb	Densité
%at	30,60%	23,10%	21,40%	24,90%	15,39
%m	40,21%	15,84%	27,66%	16,54%	
AHEM15	W	Mo	Ta	Nb	Densité
%at	42,00%	24,10%	25,60%	8,30%	16,59
%m	50,00%	15,00%	30,00%	5,00%	
AHEM10W	W	Mo	Ta	Nb	Densité
%at	60,60%	13,10%	12,20%	14,20%	17,30
%m	70,00%	7,92%	13,83%	8,27%	

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des différentes compositions retenues pour la suite de l'étude.

Les densités des différents alliages déterminées par la loi des mélanges sont également indiquées dans ce tableau. Le AHEM10W possède la densité la plus élevée, cependant sa composition riche en tungstène l'éloigne du concept des AHE, on parle plutôt d'une solution « composite ». Les composites sont constitués de plusieurs matériaux et possèdent une microstructure hétérogène. L'intérêt des composites est de pouvoir combiner les propriétés des matériaux qui les constituent, par exemple pour augmenter la résistance mécanique, ou dans notre cas la densité.

3.1 – Influence de la composition chimique sur le frittage

Ainsi, il a été décidé de tester les différentes compositions de l'alliage WMoTaNb décrits dans le paragraphe précédent. Les trois compositions ont été frittées dans des conditions similaires, avec une charge uniaxiale de 50MPa, une température maximale de 1900°C et un temps de maintien à cette température de 30 minutes. La figure 53 présente les courbes de déplacement des compositions AHEM10, AHEM10W, et AHEM15. Malgré leur différence de composition, les trois nuances ont un comportement très similaire lors du cycle. Le frittage commence à chaque fois à la même température, autour de 700°C. La principale différence est la vitesse de densification des poudres, les deux nuances contenant le plus de tungstène, AHEM10W et AHEM15, ont une vitesse de déplacement moins importante, et le palier à 1900°C ne permet pas de stabiliser le déplacement. Ce comportement était attendu étant donné que parmi les quatre éléments, c'est le tungstène qui possède le plus haut point de fusion, c'est donc lui qui semble être le plus difficile à densifier à basse température.

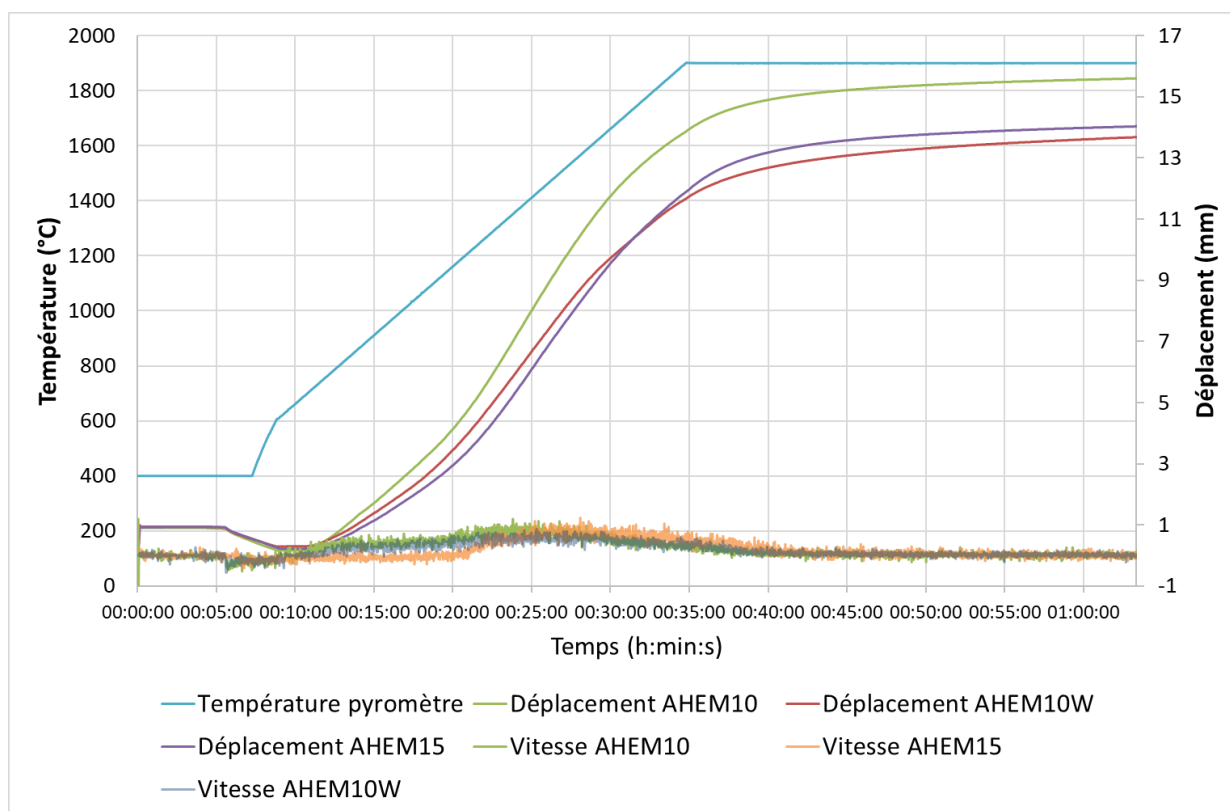


Figure 53 : Courbes des déplacements lors du frittage des mélanges de poudres pour les différentes compositions de l'alliage.

3.2 – Influence sur les propriétés mécaniques

Les nouvelles compositions ont été élaborées de manière à améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage, notamment en termes de densité (grâce à l'augmentation de la part de tantale et de tungstène) et de ductilité. Le tableau 11 présente les caractérisations réalisées pour les trois nuances d'alliages frittées.

	AHEM10	AHEM15	AHEM10W
Densité de la poudre	13,61	14,9	17,2
Densité	13,35	13,9	14,8
Porosité ouverte	0,5%	6,8%	4,4%
Dureté HV10	347	275	275
Rp0,2 (MPa)	1012	897	877
Déformation en compression	36%	40%	40%

Tableau 11 : Propriétés mécaniques des mélanges de poudres frittés à partir de trois compositions chimiques différentes.

Aucune des trois nuances n'atteint la valeur de densité de la poudre après frittage, la nuance AHEM10W en particulier est très éloignée de la valeur recherchée, ce qui illustre la difficulté de fritter les alliages comprenant une forte proportion de tungstène.

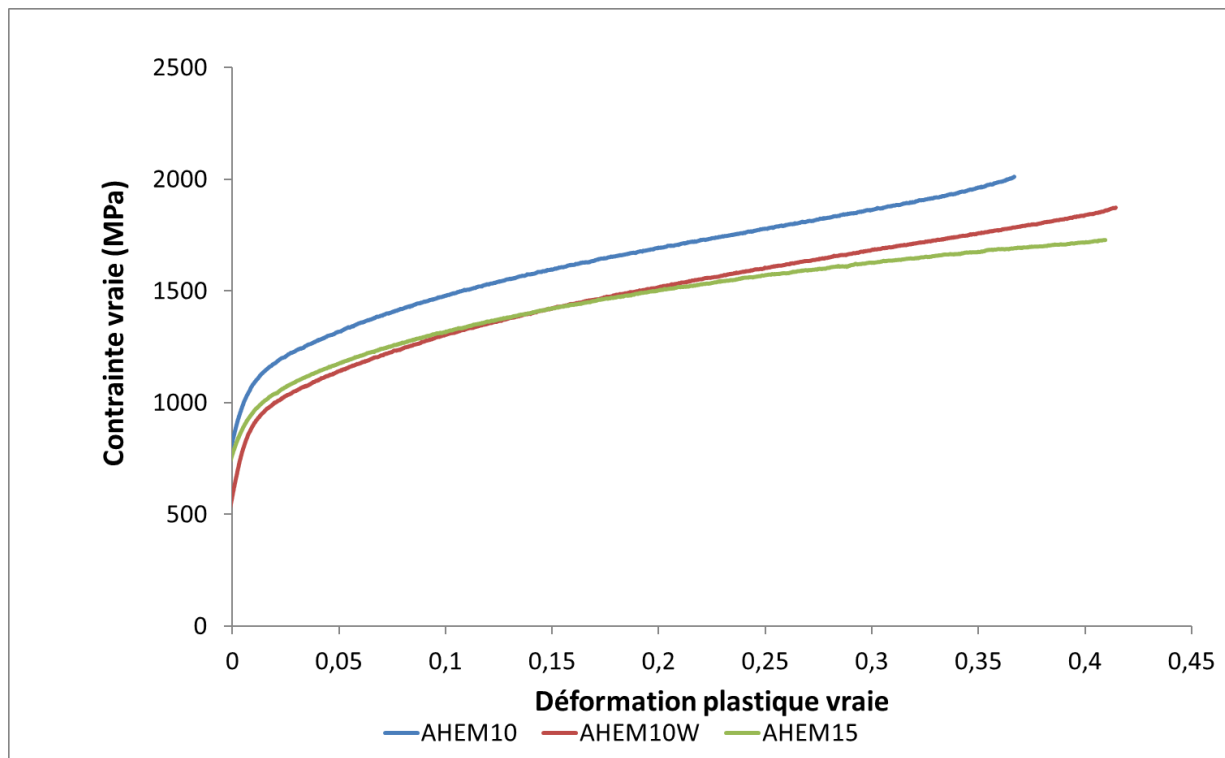


Figure 54 : Réponses en compression de mélanges de poudres frittés à partir de trois nuances d'alliage.

Les trois compositions chimiques atteignent une déformation de près de 40% lors des essais de compression, cependant celle du AHEM10 est légèrement inférieure aux autres, et dans le même temps sa résistance mécanique est plus élevée (Tableau 11). Ceci s'explique par la proportion plus importante de niobium et de molybdène, qui en plus de diminuer la densité, forment plus facilement des oxydes qui vont venir renforcer l'échantillon et faciliter sa densification, mais également le fragiliser. L'ajout de tantale et de tungstène au contraire augmente le taux de déformation et la densité au détriment de la résistance mécanique. Ils sont également plus difficiles à fritter étant donné leur point de fusion plus élevé, ce qui augmente la porosité de l'échantillon après frittage.

Des tirs de 25 APDS (Armour-Piercing Discarding Sabot) ont été réalisés à partir de noyaux de longueur 44,7mm et de diamètre 13mm prélevés dans des disques frittés par SPS (Figure 40c). Les données de pénétration, obtenues à partir de l'approche de Couque et al. [173] avec une dureté Brinell de la cible de blindage de 280 et une vitesse d'impact de 1200 m/s, sont récapitulées dans le tableau 12. Le but est d'évaluer les performances en pénétration des différentes nuances par rapport à l'alliage de tungstène de référence type DY2 de densité 17,5.

	AHEM10	AHEM15	AHEM10W
Pénétration (mm)	31,0	34,5	35,5
Pénétration correction densité (mm)	35,8	41,3	40,0
Comparaison alliage de tungstène	-18,0%	-6%	-9,5%

Tableau 12 : Résultats en pénétration lors de tirs de 25 APDS de trois nuances d'alliages WMoTaNb.

A ce stade, comme les cycles de frittage ne sont pas optimisés puisque les noyaux usinés ne sont pas totalement densifiés, une correction pour évaluer leur performance pour une densité relative proche de 100% a été appliquée. C'est le AHEM15 qui présente le meilleur résultat comparé aux deux autres compositions. Même s'il n'égale pas l'alliage de tungstène de référence, il n'y a que 6% d'écart en pénétration par rapport à cet alliage.

4 – Conclusion intermédiaire

Le frittage de l'alliage WMoTaNb (AHEM10) a été réalisé à partir de mélanges poudres métalliques pures. L'évaluation de ses propriétés mécaniques montre que celles-ci sont supérieures à celles de la littérature pour un alliage équimolaire préparé par fusion à l'arc ou par activation mécanique suivi d'un frittage SPS. Cependant, ces propriétés ne sont pas encore suffisantes en termes de densité et de ductilité en traction. En effet, les analyses montrent que la densification n'est pas complète, puisqu'on observe un certain nombre de pores au sein de l'échantillon, ce qui était attendu d'après l'aspect des courbes de frittage. La densité intrinsèque de l'échantillon est elle-même trop faible par rapport à celle attendue. De plus, malgré la déformation élevée atteinte en compression quasi-statique, aucune ductilité n'a pu être observée en traction. L'utilisation d'une poudre de plus faible granulométrie n'a pas permis d'améliorer les propriétés de l'alliage, les performances des échantillons frittés à partir de poudre de 5 μ m se sont, au contraire, révélées moins élevées. Ces problèmes ont conduit à l'élaboration de nouvelles nuances d'alliages privilégiant le tantale et le tungstène pour notamment augmenter la densité des pièces, la densité visée étant de 17,0. L'augmentation de la proportion de ces deux éléments a rendu le frittage plus difficile, comme le montre la comparaison des taux de porosité ouverte, cependant la nuance AHEM15 a été retenue en raison de ses meilleures performances en pénétration. Ces résultats sont résumés dans la figure 55. En revanche il est indispensable pour cette nuance AHEM15 de rechercher de nouvelles conditions de frittage et de mélangeage pour éliminer la porosité tout en améliorant l'homogénéité chimique, ce qui est l'objet du chapitre III.

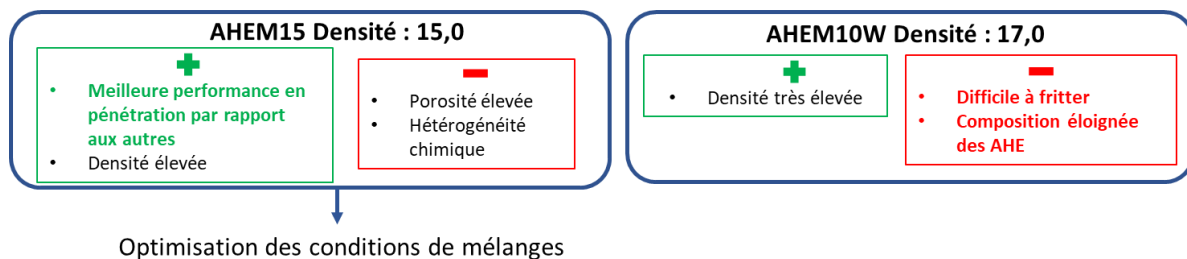


Figure 55 : Schéma bilan des résultats obtenus par la voie mécanique et suite à l'optimisation de la composition chimique.

Chapitre III – Préparation des poudres de l’alliage AHEM15 par les voies mécaniques : frittage et propriétés

La voie mécanique, consistant à broyer des mélanges de poudres métalliques pures de $45\mu\text{m}$ dans les proportions souhaitées, a été choisie pour la préparation des alliages à haute entropie (AHE) de type WMoTaNb (nuance AHEM15). Cette technique est souvent utilisée dans la conception d’AHE, elle est particulièrement intéressante puisqu’elle évite de passer à l’état liquide et nécessite donc beaucoup moins d’énergie pour la préparation des métaux réfractaires comme le tantale et le tungstène. Elle présente aussi l’avantage de permettre le contrôle de la microstructure des poudres en jouant sur la puissance (énergie et fréquence des chocs) de broyage qui est l’un des paramètres clés pour le contrôle de la microstructure de la poudre. La figure 56 présente l’évolution des principaux paramètres comme le temps de frittage, la taille des grains et l’homogénéité du mélange en fonction de l’énergie de broyage. Il est essentiel de maîtriser l’étape de préparation des mélanges de poudres en vue de maîtriser les caractéristiques des poudres en termes de granulométrie (taille, forme et distribution), de composition chimique (formation des phases souhaitées) ou encore de comportement au frittage.

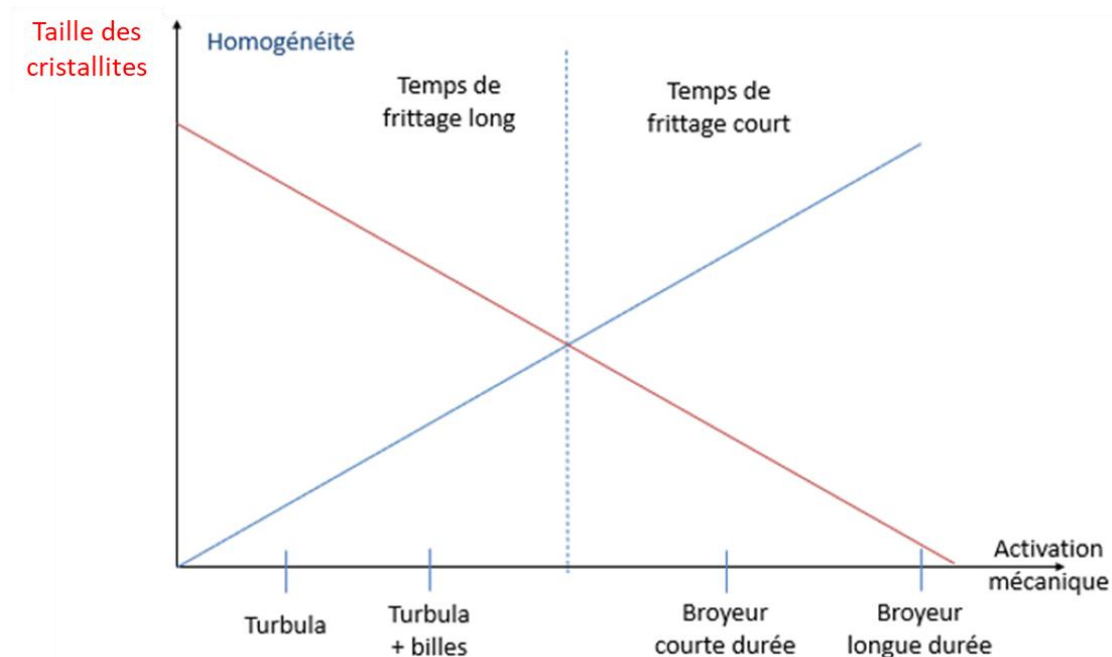


Figure 56 : Schéma de l'évolution de la taille des grains et de l'homogénéité du mélange de poudre en fonction de l'énergie de broyage.

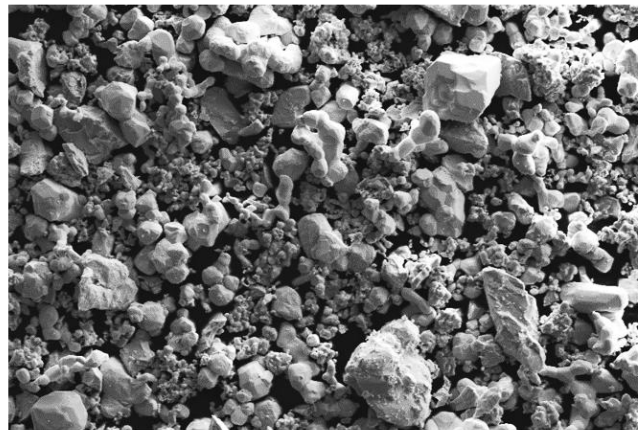
Afin d'étudier l'influence de l'énergie sur le mélange des poudres, trois techniques ont été utilisées : le mélange par turbula avec billes, le broyage de courte durée, beaucoup plus énergétique (i.e. souvent appelé activation mécanique) et, enfin, le broyage de longue durée autorisant la réalisation d'une mécanosynthèse. Pour limiter les risques d'oxydation lors de l'opération de mélangeage, toutes les préparations ont été réalisées en boîte à gants sous atmosphère argon.

1 – Mélange par turbula

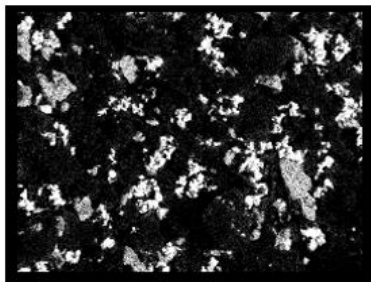
Comme pour la préparation des mélanges de poudres de l'alliage AHEM10, c'est le mélange par turbula avec l'ajout de billes en acier trempé de 15mm de diamètre de poudres de la nuance AHEM15 qui a été retenu en raison de la simplicité de sa mise en œuvre. De plus, les essais précédents ont montré qu'il était possible d'atteindre de bonnes propriétés mécaniques en compression et, ce, sans modifier la morphologie des grains de poudre ni activer mécaniquement cette poudre via un broyage à haute énergie.

1.1 – Poudres

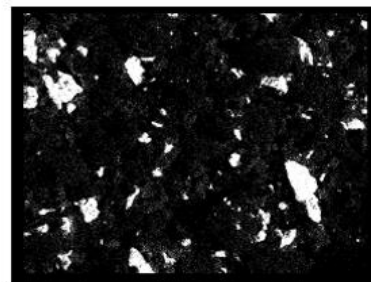
Le mélange des poudres des quatre éléments (W, Mo, Ta et Nb) par turbula en présence de billes en acier trempé est présenté dans la figure 57. La poudre n'a pas été affectée par les conditions de mélangeage, puisque la morphologie des particules de poudre n'a pas été modifiée. Elle est totalement comparable à celle obtenue lors d'un mélange sans billes. La cartographie chimique réalisée par EDX montre des particules de poudre distinctes les unes des autres, même s'il est difficile d'en tirer des conclusions définitives étant donné l'important relief observé à la surface des poudres et la grande disparité de tailles et de formes entre les différents éléments.



40µm

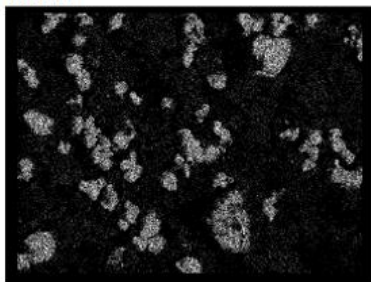


Mo La1

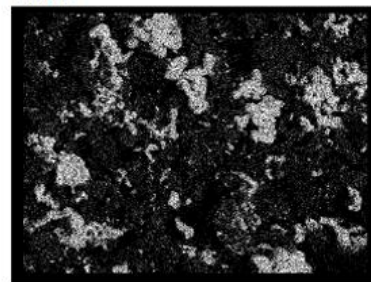


Nb La1

40µm



W La1



Ta La1

Figure 57 : Images MEB en mode électrons secondaires du mélange de poudres AHM15 préparé par turbula b) Cartographie chimique réalisée par EDX sur le mélange de poudre.

L'analyse DRX réalisé sur le mélange de poudres préparé par turbula avec billes (Figure 57) confirme l'hypothèse selon laquelle le mélange est peu énergétique. Le diffractogramme correspond en effet à la somme des pics de DRX des éléments purs pris séparément.

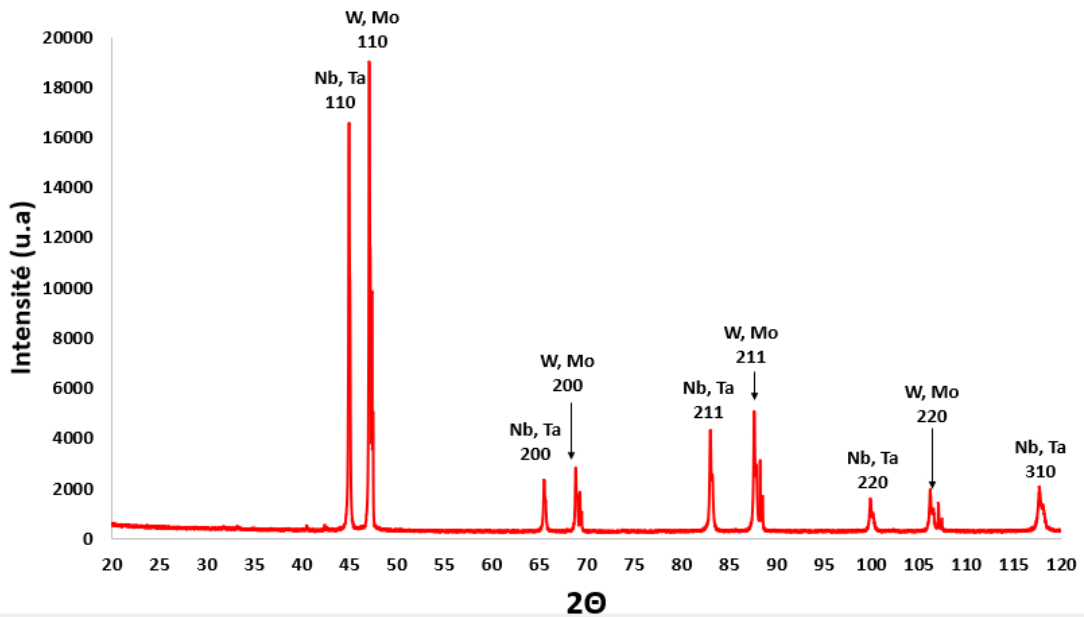


Figure 58 : Diffractogramme du mélange de poudres AHM15 réalisé au turbula en présence de billes.

Ces analyses montrent que le mélange par turbula avec des billes n'apportent aucune modification aux poudres que ce soit au niveau de la morphologie ou au niveau des phases présentes.

1.2 – Frittage et caractérisations

Le mélange préparé précédemment a ensuite été fritté par SPS à 1850°C pendant 30 minutes à 50MPa. Ce chargement uniaxial n'a été appliquée qu'à partir de 1000°C

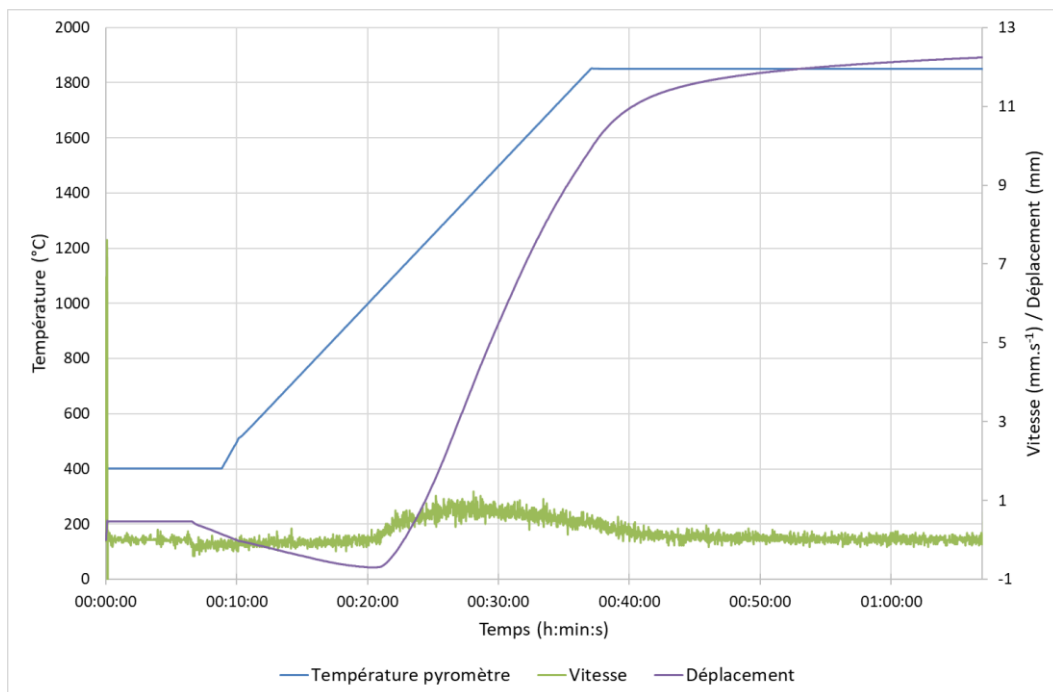


Figure 59 : Courbe de frittage d'un mélange de poudres préparé par turbula de la nuance AHM15.

Le frittage commence vers 1050°C, après le début de la mise en charge et la vitesse maximum est atteinte autour de 1450°C. Lors du palier à la température de frittage, on voit que la durée de celui-ci n'est pas suffisante pour atteindre une densification maximale. Les diffractogrammes de la figure 60 sont ceux d'un échantillon fritté à partir d'une poudre mélangée par turbula, auquel est superposé le diffractogramme de la poudre ainsi que celui d'un échantillon fritté sans temps de palier à 1850°C afin de déterminer si ce palier est réellement nécessaire pour permettre une diffusion plus efficace des éléments. En comparant le diffractogramme du mélange de poudres à celui de l'échantillon sans palier, on peut noter un élargissement des pics de DRX. Les phases des métaux purs, cubiques centrées pour tous les éléments, ont tendance à s'effacer pour laisser place à deux phases CC, l'une correspondant au réseau proche de celui du tungstène avec un paramètre de maille de 0,316nm et l'autre de paramètre de maille de 0,330nm, correspondant donc aux réseaux du tantale et du niobium. Après un palier de 30 minutes à 1850°C, une nouvelle phase de type AHE de paramètre de maille 0,322nm est formée, semblable à la solution solide observée dans le cas du AHEM10, ceci prouve que la diffusion des éléments a bien lieu lors du palier et conduit à la formation de la phase unique la plus stable thermodynamiquement. En effet, le paramètre de maille théorique de phase AHE de la composition AHEM15 est de 0,320nm. Ainsi, il y a formation de deux phases, la phase AHEM10 (0,322 nm) qui est la plus stable comme indiqué par les calculs thermodynamiques et une seconde phase riche en tungstène (0,316 nm) liée à l'excès de tungstène ajouté pour augmenter la densité. Ainsi, cette étude montre qu'il est possible de réaliser au cours du frittage du mélange de poudres (AHEM15), la formation d'un composé biphasé constitué de la phase CC WMoTaNb (AHEM10) et d'une phase CC riche en tungstène. En complément, une analyse chimique locale au MEB a ensuite été réalisée en vue de mieux apprécier la microstructure générée.

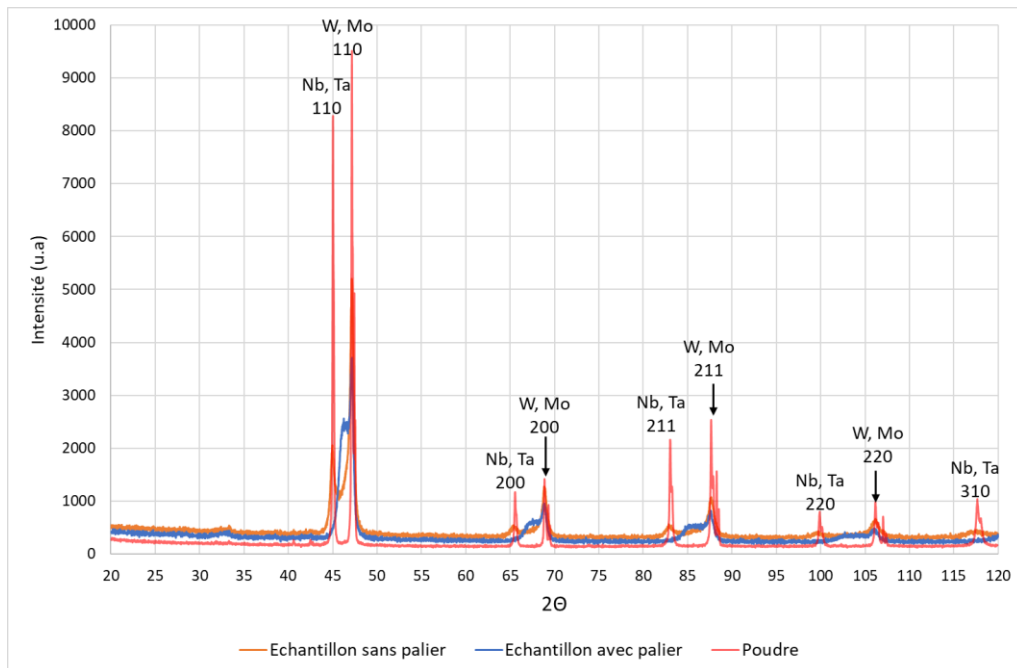


Figure 60 : Diffractogrammes d'un mélange de poudres AHM15 préparé par turbula, et des échantillons frittés avec et sans palier à partir de ce mélange.

La figure 61 présente les images MEB en mode électrons secondaires d'un échantillon fritté à partir du mélange de poudres préparé par turbula. Cet échantillon présente une microstructure très hétérogène, certaines particules de poudre n'ont quasiment pas été déformées lors du frittage sous charge, et des pores de moins de $1\mu\text{m}$ de diamètre sont également visibles aux joints de particules. D'après les différentes nuances de gris, au moins trois zones de compositions chimiques différentes sont observées.

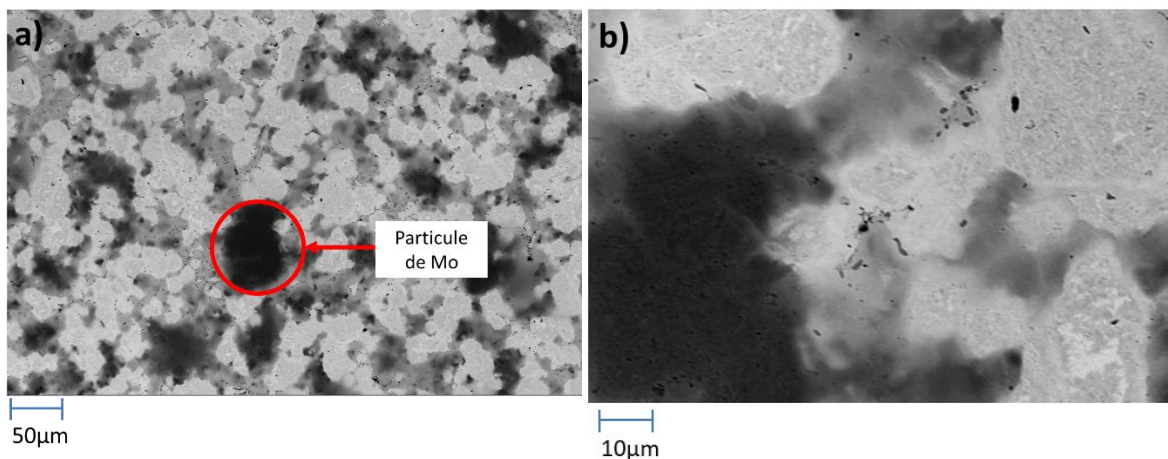


Figure 61 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres AHM15 préparé par turbula, grossissement a) X200, b) X1000.

D'après la cartographie chimique présentée dans la figure 62, c'est le tungstène qui compose principalement la phase la plus claire, formée de particules très peu déformées et relativement pures. Les particules sont de la même forme et de la même taille que les particules de la poudre de tungstène utilisée pour la préparation du mélange, soit environ $70\mu\text{m}$. Les trois autres ont une répartition plus homogène, bien que certaines particules de molybdène pures soient isolées comme le montre la cartographie chimique de la figure 62.

Ainsi cette observation est comparable aux analyses par DRX qui montrent la présence de deux zones majoritaires : une contenant le tungstène et une AHE contenant les quatre éléments.

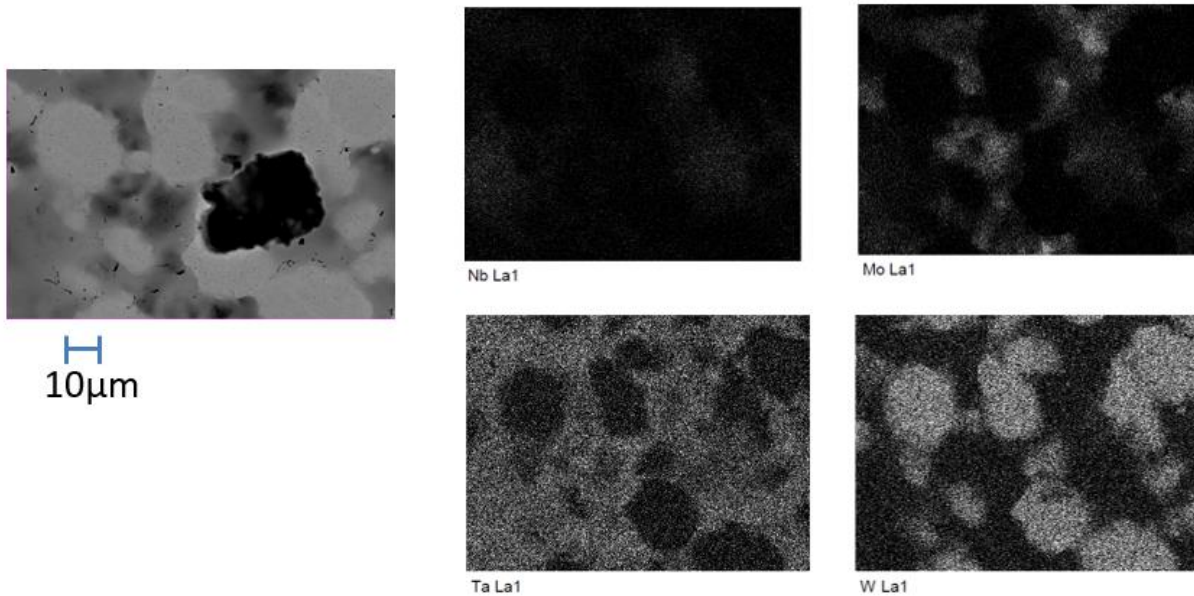


Figure 62 : Cartographie chimique par EDX d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par turbula.

La microstructure d'un mélange de poudres préparé par turbula, mais fritté cette fois sans temps de palier lors du frittage, est présentée sur la figure 63.

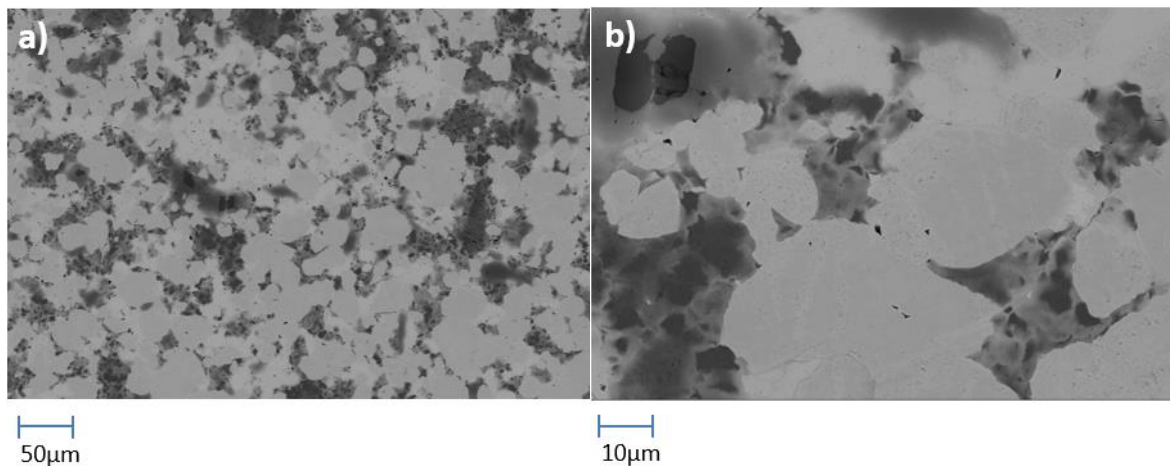


Figure 63 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté sans palier à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par turbula, grossissement a) X200, b) X1000.

Les microstructures obtenues après frittage avec palier (Figure 61) et sans palier (Figure 63) sont très semblables, la porosité notamment semble très peu évoluer avant et après le palier. Toutefois deux différences peuvent être mise en évidence : (i) les petites particules de molybdène, de 10µm et moins, sont plus nombreuses alors que pour le cycle complet il reste

principalement des particules de 100µm environ, (ii) la zone grise, intermédiaire entre la blanche riche en tungstène et la noire riche en molybdène, est beaucoup moins présente. De même en comparant les cartographies chimiques avec palier (Figure 62) et sans palier (Figure 64), la répartition du tantale n'est pas aussi homogène, son numéro atomique étant très élevé, il apparaît blanc comme le tungstène. Cette cartographie chimique montre que la composition est beaucoup moins homogène lorsqu'il n'y a pas de palier de frittage, les différentes zones de compositions chimiques différentes sont plus nettement délimitées.

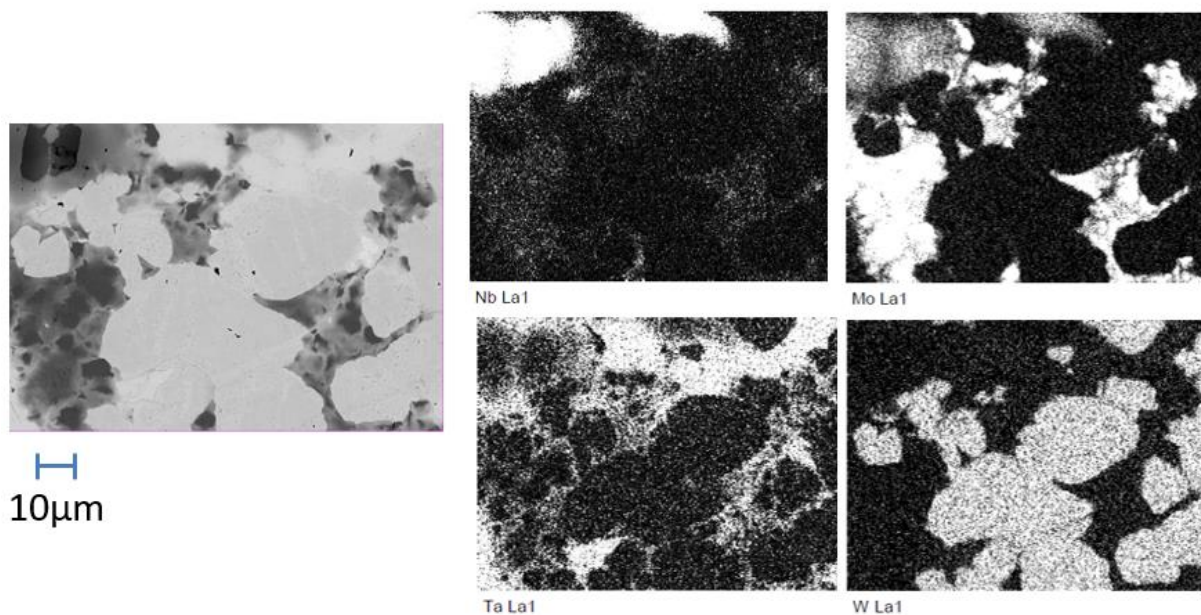


Figure 64 : Cartographie chimique par EDX d'un échantillon fritté sans palier à partir d'un mélange de poudres AHM15 préparé par turbula.

Ces résultats concernant le frittage de poudres mélangées par turbula sont en accord avec les analyses de phases ainsi que les caractérisations des poudres. La microstructure est hétérogène, avec notamment la présence de particules de tungstène peu déformées. Le palier de frittage a bien un intérêt dans ces conditions en favorisant notamment la diffusion du tantale et du molybdène pour conduire à la formation de deux phases CC. Le tableau 13 indique les résultats obtenus pour le frittage d'un échantillon fritté à partir du mélange de poudres préparé par turbula (i.e. nuance AHM15) avec et sans palier de maintien à la température de frittage.

	Sans palier	Avec palier
Densité	12,89	13,9
Porosité ouverte	14,9%	6,8%
Dureté HV10	169	275
Rp0,2 (MPa)	557	897
Déformation en compression	40%	40%

Tableau 13 : Propriétés mécaniques d'un échantillon fritté avec et sans palier à partir d'un mélange de poudres de nuance AHM15 préparé par turbula.

Les résultats confirment l'intérêt du palier pour la densification de l'échantillon, la densité augmente de 12,89 sans palier à 13,9 avec palier. Cette amélioration de la densité se traduit également par une augmentation des propriétés mécaniques.

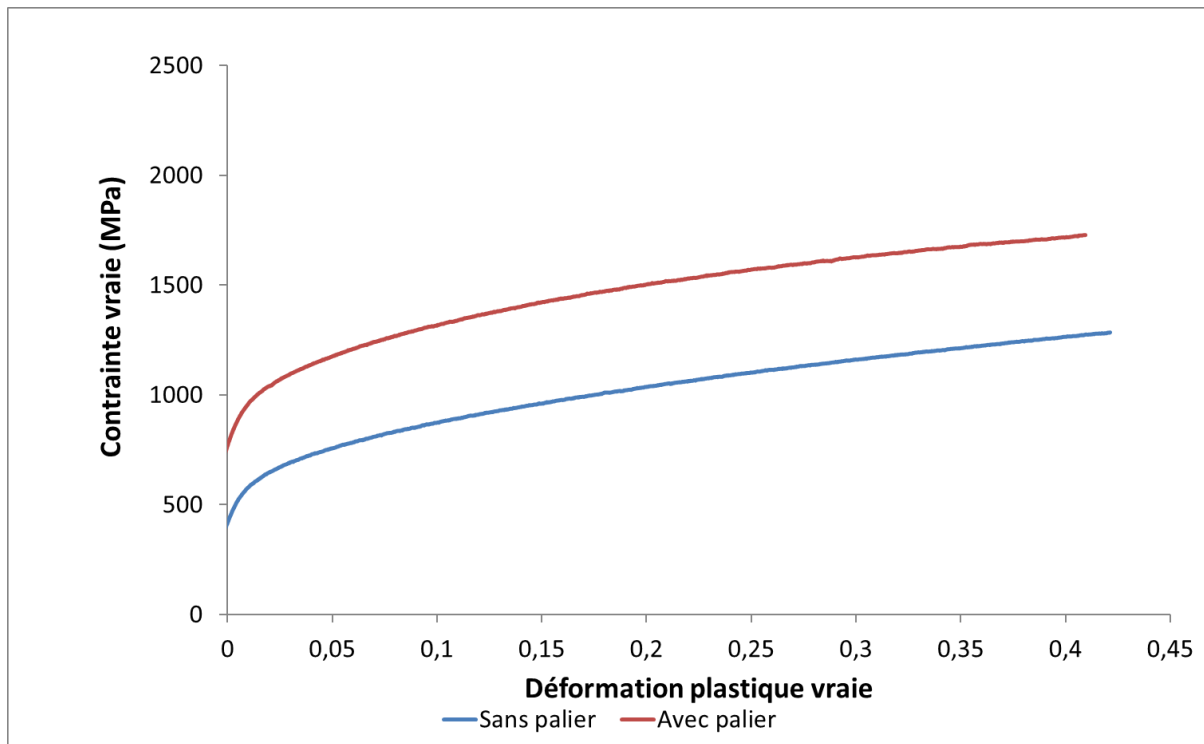
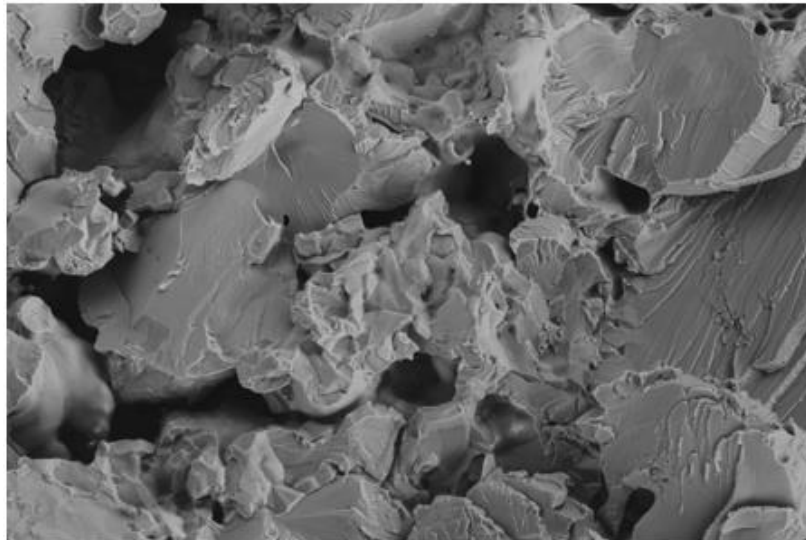


Figure 65 : Réponses contrainte déformation des échantillons frittés avec et sans palier à partir d'un mélange de poudres de nuance AHEM15 préparé par turbula.

Dans les deux cas, l'échantillon atteint une déformation de plus de 40% lors des essais de compression (Figure 65), mais l'absence de palier est fortement préjudiciable à la résistance mécanique puisque celle-ci passe de 897MPa avec palier à 557MPa sans palier. De la même façon la dureté passe de 275HV à 169HV. On a donc un véritable effet du temps de palier sur les propriétés mécaniques de l'échantillon associé aux modifications de la composition chimique et de la microstructure au sein des frittés lors du maintien en température.

Des essais de traction ont pu être menés sur des éprouvettes usinées dans les échantillons frittés. Malheureusement, ceux-ci se sont avérés trop fragiles et ont cassé dès le début de l'essai. Le faciès de rupture a été observé au MEB pour essayer de déterminer les raisons de cette rupture prématurée (Figure 66).



10 μ m

Figure 66 : Observation MEB en mode électrons secondaires du faciès de rupture d'éprouvette de traction d'un mélange de poudres AHEM15 fritté préparé par mélange turbula, grossissement x1500.

Sur le faciès de rupture de la figure 66, il est observé à la fois des ruptures transgranulaires, majoritairement à l'intérieur des grains de tungstène, mais également des ruptures intergranulaires. L'échantillon est en effet très poreux, ce qui explique en grande partie sa fragilité.

Le mélange par turbula en présence de billes, bien qu'il soit simple à mettre en place a très peu d'effet sur l'homogénéité de la microstructure. En effet, il ne permet pas de réaliser un mélange intime entre les grains de poudre et n'est pas assez énergétique pour activer mécaniquement la poudre et donc faciliter la diffusion. C'est pourquoi les échantillons frittés ont une microstructure très hétérogène, dans laquelle on distingue nettement des particules de poudres intactes. Cela illustre la nécessité d'aller vers des méthodes de broyages plus énergétiques.

2 – Activation mécanique : broyage de courte durée

L'objectif du mélange de poudres préparé par turbula ou après un broyage à haute énergie de courte durée est d'obtenir un mélange des poudres le plus homogène possible pour ensuite effectuer un frittage réactif par SPS, la mise en solution des éléments aura donc lieu durant le frittage.

A l'inverse du mélange par turbula, le broyage à haute énergie va permettre de modifier profondément la microstructure des poudres. Le but n'est pas uniquement de réaliser un mélange homogène mais également « d'activer mécaniquement » le mélange de poudres en formant des agglomérats microniques nanostructurés composés de défauts structuraux. La microstructure « hors équilibre » de ces agglomérats est induite lors de la succession de phénomènes de fractures et de soudures. Ces agglomérats seront constitués d'un mélange intime de chaque élément puisque les chemins de diffusion seront raccourcis pour

permettre à la fois une mise en solution plus aisée des différents éléments au cours du frittage et une densification accélérée.

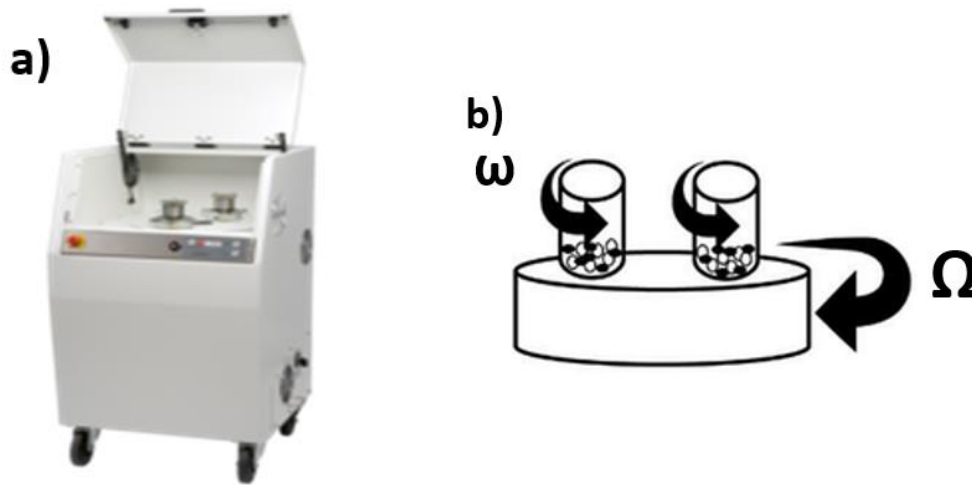


Figure 67 : a) Broyeur pulverisette 4 premium Line Fritsch b) schéma de la vitesse de rotation des jarres (ω) par rapport à celle du plateau Ω [125].

Le broyage a été effectué à l'aide d'un broyeur planétaire de type Pulverisette 4 premium line de Fritsch (Figure 67a) composé de deux jarres et d'un plateau (Figure 67b). Ce broyeur est caractérisé par deux rotations en tours par minute, avec Ω la rotation du plateau et ω la rotation des jarres. Le broyage est effectué dans des jarres en acier trempé de 500 ml. Les billes utilisées sont également en acier trempé, de diamètre 15mm. Les conditions de broyage ont été déterminées à partir de l'expérience de l'équipe et, notamment, via des essais réalisés sur le broyage d'une poudre de molybdène [174]. Ainsi le rapport de masse de billes sur masse de poudre (Ball to Powder mass Ratio – BPR) a été fixé à 6,5, ce qui permet d'obtenir un broyage efficace de la poudre tout en limitant la masse de bille à utiliser, afin d'augmenter la quantité de poudre broyée. La durée de broyage a été fixée à 4h sans pauses. Les vitesses de rotation sont de -250 rotations par minute pour les jarres (ω) et de +250 rotations par minute pour le plateau tournant (Ω). Les vitesses de rotation, d'intensité égale mais dans des directions opposées ont été choisies de manière à privilégier le mode friction par rapport au mode choc [175]. Ce sont en effet les phénomènes de frictions entre les grains de poudre, les billes de broyage et les parois de la jarre qui sont les plus efficaces pour former des agglomérats microniques nanostructurés dans lesquels les différents éléments sont mélangés intimement.

2.1 – Poudres

Les différences par rapport au mélange par turbula commencent à apparaître lors du broyage à haute énergie et, ce, même pour des durées de broyage courtes. La figure 68 présente la superposition du diffractogramme du mélange de poudres préparé au turbula avec celui obtenu sur un mélange « mécaniquement activé » de courte durée (i.e. activation mécanique). Un élargissement des pics de DRX associé à la diminution de la taille des cristallites et à l'augmentation du taux de microdistorsions (i.e. dues à la création de défauts structuraux) est observé. Cet élargissement rend difficile la séparation des pics de DRX des éléments appartenant à la même colonne de la classification périodique puisqu'ils possèdent des paramètres de maille proches comme le niobium et le tantale, avec une phase de

paramètre de maille moyen autour de 0,330nm ou le tungstène et le molybdène, avec une phase de paramètre de maille de 0,316nm. Toutefois, cet élargissement peut également être responsable pour chacun des systèmes à une mise en solution partielle d'un des éléments dans le réseau de l'autre.

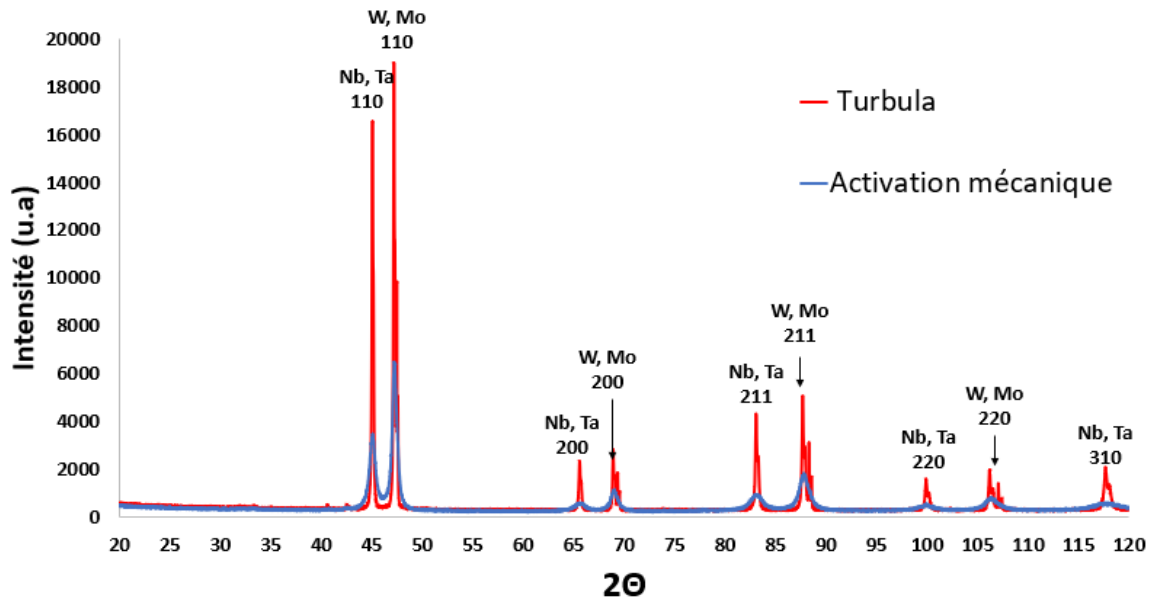


Figure 68 : Superposition des diffractogrammes des poudres obtenues par mélange des poudres AHEM15 au turbula et après un broyage court.

Le broyage de courte durée a fortement modifié les microstructures et la morphologie de la poudre comme le montre la figure 69. En effet, la morphologie des grains après broyage mécanique à haute énergie est totalement différente de celles des poudres initiales (Figure 35). Les phénomènes de fractures et de soudures successifs ont conduit à la formation de nouveaux grains ou agglomérats de poudre, de l'ordre d'une centaine de microns, d'aspect lamellaire comme on peut le voir sur l'image de la figure 69. La densité des poudres a été mesurée par pycnométrie hélium. Celle-ci est de 15,0, en augmentation par rapport à celle du mélange de poudres par turbula. Cette augmentation peut s'expliquer par la formation de nouveaux agglomérats de poudre grâce aux phénomènes de fractures/soudures mais également au broyage des agglomérats peu denses présents dans les poudres de départ.

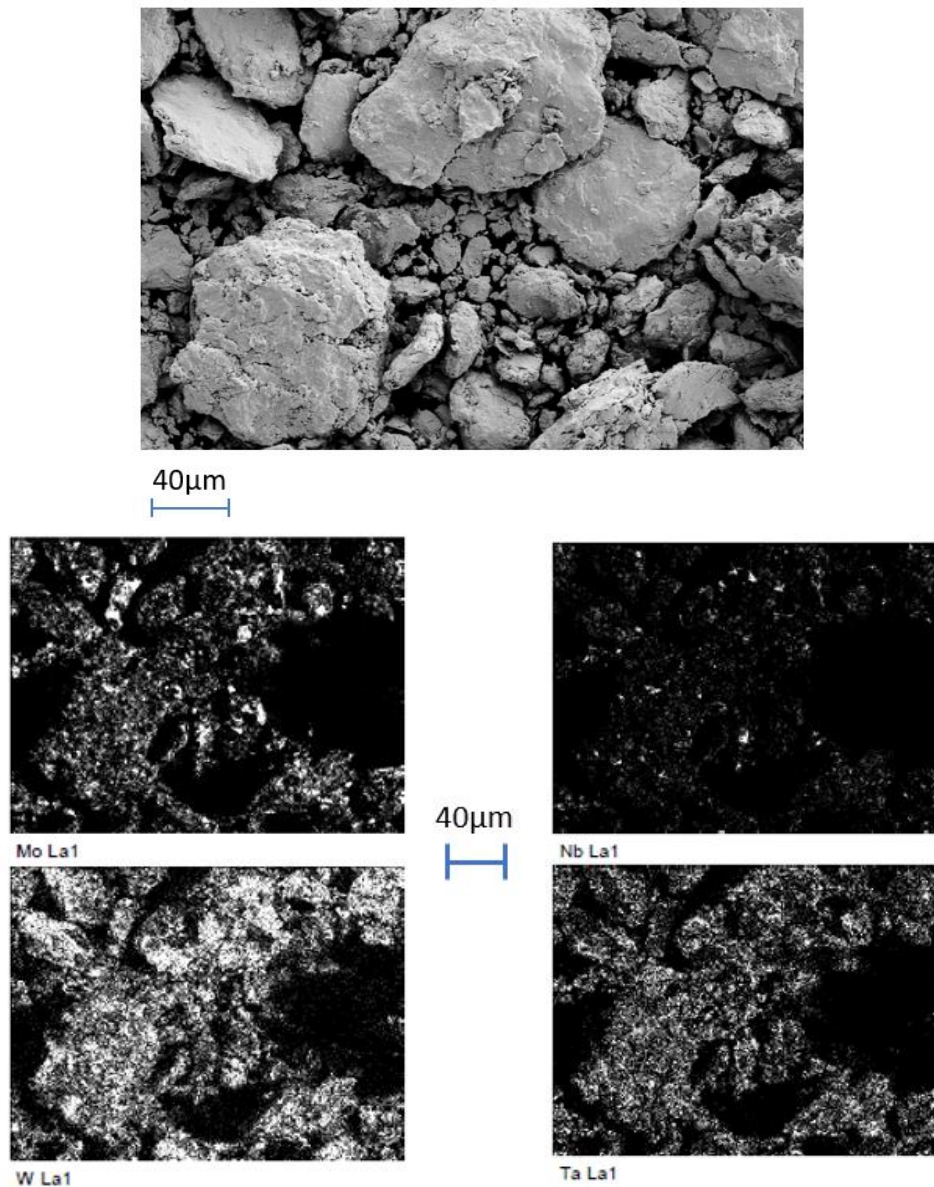


Figure 69 : a) Images MEB en électrons secondaires du mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage court b) cartographie chimique de la poudre.

La cartographie chimique de la figure 69 montre que la composition chimique à l'intérieur des agglomérats mécaniquement activés est beaucoup plus homogène que précédemment et, ce, en accord avec les analyses réalisées par DRX (Figure 68). Ainsi il convient d'étudier le comportement au frittage de ces agglomérats mécaniquement activés.

2.2 – Frittage et caractérisations

Le mélange de poudres (W, Mo, Ta, Nb) préparé par broyage de 4h a été fritté à 1850°C pendant 30min et 50MPa.

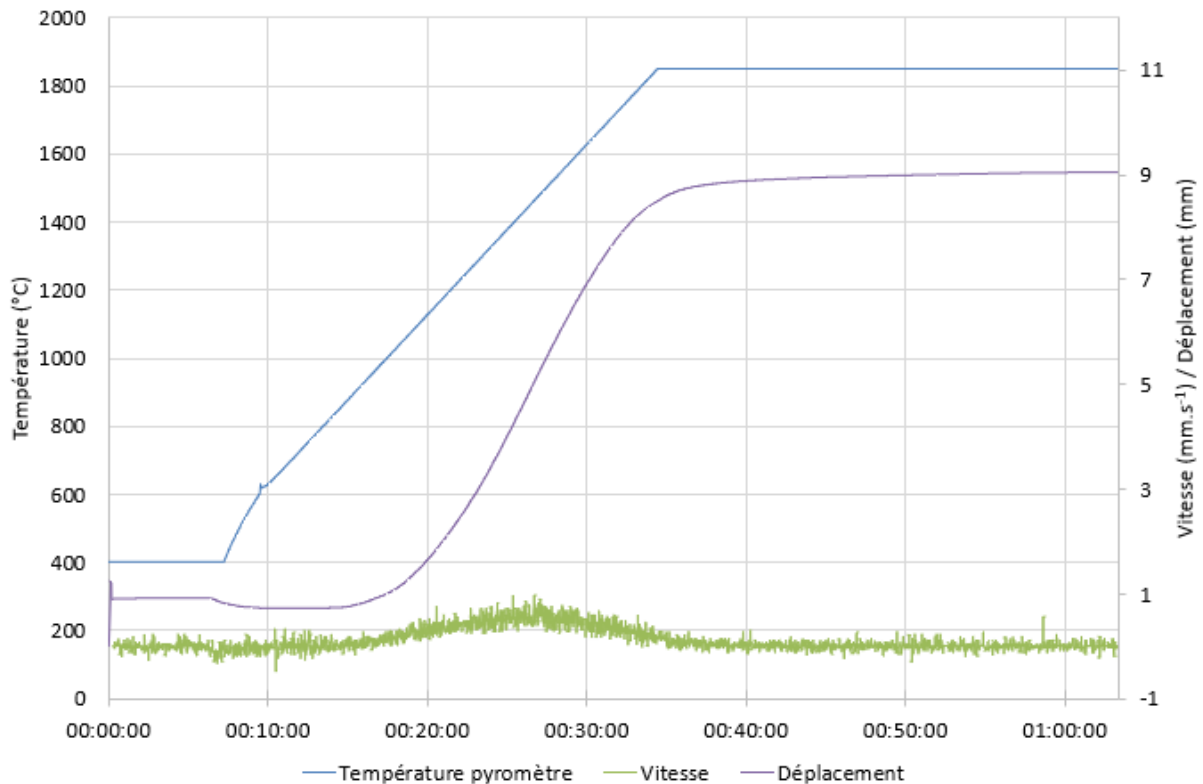


Figure 70 : Courbes de frittage d'un mélange de poudres AHM15 broyé 4h.

Cette fois ci, le frittage commence dès 850°C, soit avant l'application de la pression, cependant le maximum de déplacement reste à la même température, autour 1450°C (Figure 70). Le déplacement est quant à lui beaucoup plus stable à 1850°C que lors du frittage du mélange préparé par turbula. On voit clairement sur la courbe de déplacement qu'il se stabilise rapidement dès le début du palier à 1850°C. Ces informations confirment que l'activation mécanique des poudres a été efficace et a bien permis de faciliter leur densification.

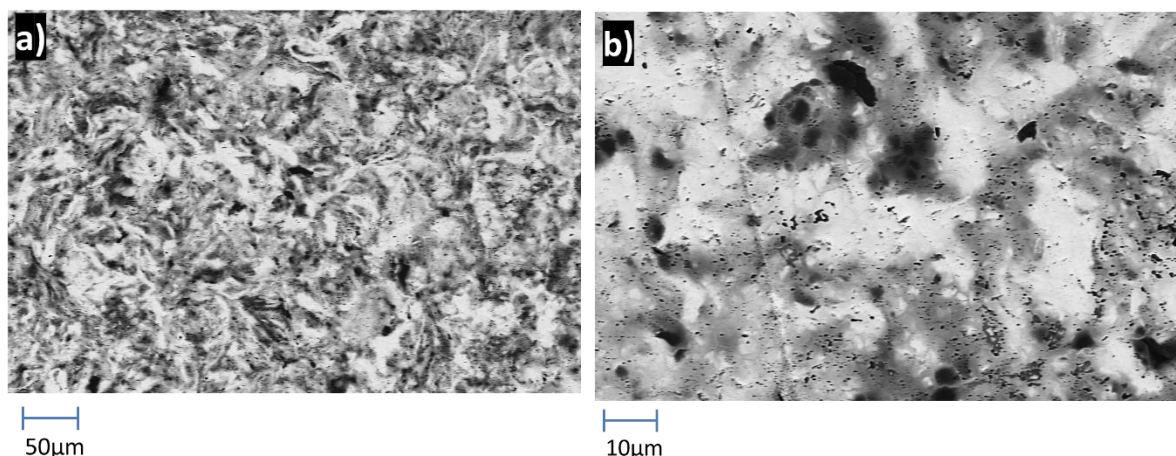


Figure 71 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres AHM15 préparé par un broyage court, grossissement a) X200, b) X1000.

La microstructure d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage court de 4h apparaît beaucoup plus déformée que pour le mélange par turbula (Figure 71). On peut observer une structure lamellaire typique des broyages de courte durée, où les particules ou grains ont été déformés puis resoudés ensemble.

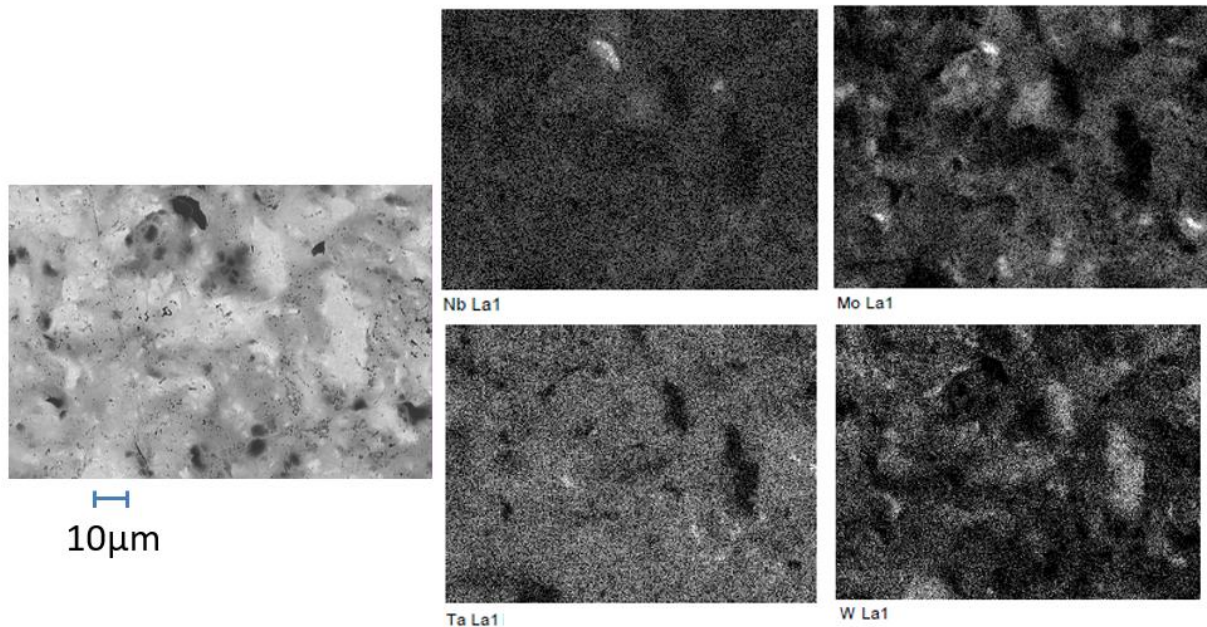


Figure 72 : Cartographie chimique par EDX d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage court.

La cartographie chimique (Figure 72) permet de confirmer que la répartition des éléments est la même que pour les échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula en présence de billes (Figure 62). En effet, les zones de compositions chimiques différentes présentes semblent être les mêmes que pour le mélange par turbula : une zone claire, une zone grise et une zone sombre. La zone noire est composée soit de molybdène soit de niobium pur, la grise d'un mélange de tantale, de niobium et de molybdène, mais également de tungstène. Cependant, les particules de tungstène, qui sont cette fois moins nombreuses et plus petites, sont séparées par d'autres particules composées de Ta, Nb et Mo.

Etant donné la rapidité avec laquelle le déplacement se stabilise une fois la température de frittage (1850°C) atteinte, il est intéressant d'étudier la microstructure d'un mélange de poudres fritté sans temps de palier. Lorsque l'on compare les deux microstructures (avec palier figure 71 et sans palier figure 73) la principale différence est la présence de pores aux joints de particules voire des agglomérats. Dans ce cas, le palier favorise la densification de l'échantillon sans pour autant permettre une meilleure homogénéité chimique.

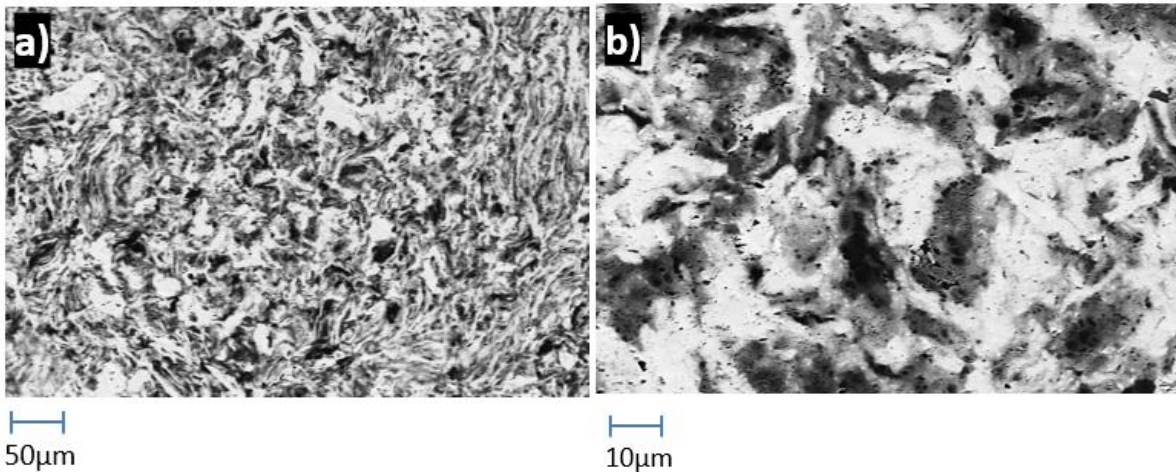


Figure 73 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté sans palier à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage court de 4h, grossissement a) X200, b) X1000.

Si l'activation mécanique permet d'augmenter la réactivité de la poudre pour faciliter le frittage, elle entraîne également une plus grande sensibilité des poudres à l'oxydation. Ainsi après le broyage sous argon, lorsque les poudres sont remises à l'air au moment du remplissage de la matrice, une réaction exothermique associée à l'oxydation est observée. Afin d'éviter ce phénomène, le frittage de cette poudre a été réalisé avec une étape de remplissage de la matrice en boîte à gants, ce qui réduit les risques de contact direct entre la poudre et l'air.

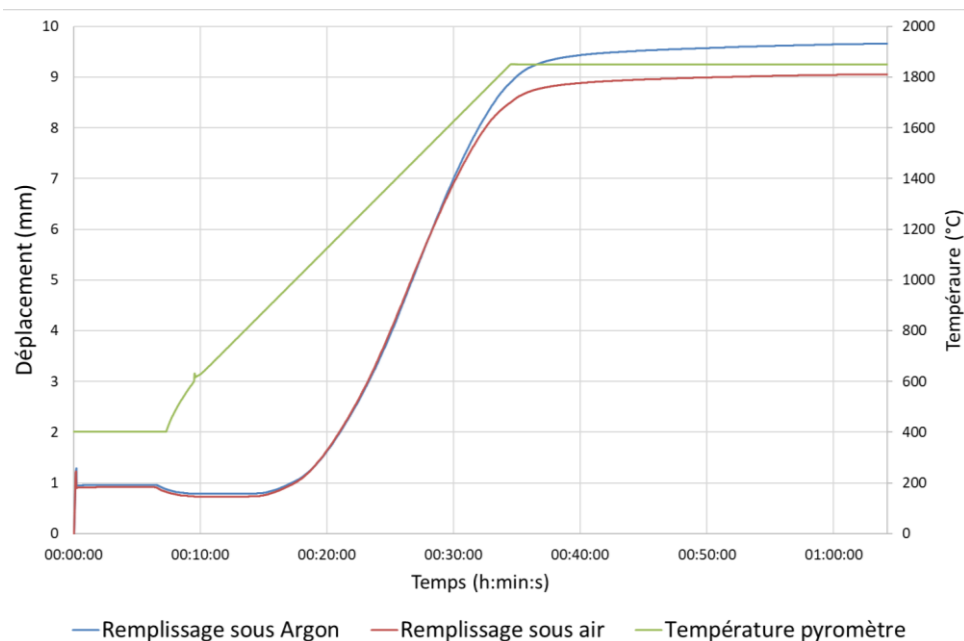


Figure 74 : Courbes de frittage du mélange de poudres AHEM15 broyé 4h lors du remplissage de la matrice sous argon et sous air.

Comme on peut le voir sur les courbes de la figure 74, il n'y a pas de différence lors du frittage que le remplissage des matrices s'effectue sous air ou sous argon. Les températures de début de frittage ainsi que l'allure des courbes de déplacement sont les mêmes. La seule différence est le déplacement plus important de la poudre lors du frittage réalisé avec un remplissage de la matrice sous argon.

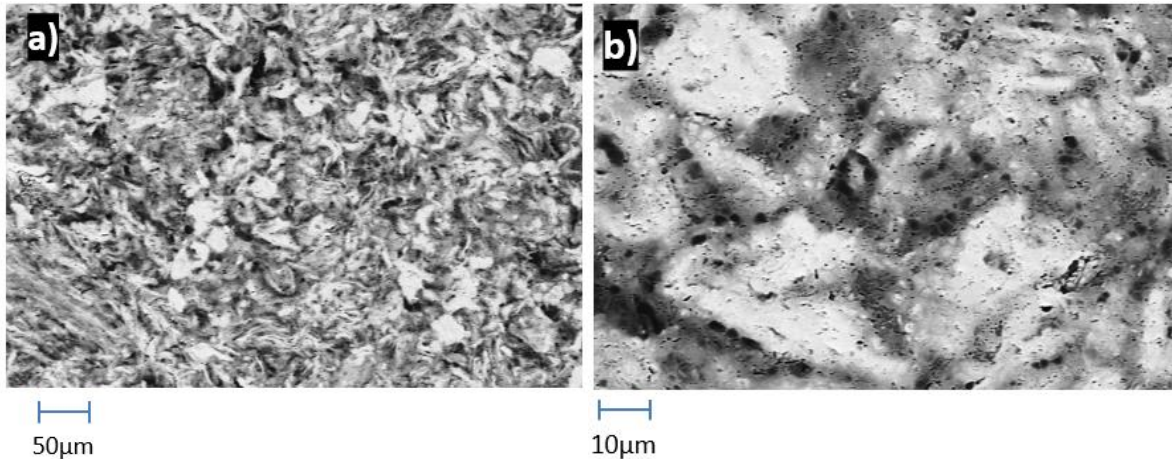


Figure 75 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté avec remplissage en boîte à gants à partir d'un mélange de poudres AHM15 préparée par broyage court, grossissement a) X200, b) X1000.

Comme on peut le voir sur la figure 75, le choix de l'atmosphère de préparation de la poudre n'exerce pas une influence significative sur la microstructure de la poudre. Il est possible que la poudre ait déjà été oxydée lors du broyage si les jarres n'étaient pas parfaitement étanches. De plus, lors de l'étape du transfert de la boîte à gants jusqu'à la machine SPS, la matrice est forcément remise en contact de l'air et celui-ci peut s'être infiltré dans la matrice jusqu'à la poudre, notamment lors de l'étape de précompaction à froid. La cartographie chimique confirme les résultats précédents, la répartition des éléments est la même quelle que soit l'atmosphère de remplissage.

La densification n'est pas le seul phénomène recherché lors du frittage. Dans le cas des poudres préparées par activation mécanique, la formation d'une solution solide unique par diffusion est également recherchée. L'analyse par DRX sur les échantillons frittés permet de suivre l'évolution des phases après le frittage des poudres. Le broyage court a permis de favoriser un mélange intime des éléments grâce à l'énergie apportée. Avant le frittage, seules deux phases sur les quatre attendues sont observées (Figure 76). La diffusion lors du frittage permet d'aller vers la formation de la phase AHE de paramètre de maille de 0,320nm, comme on peut le voir sur le diffractogramme de la figure 76, un épaulement est cependant présent lors du frittage sans temps de maintien. Après le palier cet épaulement disparaît, une phase unique est alors obtenue, avec un paramètre identique à celui obtenue d'après la loi de Vegard pour la nuance AHM15. Cela confirme l'efficacité du broyage pour activer mécaniquement le mélange de poudres et former des agglomérats microniques constitués de grains fins et de défauts structuraux facilitant la diffusion des différents éléments. En effet, l'activation mécanique permet d'obtenir un échantillon avec une phase AHE unique, alors que celui fritté à partir du mélange par turbula est multiphasé.

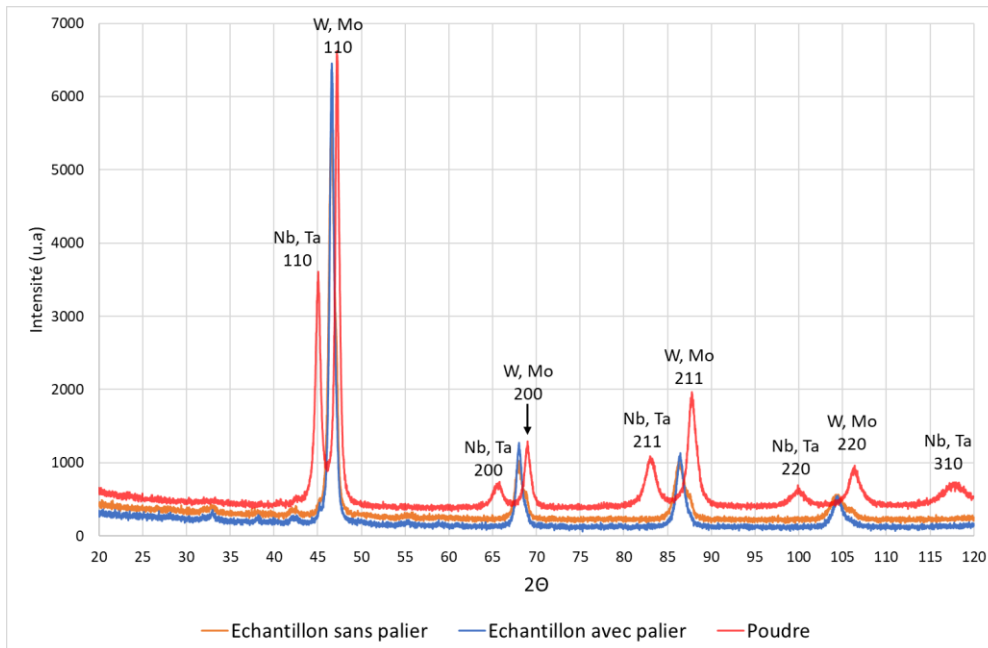


Figure 76 : Diffractogrammes du mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage court et des échantillons frittés par SPS avec et sans palier à partir de ce même mélange.

Pour le broyage court, les résultats obtenus lors des caractérisations des mélanges de poudres frittés sont présentés dans le tableau 14 .

	Sans palier	Avec palier	Remplissage sous argon
Densité du fritté	14,7	15,1	15,1
Porosité	2,48%	0,40%	0,30%
Dureté HV10	490	485	480
Rp _{0,2} (MPa)	1650	1310	1305
Déformation en compression	23% (Rupture)	39% (Rupture)	39 % (Rupture)

Tableau 14 : Propriétés mécaniques d'un échantillon fritté avec et sans palier, et rempli sous argon à partir du mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage court.

La densité ne dépend pas de l'atmosphère de préparation de la matrice puisque dans les deux cas la densité est de 15,1. En revanche, le palier est utile puisqu'il permet de passer de 14,7 à 15,1. Cette valeur reste cependant légèrement inférieure à la densité de la poudre qui était de 15,0. Les valeurs de Rp_{0,2} et de dureté sont très proches quelles que soient les l'atmosphère de remplissage, les valeurs sont de 485HV et 1310MPa pour le remplissage sous air, et 480HV et 1305MPa pour le remplissage sous argon. La déformation en compression n'est toutefois pas la même pour tous les échantillons (Figure 77). En effet, pour le cycle complet avec un remplissage sous air et le cycle complet avec un remplissage sous argon, elles sont toutes deux proches de 40% alors qu'elle n'est que de 23% lors d'un cycle sans palier avec un remplissage sous air. De plus cette faible déformation s'accompagne d'une limite d'élasticité plus élevée, à 1650MPa.

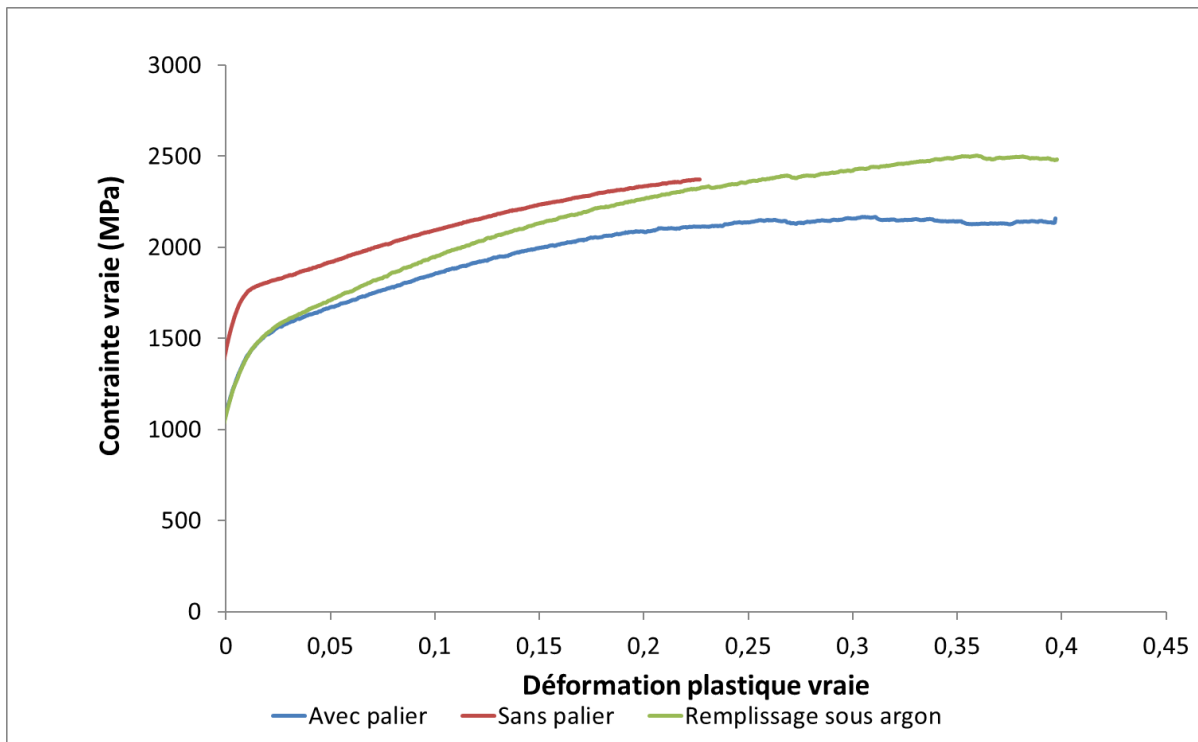


Figure 77 : Réponses en compression des échantillons frittés avec et sans palier, et avec remplissage de la matrice sous argon à partir d'un mélange de poudres de nuance AHEM15 préparé par broyage court.

Les différences entre les remplissages sous air et sous argon sont relativement minimales. De manière générale, si on compare ces valeurs à celles de l'échantillon fritté à partir de la poudre par turbula, la résistance mécanique est beaucoup plus élevée, mais au détriment de la ductilité puisque non seulement la déformation de l'échantillon est moins importante mais l'échantillon est également endommagé lors de la mise sous pression. La microstructure étant plus fine, il est logique que la résistance mécanique augmente.

L'activation mécanique de la poudre par broyage entraîne des modifications significatives des propriétés par rapport au mélange par turbula, comme on peut le voir dans le tableau 15. En effet, le broyage court a permis de faciliter la densification, comme le montre la diminution de la porosité ouverte, mais également d'améliorer l'homogénéité chimique, mise en évidence par la formation d'une phase AHE unique. On observe également une augmentation significative de la résistance mécanique qui s'accompagne d'une diminution de la ductilité en compression.

	Activation mécanique	Mélange turbula
Densité	15,1	13,9
Porosité ouverte	0,40%	6,8%
Dureté HV10	485	275
Rp0,2 (MPa)	1310	897
Déformation en compression	39% (Rupture)	40%

Tableau 15 : Tableau comparatif des propriétés mécaniques des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres de nuance AHEM15 préparé par activation mécanique et par turbula.

3 – Broyage de longue durée : Mécanosynthèse

3.1 – Poudres

Plus la durée du broyage est longue plus l'énergie sera importante. Ainsi, si le broyage dure suffisamment longtemps, au lieu d'une simple activation mécanique du mélange des poudres, la mise en solution des éléments va avoir lieu à l'intérieur des jarres conduisant à une mécanosynthèse. La densification du système s'effectuera alors par SPS, sans frittage réactif comme pour l'activation mécanique. Malheureusement, plus le temps de broyage est long, plus les risques de contamination augmentent, celle-ci peut venir des outils de broyage mais également de l'atmosphère extérieure puisque les jarres ne sont pas parfaitement étanches.

Les conditions de broyage sont les mêmes que pour le broyage de courte durée : billes et jarres en acier trempé, BPR 6,5, les vitesses de rotation 250rpm/-250rpm du plateau et des jarres respectivement. La principale différence est le temps de broyage : jusqu'à 75h au lieu de 4h. Pour éviter une surchauffe de l'ensemble pendant le broyage, une pause de 20min est effectuée après chaque heure de broyage.

	Broyage court 4h	Broyage long 24h	Broyage long 50h	Broyage long 75h
Densité théorique	16,59			
Densité pycnométrie He	15,00	14,43	13,90	12,95

Tableau 16 : Densités théoriques et mesurées des mélanges de poudres AHM15 pour différents temps de broyage.

La densité des poudres a été mesurée à différents temps de broyage. Dans tous les cas, la densité mesurée est inférieure à la densité recalculée. Plus la durée de broyage augmente plus la densité du mélange diminue comme indiqué dans le tableau 16. Cela peut s'expliquer par :

- L'oxydation des poudres puisque les jarres ne sont pas parfaitement étanches. De plus la poudre étant activée par le broyage, elle devient beaucoup plus réactive. Ainsi dès l'ouverture des jarres contenant la poudre mécaniquement activée une réaction exothermique d'oxydation se produit, assez forte pour déformer les coupelles de pesée en plastique.
- La contamination des poudres par les éléments constituant les billes et les jarres comme le fer, le chrome et le carbone qui ont des densités plus faibles,
- Le collage éventuel des poudres sur les parois des jarres ou des billes.

Ces deux derniers points sont particulièrement importants pour le calcul du rendement des mélanges. En effet, plus les conditions de mélangeage sont énergétiques plus les risques de contamination sont élevés et plus la poudre collera aux outils de broyage. Ainsi, si pour le mélange par turbula et billes le rendement est de 100%, il baisse à 95% pour le broyage de

4h. A partir de 24h de broyage, la masse de poudre récupérée à la fin du broyage est supérieure à la masse de poudre introduite et, ce, malgré la quantité importante de poudre collée aux parois des jarres et aux billes. Ce gain de masse illustre la contamination de la poudre par les outils de broyage. En effet, à la fin du broyage, on peut clairement voir sur les parois des jarres ainsi que sur leurs couvercles les sillons tracés par le passage des billes. Ainsi pour déterminer le niveau de contamination, des analyses par fluorescence X ont été réalisées à 0h, 4h, 24h, 50h et 75h de broyage. Les résultats sont présentés sur le graphique de la figure 78.

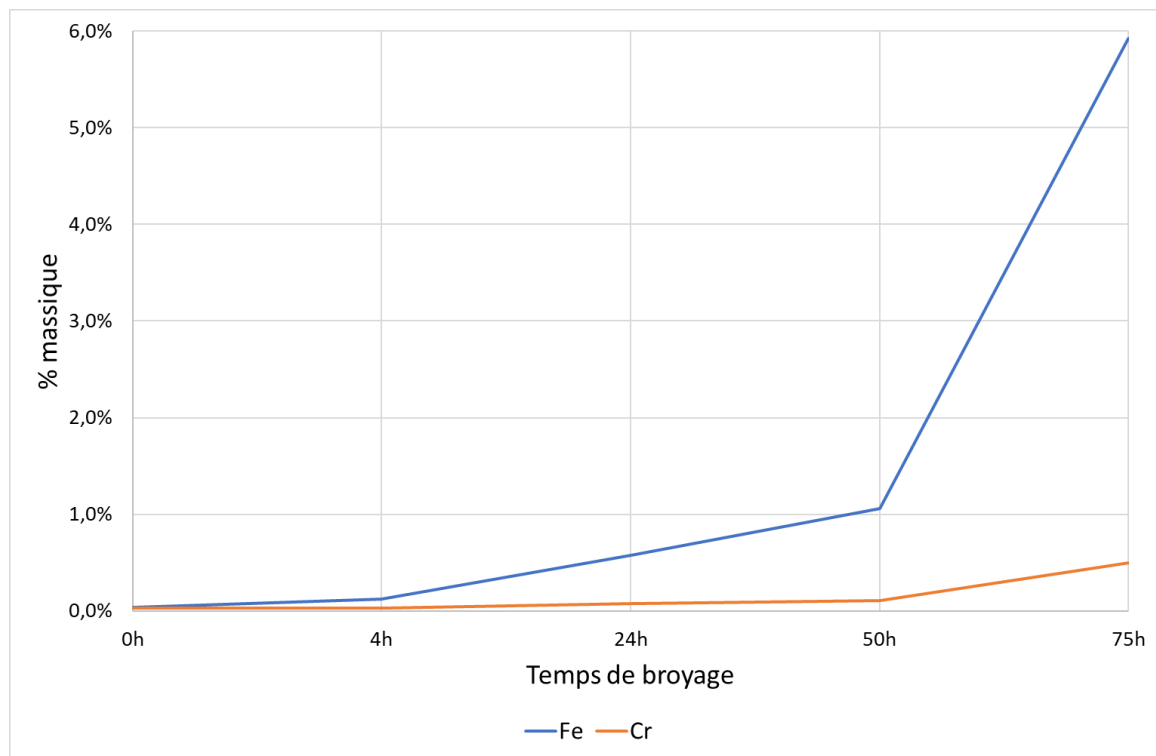


Figure 78 : Analyses par fluorescence X de la contamination du mélange de poudres AHEM15 en fer et en chrome contenus dans les outils de broyage en fonction du temps de broyage.

Cette figure montre clairement l'augmentation de la contamination en fer en fonction du temps de broyage pouvant atteindre jusqu'à 6% en masse après 75h de broyage.

Les poudres ainsi prélevées ont également été analysées par DRX (Figure 79) en vue de mettre en évidence la formation de l'alliage au sein des jarres de broyage (i.e. réaliser une mécanosynthèse). Cette étude « cinétique » permet ainsi de distinguer, en fonction de la durée de broyage, le domaine dit d'activation mécanique de celui de la mécanosynthèse. Le diffractogramme met en évidence deux phénomènes, (i) un élargissement des pics sous l'action du broyage, (i.e. succession de fractures / soudures conduisant à la diminution de la taille des cristallites et à l'augmentation du taux de microdistorsions) et (ii) un déplacement de la position des pics de DRX qui traduit la mise en solution progressive des éléments purs vers une solution solide unique, voire deux comme le montre la dissymétrie observée après 50h de broyage. En effet, il n'y a plus qu'un seul pic correspondant à une phase riche en tungstène. Il semble que le molybdène, le niobium et le tantale semblent venir en solution dans le réseau du tungstène. Ce phénomène est encore accentué après 75h de broyage.

Pour vérifier que l'opération de prélèvement lors du broyage n'a pas eu d'effet sur la composition chimique et la contamination du mélange de poudre, notamment au cours du transfert des jarres du broyeur dans la boîte à gants, une analyse par DRX a été réalisée sur une poudre broyée 50h sans ouverture des jarres. Aucune différence n'a pu être observée.

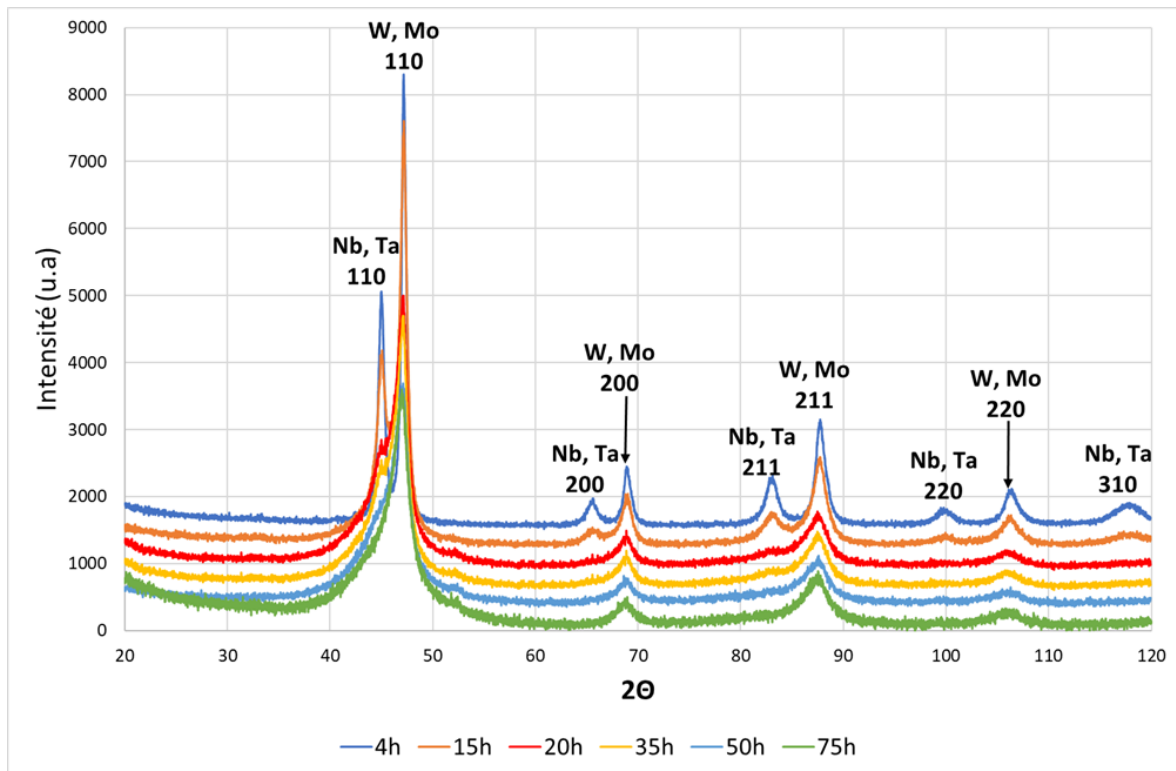


Figure 79 : Diffractogrammes du mélange de poudres AHM15 préparé par mécanosynthèse à différents temps de broyage.

Les analyses par DRX ont mis en évidence l'évolution des phases en fonction de l'énergie apportée par le procédé de mélangeage. Plus le mélange est énergétique, plus il conduit à la formation d'un mélange intime des poudres. Ainsi le mélange par turbula n'a pas d'effet sur les phases présentes, le broyage court permet de commencer la mise en solution alors qu'un broyage de longue durée conduit à la formation d'une solution unique. Au bout de 75h de broyage la phase unique a un paramètre de maille de 0,317nm c'est-à-dire très proche de celui du tungstène, mais éloignée de la phase AHE de paramètre de maille 0,322nm.

Les observations MEB de la figure 80 permettent de suivre l'évolution de la morphologie de la poudre au fur et à mesure que le temps de broyage augmente. A 24h de broyage, les agglomérats de poudres formés après 4h de broyage (Figure 69) ont été rebroyés, la poudre est composée de grains de l'ordre du micron ainsi que de grains d'environ 20µm. Puis après 50h de broyage, les poudres recommencent à s'agglomérer sous l'action de l'échauffement local (i.e. induit par les chocs répétés) et des phénomènes de friction. Ce phénomène est accentué après 75h de broyage, les grains fins sont moins nombreux et des agglomérats ont été formés. Si la poudre semble homogène, les grains sont trop fins pour obtenir une cartographie chimique pertinente, il n'est donc pas possible avec cet instrument de vérifier

le caractère homogène du mélange. Une analyse par MET permettrait certainement d'aller plus loin dans cette investigation.

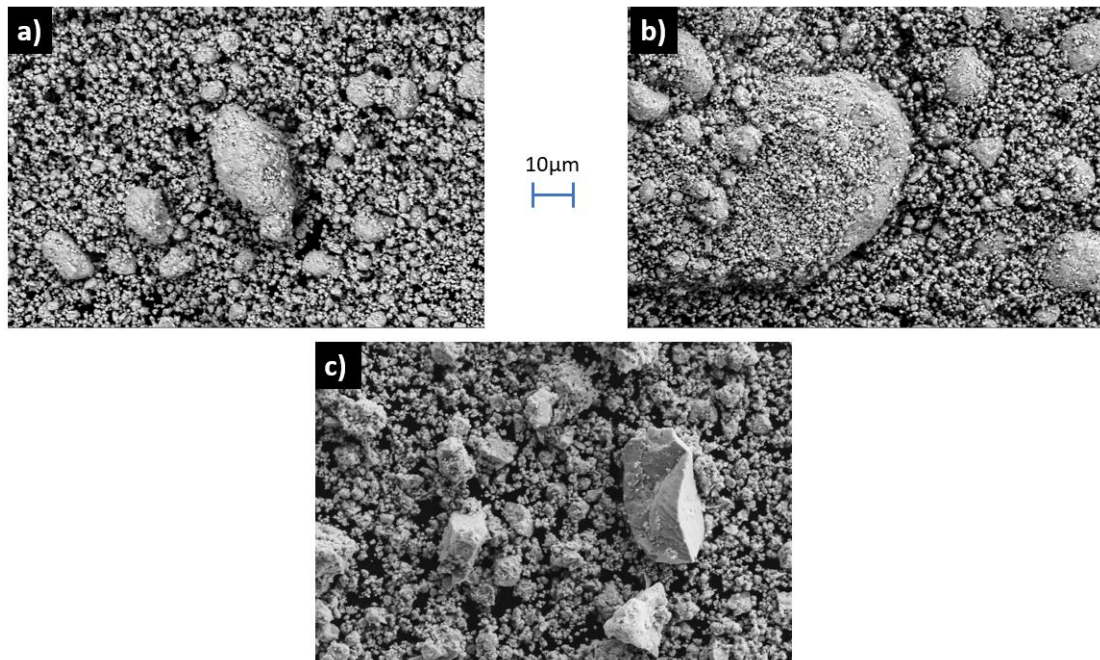


Figure 80 : Images MEB de mélanges de poudres AHM15 préparés par broyage long a) 24h b) 50h et c) 75h.

3.2 – Frittage et caractérisations

Les frittages des poudres des mélanges de poudres broyés 24h et 50h ont été réalisés sous 50MPa et à une température de 1850°C. Il a été décidé de ne pas fritter la poudre de 75h en raison de la contamination trop importante au sein de ce mélange.

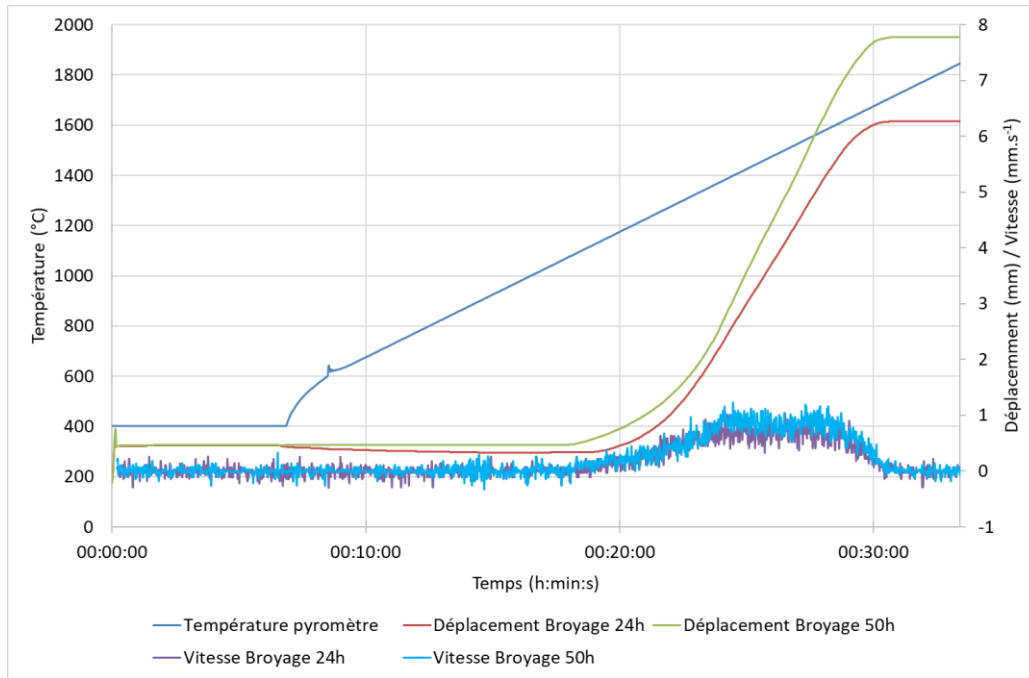


Figure 81 : Courbes de frittage des échantillon frittés à partir des mélanges de poudres AHM15 broyés 24h et 50h.

Les deux poudres possèdent le même comportement, cependant la température de début de frittage est à 1125°C pour la poudre broyée 24h et 1075°C pour la poudre broyée 50h. Deux maximums peuvent être observés sur les courbes de vitesse des deux poudres, l'un à 1400°C et l'autre à 1580°C. De plus, le maximum de déplacement est atteint à 1700°C dans les deux cas, avant le palier à 1850°C. Si le broyage de 4h avait bien permis de diminuer la température de début de frittage, cela ne semble pas être le cas pour des broyages plus longs. Pourtant, plus le temps de broyage est important, plus l'accumulation de défauts structuraux devraient augmenter la réactivité de la poudre. De plus, les observations MEB ont montré que la taille de grains diminuait au fur et à mesure du broyage, la surface spécifique de la poudre est donc augmentée. Ainsi, il est probable qu'au lieu de faciliter le frittage, l'activation mécanique facilite en premier lieu l'oxydation et / ou la formation de phases intermétalliques. La différence de température de début de frittage peut s'expliquer par la contamination par les outils de broyage, plus importante dans le cas du broyage de 50h que celui de 24h. En effet, le fer et le chrome possédant des points de fusion plus bas que les éléments constituant l'alliage (W, Mo, Ta, Nb), ils ont pour effet de réduire la température de frittage. Cela peut également expliquer la présence de deux pics de vitesse associés à un frittage différentiel, ayant pour origine le fer et le chrome provenant des outils de broyage. La présence des oxydes, du fer et du chrome explique le frittage à plus basse température après 50h de broyage par rapport aux poudres broyées 24h.

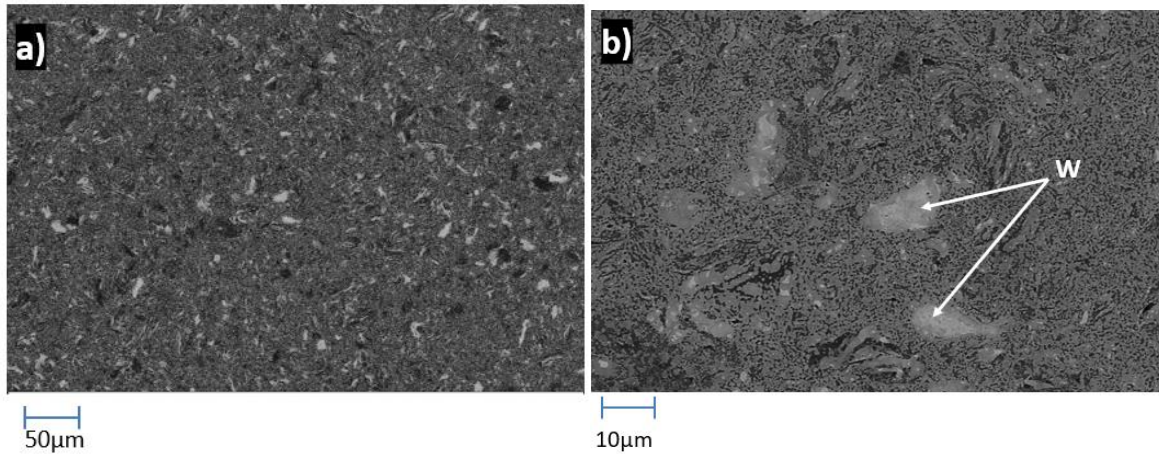


Figure 82 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres de nuance AHM15 préparé par broyage long (24h), grossissement a) X200, b) X1000.

Les observations MEB ont permis de comparer les microstructures issues du frittage des mélanges de poudres broyés 24h et 50h. Premièrement, après 24h de broyage (Figure 82) on voit que tous les grains des poudres n'ont pas été complètement broyés, on retrouve encore une fois les particules de tungstène intactes ainsi que la forme lamellaire des agglomérats formés lors du début du broyage par les phénomènes de fractures/soudures comme on pouvait le voir sur la microstructure des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres broyé 4h (Figure 71).

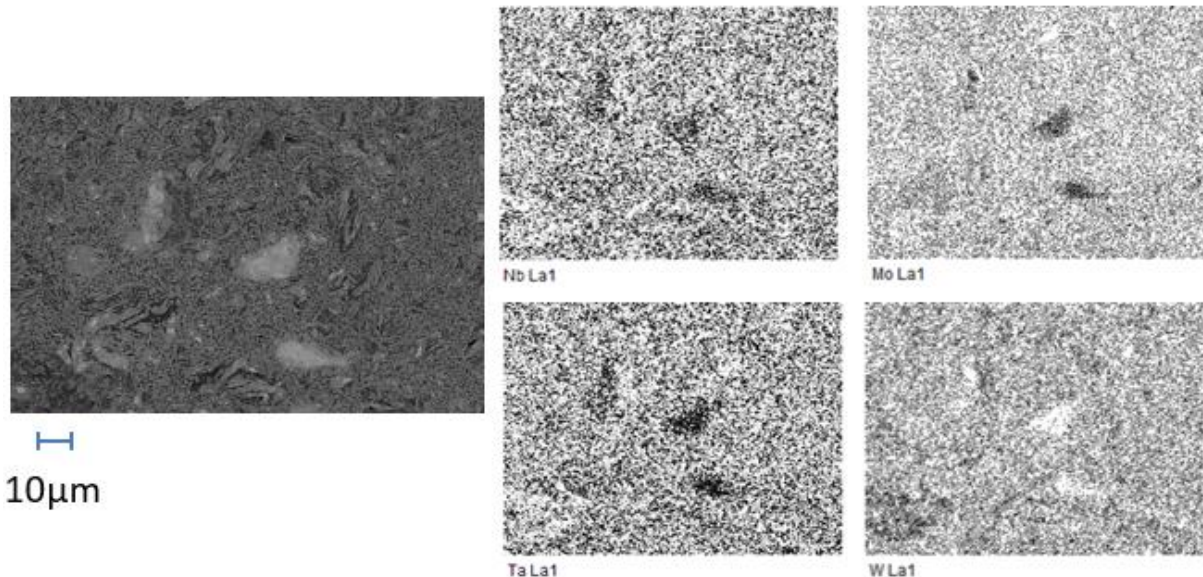


Figure 83 : Cartographie chimique par EDX d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres préparé de nuance AHM15 par broyage long (24h).

La cartographie chimique (Figure 83) montre un échantillon beaucoup plus homogène que précédemment, même si le tungstène se distingue une fois de plus des autres éléments, il reste également quelques zones particulièrement riches en molybdène.

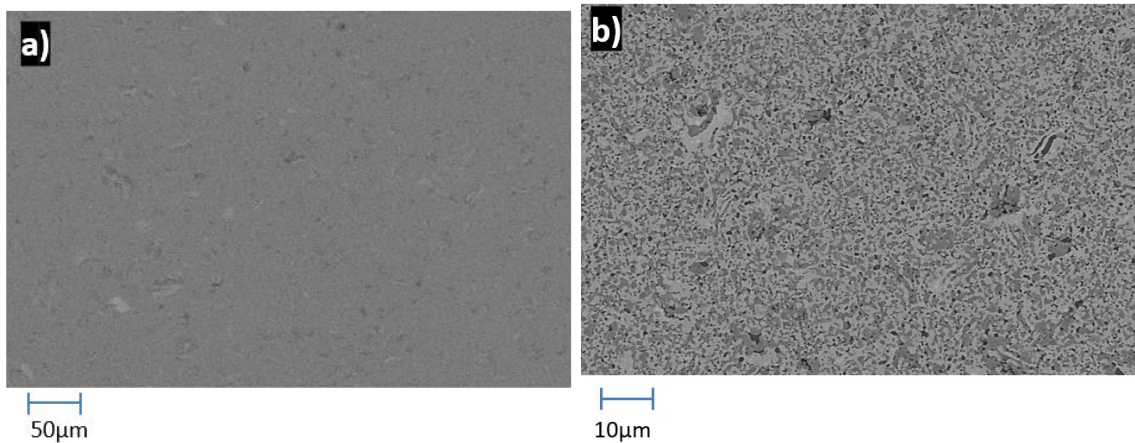


Figure 84 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres AHM15 préparé par broyage long (50h), grossissement a) X200, b) X1000.

Lorsque la durée de broyage est allongée jusqu'à 50h, les plus grosses particules ont été réduites comme le montre la figure 84. Tous les grains ont une taille de l'ordre du micron ou inférieur. Trois nuances de gris (Figure 84b) sont visibles bien qu'une seule phase soit observable par DRX.

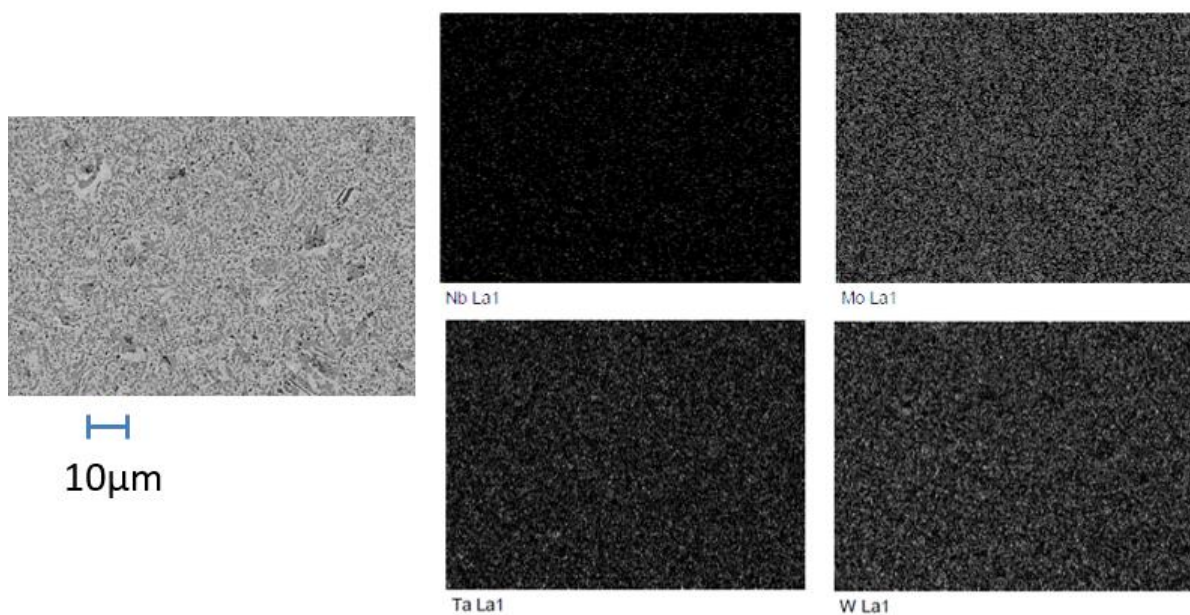


Figure 85 : Cartographie chimique par EDX d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres de nuance AHM15 préparé par broyage long (50h).

L'analyse EDX n'est pas assez précise pour faire une cartographie chimique de la microstructure de l'échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres broyé 50h (Figure 85). En effet, la taille de grains est trop fine pour que l'on puisse déterminer la composition des différentes phases. Cela indique tout de même que le broyage long atteint bien son objectif d'homogénéisation de la microstructure et permet d'obtenir un mélange intime des quatre éléments, même s'il n'y a pas de mise en solution totale dans un réseau cristallin unique. Dans ces conditions, il est intéressant de noter l'effet du maintien en température. En effet, il est attendu que la taille de grain très fine favorise la diffusion des éléments par rapport aux autres poudres présentant une granulométrie plus grossière.

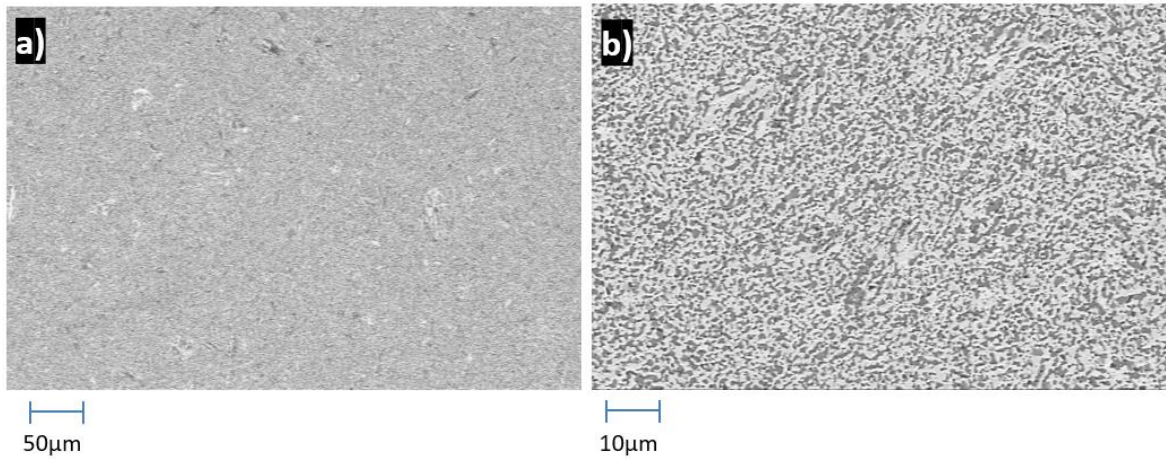


Figure 86 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté sans palier à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage long (50h), grossissement a) X200, b) X1000.

Cependant, la figure 86 montre une microstructure en tout point semblable à la version avec palier ce qui montre que le maintien en température n'est pas suffisant pour homogénéiser le mélange sans augmenter la température. Une augmentation de la température sera plus efficace.

En raison de la faible granulométrie des poudres broyées 50h, il est essentiel de réaliser le remplissage de la matrice en boîte à gants en vue de limiter l'oxydation.

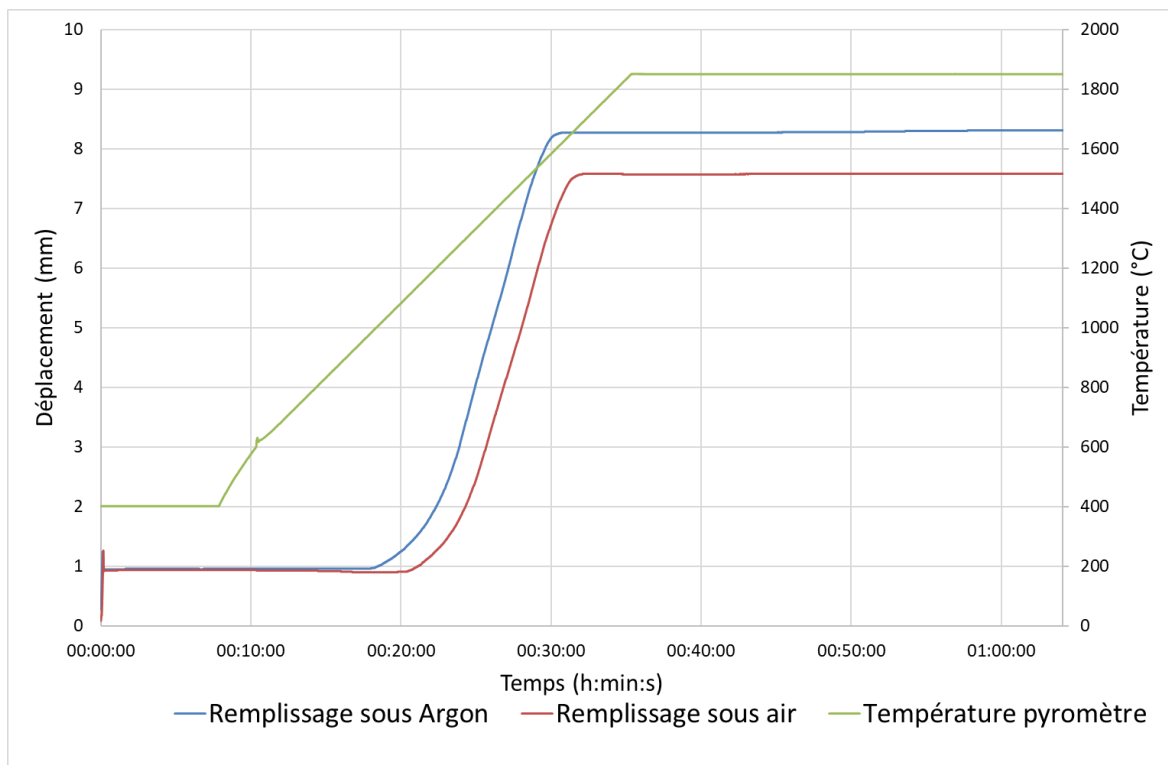


Figure 87 : Courbes de frittage d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage long (50h) lors du remplissage de la matrice sous argon et sous air.

La température de début de frittage est plus basse lorsque la matrice a été préparée sous argon, à 1010°C contre 1110°C lorsque la matrice est remplie sous air. Le frittage semble également se terminer plus tôt puisque le maximum de déplacement est atteint à 1600°C.

Cela confirme que la poudre n'a pas réagi avec l'atmosphère et que le broyage a bien été utile pour activer le frittage en autorisant un frittage à plus basse température.

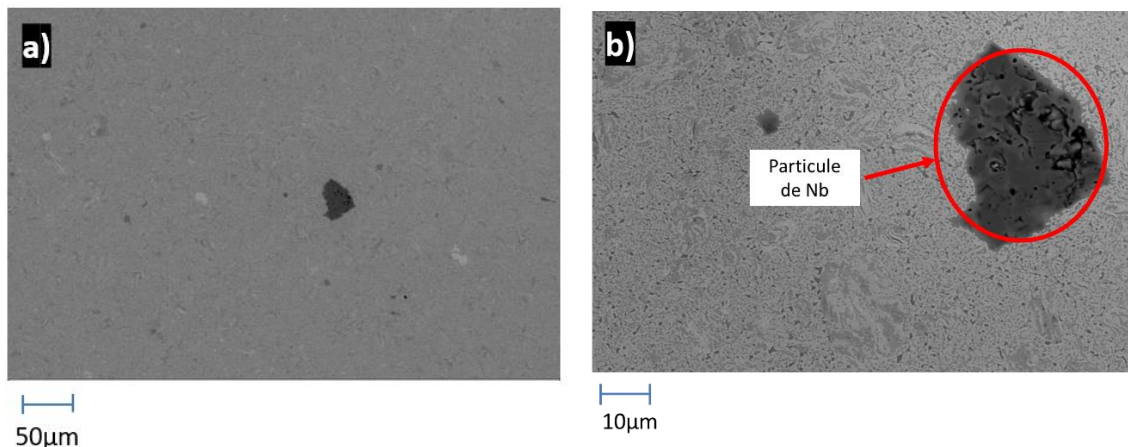


Figure 88 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté avec remplissage en boîte à gants à partir d'un mélange de poudres AHM15 préparé par broyage long (50h), grossissement a) X200, b) X1000.

Comme pour le broyage court, il n'y a pas de différence majeure de la microstructure avec la préparation de la matrice sous air, cette étape n'est donc pas utile pour obtenir une meilleure homogénéité chimique de l'échantillon (Figure 88). La particule noire sur l'image correspond à une particule de niobium qui n'a pas été broyée et qui n'a pas été résorbée durant le frittage (Figure 88b).

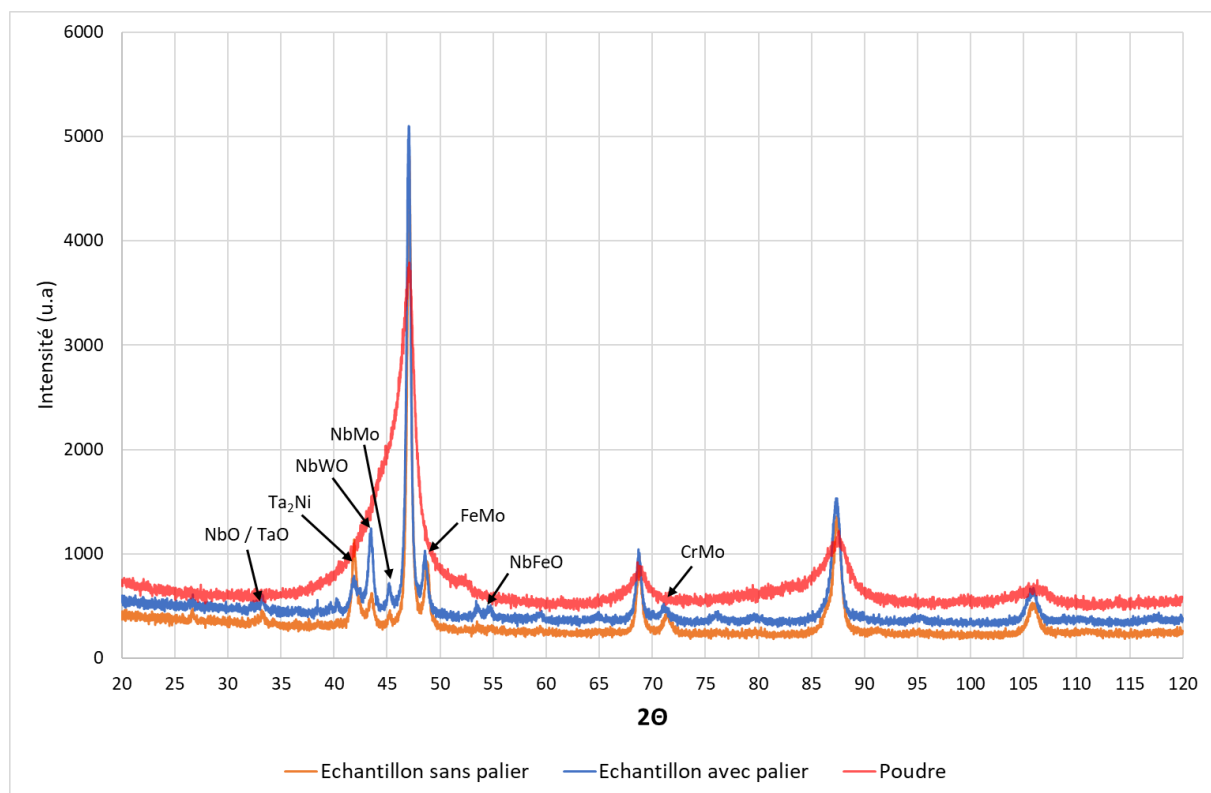


Figure 89 : Diffractogrammes d'un mélange de poudres AHM15 préparée par broyage long et des échantillons frittés par SPS avec et sans palier à partir de cette poudre.

L'objectif du frittage de la poudre préparée par le broyage long n'est pas le même que les poudres précédentes. En effet, dans ce cas une « phase unique » avec des pics de DRX très larges (i.e. diminution de la taille des cristallites, augmentation des défauts et formation de phases amorphes) a déjà été formée pendant le broyage, il ne reste donc qu'à densifier ce mélange « activé » de poudres lors du cycle SPS. Cette fois ci, les diffractogrammes sont très différents des essais précédents (Figure 89). De nouvelles phases sont apparues, elles correspondent à la pollution de la poudre WTaMoNb par les éléments constituant les jarres et les billes de broyage comme indiqué par les analyses DRX sur la poudre. En effet, on retrouve des phases contenant du chrome, du nickel et du fer qui proviennent de l'acier des jarres et des billes, ainsi que du tantale, du molybdène et du niobium. Ces phases non désirées sont des oxydes et des intermétalliques, confirmant ainsi que les broyages de longues durées ont tendance à favoriser l'oxydation des poudres et la formation d'intermétalliques à partir des éléments des outils de broyage. Les pics de DRX de la phase principale se sont affinés par rapport au diffractogramme de la poudre (Figure 79). Cependant, le paramètre de maille de cette phase égale à 0,317nm, semble très proche de celui du tungstène (0,316nm). Etant donné que le tantale, le molybdène et le niobium se retrouvent sous formes d'intermétalliques ou d'oxydes, ils ne peuvent plus participer à la formation de la phase AHE attendue.

On a vu que la microstructure du mélange fritté à partir d'une poudre broyée 50h est beaucoup plus fine que celle issue du mélange de poudres broyé 4h ou du mélange préparé par turbula avec ajout de billes. En métallurgie des poudres, une microstructure fine est justement recherchée afin d'améliorer les propriétés mécaniques. Les propriétés des échantillons frittés à partir du mélange de poudre broyé 50h sont récapitulées dans le tableau 17.

	Sans palier	Avec palier	Remplissage sous argon
Densité	14,1	14,1	14,3
Porosité	0,11%	0,11%	0,30%
Dureté HV10	930	1009	1180
Rp _{0,2} (MPa)	2819	3144	2960
Déformation en compression	~0% (Rupture)	1%(Rupture)	1%(Rupture)

Tableau 17 : Propriétés mécaniques d'un échantillon fritté avec et sans palier, et rempli sous argon à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage long (50h).

Pour cette méthode de préparation, il n'y a pas de différence de densité entre les échantillons frittés avec et sans palier, cependant lorsque la matrice est remplie sous argon, la densité augmente. Ces résultats corroborent l'hypothèse selon laquelle le broyage long favorise l'oxydation des poudres, en particulier lors de leur remise en contact avec l'air. En effet, la présence d'oxydes diminue la masse volumique mais permet également un frittage à plus basse température que celle des métaux réfractaires composant l'alliage. Il est intéressant de noter que l'échantillon préparé sous argon possède une densité plus élevée que celle de la poudre dont il est issu. Les oxydes ont été réduits ou sublimés lors du cycle de frittage, ce qui explique cette augmentation. Si on considère maintenant les résultats des

essais de compression et de dureté, on remarque tout de suite la très haute résistance mécanique du matériau et, ce, pour les trois conditions de frittage. Les valeurs de dureté et de $R_{p0,2}$ sont de 1009HV et 3144MPa pour le cycle avec palier, 930HV et 2819MPa pour celui sans palier, et 1180HV et 2960MPa pour le remplissage sous argon. Il est difficile de comparer les valeurs de $R_{p0,2}$ étant donné la très grande fragilité des échantillons. En effet, lors des essais de compression, les échantillons ont été pulvérisés lors de la mise sous charge.

Le broyage de longue durée permet d'obtenir une phase unique au cours du broyage, très proche du tungstène et ne correspondant pas à la phase AHE attendue. Les pièces frittées à partir de ce mélange de poudres possèdent une microstructure très fine et chimiquement homogène. De plus, la porosité est presque totalement éliminée et la résistance obtenue est extrêmement élevée. En revanche, elle s'accompagne d'une très grande fragilité, ayant pour origine les nombreux oxydes et intermétalliques formés lors du broyage liés à la pollution par les outils de broyage.

4 – Conclusion intermédiaire

Parmi les différents paramètres qui ont pu être testés (taille des grains, compositions, paramètres de frittage...), c'est la méthode de préparation de la poudre qui a le plus d'impact à la fois sur la microstructure et les propriétés mécaniques. Chacune des trois techniques de mélangeage possèdent ses avantages et ses inconvénients. Ces analyses mettent en évidence l'intérêt de ces moyens de mélangeage en vue de disposer de trois mélanges de poudres (Mo, W, Ta, Nb) présentant des microstructures différentes, une première correspondant à un mélange intime des éléments au turbula, une seconde permettant de disposer de mélanges mécaniquement activés (i.e. associées à l'accumulation d'énergie sous forme de défauts) et une troisième autorisant la formation d'une phase « unique » de type CC proche du tungstène par mécanosynthèse en présence de nombreux oxydes et intermétalliques. Il est clair que cette modification de l'état initial de la poudre entraîne des conséquences sur le comportement au frittage ainsi que sur les propriétés mécaniques des pièces frittées, comme le montre le tableau 18.

	Mélange Turbula	Activation mécanique	Mécanosynthèse
Densité	13,9	15,1	14,1
Porosité	6,8%	0,40%	0,11%
Dureté HV10	275	485	1009
$R_{p0,2}$ (MPa)	897	1310	3144
Déformation en compression	40%	39% (Rupture)	1% (Rupture)

Tableau 18 : Tableau comparatif des propriétés mécaniques des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres de nuance AHEM15 préparé par turbula, activation mécanique et mécanosynthèse.

L'analyse des trois poudres après mélange ont mis en évidence l'effet de l'énergie apportée au sein des poudres par le broyage. Si le turbula n'a pas ou peu d'effet, le broyage entraîne en revanche d'importants changements tant au niveau de la morphologie, avec des particules de poudre plus ou moins déformées selon le temps de broyage, qu'au niveau des

phases présentes, avec la mise en solution progressive des éléments pour mener à la formation d'une phase unique d'une phase unique. En effet, dès 4h de broyage on observe la mise en solution partielle des éléments de l'alliage (W, Mo, Ta, Nb) pour conduire à une phase unique CC. Après 50h de broyage une « phase unique » proche du tungstène est obtenue, ainsi que de nombreux oxydes et intermétalliques. Dans le même temps, les images MEB ont confirmé qu'une augmentation de la durée de broyage permet d'homogénéiser le mélange de poudres en termes de composition chimique et de taille de grains en allant vers une microstructure plus fine. Cette faible taille des grains augmente ainsi la réactivité de la poudre, ce qui est le but recherché pour faciliter une densification maximale par SPS, mais qui la rend également beaucoup plus sensible à l'oxydation par l'augmentation de sa surface spécifique. Cela se traduit par des réactions exothermiques lors de la remise en contact avec l'air et par une diminution de la densité associée à la formation d'oxydes. Le traitement thermique des poudres sous hydrogène pour réduire les oxydes, utilisé notamment pour le tungstène, n'est pas envisageable en raison de la sensibilité du niobium et du tantale à l'hydruration. Un broyage long ne présente donc pas que des avantages, en particulier dans le cadre d'une application industrielle étant donné le temps nécessaire (i.e. 50h de broyage et 17h de pause au minimum). De plus, la contamination par les éléments constituant les outils de broyage est dans ce cas très importante, cette dernière est liée à l'usure de ces outils. De ce point de vue, le turbula est beaucoup plus efficace car plus simple d'utilisation et nécessitant un temps de mélange beaucoup plus court.

Les analyses DRX ont permis de mettre en évidence l'effet de la méthode de préparation des mélanges de poudres sur le frittage de celles-ci. Si le mélange par turbula n'est pas suffisamment énergétique pour faciliter la diffusion et former une phase unique, ce qui n'est pas le cas du broyage court et du broyage long. Les phases obtenues sont cependant de nature différente selon la durée du broyage. Celle obtenue par le broyage court est une solution solide (W₁Mo₁Ta₁Nb₁) avec un paramètre de maille de 0,320nm correspondant à la phase AHE de composition AHEM15, alors que celle obtenue par un broyage long est une solution solide avec un paramètre de maille de 0,317nm très proche de celui du tungstène et la formation de nombreuses phases indésirables composées d'oxydes et d'intermétalliques comme indiquée sur la figure 90.

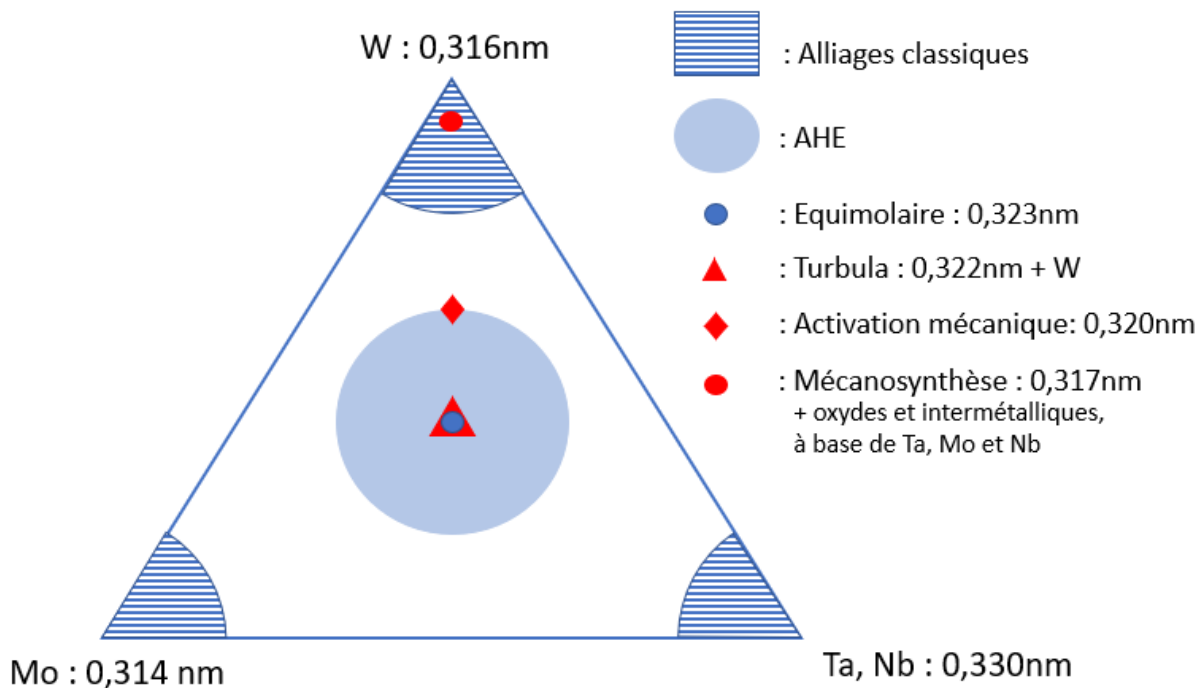


Figure 90 : Pseudo diagramme ternaire, les phases obtenues sont placées en fonction de leur paramètre de maille.

Le broyage long entraîne cependant une pollution de la poudre par les outils de broyage, et donc l'apparition de phases non désirées (oxydes et intermétalliques) dans l'échantillon. L'étape de frittage SPS n'aura pas le même objectif selon la technique de préparation des mélanges de poudres. En effet, la mécanosynthèse a permis de former une phase « unique et complexe » directement dans les jarres de broyage. Cet alliage est ensuite fritté par SPS. En revanche, pour le turbula et le broyage de courte durée, il s'agira non seulement de densifier le mélange de poudres mais également de former une phase unique AHE (WMoTaNb), il s'agit donc dans ce cas d'un frittage réactif nécessitant un temps de frittage plus long et/ou une température plus élevée.

Le mélange par turbula est simple à mettre en œuvre et permet de préparer d'importantes quantités de poudre à chaque mélange. Les pièces frittées à partir de cette poudre sont capables d'endurer d'importantes déformations en compression. De plus, en raison des conditions de mélange peu énergétique, la poudre n'est pas polluée par les billes du mélange et est moins sensible à l'oxydation puisque la réactivité est plus faible. Une poudre de plus grande pureté, avec une densité plus élevée des échantillons après frittage est obtenue. L'inconvénient majeur de cette technique repose cependant sur une plus faible « activation mécanique ». En effet, il est plus difficile de fritter cette poudre, et il en résulte un taux de porosité important qui nuit aux propriétés en traction, malgré la déformation importante obtenue en compression.

La poudre obtenue par broyage court est plus difficile à mettre en œuvre, mais entraîne une forte modification de la morphologie des poudres qui va permettre d'obtenir un mélange plus homogène. Cette activation mécanique permet également de faciliter le frittage des poudres et ainsi d'obtenir un échantillon sans porosité. Bien qu'ils se déforment moins lors des essais de compression, les échantillons possèdent une résistance mécanique très élevée. Malheureusement, les outils de broyages (jarres et billes), ici en acier trempé (i.e. 100Cr6),

contaminent la poudre par le fer, le chrome et même parfois le carbone. Ces éléments, ainsi que l'oxydation provoquée par l'activation mécanique de la poudre fragilisent l'échantillon et à tendance à diminuer la densité de l'alliage.

Enfin, le broyage long permet d'obtenir une « poudre alliée » préparée par mécanosynthèse et donc une microstructure extrêmement fine et homogène, et des propriétés mécaniques incroyablement élevées en raison de la présence d'oxydes et d'intermétalliques. En revanche, cela s'accompagne d'une très grande fragilité, la pollution par les outils de broyage trop importante est rédhitoire.

Les résultats obtenus (Résumés figure 91) ont montré que c'est la préparation du mélange de poudres (W, Mo, Ta, Nb par turbula qui permet d'obtenir les meilleures propriétés en termes de ductilité. Cependant, c'est également pour ce mélange de poudres que la densification et l'obtention d'une phase AHE unique ne sont pas encore totalement optimisées. En effet la quantité de tungstène ajoutée pour augmenter la densité par rapport au AHEM10 est trop importante pour passer entièrement en solution dans la phase AHE de paramètre de maille 0,322nm, c'est pourquoi on obtient un alliage biphasé. Ainsi plusieurs options ont été envisagées pour élaborer un AHE à densité, microstructure et composition contrôlées et font l'objet du chapitre IV.

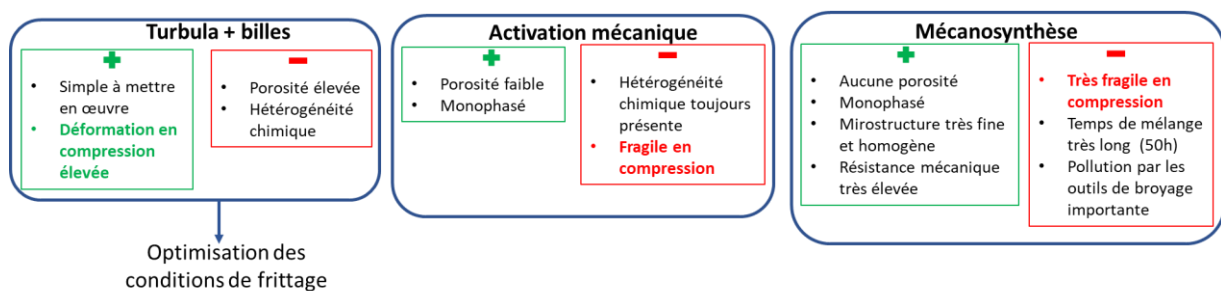


Figure 91 : Schéma bilan des résultats obtenus selon les trois techniques de mélangeage.

Chapitre IV – Optimisation et développement

Les alliages à haute entropie sont une famille d'alliages avec des propriétés prometteuses. Il est cependant difficile de maîtriser toutes les étapes de leur fabrication, en raison notamment de leur composition chimique, et, en particulier, lors d'une combinaison d'éléments réfractaires comme W, Mo, Ta, Nb. Ainsi, même si les résultats obtenus dans cette étude sont prometteurs, il est nécessaire de rechercher de nouvelles conditions de frittage en vue d'atteindre une densification maximale tout en obtenant une ductilité suffisante.

L'autre aspect qu'il est nécessaire de développer est le changement d'échelle en vue de fritter des pièces de grandes dimensions. Cela constitue un défi majeur, en particulier, pour l'industrialisation du procédé.

1 – Changement d'échelle

Le changement d'échelle lors de l'élaboration de nouveaux matériaux est une étape essentielle en vue de l'industrialisation. Du point de vue du SPS, cela nécessite un outillage graphite adapté ainsi qu'un cycle de frittage qui puisse être appliqué aux pièces de grandes dimensions. La puissance de la machine nécessaire pour atteindre la température de consigne est beaucoup plus élevée que lors du frittage de disques réalisés à l'échelle de laboratoire (Disque diamètre 60mm et hauteur 15mm par exemple). Le problème est encore plus important dans le cadre du frittage de poudres de métaux réfractaires, comme c'est le cas pour l'alliage WMoTaNb, étant donné la température de frittage élevée qu'il est nécessaire d'appliquer. De plus, en raison du changement de dimensions et de géométrie (Plaque 330x70x35mm³) de la pièce, la charge uniaxiale nécessaire doit également être augmentée.

C'est pourquoi il était nécessaire d'établir des conditions de frittage capables d'être transposées depuis les disques de faibles dimensions (D60mm) jusqu'aux pièces industrielles (D300mm). Cela passe par une limitation de la charge uniaxiale ainsi que de la température. De plus, la quantité de poudre doit être considérablement augmentée, impliquant de trouver une technique de mélangeage adaptée aux volumes à produire (i.e. 14kg par échantillon).

La préparation des poudres par turbula est celle qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats en termes de propriétés mécaniques et est également la plus simple à mettre en place, en particulier, pour préparer plusieurs kilogrammes de mélange.

Les pièces frittées sont des plaques de dimensions 330x70x35mm³. Les frittages sont réalisés sur une machine SPS Hybride FCT H-HPD 320 appartenant à la société Sintermat à Montbard. Cette machine permet de fritter des pièces allant jusqu'à 350mm de diamètre et exercer une force de 3200kN. La température de frittage de ces plaques en alliage WMoTaNb a été limitée à 1950°C et la charge à 50MPa.

Il faut noter que la machine possède un chauffage additionnel via une gaine de chauffage par induction qui permet de chauffer le bord extérieur de la matrice. Ceci est particulièrement utile dans le cas où le diamètre de la matrice est trop important pour que

celle-ci soit chauffée de manière uniforme par effet Joule. Ce problème ne se posait pas dans le cas des disques de diamètres 60mm, où l'utilisation d'une feutrine permettait de réduire l'écart à moins de 10°C comme indiqué dans le chapitre II.

Etant donné le changement de taille, mais également de forme, la simulation thermoélectrique du cycle SPS est indispensable pour dimensionner les outillages en graphite à utiliser, mais aussi pour prendre en compte la possibilité de mettre en œuvre un chauffage à induction et, ce, afin d'assurer une homogénéité thermique dans toute la pièce.

1.1 – Choix de l'outillage graphite

Pour des raisons de symétrie, dans la plupart des cas, le frittage SPS est réalisé sur des disques. Cette forme permet de limiter les problèmes d'homogénéité thermique. Afin d'adapter les matrices en graphite utilisées pour réaliser une forme rectangulaire, quatre inserts en graphite sont placés au sein d'une matrice comme indiqué sur le schéma figure 92a.

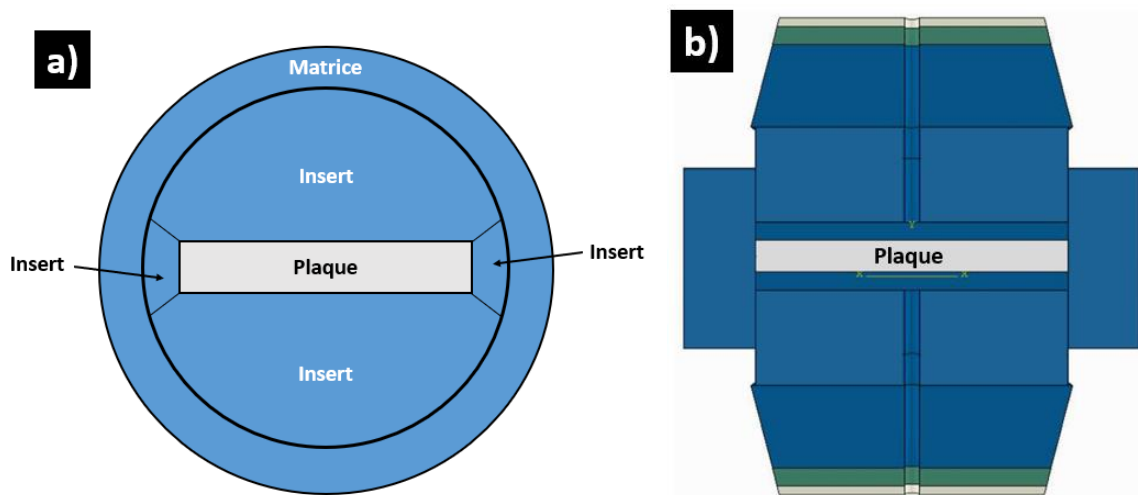


Figure 92 : Outillage en graphite employé pour le frittage SPS de plaque de dimension 330x70x35mm³ a) vue du dessus, b) vue en coupe.

Cet assemblage a l'avantage de pouvoir être utilisé pour plusieurs tailles de plaques étant donné qu'il suffit de changer la forme des inserts intérieurs pour pouvoir modifier la taille des plaques. Les entretoises et les pistons sont rectangulaires, cependant les spacers en graphite qui permettent de faire passer le courant et d'appliquer la pression depuis la machine sur les pistons en graphite de l'outillage ont une section circulaire (figure 92b).

La matrice en graphite doit remplir un certain nombre de critères pour que le frittage soit réalisable : elle doit être suffisamment épaisse pour soutenir la contrainte axiale appliquée lors de l'essai sans casser, mais suffisamment fine pour éviter des difficultés lors du chauffage. En effet, une masse de graphite plus importante aura tendance à dissiper la chaleur, la machine SPS augmentera donc l'intensité du courant délivré pour compenser cette dissipation. Ceci risque alors de créer un point chaud au centre de l'échantillon, là où les lignes du courant sont concentrées, ce qui détériorera l'homogénéité thermique de la pièce. C'est le rôle du chauffage par induction de venir en complément pour chauffer la

partie extérieure de la matrice, et ainsi éviter ces problèmes d'intensité de courant. Des simulations thermoélectriques utilisant la méthode des éléments finis avec le logiciel Abaqus ont été réalisées afin de déterminer l'influence du chauffage par induction sur le gradient thermique de la pièce.

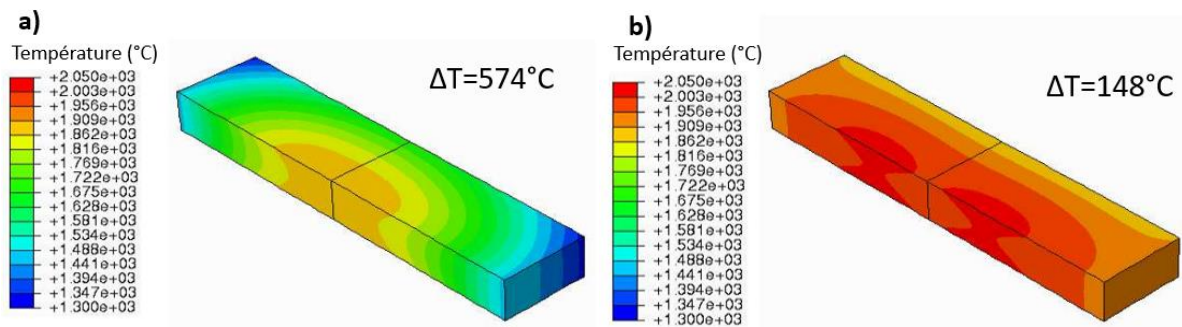


Figure 93 : Comparaison des gradients thermiques lors d'un frittage à 1950°C de plaques 330x70x35mm³ pour une matrice de diamètre 450 mm a) sans chauffage additionnel par induction b) avec chauffage par induction, vue en coupe.

La plaque frittée sans induction présente un gradient thermique très important, de l'ordre de 574°C, entre la température maximale à cœur qui est de 1899°C et la température minimale de 1325°C en surface (Figure 93a). Plus on s'éloigne du centre de la plaque, plus la pièce est froide, ce qui est particulièrement visible sur les coins de la plaque, très éloignés du centre et se situant là où la matrice est la moins épaisse. Le chauffage additionnel par induction a un effet non négligeable sur le gradient thermique, puisqu'il réduit cet écart à 148°C (Figure 93b). De plus, la température est plus élevée, puisqu'elle passe à 2015°C au centre et à 1867°C au niveau des bords courts de la plaque. L'épaisseur de la matrice étant faible à proximité de ces bords le chauffage à induction est particulièrement efficace. De plus, le chauffage additionnel permet de minimiser l'intensité électrique nécessaire au chauffage, ce qui évite la formation du point chaud au centre de la plaque.

L'autre paramètre à prendre en compte lors de la définition de l'outillage graphite (matrice, pistons, entretoises, ...) est la tenue mécanique de la matrice lors de l'application de la contrainte uniaxiale. Le logiciel Cast3m permet de calculer les contraintes subies par la matrice, et de déterminer si celles-ci peuvent induire une rupture de l'outillage en fonction de la charge appliquée selon la formule :

$$\text{Si } Def = \frac{\sigma_{11}}{R_{tr}} - \frac{\sigma_{22}}{R_{co}} > 1 \text{ alors la rupture de la matrice est possible.}$$

Avec Def : Critère de défaillance,

σ_{11} : contrainte de la matrice dans la direction 11,

σ_{22} : contrainte de la matrice dans la direction 22,

R_{tr} : Contrainte de rupture en traction du graphite (49MPa),

R_{co} : Contrainte de rupture en compression du graphite (167MPa).

Ces contraintes ont été calculées pour une matrice de diamètre 450mm et une autre de 500mm (Figure 94). D'après les résultats obtenus, la matrice de diamètre 450mm ne peut pas supporter une charge axiale de 50MPa sans se rompre. En effet, le critère de défaillance

est supérieur à 1 dans ce cas. En revanche, pour un diamètre 500mm le critère de défaillance est de 0,8, c'est donc cette taille de matrice qu'il faut privilégier.

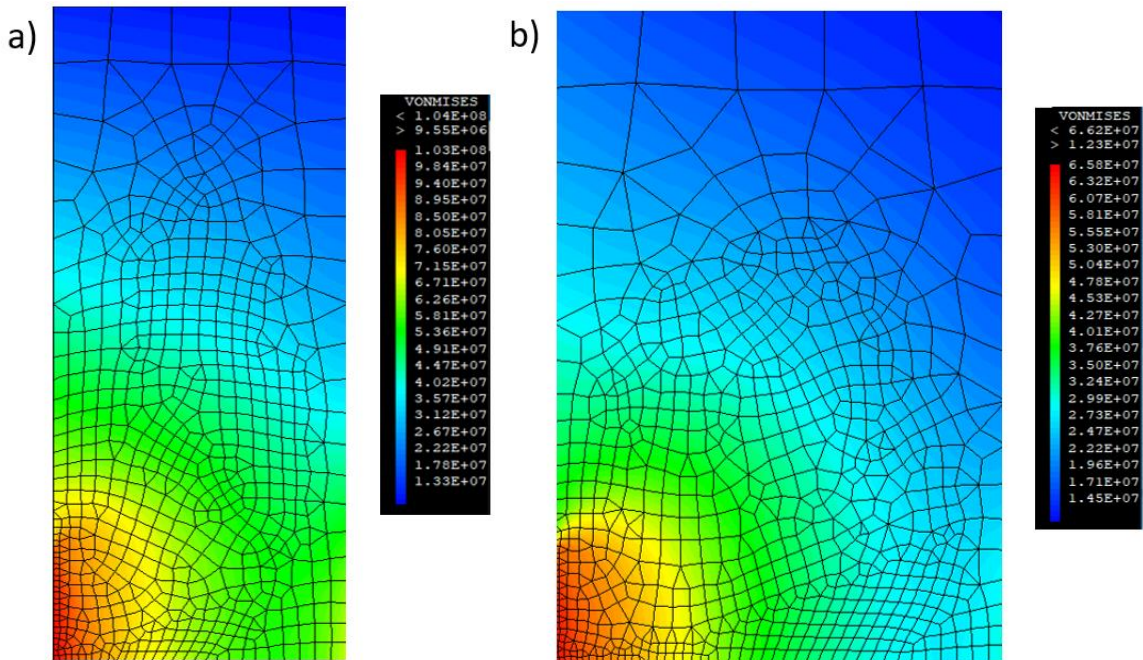


Figure 94 : Contraintes de Von Mises en Pascal calculées pour une matrice a) diamètre 450mm et b) diamètre 500mm.

En parallèle, des simulations thermoélectriques ont été réalisées pour suivre l'évolution du gradient thermique lorsque le diamètre de la matrice passe de 450mm à 500mm (Figure 95).

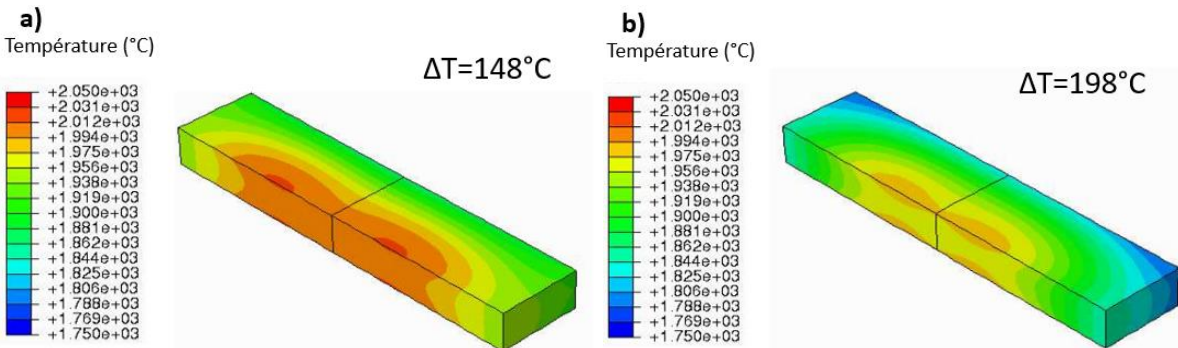


Figure 95 : Comparaison des gradients thermiques calculés lors d'un frittage à 1950°C de plaques de 330x70x35mm³ avec chauffage additionnel par induction pour une matrice de diamètre a) 450mm b) 500mm, vue en coupe.

L'augmentation du diamètre de la matrice jusqu'à 500mm augmente le gradient thermique, la différence entre le point le plus froid de l'échantillon (1786°C au niveau des coins de la plaques) et le point le plus chaud au centre (1984°C) est de 198°C (Figure 95b). Une taille de matrice plus importante n'est donc pas souhaitable en termes d'homogénéité thermique de l'échantillon. Pour trouver un compromis entre la tenue mécanique et l'homogénéité thermique, les simulations mécaniques et thermoélectriques ont été réalisées sur une matrice de diamètre 480mm (Figure 96).

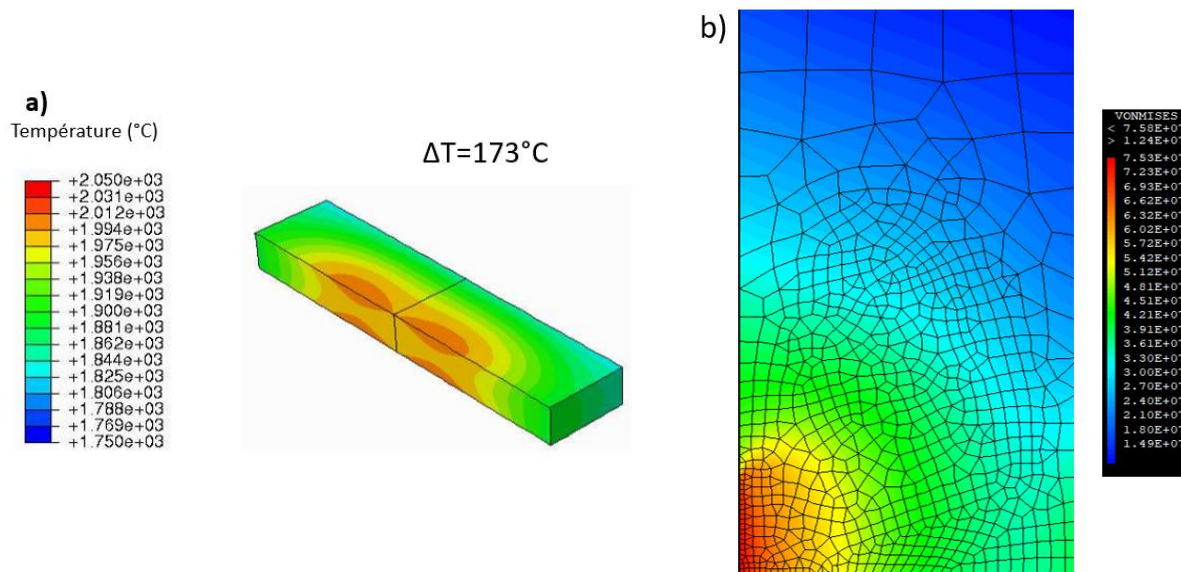


Figure 96 : a) Gradient thermique lors d'un frittage à 1950°C de plaques $330 \times 70 \times 35 \text{mm}^3$ avec chauffage additionnel par induction pour une matrice de diamètre 480mm b) contraintes de Von Mises en Pascal calculées pour une matrice de diamètre 480mm.

Le gradient thermique avec la matrice de 480mm est de 173°C , ce qui reste plus important que pour la matrice de 450mm de diamètre, cependant elle est capable de supporter la charge de 50MPa sans être endommagée car le critère de défaillance est inférieur à 1. De plus, le gradient thermique est plus faible que pour la matrice de diamètre 500mm. C'est donc ce diamètre qui a été retenu.

1.2 – Frittage et caractérisations

La matrice préparée est présentée en figure 97. L'ensemble de la poudre et de l'outillage pèse plus de 100kg, la mise en place de la matrice dans l'enceinte de la machine est automatisée grâce à un chariot capable de déplacer la matrice depuis la zone de remplissage jusqu'à l'introduction à l'intérieur du four SPS.

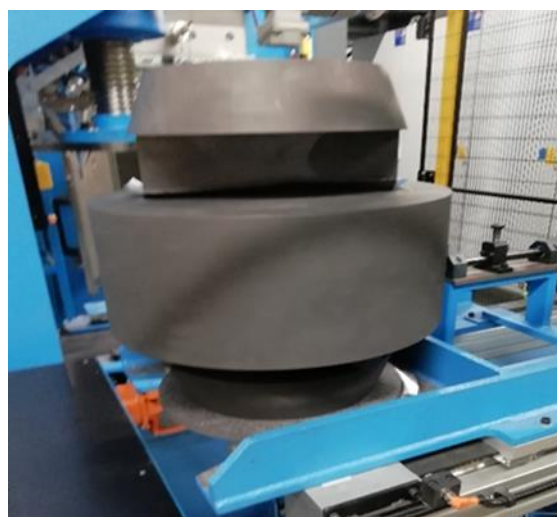
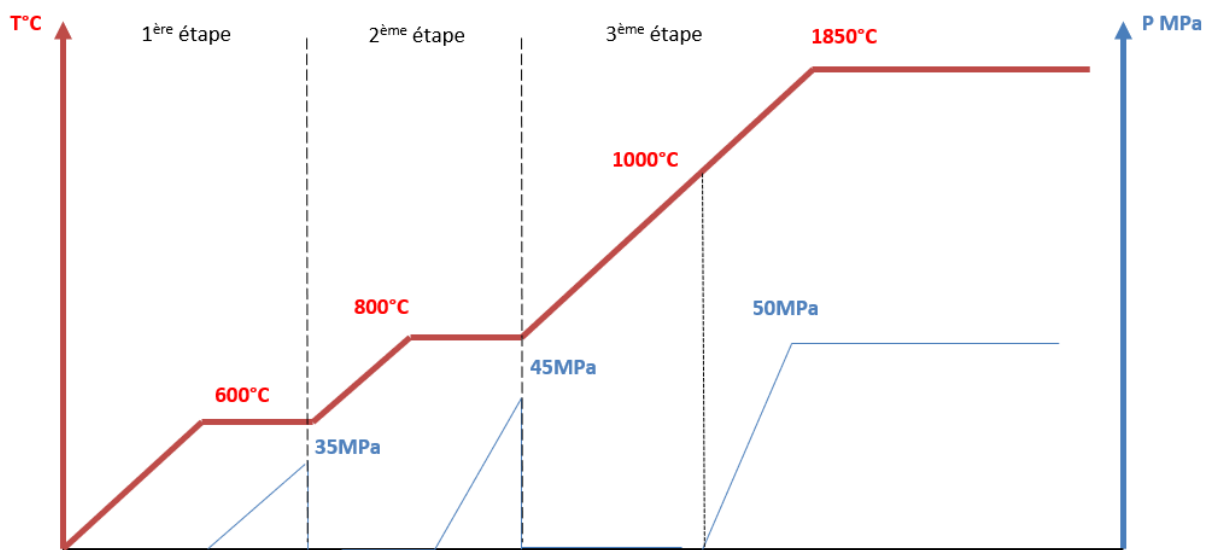


Figure 97 : Matrice de diamètre 480mm après préparation pour le frittage de plaques $330 \times 70 \times 35 \text{mm}^3$.

Comme pour les échantillons de taille inférieure, le cycle de frittage a lieu à 1850°C et sous 50MPa. Toutefois il a été nécessaire de modifier le cycle établi précédemment pour le frittage des disques D60 pour le frittage de ces plaques pour que le cycle puisse être réalisé.

Premièrement, en raison de la masse et de la taille de l'ensemble outillage en graphite et de la poudre, il n'est pas possible de chauffer à 50°C/min car cela entraînerait une surchauffe des transformateurs de la machine. De plus, une montée en température trop rapide risque d'entraîner un gradient thermique au sein de la plaque étant donné la difficulté à chauffer l'ensemble de manière uniforme. Ainsi la vitesse de chauffe a été limitée à 20°C/min. Étant donné la quantité importante de poudre, le déplacement des pistons au fur et à mesure de la densification sera lui aussi important. Cela aura pour effet d'entraîner de fortes contraintes au sein de la matrice, ce qui risque de l'endommager. Le risque est également d'atteindre les valeurs maximales de déplacement autorisées par la machine pour des raisons de sécurité, ce qui entraînerait l'arrêt du cycle. Il a donc été décidé d'appliquer la pression par palier, avec des relâchements de pression entre chaque palier comme indiqué dans la figure 98.



Deux plaques ont été frittées à l'aide de ce cycle, l'une avec chauffage additionnel par induction et l'autre sans chauffage induction. Cela permet d'étudier l'effet de l'induction sur les propriétés des plaques après frittage. Un problème majeur a eu lieu lors du frittage avec le chauffage à induction. En effet, bien que la matrice et la gaine de chauffage par induction ne soient pas directement en contact, le rayonnement de la matrice a provoqué une fonte partielle de la bobine. Le cycle de frittage a tout de même pu être mené jusqu'à son terme.

Des cartographies chimiques ont été réalisées sur des échantillons prélevés au centre des plaques ainsi qu'aux extrémités (Figure 99).

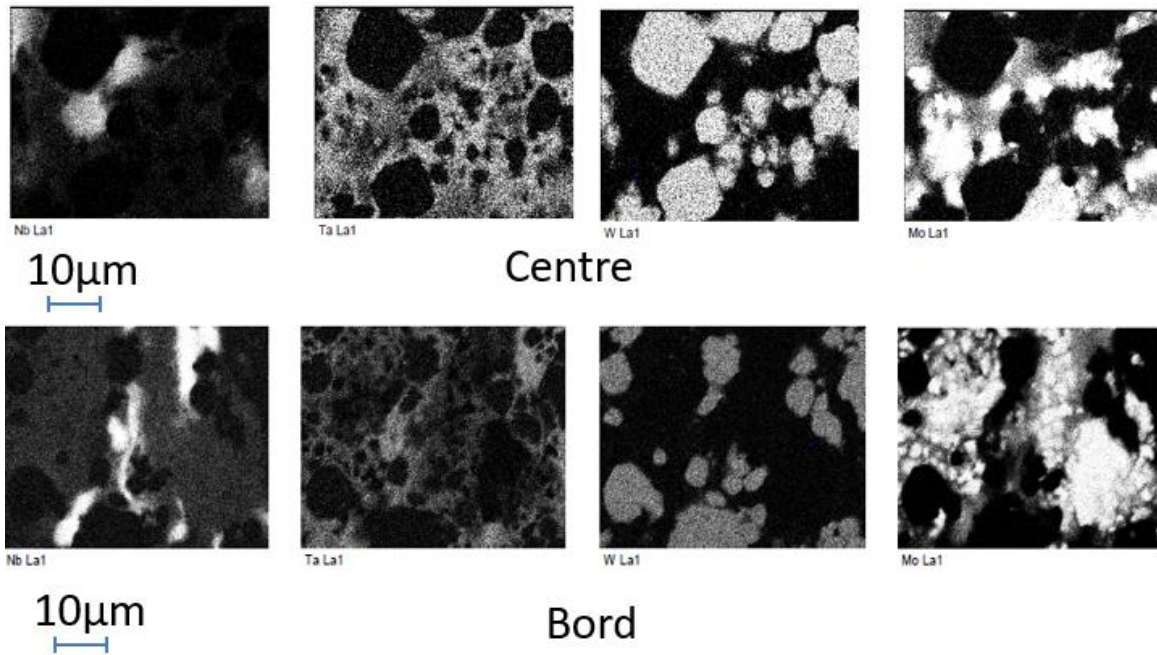


Figure 99 : Cartographies chimiques des échantillons prélevés au centre et au bord de la plaque frittée sans chauffage à induction.

La microstructure est hétérogène, que ce soit au bord ou au centre de l'échantillon. Une microstructure similaire à celle obtenue sur les petits échantillons est observée. Elle est composée d'une matrice CC contenant du tantale et du niobium et des particules de tungstène pures et peu déformées. Le molybdène a quant à lui tendance à se retrouver dans des zones riches en tantale et en niobium. L'analyse DRX permet cependant de mettre en évidence une différence entre le bord et le centre de la plaque (Figure 100).

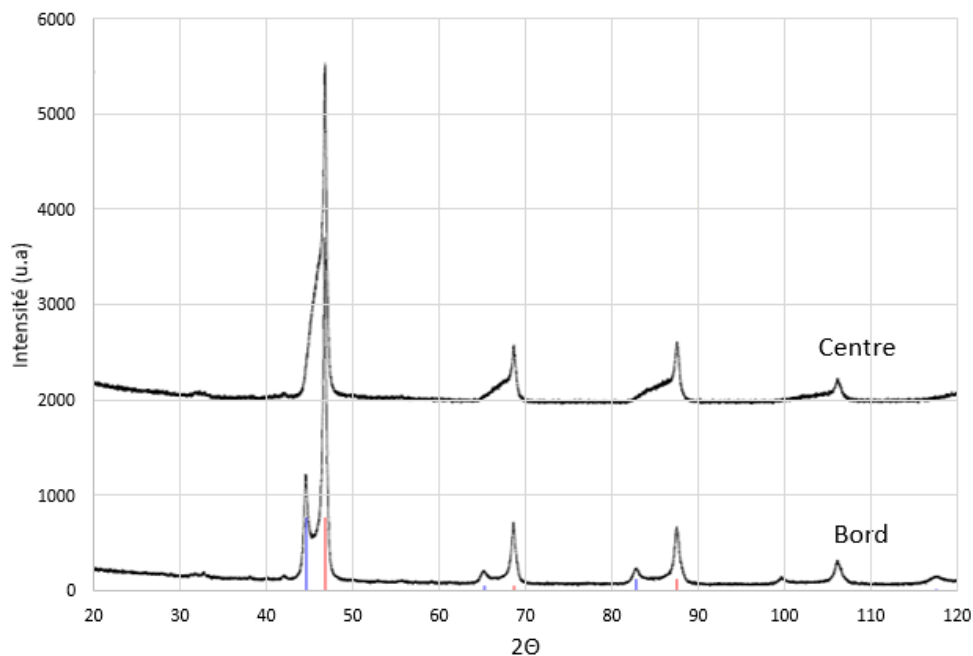


Figure 100 : Diffractogrammes des échantillons prélevés au centre et au bord d'une plaque 330x70x35mm³ frittée sans chauffage par induction.

Au centre de l'échantillon, une phase CC majoritaire centrée sur le réseau du tungstène avec un paramètre de maille de 0,316nm est observée. A cette phase s'ajoute un épaulement

correspondant à la phase AHE avec un paramètre de maille de 0,322nm. Ce diffractogramme est très semblable à ceux des échantillons de tailles inférieures. En revanche, au bord de l'échantillon deux phases sont clairement observées, une phase principale identique à celle observée au centre de l'échantillon, centrée sur le réseau du tungstène, de paramètre de maille 0,316nm, et une seconde positionnée sur le réseau du tantale et du niobium avec un paramètre de maille de 0,330nm. Ce diffractogramme se rapproche ainsi de celui des échantillons frittés sans temps de palier. On a donc la preuve de l'existence d'un gradient thermique au cours du frittage. Les bords de la plaque n'atteignent pas la même température que celle appliquée au centre car le temps de maintien est insuffisant pour obtenir une homogénéité thermique.

	Bord	Centre	Disque D60mm
Densité	14,7	14,8	13,9
Dureté HV10	183	238	275
Rp _{0,2} (MPa)	692	744	897
Déformation en compression	40%	40%	40%

Tableau 19 : Propriétés mécaniques au bord et au centre d'une plaque 330x70x35mm³ frittée sans induction ainsi que d'un disque de diamètre 60mm.

Les propriétés mécaniques (Tableau 19) confirment les résultats obtenus d'après les diffractogrammes. Au centre, la densité est plus élevée ainsi que la dureté et le Rp_{0,2}. Dans les deux cas, la déformation lors des essais de compression reste la même, plus de 40% sans rupture de l'échantillon. Si on compare ces résultats à ceux des disques de diamètre 60mm frittés auparavant, la densité est améliorée en raison d'un frittage beaucoup plus long due à une montée en température plus lente (20°C/min) mais aussi à la durée du palier (1h au lieu de 30min). En revanche, la dureté et la résistance mécanique restent plus élevées pour les petits disques, ce qui est d'autant plus remarquable que la densité est plus faible. Cela peut s'expliquer par la présence plus importante d'oxydes. En effet, pour les plaques, l'application progressive de la charge durant le frittage de la plaque et une montée en température plus lente, les oxydes peuvent plus facilement être évacués lors de leur vaporisation et ne se retrouvent pas piégés lors du frittage, contrairement aux disques de diamètre 60mm pour lequel le frittage est plus rapide.

Même si la plaque n'est pas homogène, les différences de propriétés ne sont pas aussi importantes que ce qui avait pu être déduit d'après la simulation numérique. En effet, d'après la simulation numérique, le gradient thermique est estimé à plus de 500°C sans chauffage additionnel par induction lors du frittage. Toutefois très peu de différences existe entre les microstructures et les propriétés mécaniques quelques soit l'endroit où ont été prélevés les échantillons.

Une deuxième plaque a été frittée, cette fois ci en utilisant le chauffage additionnel par induction.

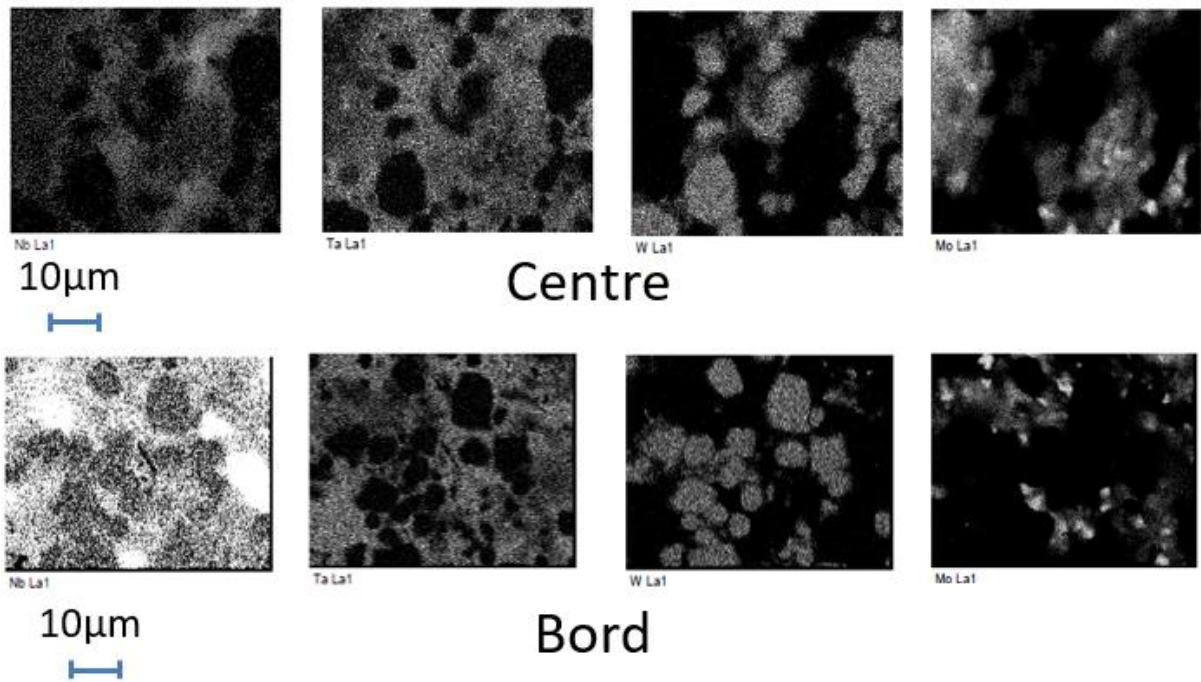


Figure 101 : Cartographies chimiques des échantillons prélevés au centre et au bord de la plaque fritté avec chauffage à induction.

La microstructure a été très peu modifiée par l'ajout du chauffage à induction (figure 101). Là encore, il existe très peu de différences entre le bord et le centre de l'échantillon. On a toujours des grains de tungstène purs, quelques grains de molybdène et une matrice majoritairement composée de tantale et de niobium.

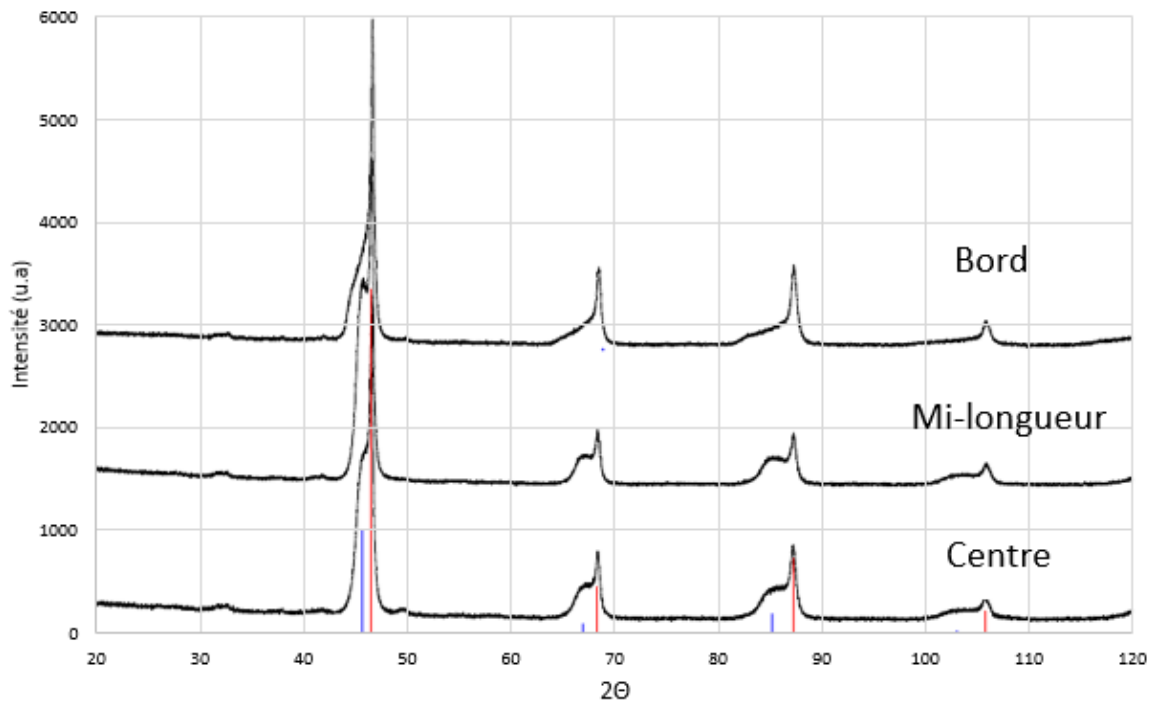


Figure 102: Diffractogrammes des échantillons prélevés au centre, à mi longueur et au bord d'une plaque 330x70x35mm³ fritté avec induction.

Malgré les similitudes de la microstructure, les analyses DRX permettent de mettre en évidence une différence de phases entre le bord et le centre de l'échantillon (Figure 102), le

chauffage additionnel par induction semble avoir inversé le gradient par rapport à l'essai de frittage précédent. En effet, c'est au bord qu'une structure quasiment monophasée peut être observée. Celle-ci, possédant un paramètre de maille de 0,316nm, est centrée sur le réseau du tungstène avec un épaulement montrant la mise en solution progressive du tantale et du niobium dans le réseau du tungstène. Les diffractogrammes des échantillons prélevés à mi-longueur et au centre de la plaque montrent, quant à eux, deux phases CC. Une première avec des pics bien définis correspondant au tungstène avec un paramètre de maille de 0,316nm, et une deuxième avec un paramètre de maille de 0,322nm à la phase AHE stable thermodynamiquement. Ces analyses montrent l'hétérogénéité du chauffage lors du cycle de frittage malgré le chauffage additionnel.

	Bord	Centre	Disque D60mm
Densité	15,06	14,45	13,90
Dureté HV10	203	218	210
Rp _{0,2} (MPa)	731	685	920
Déformation en compression	40%	40%	40%

Tableau 20 : Propriétés mécaniques au bord et au centre d'une plaque 330x70x35 frittée sans induction ainsi que d'un disque de diamètre 60mm.

L'analyse des propriétés mécaniques confirme les différences entre le bord et le centre de l'échantillon (Tableau 20). Au centre, excepté la dureté, les propriétés mécaniques sont plus faibles par rapport au bord. Ceci est particulièrement visible pour la densité, qui est à seulement 14,45 contre 15,06 au bord. En revanche, la déformation lors des essais de compression reste, dans tous les cas, supérieure à 40%. De plus, la densité est plus élevée que pour le disque de diamètre 60mm associée à un cycle plus long.

Comme l'a montré la simulation numérique sur les cycles de frittage avec un chauffage additionnel par induction, le point le plus chaud ne se situe pas au centre de la plaque. Cela pourrait expliquer pourquoi le centre n'est pas aussi dense et pourquoi la phase AHE a eu plus de mal à se former. Le cycle de frittage est probablement trop court pour atteindre l'équilibre thermique en tout point de la pièce, ce qui a tendance à accentuer le gradient thermique. Le bord de l'échantillon, aidé par le chauffage par induction, chauffe ainsi plus vite que le centre.

L'homogénéité thermique est le principal problème rencontré lors du frittage des pièces de grandes dimensions. Il semble donc nécessaire de trouver une solution à ce problème qui entraîne une hétérogénéité au sein de la pièce.

1.3 – Traitements thermiques

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques et l'homogénéité de la microstructure, un traitement thermique post-SPS est régulièrement utilisé sur les pièces frittées. Cela est d'autant plus utile dans le cas des pièces frittées de grandes dimensions étant donné la difficulté à atteindre l'homogénéité thermique en tout point de la pièce lors du frittage. Bien qu'il soit possible de réaliser ce traitement directement dans l'enceinte SPS, cette technologie est utilisée pour sa vitesse et n'est donc pas prévue pour un traitement de

longue durée. Dans le cas de l'alliage WMoTaNb, composé de métaux réfractaires, il est nécessaire d'atteindre une température suffisante, au minimum 1000°C, pour que la diffusion soit possible. Il est cependant nécessaire de trouver des équipements capables d'atteindre des températures sous atmosphère contrôlée. En effet, les éléments sont particulièrement sensibles à l'oxydation, il est préférable de réaliser ces traitements sous vide ou sous argon.

Pour confirmer cette nécessité, un essai de traitement thermique sous air a été réalisé sur un mélange de la nuance AHEM15 préparée par mécanosynthèse. Ce traitement thermique a été effectué à 1000°C pendant 3h avec une rampe de montée en température de 20°C par minute. L'échantillon a été fortement oxydé, comme le montrent les photos de la figure 103.



Figure 103 : Photos d'un échantillon fritté de la nuance AHEM15 après traitement thermique pendant 3h à 1000°C sous air.

Comme on peut le voir un traitement thermique sous air n'est pas du tout adapté à ce type d'alliages.

Ainsi il a été décidé de réaliser les traitements thermiques à l'aide d'une machine de compaction isostatique à chaud (CIC). Cette machine présente l'avantage de pouvoir monter à haute température sous atmosphère contrôlée mais également de pouvoir appliquer une pression isostatique sur la pièce, ce qui permet d'accélérer la densification et la diffusion au sein des échantillons frittés. Cependant, la CIC ne permet pas de chauffer à plus de 1300°C en restant sous vide, c'est pourquoi en parallèle de son utilisation, un montage expérimental a été réalisé pour effectuer le traitement thermique dans l'enceinte SPS. Ce montage permet d'effectuer un essai de traitement thermique sous vide à haute température.

1.3.a – Traitement thermique par SPS

Le SPS n'est pas prévu pour réaliser des traitements thermiques de longue durée. En effet, cette technologie est basée sur la rapidité de chauffage grâce au chauffage par effet joule. Cependant le laboratoire ne disposant pas d'équipements capables de chauffer à haute température sous vide, il a été décidé de réaliser un montage expérimental permettant de réaliser le traitement thermique sur un échantillon au sein du SPS en exerçant une pression isostatique à l'aide d'une poudre graphite. L'échantillon traité est un barreau usiné à partir des plaques 330x70x35mm. L'échantillon fritté est placé au centre d'un lit de poudre graphique qui lors de la mise en pression du SPS viendra exercer une pression isostatique sur

celui-ci. Le traitement thermique a été effectué à 1900°C pendant 1h sous une charge axiale de 50MPa.

Afin de déterminer l'effet du traitement thermique sur la microstructure, les images MEB de l'échantillon traité ont été comparées à celles de l'échantillon non traité thermiquement (Figure 104).

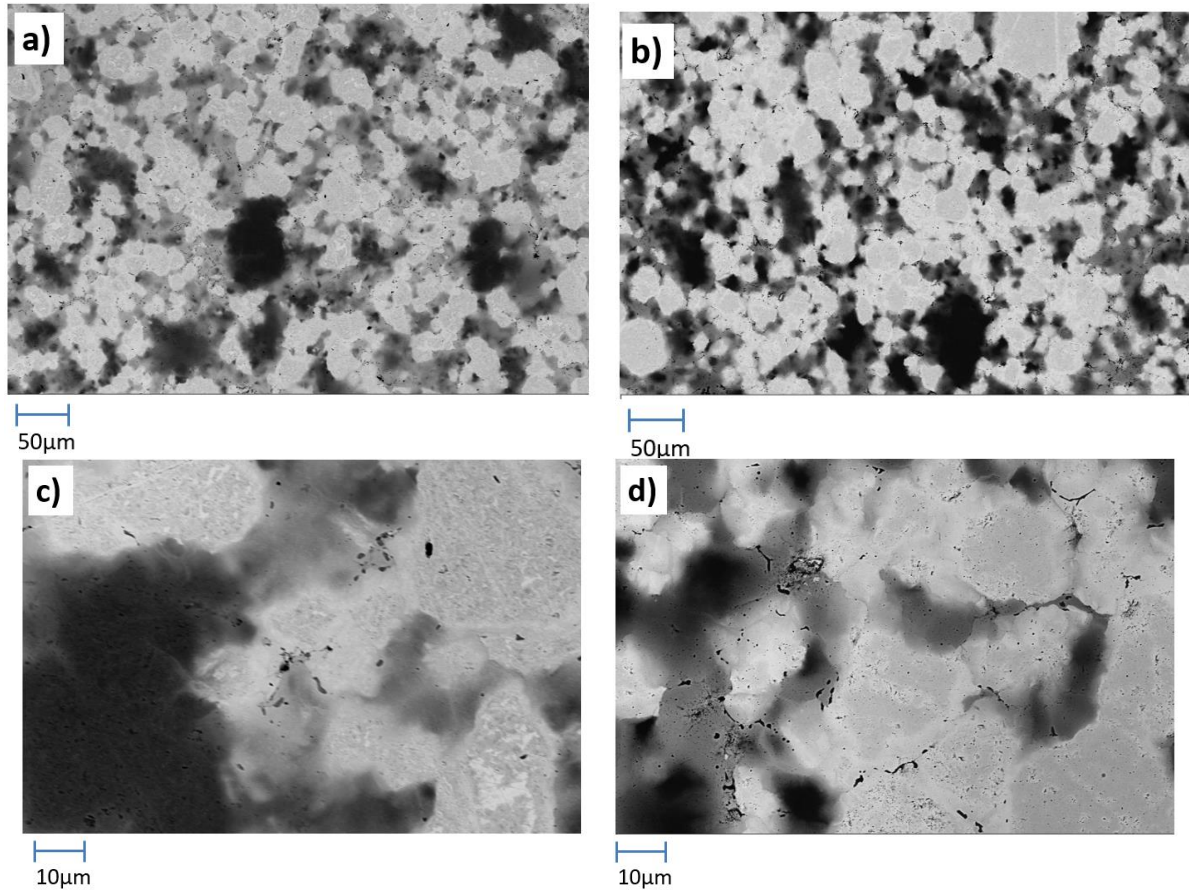


Figure 104 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula, sans traitement thermique grossissement a) x200, c) x1000 et avec traitement thermique par confinement graphite b) x200, d) x1000.

Le traitement thermique ne semble pas avoir été efficace d'après les observations MEB puisque la microstructure n'est pas modifiée. On retrouve les mêmes zones de composition chimique différentes présentes et la même taille de particules. On peut également observer la même porosité qui était déjà présente. La cartographie chimique confirme la présence de particules de tungstène peu déformées, de zones riches en tantale et en niobium ainsi que quelques particules de molybdène (Figure 105).

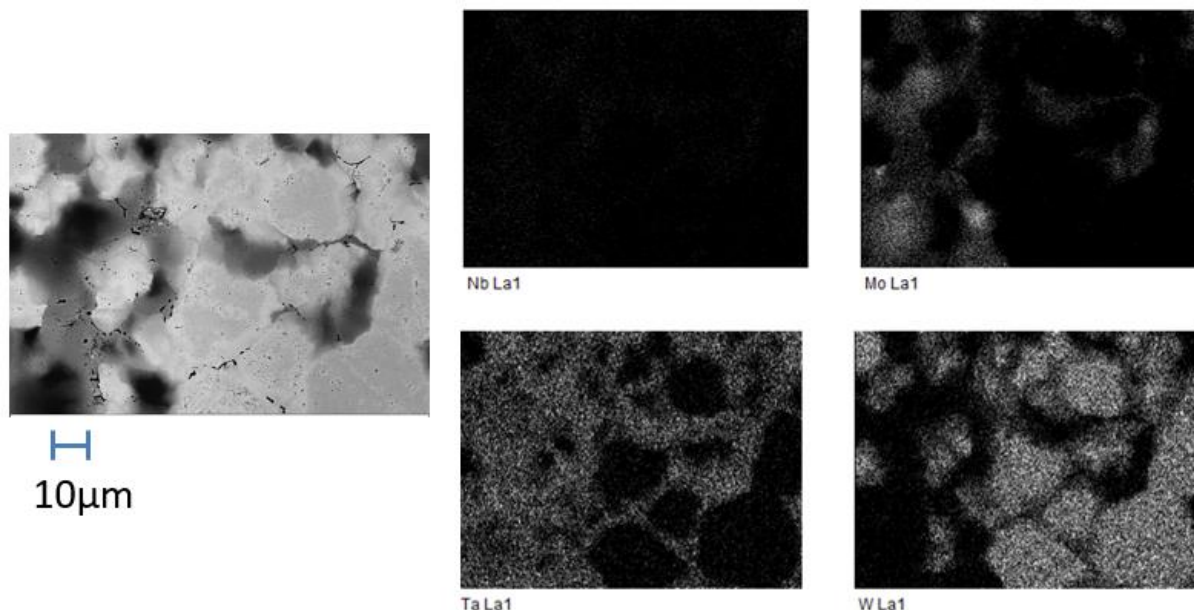


Figure 105 : Cartographie chimique d'un échantillon fritté après traitement thermique par confinement graphite.

Le traitement thermique à 1900°C sous vide n'est pas assez efficace pour permettre la diffusion des éléments, il ne semble avoir aucun effet sur l'homogénéité de la microstructure.

	Avec traitement thermique par confinement graphite	Sans traitement thermique
Densité	13,84	13,01
Porosité ouverte	9,7%	15,3%
Dureté HV10	243	200
Rp _{0,2} (MPa)	766	612
Déformation en compression	40%	28% (Rupture)

Tableau 21 : Propriétés mécanique d'un échantillon fritté avec et sans traitement thermique par confinement graphite.

Les résultats des différentes analyses menées sur le barreau après le traitement thermique montrent que celui-ci a permis d'améliorer les caractéristiques de l'échantillon (Tableau 21) associés à une meilleure densification de la pièce ayant subi un traitement thermique. En effet, même si ses propriétés restent inférieures ou égales à celles d'un échantillon de faibles dimensions, le traitement thermique a permis d'augmenter la densité en passant de 13,01 à 13,95 mais également d'augmenter la dureté en passant de 200HV à 243HV et le Rp_{0,2} de 612MPa à 766MPa. De plus, la déformation en compression a aussi été améliorée puisque d'une rupture à 27,7% de déformation en compression celle-ci est passée à plus de 40% sans rupture.

Le traitement thermique a été efficace pour améliorer les propriétés de la plaque après frittage. Cependant, il n'apporte pas d'améliorations par rapport aux résultats obtenus lorsque les échantillons avaient une taille plus faible. En effet, le taux de pores interconnectés reste très élevé et la microstructure très hétérogène.

1.3.b – Traitement thermique par CIC

La compaction isostatique à chaud permet de réaliser un traitement thermique tout en appliquant une pression isostatique à l'aide d'argon comprimé. Cette technique est plus efficace qu'un traitement thermique sous vide ou à pression atmosphérique puisqu'elle peut aider à terminer la densification d'une poudre.

Pour pouvoir réaliser un traitement thermique sous pression par CIC, l'échantillon doit être suffisamment dense. En effet, si l'échantillon contient encore de la porosité ouverte l'argon injecté pendant le cycle risque de pénétrer dans la pièce, la densification sera alors impossible. Concernant l'alliage WMoTaNb, étant donné les difficultés rencontrées pour densifier les pièces, il est impossible de les placer directement dans l'enceinte de la CIC. C'est pour cela qu'une encapsulation du barreau par une enveloppe en molybdène capable de supporter de hautes températures a été réalisée autour d'un barreau extrait des plaques de grandes dimensions. Ce container va empêcher l'argon de pénétrer dans la pièce et c'est lui qui transmettra la pression isostatique à la pièce. Le cycle a été réalisé à 1900°C sous 190MPa avec une montée en température de 20°C/min et un palier de 3h.

À la fin du cycle, les soudures du container en molybdène n'ont pas résisté aux différentes déformations, laissant l'argon pénétrer dans la capsule et dans la pièce et ainsi empêcher la densification. Cependant aucun gain de masse ou de volume n'a pu être constaté. Les observations MEB dans la figure 106 confirment les difficultés rencontrées en raison de la rupture des soudures de la capsule en Mo.

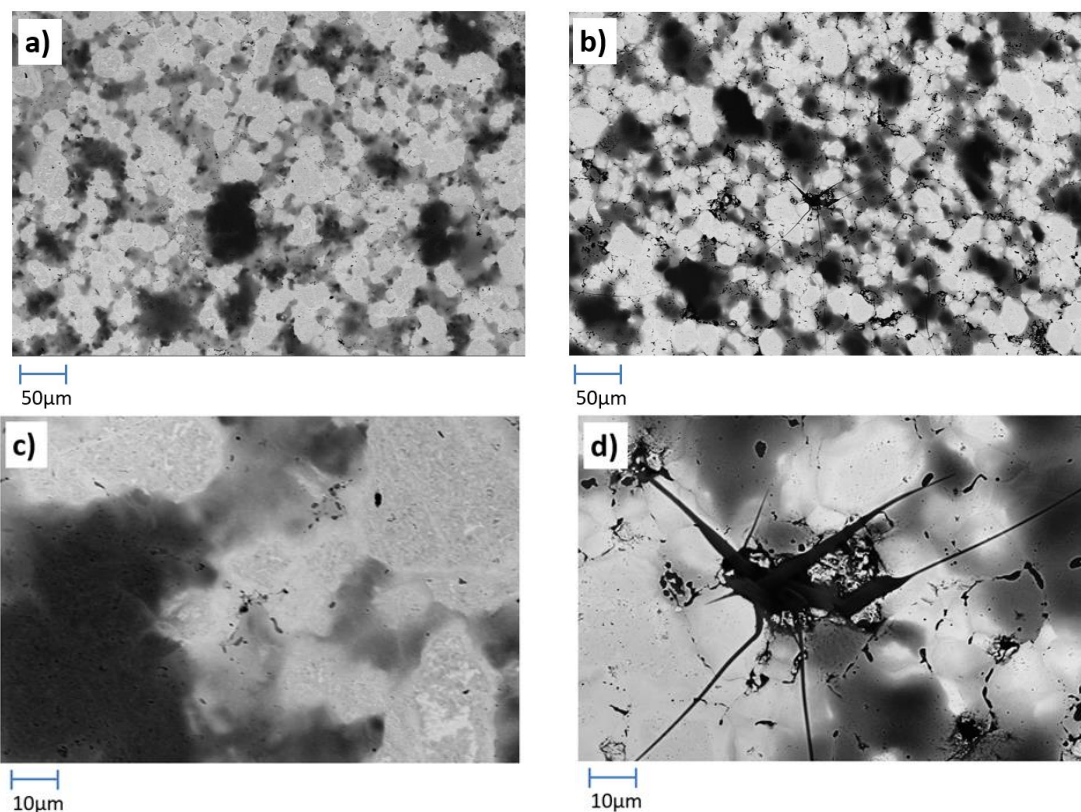


Figure 106 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparée par turbula, sans traitement thermique grossissement a) x200, c) x1000 et avec traitement thermique CIC et encapsulation en molybdène b) x200, d) x1000.

La microstructure reste inchangée avant et après traitement thermique. On retrouve les mêmes hétérogénéité de composition et de dimensions de particules. La différence réside dans la présence de nombreuses fissures observées dans l'échantillon comme le montre l'image MEB de la figure 106d. Il conviendrait de vérifier si cette fissuration a pour origine la présence d'argon sous pression qui a pu circuler le long des pores interconnectés.

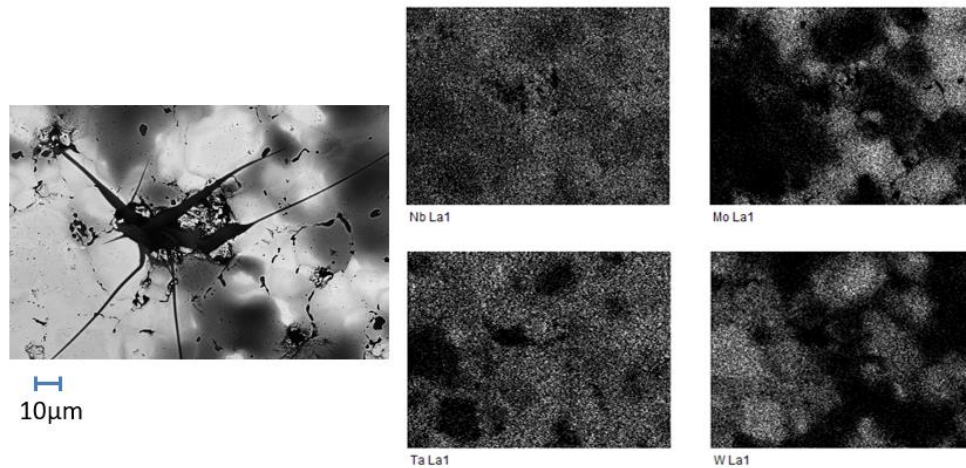


Figure 107 : Cartographie chimique d'un échantillon fritté après traitement thermique par CIC et encapsulation molybdène.

La cartographie chimique confirme que le traitement thermique n'a que peu d'effet sur la diffusion des éléments au sein de l'alliage (Figure 107). Cette analyse n'a pas permis de déterminer si la fissuration a été provoquée par la fracture d'un grain en particulier.

	Avec traitement thermique par CIC	Sans traitement thermique
Densité du fritté	13,3	13,0
Porosité ouverte	13,7%	15,3%
Dureté HV10	232	200
Rp _{0,2} (MPa)	527	612
Déformation en compression	1%	27,7%

Tableau 22 : Propriétés mécanique d'un échantillon fritté avec et sans traitement thermique par CIC avec encapsulation molybdène.

Ainsi compte tenu de ces difficultés, le traitement thermique dans la CIC n'a pas permis d'atteindre les résultats escomptés puisqu'une faible augmentation de la densité a été constaté (de 13,0 à 13,3), une faible diminution de la porosité ouverte (de 15,3% à 13,7%) et, par voie de conséquence, une dégradation des propriétés mécaniques en lien avec les fissures observées.

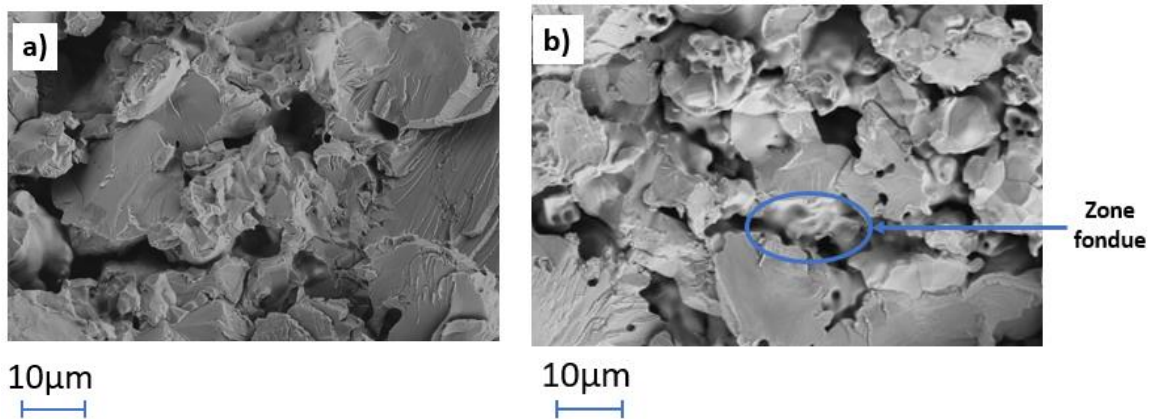


Figure 108 : Images MEB des faciès de rupture des éprouvettes de traction des échantillons frittés à partir de la poudre préparée par turbula sans traitement thermique a) et b) avec traitement thermique.

Les essais de traction ont confirmé ces résultats puisque les faciès de rupture montrent la présence de ruptures transgranulaires et intragranulaires (Figure 108). Des pores circulaires semblent également être apparus au sein même des particules de poudre. De plus, des zones fondues sont observées.

En conclusion, l'utilisation du molybdène comme capsule pose problème en raison de la difficulté à le souder et de son caractère fragile. Ainsi, une solution alternative peut être envisagée en utilisant du tantale, beaucoup plus malléable et soudable mais dont le coût très élevé limite l'utilisation, en particulier pour un usage industriel.

C'est pourquoi il est préférable de réserver la CIC à des échantillons suffisamment densifiés qui n'ont pas besoin d'être encapsulés, ce qui n'est pas encore le cas.

Ainsi, d'autres solutions doivent être envisagées pour pouvoir améliorer l'homogénéité chimique et la densification.

2 – Optimisation des conditions de frittage

Etant donné les difficultés rencontrées pour densifier les mélanges de poudres tout en obtenant des propriétés mécaniques satisfaisantes, il semble nécessaire d'optimiser le processus de frittage. Ainsi, il a été décidé de rechercher de nouvelles conditions de frittage des alliages WMoTaNb par une modification des paramètres de frittage comme la pression ou la température. Il est également possible de réaliser un frittage en phase liquide pour faciliter la diffusion des éléments au cours du frittage. Il s'agit d'ajouter un liant métallique à ces éléments réfractaires.

2.1 – Augmentation de la charge uniaxiale

Lors de l'étude de l'alliage AHEM10, les effets positifs de l'augmentation de la pression uniaxiale sur les propriétés mécaniques et la densification avaient pu être démontrés. Le choix d'appliquer une charge modérée (50MPa) avait été motivé par la réalisation de pièces de grandes dimensions sans endommager les outillages en graphite. Toutefois, comme la nuance AHEM15 est difficile à densifier, il semble nécessaire d'apporter une force motrice supplémentaire au frittage en augmentant la charge exercée pendant le cycle.

Trois frittages d'un mélange de poudres préparé par turbula de la nuance AHEM15 ont été réalisés à 1850°C et sous 50MPa, 70MPa et 100MPa. Pour les trois conditions, le frittage commence vers 1010°C et les courbes de déplacements se superposent. Des analyses par DRX ont été réalisées pour étudier l'influence de la pression sur la nature des phases formées (Figure 109).

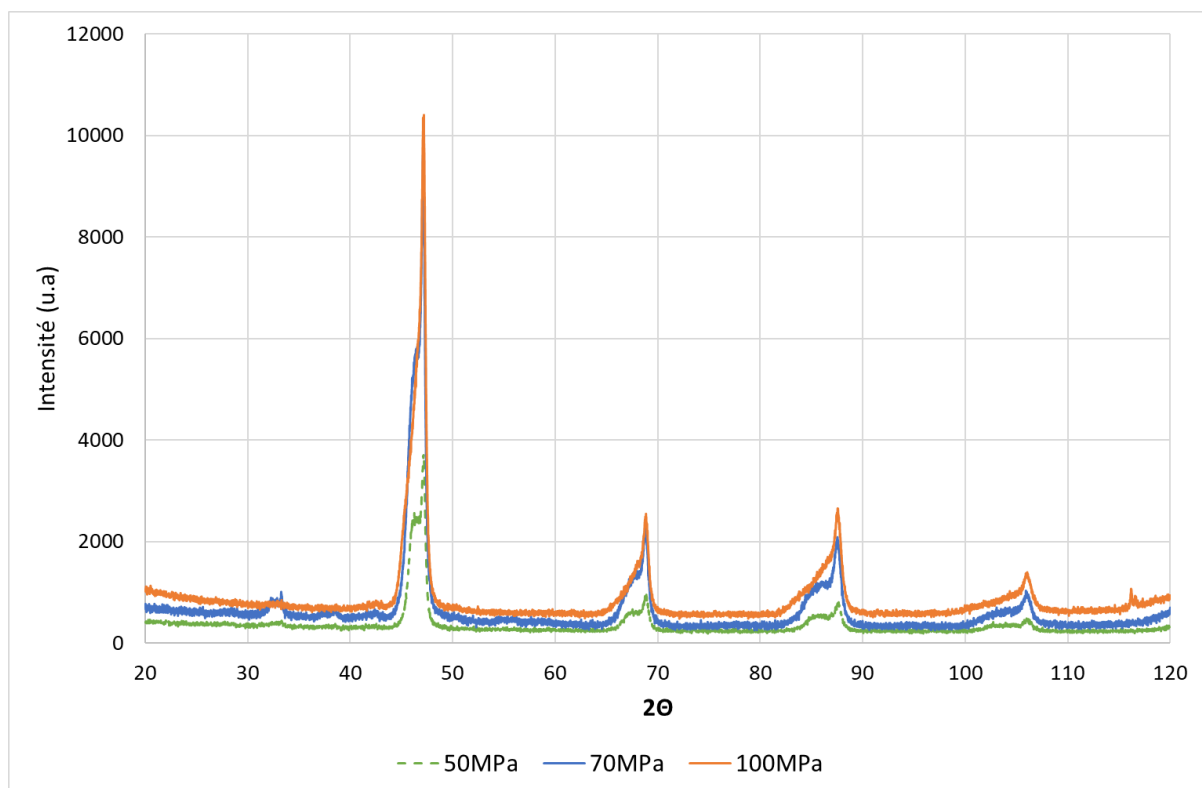


Figure 109 : Diffractogrammes des échantillons frittés à 1850°C à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par turbula sous 50MPa, 70MPa et 100MPa.

A 50MPa, deux phases sont obtenues, l'une riche en tungstène avec un paramètre de maille de 0,316nm, proche de celui du tungstène pur et l'autre à 0,328nm plus proche de ceux du tantale et du niobium. A 70MPa, le paramètre de maille de cette deuxième phase (TaNb) passe à 0,319nm alors que la première correspondant au tungstène reste inchangée. Puis à 100MPa, les pics associés à la phase secondaire forment un épaulement au niveau de la phase principale riche en tungstène. Ces diffractogrammes permettent de mettre en évidence l'apport de la pression pour favoriser la mise en solution des espèces (Ta, Nb..) et laisse présager la possibilité de former une phase unique avec un paramètre de maille de 0,316nm proche de celui du tungstène. Ainsi, la contrainte appliquée sur la poudre favorise majoritairement la densification des poudres comme attendu, mais elle semble favoriser plutôt la mise en solution des éléments Mo, Ta, W et Nb dans le réseau du tungstène que la formation de la phase CC AHE.

Les microstructures des trois mélanges de frittés ont été comparées grâce aux observations MEB (Figure 110) en mode électrons rétrodiffusés.

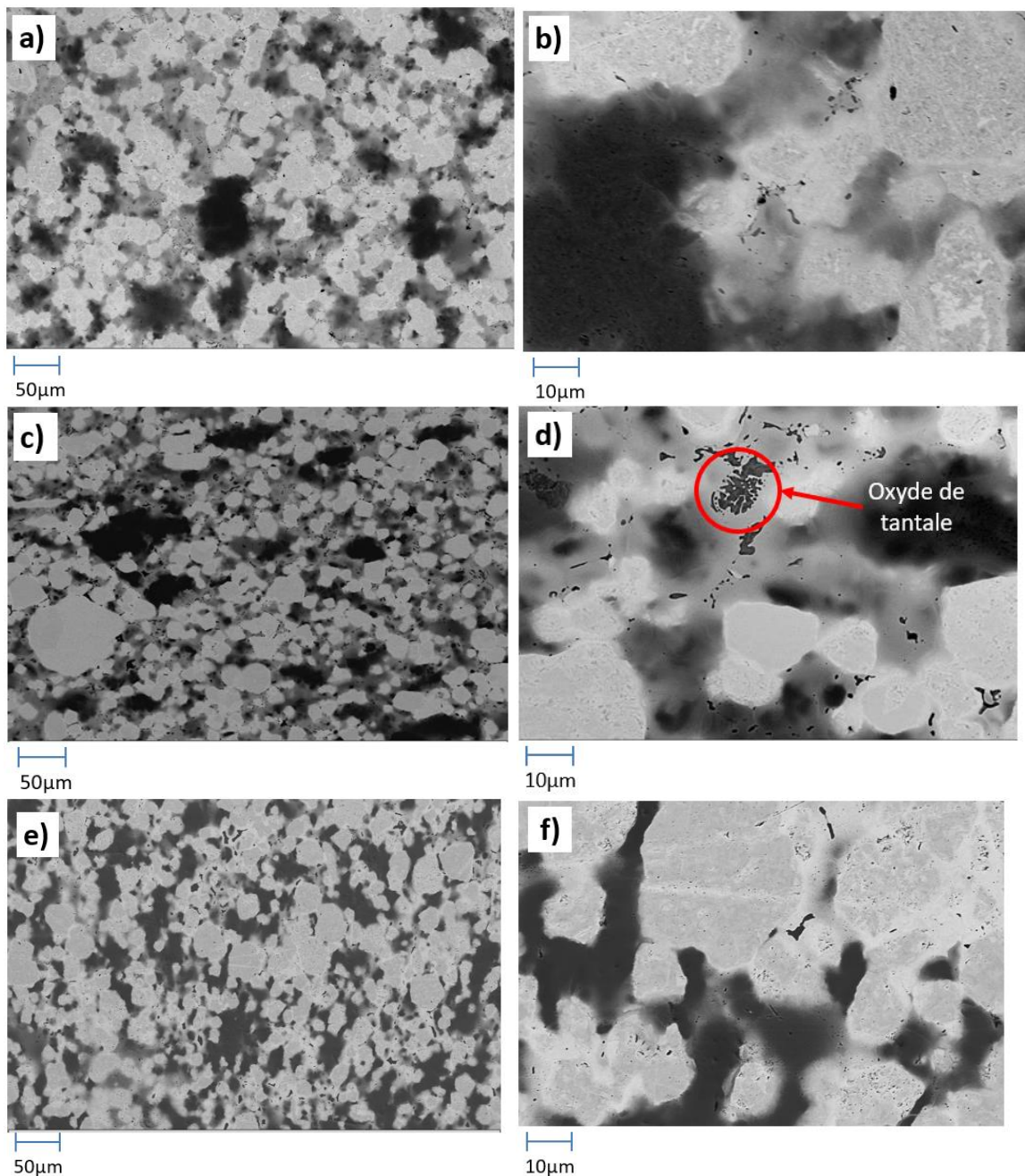


Figure 110 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres AHM15 préparé par turbula, sous 50MPa grossissement a) x200, b) x1000, sous 70MPa c) x200, d) x1000 et 100MPa e) x200, f) x1000.

Comme le montre les diffractogrammes, une évolution de la microstructure est observée. La phase grise contenant du tantale et du niobium disparaît au fur et à mesure que le molybdène se met en solution dans cette phase. On obtient ainsi majoritairement deux zones, l'une riche en tungstène et l'autre riche en tantale, niobium et molybdène. Les échantillons frittés à 70MPa et 100MPa contiennent également une phase supplémentaire correspondant à un oxyde de tantale, particulièrement visible sur la figure 110d. Etant donné l'augmentation de la charge, les oxydes restent probablement piégés au sein des agglomérats, contrairement à l'essai à 50MPa où la charge est assez faible pour qu'il puisse

se sublimer et être évacués. De plus, les propriétés mécaniques ont, elles aussi, été modifiées.

	50MPa	70MPa	100MPa
Densité	13,9	14,4	15,2
Porosité ouverte	6,8%	0,77%	0,57%
Dureté HV10	275	364	402
Rp _{0,2} (MPa)	897	1074	1162
Déformation en compression	41%	42%	43%

Tableau 23 : Propriétés mécaniques des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres AHM15 préparé par turbula, sous 50MPa, 70MPa et 100MPa.

Les caractéristiques de densification et les propriétés mécaniques en fonction du chargement sont rapportées dans le tableau 29. L'augmentation de la pression permet d'améliorer l'état de densification et, en particulier, elle contribue à l'élimination de la porosité ouverte. La densité de l'échantillon fritté sous 50MPa est de 13,9 avec 6,8% de porosité ouverte, en augmentant la pression à 100MPa ont atteint 15,2 de densité et 0,57% de porosité. La résistance mécanique augmente puisque le Rp_{0,2} est à 897MPa sous 50MPa, puis à 1074MPa sous 70MPa et finalement 1162MPa sous 100MPa. La déformation est très similaire dans les trois cas, elle atteint environ 40% lors des essais de compression (Figure 111).

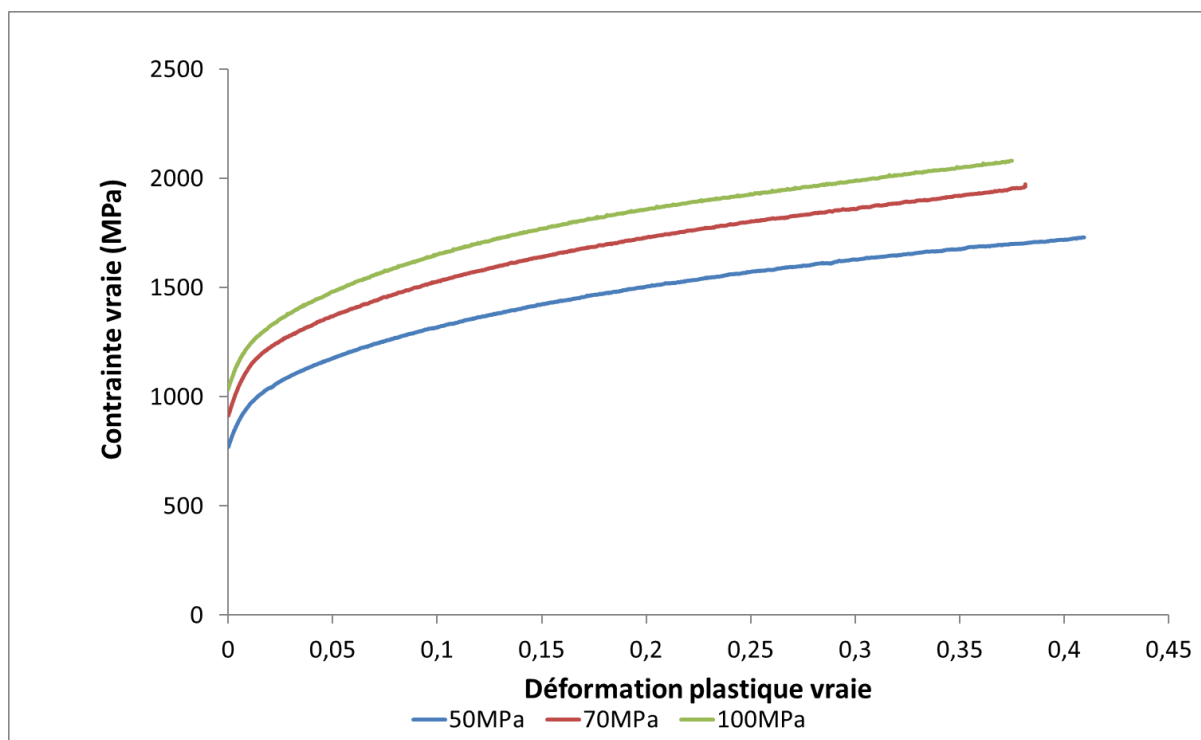


Figure 111 : Réponses en compression des échantillons frittés à 50MPa, 70MPa et 100MPa à partir d'un mélange de poudre préparé par turbula.

En revanche, les ruptures observées sur les échantillons sont différentes selon la pression appliquée. Sous 50MPa, l'échantillon était intact et ne présentait aucun signe

d'endommagement. Sous 70MPa, une rupture peut être observée à 33% de déformation alors que sous 100MPa, des ruptures ont lieu dès 26% de déformation.

L'augmentation de la charge uniaxiale présente trois avantages : (i) l'augmentation de la densification de l'échantillon au cours de frittage, qui se traduit notamment par la diminution de la porosité ouverte, (ii) la formation d'une phase unique et (iii) l'augmentation de la résistance mécanique. Cependant, ces améliorations sont également accompagnées d'une plus grande fragilité en compression des échantillons. En effet, des ruptures lors des essais de compression qui n'avaient pas lieu avec les échantillons frittés sous 50MPa ont été mise en évidence. Ces ruptures peuvent notamment s'expliquer par la solution solide formée lors du frittage. Celle-ci est une solution solide de tungstène dans laquelle les autres éléments se retrouvent en solution, et non la phase AHE attendue au centre du diagramme. Elle possède donc le caractère fragile du tungstène. Ces résultats semblent donc confirmer que cette solution solide se forme préférentiellement lorsque de fortes contraintes sont appliqués sur le mélange de poudre. Le pseudo-diagramme ternaire de la figure 112 permet de la situer par rapport à la solution solide formée lors des frittages réactifs.

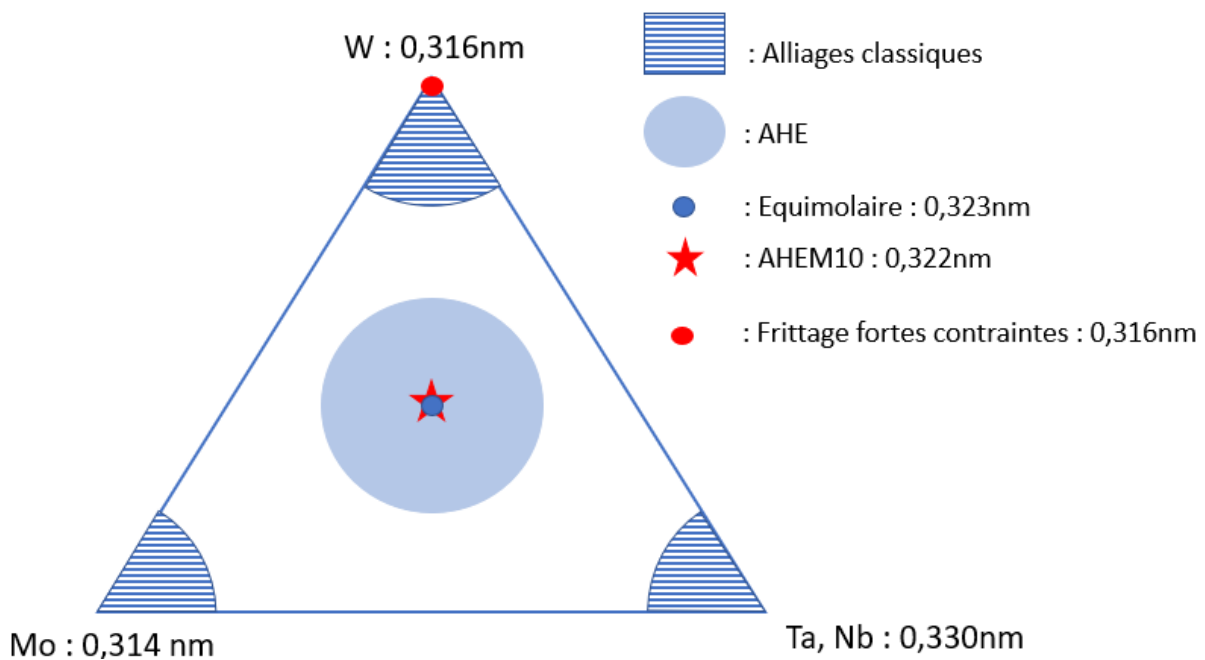


Figure 112 : Pseudo diagramme ternaire, les phases obtenues sont placées en fonction de leur paramètre de maille

En raison du caractère fragile de la solution solide, d'autres options sont à envisager pour améliorer la ductilité et l'homogénéité chimique.

2.2 – Frittage en phase liquide

L'addition de métaux de transition (Fe, Ni, Cu..) à des métaux réfractaires permet de réduire la température de frittage de ces derniers [176,177]. En effet, en formant une phase liquide aux joints de grains, ces métaux vont accélérer la diffusion des éléments pour faciliter la densification et l'homogénéisation. Cette technique a cependant l'inconvénient de pouvoir

former des phases fragiles de type intermétalliques aux joints de grains. Il est donc nécessaire d'optimiser la quantité d'élément d'addition pour ne pas dégrader les propriétés mécaniques du matériau fritté.

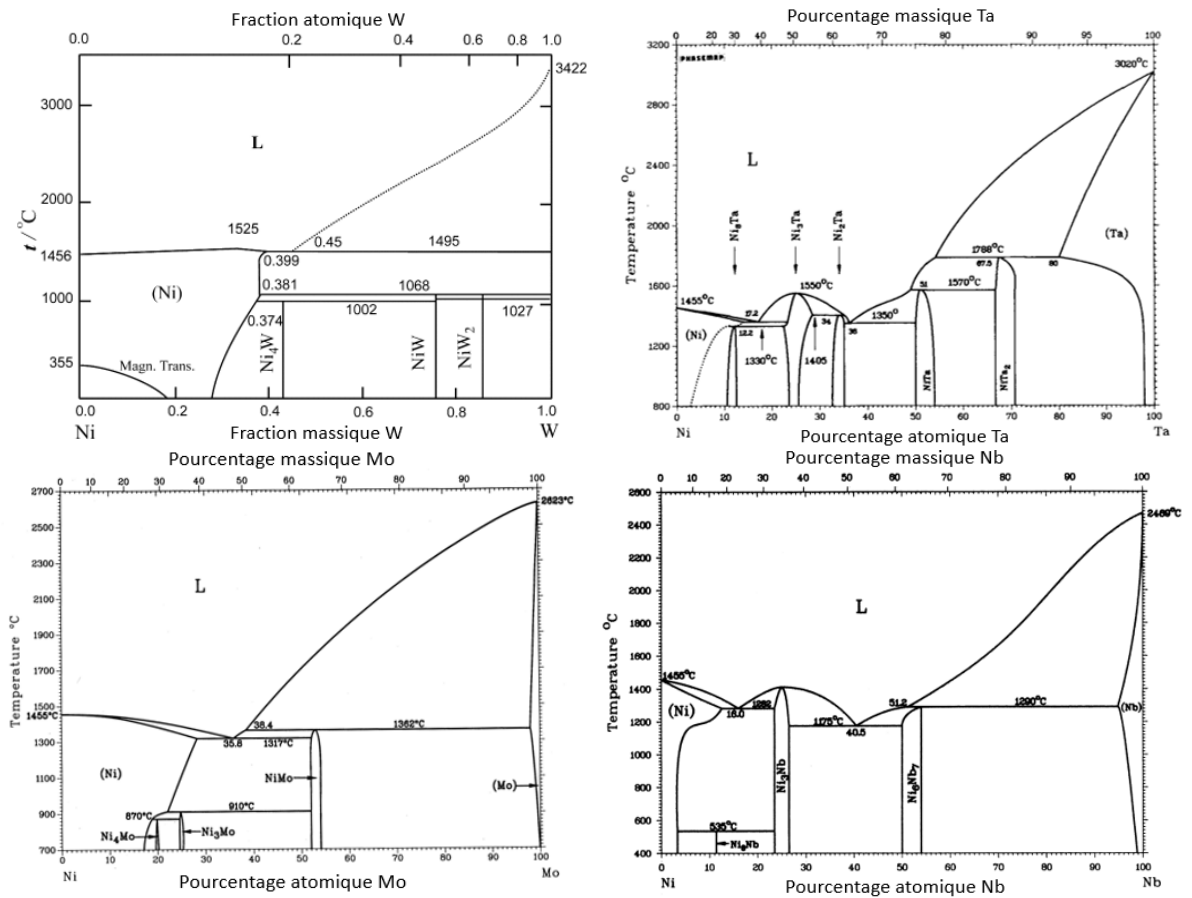
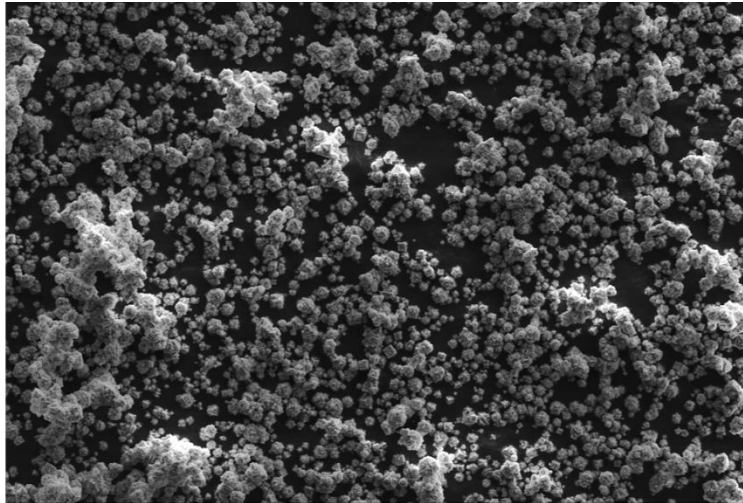


Figure 113 : Diagrammes de phases binaires du Ni avec les quatre éléments de l'alliage (W, Mo, Ta, Nb) [178–181].

Dans cette étude, c'est le nickel qui a été choisi comme élément d'addition. Il a en effet été montré qu'il permettait d'abaisser la température de frittage du tungstène [182]. Les diagrammes de phase du Ni et des quatre éléments de l'alliage sont présentés figure 113. On trouve des eutectiques dans chacun des diagrammes de phases mais c'est avec le niobium que la température de fusion est la plus basse puisqu'elle atteint 1189°C. La présence de ces eutectiques et l'ajout de nickel dont la température est plus basse devraient modifier les mécanismes de densification du mélange de poudres W, Mo, Ta, Nb.

La poudre de nickel utilisée est fournie par Alfa Aesar, avec une pureté de 99,9%. Sur la figure 114, une observation MEB de la poudre de Ni est présentée. Celle-ci est composée de grains de 5µm et d'agglomérats pouvant atteindre 30µm.



20μm

Figure 114 : Image MEB de la poudre de Ni en mode électrons rétrodiffusés grossissement x370.

La composition chimique de l'alliage WMoTaNbNi est présentée dans le tableau 24. 1% massique de Ni a été ajouté et 1% massique de Mo supprimé par rapport à la composition du AHEM15.

	W	Mo	Ta	Nb	Ni	Densité
%at	41,50%	22,30%	25,30%	8,20%	2,60%	16,58
%m	50,00%	14,00%	30,00%	5,00%	1,00%	

Tableau 24 : Composition atomique et massique de la nuance contenant 1% en masse de nickel.

2.2.a – Préparation des poudres

Les poudres ont été préparées selon les trois mêmes méthodes de mélange que précédemment : un mélange par turbula avec billes pendant 3h, un broyage court pendant 4h avec un BPR de 6,5, et enfin un broyage long de 50h avec un BPR 6,5. Afin de contrôler les phases présentes à l'issue des mélanges, une analyse par DRX a été réalisée sur les différents mélanges de poudres (Figure 115).

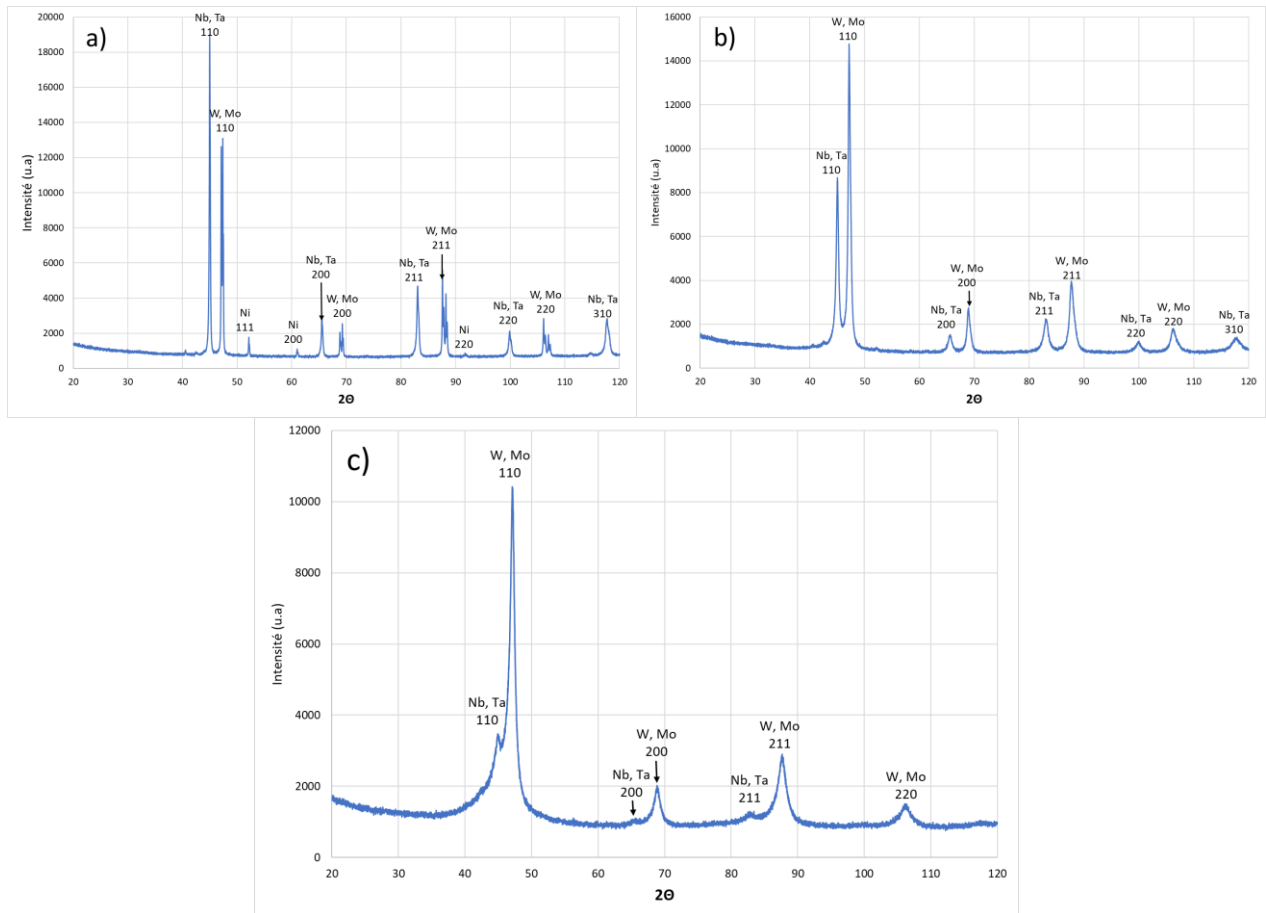


Figure 115 : Diffractogrammes des mélanges de poudres avec ajout de Ni préparés par a) Turbula b) broyage court et c) broyage long.

Le diffractogramme de la poudre mélangée par turbula correspond à ceux des différentes poudres additionnées, seuls les pics supplémentaires correspondant au nickel sont observés (Figure 115a). Pour le broyage court de 4h (Figure 115b) et le broyage long de 50h (Figure 115c), les pics correspondant au nickel ne sont plus visibles. Contrairement au broyage sans nickel de 50h, il est encore possible de voir les pics correspondant au tantale et au niobium avec une phase de paramètre de maille de 0,330nm. Des observations MEB ont été réalisées sur les trois mélanges (Figure 116).

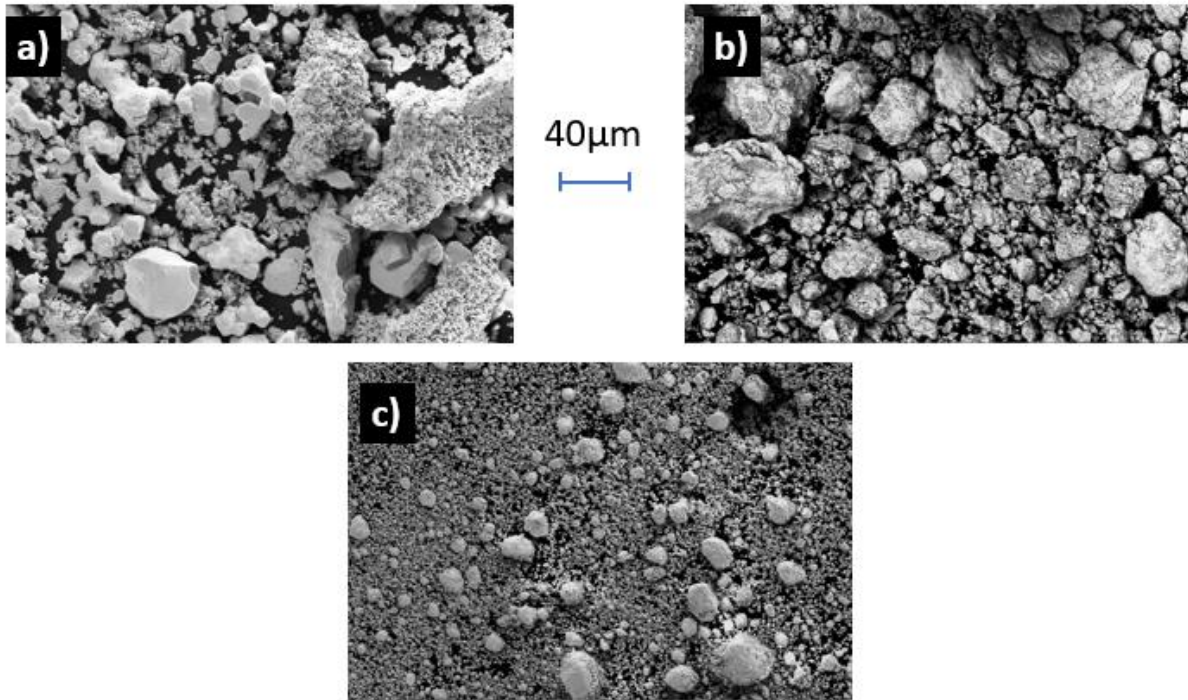


Figure 116 : Images MEB en mode électrons secondaires du mélange de poudres W, Mo, Ta, Nb, Ni préparé a) par turbula, b) par broyage court et c) par broyage long (50h).

La morphologie de la poudre préparée par broyage court est différente de celle de la version sans nickel. En effet, les agglomérats formés sont plus petits, avec une taille maximale de 40µm, alors que les précédents pouvaient atteindre 80µm. Concernant le mélange de poudres préparé par broyage long (50h), les agglomérats sont plus nombreux et ont une taille comprise entre 5 et 20µm.

Les densités des poudres ont été mesurées par pycnométrie hélium et sont récapitulées dans le tableau 25.

		Avec Ni	Sans Ni
Densité théorique		16,58	16,59
Densité pycnométrie He	Turbula	15,10	14,90
	Broyage court	14,85	15,00
	Broyage long	14,11	13,90

Tableau 25 : Tableau récapitulatif des densités théoriques et mesurées par pycnométrie Hélium des mélanges de poudres préparés par turbula, broyage court et broyage long, avec et sans Ni.

L'ajout de de Ni modifie légèrement la densité théorique de l'alliage. En revanche, selon la méthode de mélangeage, des différences entre les poudres avec et sans Ni sont observées.

Le mélange par turbula est plus dense en présence de Ni, cependant les images MEB ont montré qu'il n'y avait aucune modification de la morphologie des poudres. Pour le broyage court, alors que la poudre sans Ni était plus dense grâce à la formation de nouveaux grains de tailles plus importantes, l'ajout de Ni conduit à la formation de grains plus petits. Ceux-ci possèdent une surface spécifique plus grande, ce qui les rend plus sensible à l'oxydation entraînant une diminution de la densité. Lors du broyage de 50h, si la densité de la poudre sans Ni chute, la baisse est moins importante en présence de Ni puisque dans ce cas les grains de poudres sont plus gros.

2.2.b – Frittage et caractérisation.

L'ajout du nickel dans le mélange AHE WMoTaNb modifier le comportement de la poudre lors du frittage par la formation d'une phase liquide partielle lors du frittage. Cela va également modifier la microstructure de l'échantillon fritté et ainsi que ses propriétés mécaniques. Le frittage a été effectué à partir des mélanges de poudres W, Mo, Ta, Nb, Ni préparés selon trois techniques de mélange en vue de rechercher le meilleur système.

Mélange par Turbula

Le premier essai de frittage a été réalisé dans les mêmes conditions que celui du mélange de poudres préparé par turbula sans nickel, c'est-à-dire à 1850°C avec un palier de 30min sous 50MPa. Les courbes de frittage obtenues sont présentées figure 117.

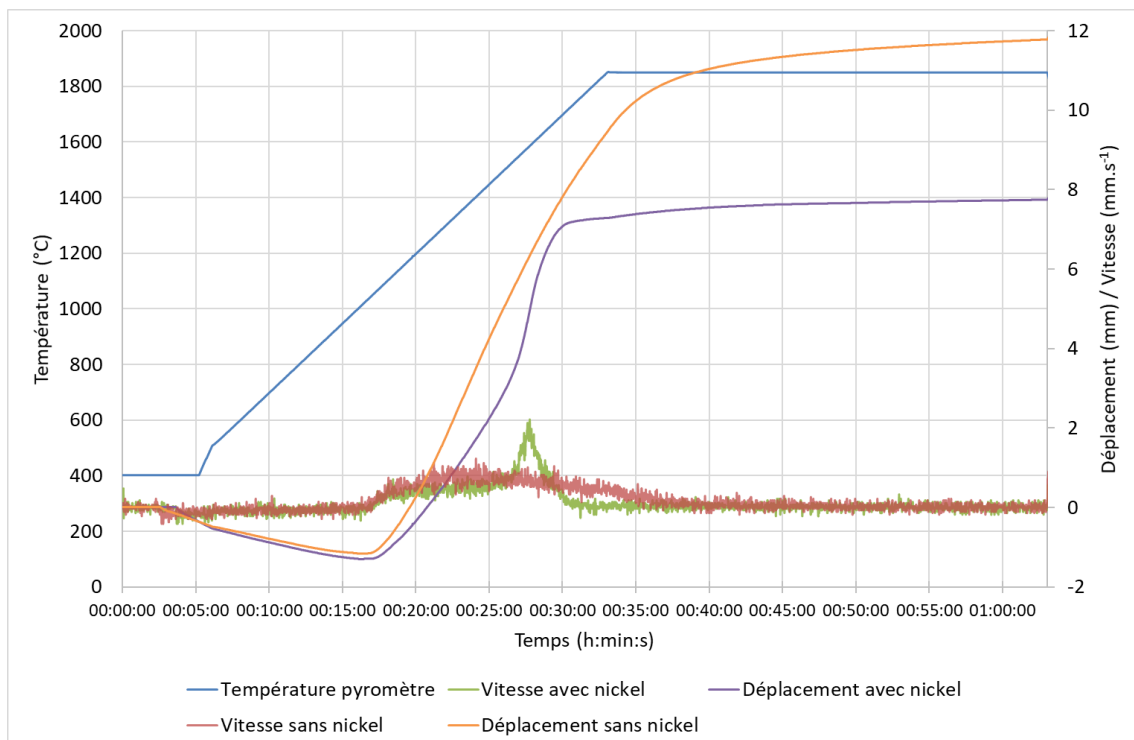


Figure 117 : Courbes de frittage de mélanges de poudres préparés par turbula avec 1% en masse de nickel fritté et sans nickel, frittés à 1850°C sous 50MPa.

La différence majeure observée se situe au niveau du pic de vitesse commençant aux alentours de 1460°C. Cette température correspond à la température de fusion du nickel, la vitesse permet ainsi de repérer le passage à l'état liquide du nickel. Le déplacement maximal

est atteint autour de 1700°C, soit bien avant celui de la composition sans nickel qui se situe à 1850°C.

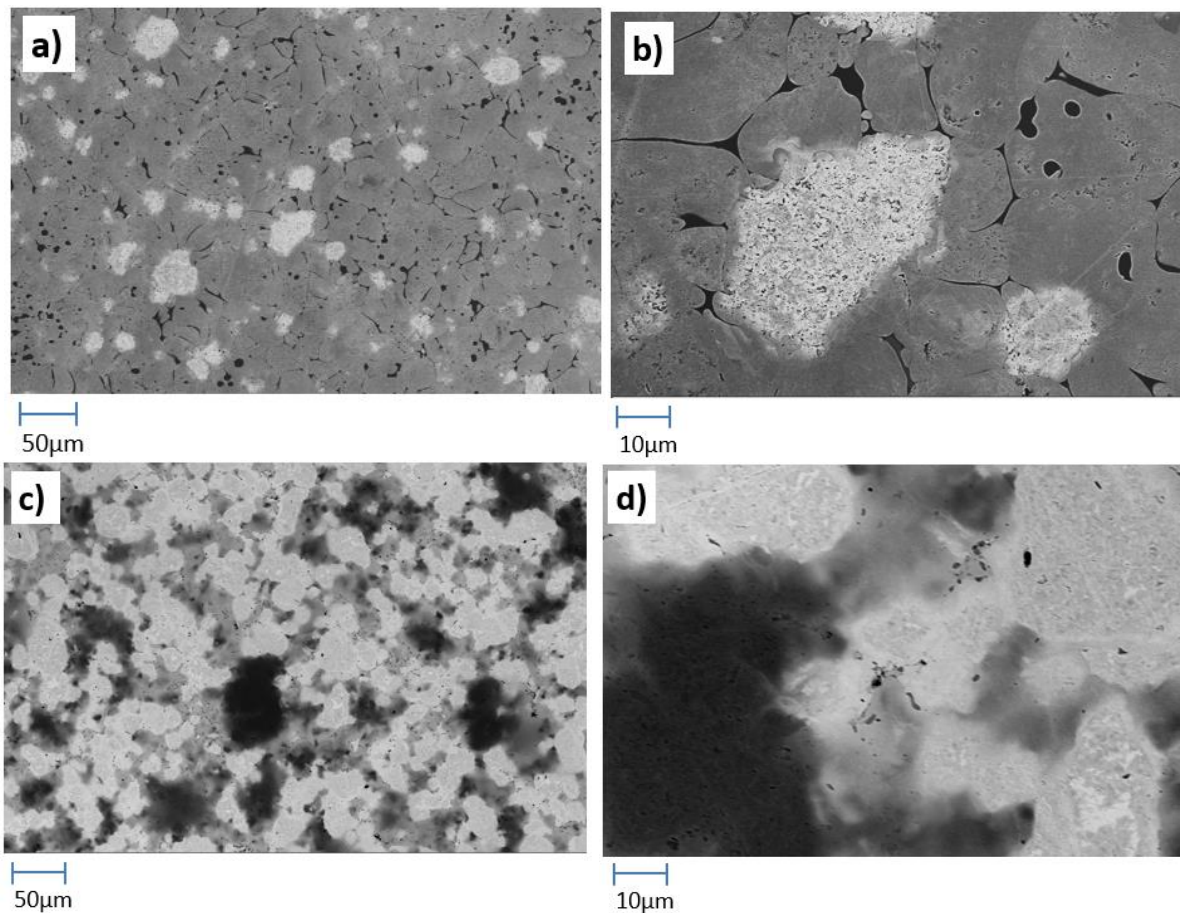


Figure 118 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à 1850°C sous 50MPa à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula fritté avec 1% en masse de nickel a) x200, b) x1000, et sans nickel c) x200, d) x1000.

Les images MEB montrent qu'une phase supplémentaire s'est formée aux joints des particules de poudre (Figure 118). D'après la cartographie chimique (Figure 119), il s'agit du nickel, qui s'est probablement déplacé aux joints des particules lors du passage en phase liquide. De plus, sur l'ensemble de la surface, on peut voir que la microstructure est beaucoup plus homogène d'un point de vue chimique. La cartographie chimique montre que la phase grise est composée des quatre éléments de l'alliage, seuls des grains de tungstène purs se retrouvent en dehors de cette phase. Cependant, la taille et le nombre de ces particules de tungstène ont beaucoup diminué par rapport à la microstructure des échantillons frittés sans nickel.

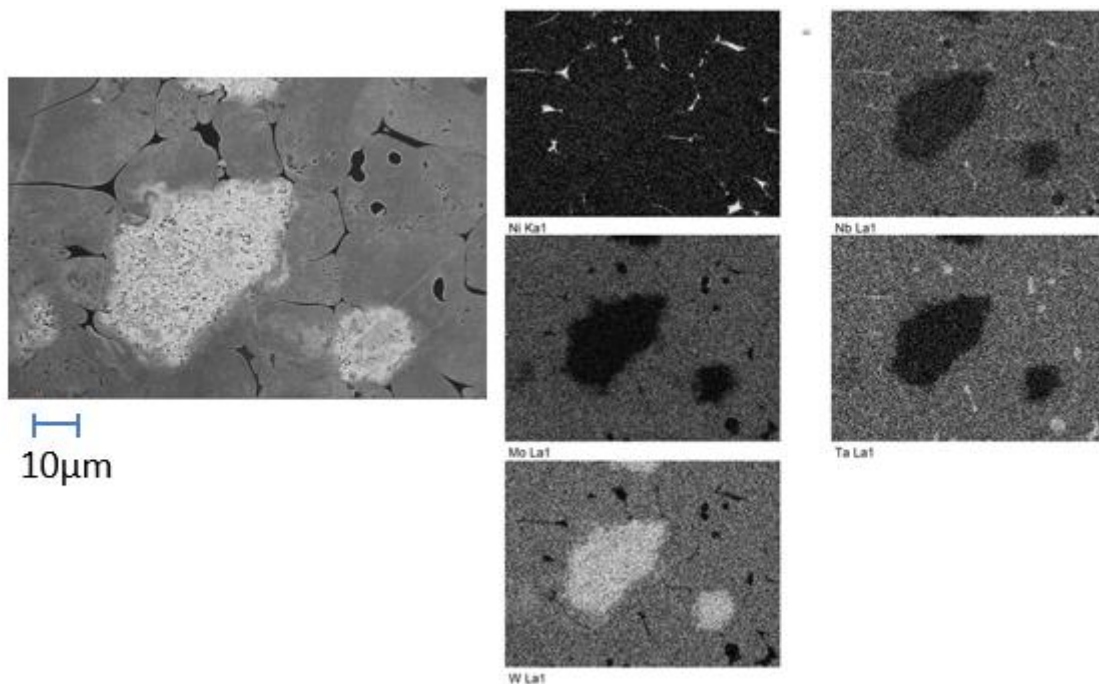


Figure 119 : Cartographie chimique d'un échantillon fritté à 1850°C sous 50MPa à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula avec 1% en masse de nickel.

Les échantillons frittés ont ensuite été caractérisés pour étudier l'influence de la nouvelle microstructure sur les propriétés mécaniques. Les résultats sont indiqués dans le tableau 26

	Avec Ni	Sans Ni
Densité	15,4	13,9
Porosité ouverte	0%	6,8%
Dureté HV10	473	275
Rp _{0,2} (MPa)	1429	897
Déformation en compression	23%	41%

Tableau 26 : Propriétés mécaniques d'un échantillon fritté à 1850°C sous 50MPa à partir d'un mélange de poudre W, Mo, Ta, Nb, avec et sans nickel préparé par turbula.

La densité mesurée est beaucoup plus élevée avec l'ajout de nickel puisque l'on passe de 13,9 à 15,4. De plus, la porosité ouverte a été totalement éliminée comme le montrent les analyses par porosimétrie Hg. Concernant la dureté celle-ci a presque doublé passant de 210 à 513HV. Les propriétés mécaniques ont été évaluées grâce à des essais de compression. Là aussi, les résultats ont été améliorés par rapport aux échantillons frittés sans nickel. Le Rp_{0,2} atteint 1429MPa contre 920MPa. Il est intéressant de noter que cette augmentation de la résistance mécanique entraîne une baisse importante de la ductilité, puisque la déformation passe de 41% à 23%.

L'ajout d'1% en masse de nickel a permis d'améliorer la densification et l'homogénéité chimique, la phase liquide a donc bien rempli son rôle en accélérant la diffusion. Cependant, la ductilité a fortement chuté et le cycle de frittage doit être optimisé pour cette nouvelle

composition en présence de nickel. En effet, le maximum de déplacement étant atteint avant 1850°C il semble nécessaire de diminuer la température maximale de frittage.

La température de frittage a pu être abaissée à 1600°C contre 1850°C et la durée du palier réduite de 30 à 10 minutes. La température de début de frittage n'a pas changé et se situe autour de 1050°C. Par rapport au frittage du mélange de poudres sans nickel, la vitesse de déplacement maximale se situe aux alentours de 1460°C, c'est-à-dire proche de la température de fusion du nickel.

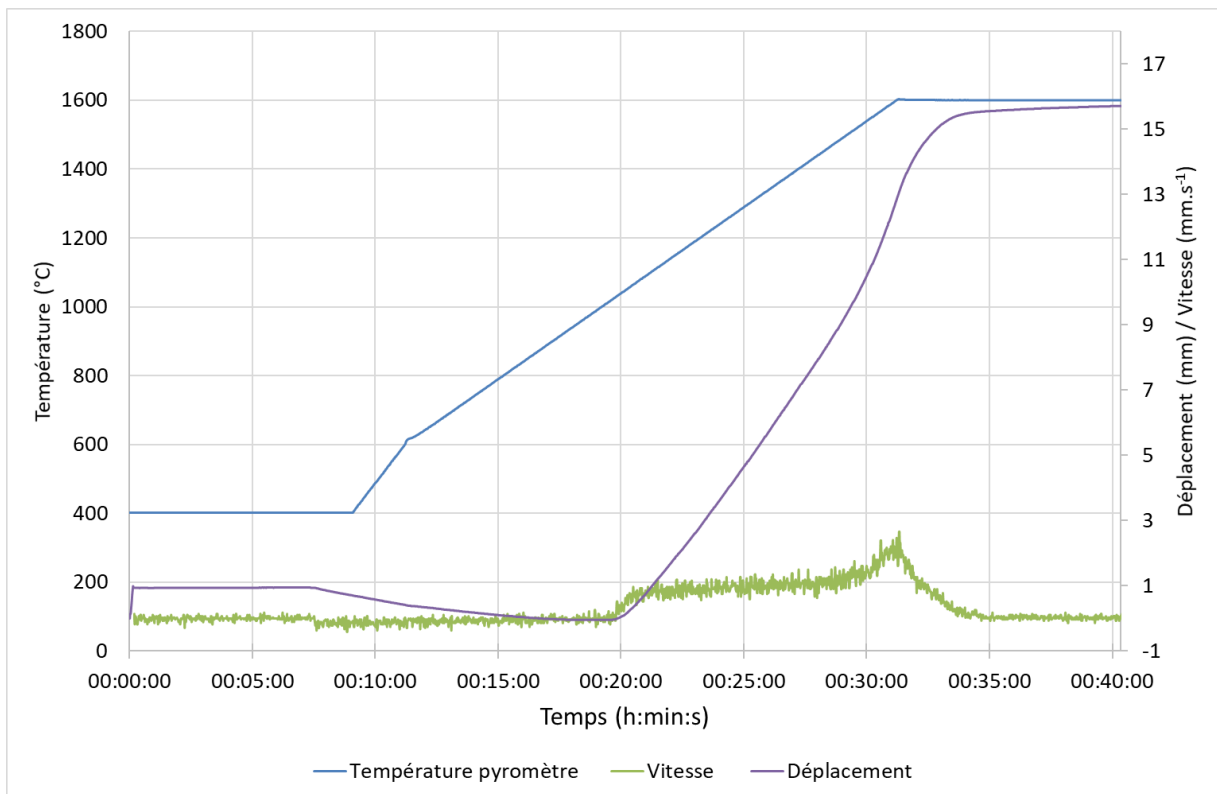


Figure 120 : Courbe de frittage d'un mélange de poudres préparé par turbula avec 1% en masse de nickel fritté à 1600°C sous 50MPa.

L'ajout de Ni semble efficace pour diminuer la température de fin de frittage mais également la durée de maintien en palier nécessaire pour terminer la densification. Après frittage, les échantillons ont été analysés par DRX (Figure 121), notamment pour étudier l'effet du frittage en phase liquide sur la diffusion et la formation d'une phase AHE.

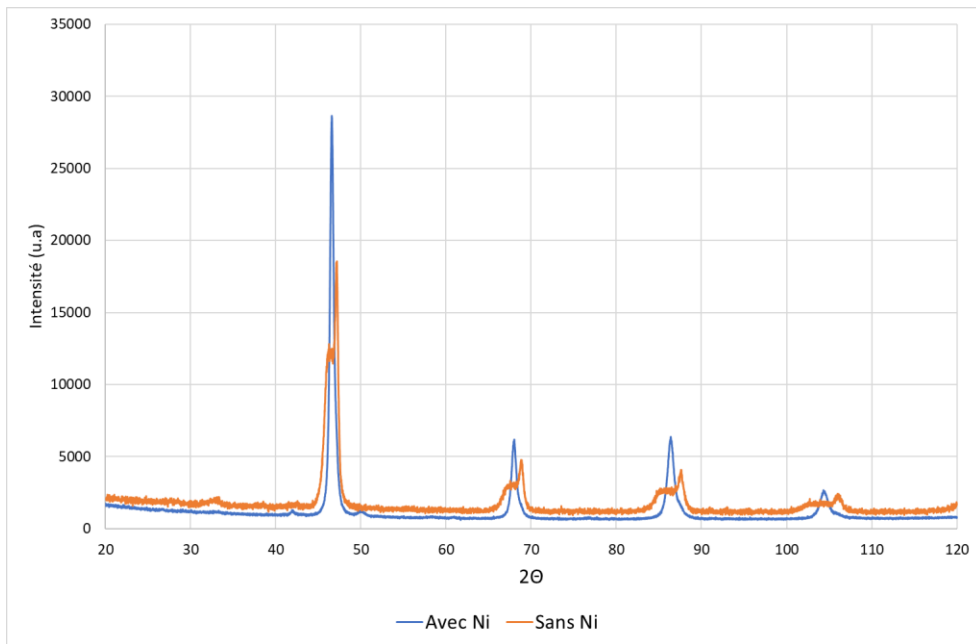


Figure 121 : Diffractogrammes des échantillons frittés à 1600°C à partir d'un mélange de poudres préparé par mélange turbula, avec 1% en masse de nickel et sans nickel.

On peut clairement voir que lors de l'ajout de nickel, une seule phase avec un paramètre de maille de 0,320nm est obtenue à la fin du frittage, contrairement au frittage sans nickel où deux phases étaient visibles. Cette analyse confirme donc l'accélération de la diffusion des éléments grâce à la phase liquide (Figure 121). Elle montre également que la phase formée est une phase AHE de paramètre de maille de 0,320nm proche de celui calculé par la loi de Vegard (0,321nm), en supposant que le nickel n'est pas en solution avec les autres éléments. Les analyses MEB des échantillons (Figure 122) permettent elles aussi de mettre en évidence l'amélioration de l'homogénéité de la microstructure obtenue sur le fritté en présence de nickel, même après avoir diminué la température de frittage de 1850°C à 1600°C.

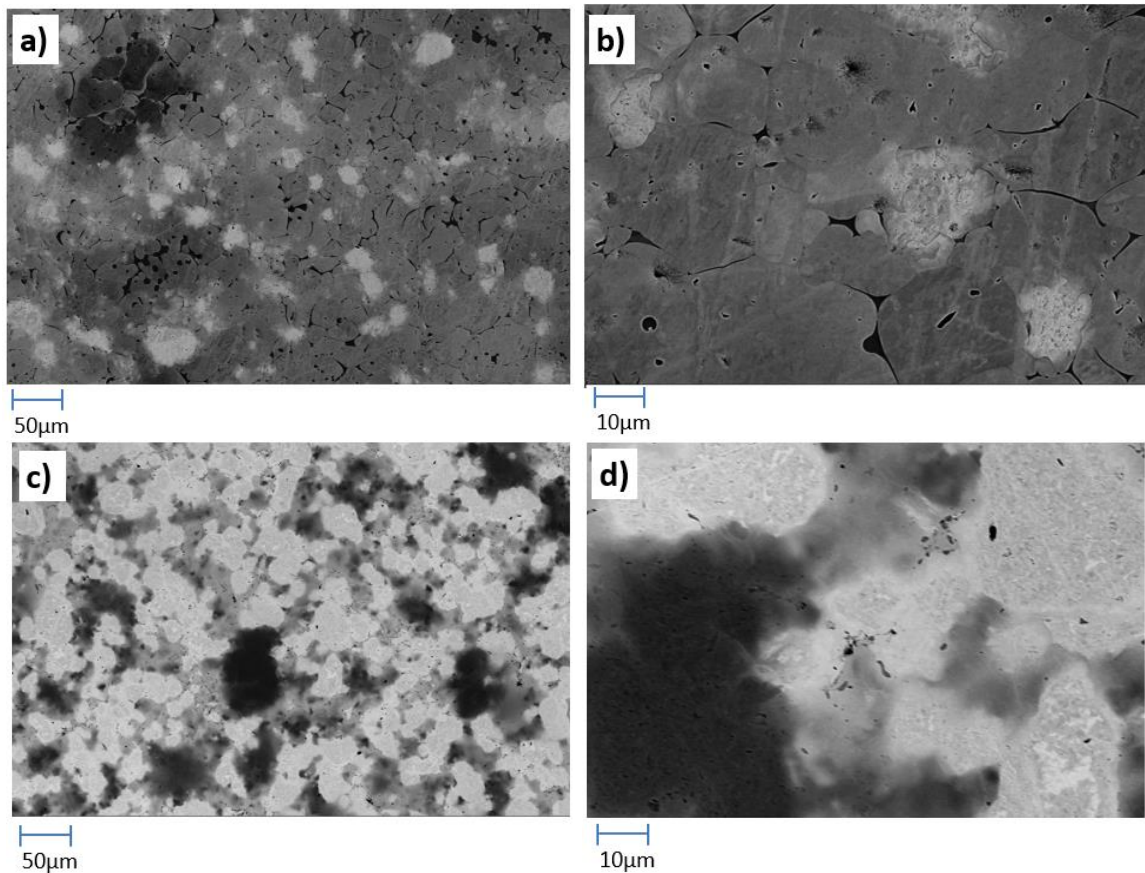


Figure 122 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'une poudre préparée par turbula avec 1% en masse de nickel fritté à 1600°C grossissement a) x200, b) x1000 et sans nickel fritté à 1850°C c) x200, d) x1000.

La principale différence avec le frittage à 1850°C est la présence de particules de molybdène et de niobium pures qui n'ont pas été mis en solution.

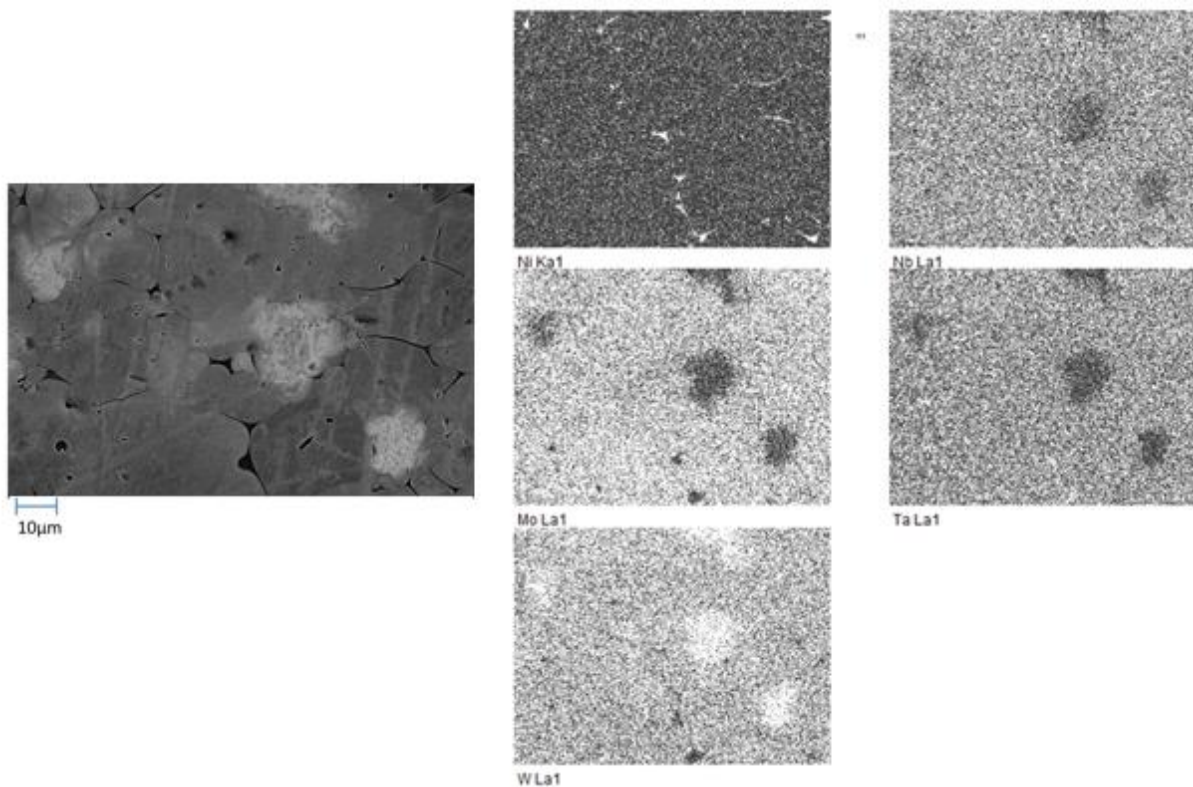


Figure 123 : Cartographie chimique d'un échantillon fritté à 1600°C à partir d'un mélange de poudre préparé par turbula avec 1% en masse de nickel.

Les caractéristiques mécaniques sont également différentes comme le montrent les données du tableau 27.

	1%Ni 1600°C	1%Ni 1850°C	Sans Ni 1850°C
Densité	15,4	15,4	13,9
Porosité ouverte	0%	0%	6,8%
Dureté HV10	513	473	275
Rp _{0,2} (MPa)	1536	1429	897
Déformation en compression	38%	23%	40%

Tableau 27 : Propriétés mécaniques d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudre préparé par turbula, sous 50MPa, 70MPa et 100MPa.

La densité mesurée après frittage à 1600°C est quasiment égale à celle après frittage à 1850°C puisqu'elle atteint 15,4 avec un taux de porosité ouverte de 0%. Les propriétés mécaniques, déterminées à partir des essais de compression (Figure 124) sont toutes plus élevées que lors du frittage à 1850°C. Le plus intéressant est que la ductilité se rapproche de celle de la version sans nickel.

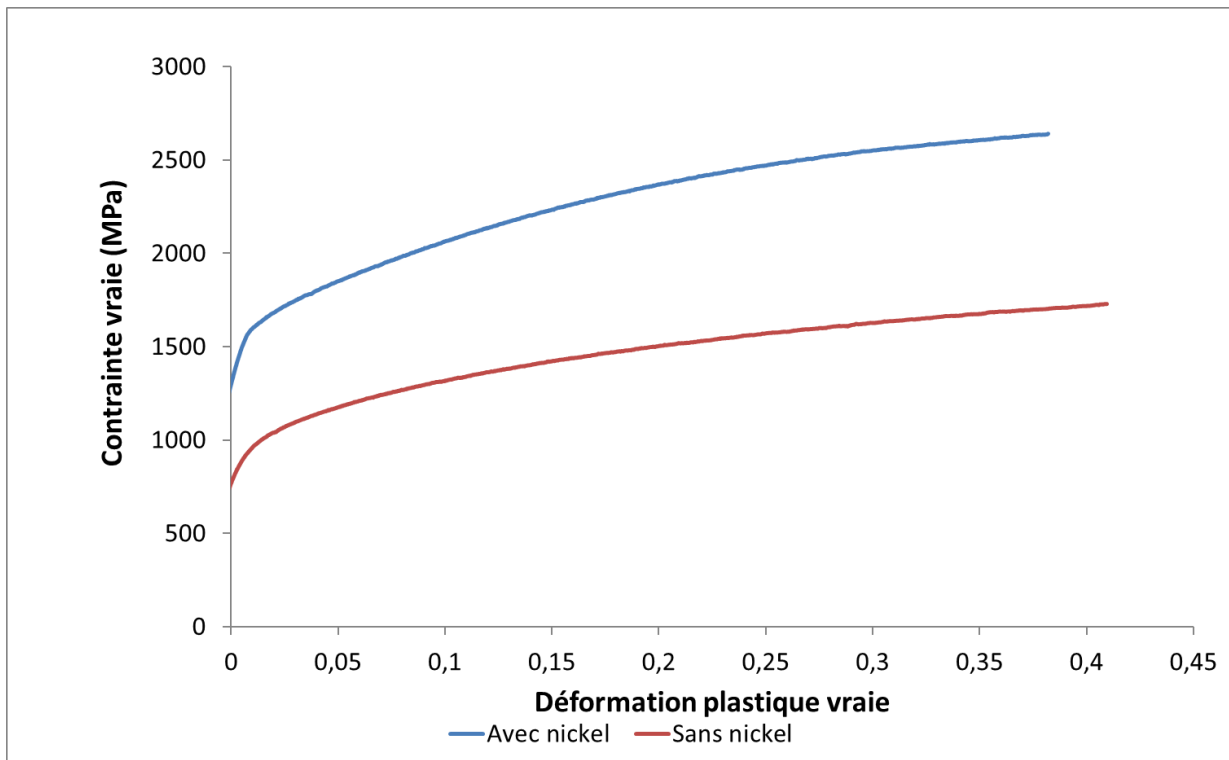


Figure 124 : Réponses en compression des échantillons frittés à partir d'un mélange poudre préparé par turbula avec 1% en masse de nickel à 1600°C et sans nickel à 1850°C.

Des éprouvettes de traction ont été usinées à partir de ces échantillons. Lors des essais de traction, les éprouvettes ont cassé avant d'atteindre la limite d'écoulement de l'alliage.

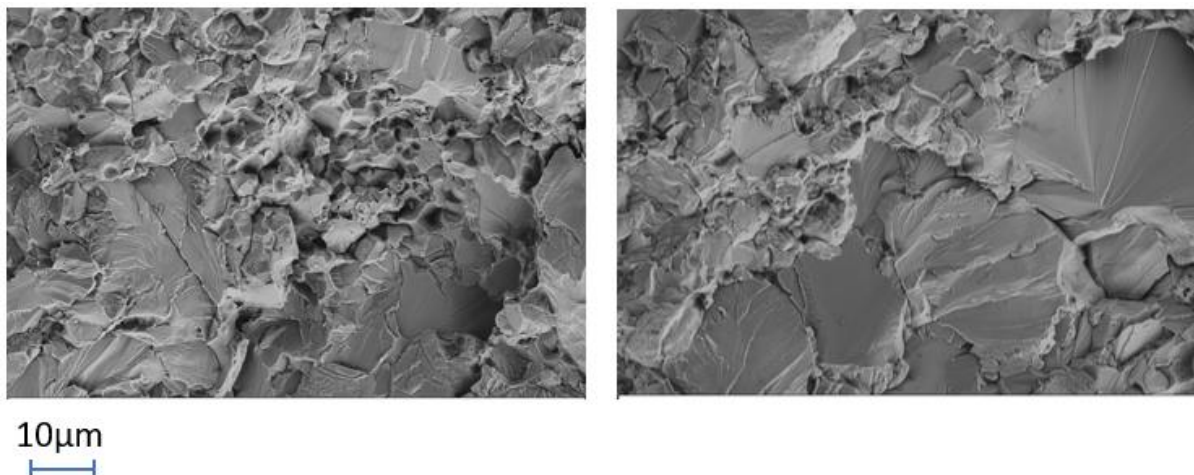


Figure 125 : Images MEB des faciès de rupture des éprouvettes de traction des échantillons frittés à 1600°C à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula avec nickel.

Les faciès présentent des ruptures transgranulaires mais également intragranulaires, notamment dans les grains de tungstène (Figure 125). Ces faciès sont très semblables à ceux des précédentes éprouvettes de traction de la composition AHEM15. La principale différence est l'absence de pores.

L'ajout de nickel possède un véritable intérêt dans le cadre du frittage des poudres préparées par turbula. En effet, non seulement cela permet de faciliter le frittage en diminuant la température et le temps de palier, mais il permet aussi d'homogénéiser la

microstructure et, notamment, de former une phase AHE unique, avec un paramètre de maille de 0,320nm, proche de celui attendu théoriquement. La présence du nickel liquide a facilité la mise en solution des éléments pour former une phase AHE unique avec un paramètre de maille (0,320nm) plus faible que celui de la phase CC AHE (0,322nm) préparé par turbula sans Ni mais identique à celui obtenu après le frittage du mélange de poudres préparé par activation mécanique sans Ni. Le pseudo diagramme ternaire obtenu est indiqué dans la figure 126.

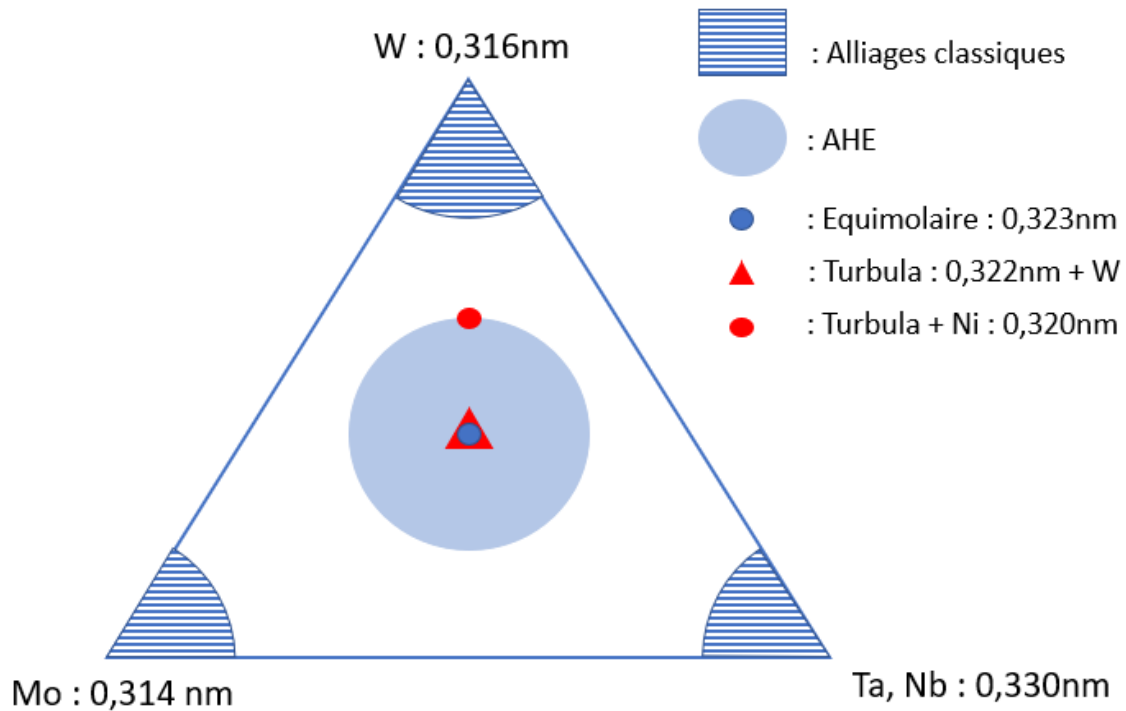


Figure 126 : Pseudo diagramme ternaire, les phases obtenues sont placées en fonction de leur paramètre de maille

Cette homogénéité permet d'augmenter la résistance mécanique de l'échantillon sans perte majeure de la ductilité en compression. Il est cependant nécessaire d'appliquer un cycle de frittage adapté, avec une température de frittage plus basse (1600°C au lieu de 1850°C).

Activation mécanique

Le mélange mécaniquement activé devrait permettre d'abaisser la température de frittage, il a donc été décidé de fritter ce mélange de poudres à 1500°C et sous 50MPa (Figure 127).

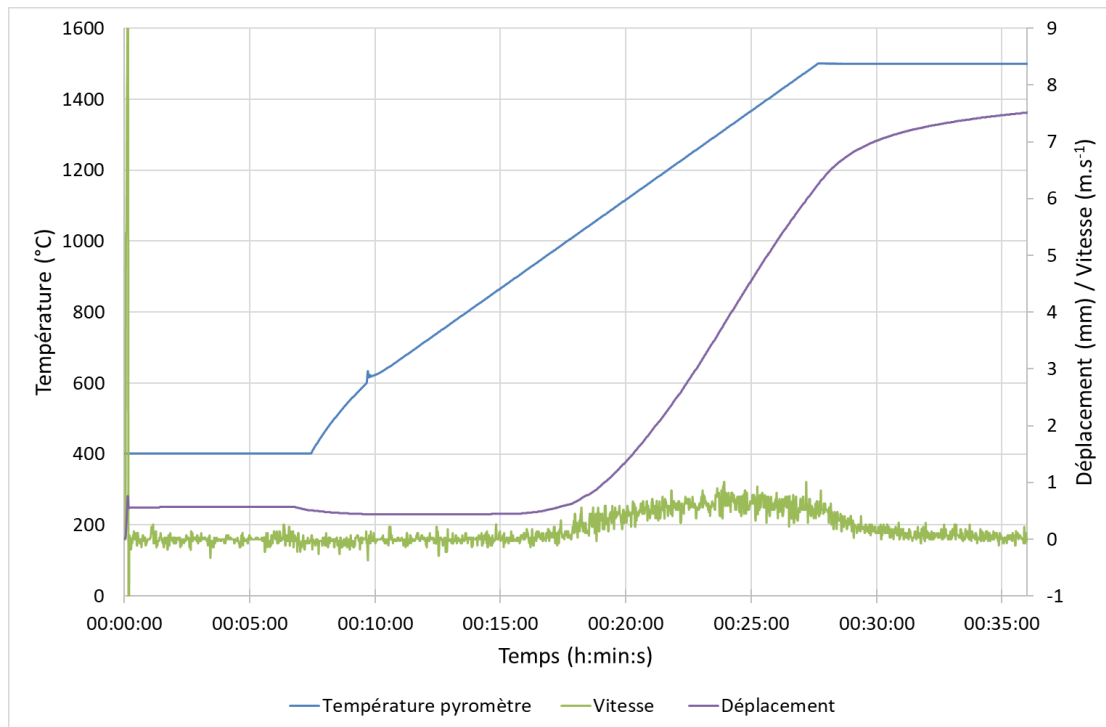


Figure 127 : Courbes de frittage d'un échantillon à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage de courte durée avec nickel.

Le frittage commence bien à plus basse température puisque celui-ci débute vers 900°C. En revanche, la température n'est pas suffisante pour faire passer le nickel à l'état liquide puisque le pic de vitesse caractéristique de la fusion n'est pas présent. De plus, le palier de déplacement n'est pas stabilisé au bout des 10 minutes. L'activation mécanique ne semble pas avoir un impact significatif en présence de nickel puisque la température de frittage n'a pas diminué par rapport à la version sans nickel.

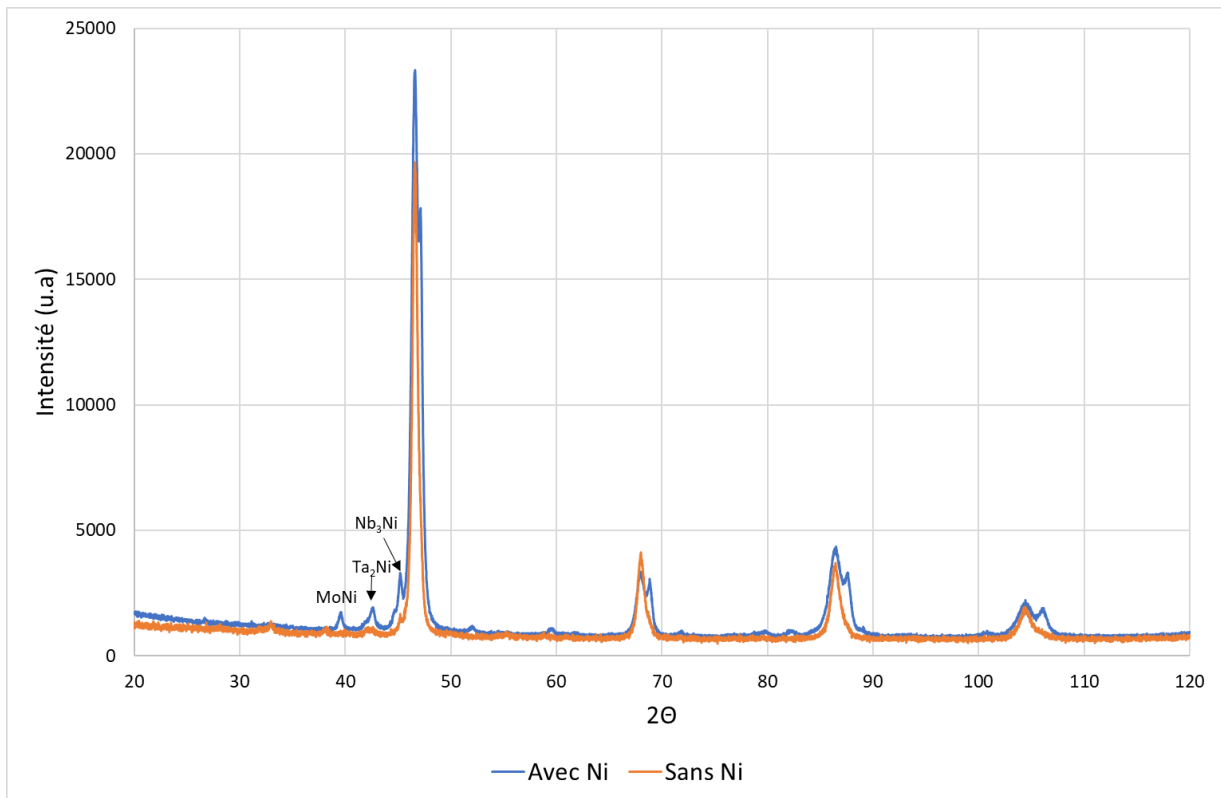


Figure 128: Diffractogrammes des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage court, avec et sans nickel.

Le diffractogramme (Figure 128) indique que deux phases sont encore visibles, là où une seule était présente lors du frittage de l'échantillon sans nickel. La phase principale possède un paramètre de maille de 0,320nm, correspondant à la valeur théorique de la phase AHE pour cette composition et l'autre un paramètre de maille de 0,316nm donc très proche de celui du tungstène. De plus, plusieurs pics de DRX appartenant à des phases qui n'étaient pas présentes sont observés. Ces phases correspondent à des intermétalliques formés à partir du nickel et du niobium, du molybdène et du tantale. Ceci explique la difficulté à former la phase CC AHE (WMoTaNb) unique avec la composition souhaitée. Ces diffractogrammes confirment que le cycle SPS appliqué n'est pas adapté, dans le cas du broyage court en présence de nickel pour obtenir une phase AHE unique. La présence des intermétalliques va certainement augmenter la résistance mécanique et contribuer à fragiliser la pièce.

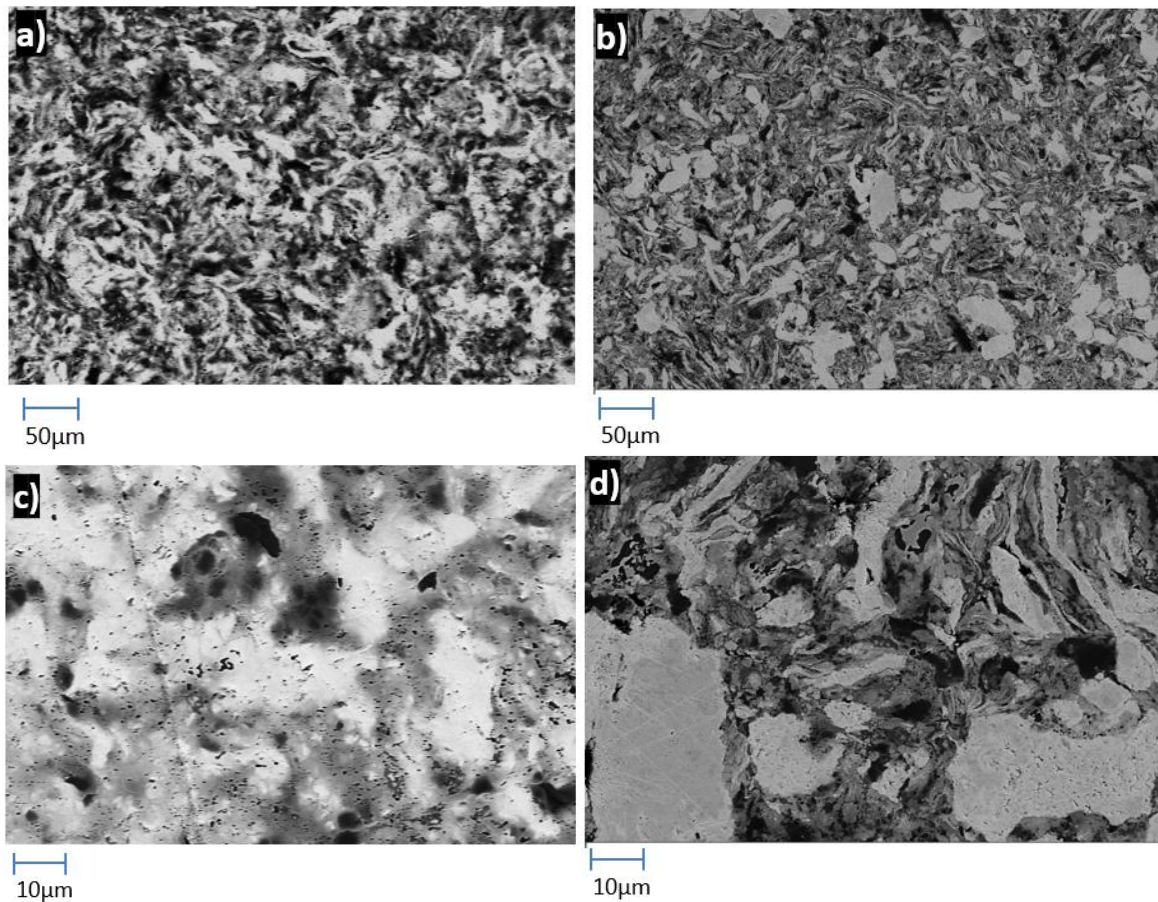


Figure 129 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage court, sans nickel grossissement a) x200, c) x1000 et avec nickel b) x200, d) x1000.

Les images MEB réalisées sur les échantillons frittés montrent des microstructures très semblables avec et sans nickel (Figure 129). Une structure lamellaire au sein des agglomérats formés lors de l'activation mécanique est observée. Cependant, dans le cas de l'échantillon fritté avec nickel, on peut observer que de nombreuses particules n'ont pas été modifiées par le broyage. D'après la cartographie chimique (Figure 130), il s'agit de grains de tungstène. En revanche, plus aucune porosité n'est visible malgré la température plus faible appliquée que lors du frittage du mélange de poudre sans nickel.

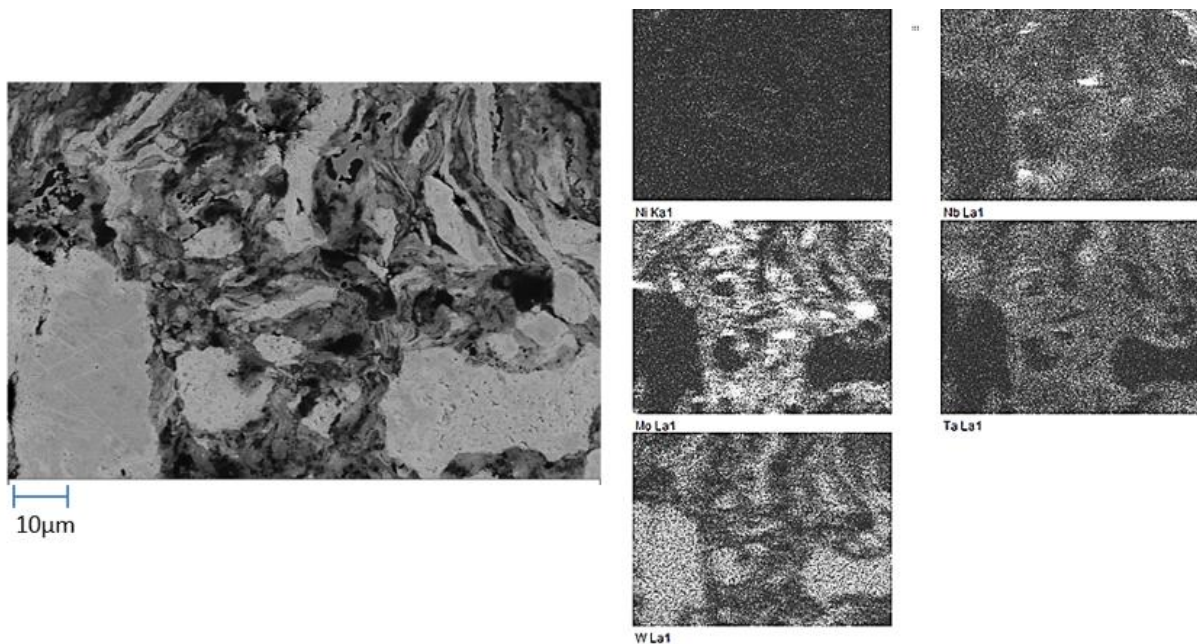


Figure 130 : Cartographies chimiques d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage court avec nickel.

Le fait que les particules de tungstène n'aient pas été déformées peut expliquer que la taille des particules formées lors du broyage court soit plus importante pour le mélange de poudres avec nickel que celui sans nickel. La microstructure qui en résulte est beaucoup moins homogène que celle de la version sans nickel. On retrouve des particules de tungstène quasiment intactes, ainsi que quelques particules de molybdène pures. Le tantale se retrouve encore une fois avec le molybdène et le niobium. La cartographie chimique ne permet pas de localiser précisément le nickel après le frittage. Il semble réparti uniformément.

Contrairement au mélange par turbula, le broyage court n'a pas amélioré l'homogénéité chimique de la pièce après le frittage. Le cycle de frittage n'était probablement pas adapté aux conditions de broyage, celui-ci s'étant révélé moins efficace que prévu pour activer mécaniquement la poudre et, par la même, améliorer la diffusion.

	Avec Ni	Sans Ni
Densité	15,04	15,1
Porosité	0%	0,40%
Dureté HV10	475	485
Rp _{0,2} (MPa)	1486	1310
Déformation en compression	10% (Rupture)	39% (Rupture)

Tableau 28 : Propriétés mécaniques d'échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage court avec et sans nickel.

L'analyse par porosimétrie mercure a permis de confirmer l'élimination de la porosité ouverte (Tableau 28). La densité est cependant légèrement inférieure à celle de l'échantillon

sans nickel étant donné que la densité de la poudre avant frittage était également inférieure. Si les valeurs de dureté sont relativement proches, 475HV avec nickel et 485HV sans nickel. La résistance est améliorée et passe à 1486MPa contre 1310 MPa précédemment, cependant cette augmentation de la résistance mécanique s'accompagne d'une diminution de la déformation avant rupture. En effet, lors des essais de compression l'échantillon n'atteint que 10% de déformation avant la rupture, contre 39% pour l'échantillon fritté sans nickel. La microstructure semble donc jouer un rôle essentiel dans les propriétés en compression notamment au niveau de la déformation. La présence d'intermétalliques formés par le nickel avec le niobium, le tantale et le molybdène explique la fragilité de ces échantillons.

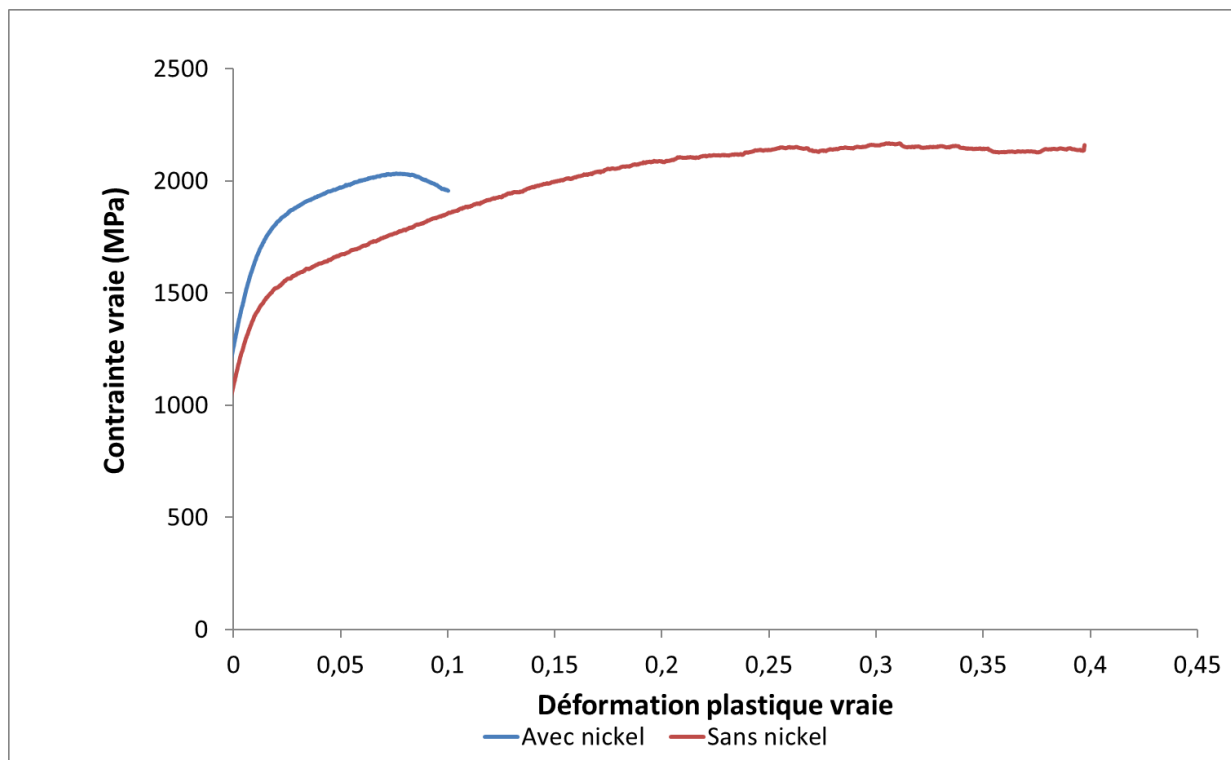


Figure 131 : Réponses en compression des échantillons fritté à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage court avec et sans nickel.

Pour le broyage court, l'ajout de nickel ne semble pas favorable à l'obtention d'une microstructure homogène. En effet, s'il diminue effectivement la température de frittage par rapport à la composition originale, il ne permet pas d'homogénéiser la microstructure. Cette microstructure hétérogène entraîne une diminution de la ductilité. Une modification d'une part, des conditions de broyage en raison de la ductilité du nickel doit être envisagée, et d'autre part, des conditions de frittage SPS afin d'exploiter la possibilité d'exploiter la fusion du nickel.

Mécanosynthèse

À partir de la poudre préparée par mécanosynthèse, un échantillon a été fritté à 1600°C et sous 50MPa. Les courbes de frittage sont présentées figure 132.

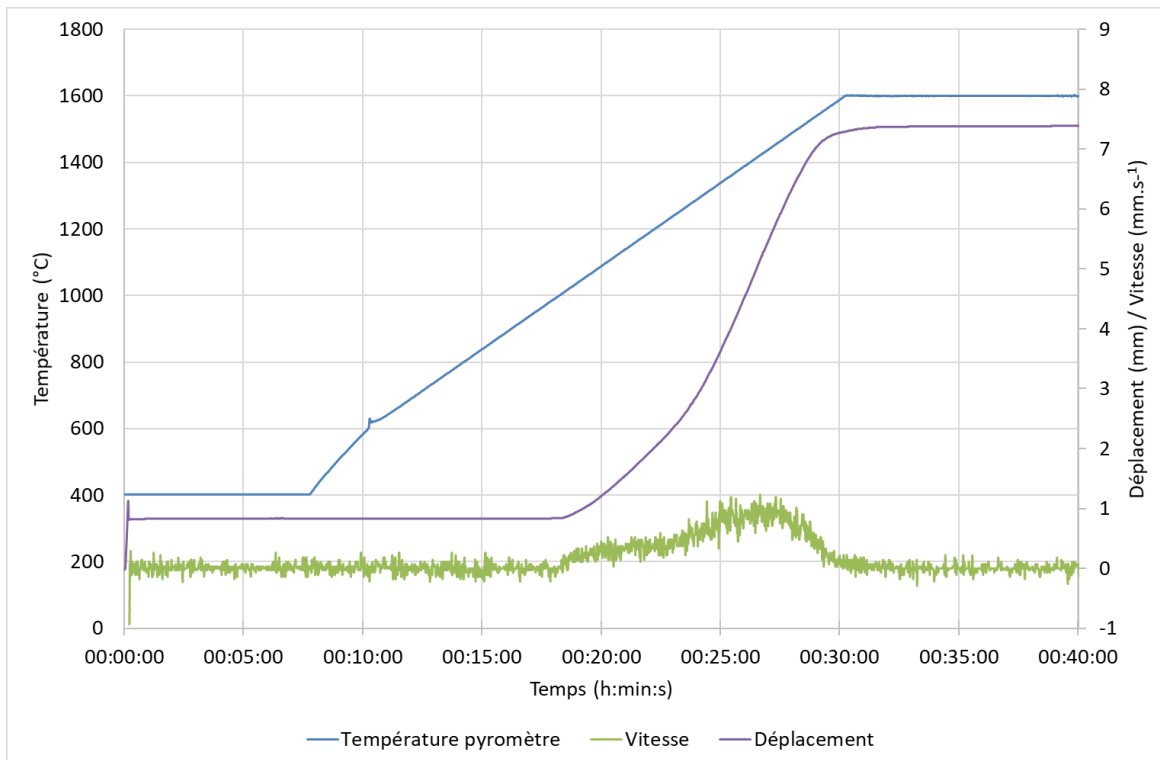


Figure 132 : Courbes de frittage à 1600°C sous 50MPa d'un échantillon à partir d'un mélange de poudres préparé par mécanosynthèse avec nickel.

Il est difficile de déterminer la température exacte du frittage puisque la taille de l'échantillon commence à diminuer au moment de l'application de la pression, c'est-à-dire à partir de 1000°C. Cependant, la température est inférieure à celle de la température du frittage d'un mélange de poudres préparé par mécanosynthèse sans nickel qui était de 1075°C. Contrairement au broyage court, un second pic est observé à 1250°C, il est cependant difficile de dire si celui-ci correspond à la fusion du nickel, à la formation d'intermétalliques ou à un réarrangement granulaire associé à la présence de Ni. En effet, même si la température de fusion a pu être abaissée par le broyage, le pic semble être trop étalé dans la durée pour correspondre à la fusion du nickel. La température maximale nécessaire est aussi abaissée puisque la vitesse maximale de densification se situe à 1600°C alors qu'elle était à 1700°C en l'absence de nickel. Les 10 minutes de palier sont plus que suffisantes pour stabiliser le palier de déplacement.

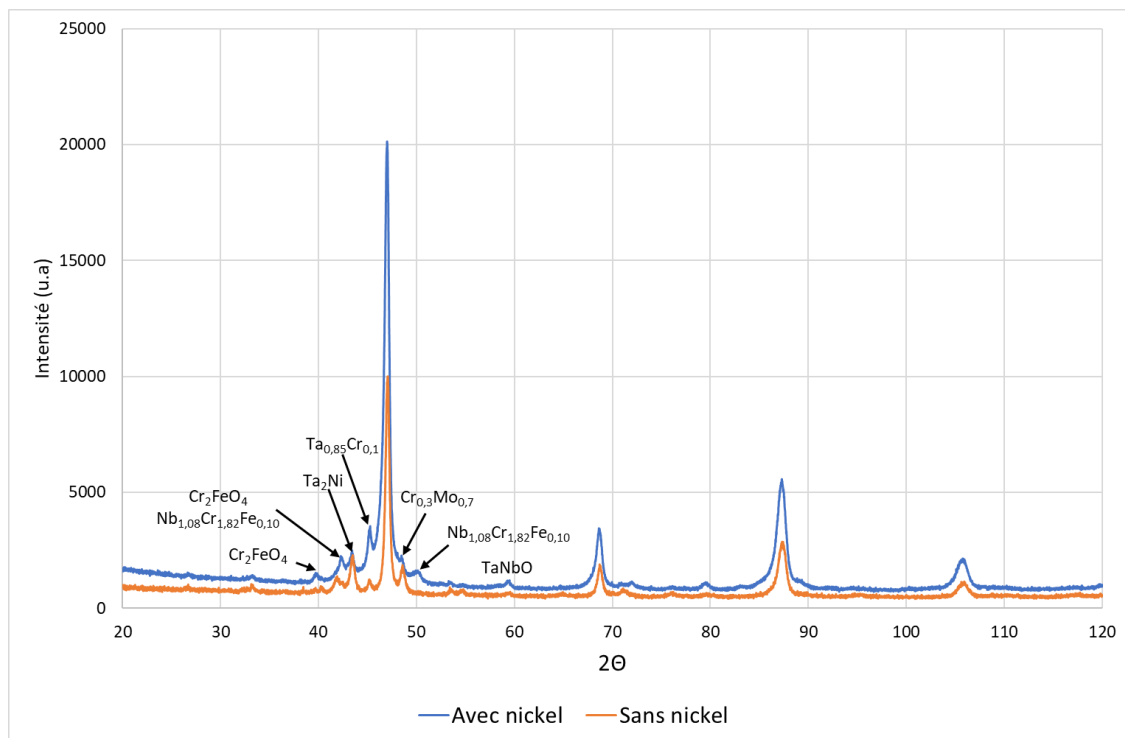


Figure 133 : Diffractogrammes des échantillons frittés à 1600°C sous 50MPa à partir d'un mélange de poudres préparé par mécanosynthèse, avec et sans nickel.

D'après l'analyse DRX effectuée sur l'échantillon fritté, la phase principale possède un paramètre de maille 0,317nm, proche de celui du tungstène comme cela avait déjà été observé lors de la mécanosynthèse sans nickel. Un certain nombre d'autres phases non désirées sont également présentes (Figure 133). Certains de ces pics correspondent à des phases apparues suite à la contamination par les éléments constituant les outils de broyage, comme Cr_2FeO_4 ou $\text{Nb}_{1,08}\text{Cr}_{1,82}\text{Fe}_{0,10}$, mais aussi des oxydes comme TaNbO et Cr_2FeO_4 . Tout comme pour la mécanosynthèse du AHEM15, les éléments Mo, Ta et Nb ayant formés des intermétalliques et des oxydes, ils ne sont plus disponibles pour la formation de la phase AHE désirée.

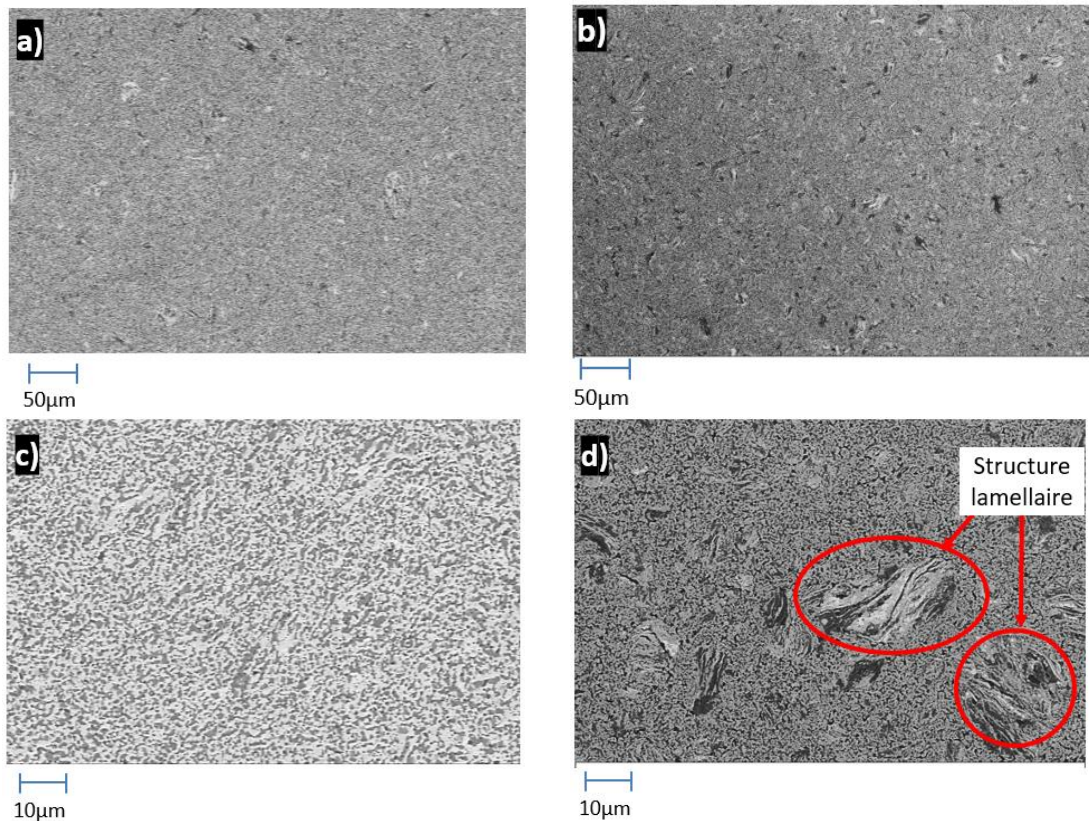


Figure 134 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparé par mécanosynthèse, à 1850°C sous 50MPa sans nickel grossissement a) x200, c) x1000 et à 1600°C sous 50MPa avec nickel b) x200, d) x1000.

La mécanosynthèse (i.e. broyage pendant 50h) a permis d'obtenir une microstructure fine est ainsi obtenue (Figure 134). Cependant, contrairement au mélange de poudres préparé sans nickel, des agglomérats formés pendant le broyage par les phénomènes de fractures/soudures sont encore présents (Figure 134d). La présence de particules de poudre intacts montre que les conditions de frittage utilisées n'ont pas permis d'atteindre l'homogénéité chimique.

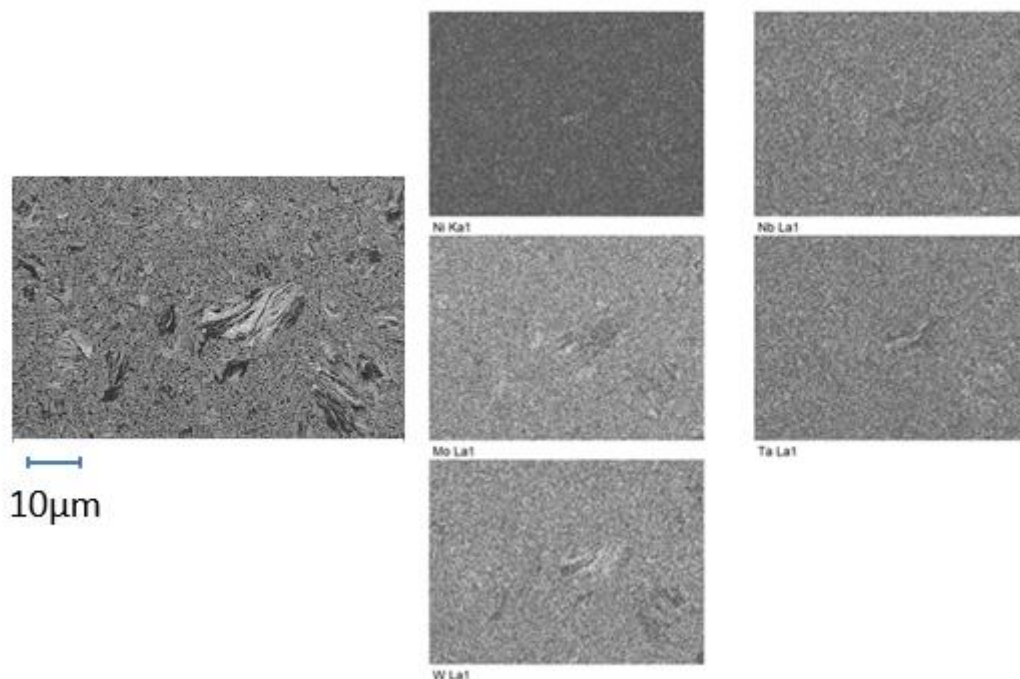


Figure 135 : Cartographie chimique d'un échantillon fritté à 1600°C sous 50MPa à partir d'un mélange de poudres préparé par mécanosynthèse avec nickel.

L'analyse EDX n'est pas assez précise pour permettre de déterminer précisément la composition chimique de toutes les phases mise en évidence par DRX, en particulier, le nickel ne semble pas être localisé aux joints de grains comme précédemment (Figure 135). Il est cependant possible de voir que les particules de poudre non déformées sont composées principalement de lamelles de tungstène et de tantale.

Les images MEB et l'analyse EDX ont montré que, comme pour le broyage court, le broyage de 50h est moins efficace avec l'ajout de nickel. En effet, des grains de poudre moins déformés que lors du broyage sans nickel sont présents. Il en résulte une microstructure moins homogène qui peut détériorer les propriétés mécaniques de l'échantillon fritté. Les résultats des analyses sur l'échantillon fritté sont récapitulés dans le tableau 29

	Avec Ni	Sans Ni
Densité du fritté	14,5	14,1
Porosité	0%	0,11%
Dureté HV10	1036	1009
Rp _{0,2} (MPa)	Non disponible	3144
Déformation en compression	0,0%	1%

Tableau 29 : Propriétés mécaniques d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage long avec et sans nickel.

On peut voir qu'avec l'ajout de nickel, la densité augmente. Cependant cela peut s'expliquer avant tout par la densité de la poudre qui était également plus élevée après broyage. En effet, le faible taux de pores de la composition sans nickel ne peut pas expliquer la différence importante de densité entre les deux échantillons. Si les valeurs de dureté sont relativement proches, l'une étant à 1036HV et l'autre à 1009HV, l'échantillon contenant du nickel est plus

fragile. En effet, l'échantillon ne se déforme pas du tout lors des essais de compression et est pulvérisé alors que la version originale possédait tout de même une très faible déformation à 0,05%. Cette grande fragilité a rendu impossible la détermination de la résistance mécanique.

On peut donc conclure que l'ajout de nickel n'est pas positif pour la voie mécanosynthèse. Comme pour le broyage court, en raison du caractère ductile du nickel, le broyage est moins efficace en présence de nickel. Les propriétés et la microstructure de l'échantillon qui en résulte sont très proches de ceux obtenus sans nickel, voire inférieures en termes de ductilité.

Si on considère les trois méthodes de préparation des mélanges de poudres, c'est la version préparée par turbula en présence de billes qui semble la plus favorable à l'ajout de nickel en termes de densité et d'homogénéité chimique. En effet, celle-ci permet de diminuer la température de frittage associée à la présence de la phase liquide, le temps de palier, et permet également d'améliorer la densification en éliminant la porosité ouverte. L'accélération de la diffusion due à la phase liquide a permis de former une phase CC unique et d'homogénéiser la microstructure. Toutefois, aucune amélioration de la déformation en compression n'a pu être observée par rapport à la composition originale même si la résistance mécanique a quant à elle augmentée.

En revanche, l'activation mécanique et la mécanosynthèse ont un intérêt très limité pour le frittage en phase liquide. L'ajout de nickel semble réduire les avantages du broyage puisqu'il y a très peu de différences entre les échantillons frittés avec et sans nickel. De plus, le broyage semble moins efficace pour déformer les grains et homogénéiser les microstructures que dans le cas de la composition originale. La ductilité du nickel lors du broyage est peut-être à l'origine d'un problème de répartition de celui-ci au sein du mélange de poudres, ce qui peut expliquer que le frittage en phase liquide soit moins efficace ou n'ait pas eu lieu. Il semble nécessaire d'optimiser les conditions de broyage de manière à pouvoir profiter des avantages qu'offre le nickel lors du frittage en phase liquide. C'est donc la méthode de préparation par turbula qu'il est souhaitable de privilégier en optimisant différents paramètres afin d'améliorer ses propriétés mécaniques et, en particulier, sa ductilité.

2.2.c – Optimisation du frittage de l'alliage WMoTNb-Ni : Ajustement du taux de nickel

Si l'ajout d'1% massique de nickel a été suffisant pour améliorer la densification et les propriétés du AHE, il est possible de modifier cette quantité pour aller plus loin, et surtout pour obtenir un matériau dense et homogène possédant des propriétés améliorées. Le nickel a permis d'augmenter la résistance mécanique de l'échantillon sans atteindre une ductilité suffisante. Ainsi, il serait intéressant de tester une quantité de nickel plus faible en espérant augmenter la ductilité tout en diminuant légèrement la résistance mécanique. C'est pourquoi, il a été décidé de tester le frittage d'une nouvelle composition contenant 0,5% massique de nickel. Le mélange de poudres (W, Mo, Ta, Nb, Ni) a été préparé par turbula avec ajout de billes.

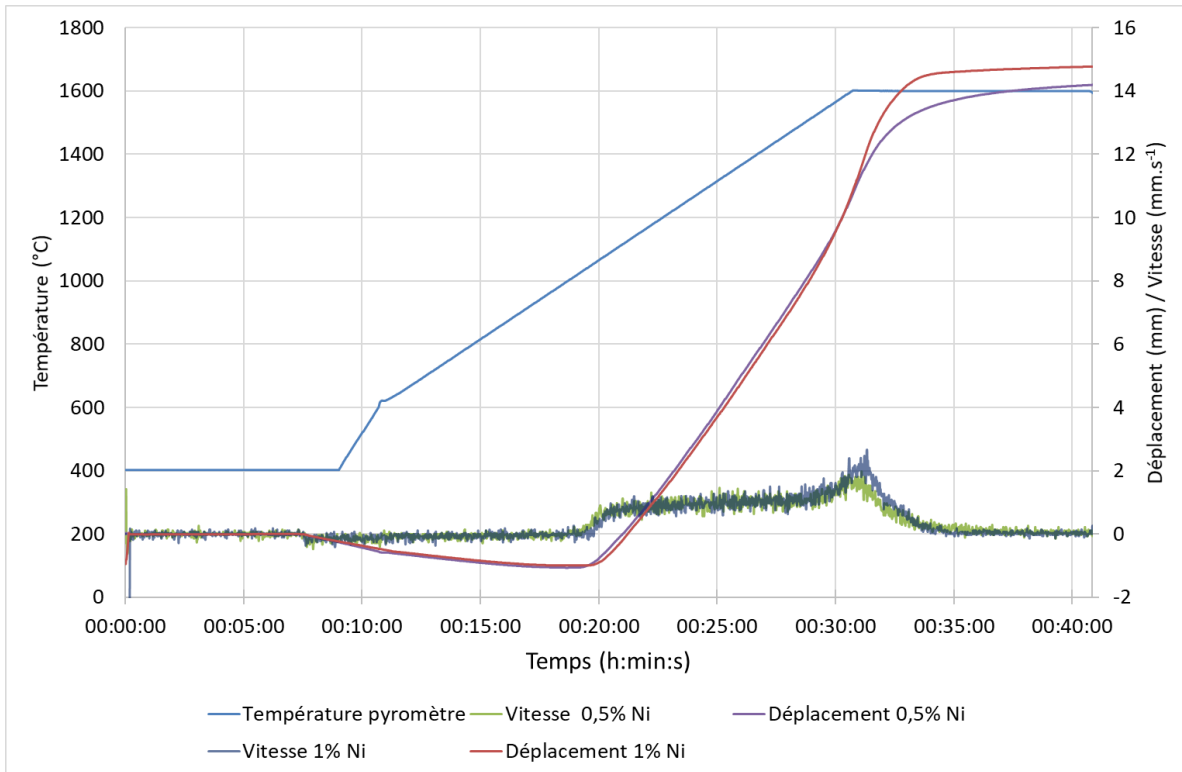


Figure 136 : Courbes de frittage d'un échantillon à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula avec 1% de nickel et 0,5% de nickel.

Les courbes de frittage pour les échantillons contenant 0,5% et 1% massique de nickel sont présentées figure 136. Le comportement au cours du frittage est similaire quelle que soit la quantité de nickel. Les courbes de déplacement se superposent parfaitement et le début du frittage se situe à 1050°C dans les deux cas. On observe pour les deux courbes de retrait une vitesse de densification maximale autour de la température de fusion du nickel. Cependant, cette température semble tout juste suffisante pour densifier l'échantillon contenant 0,5% en masse. En effet le palier de déplacement a beaucoup plus de mal à se stabiliser lorsque la quantité de nickel est de 0,5%.

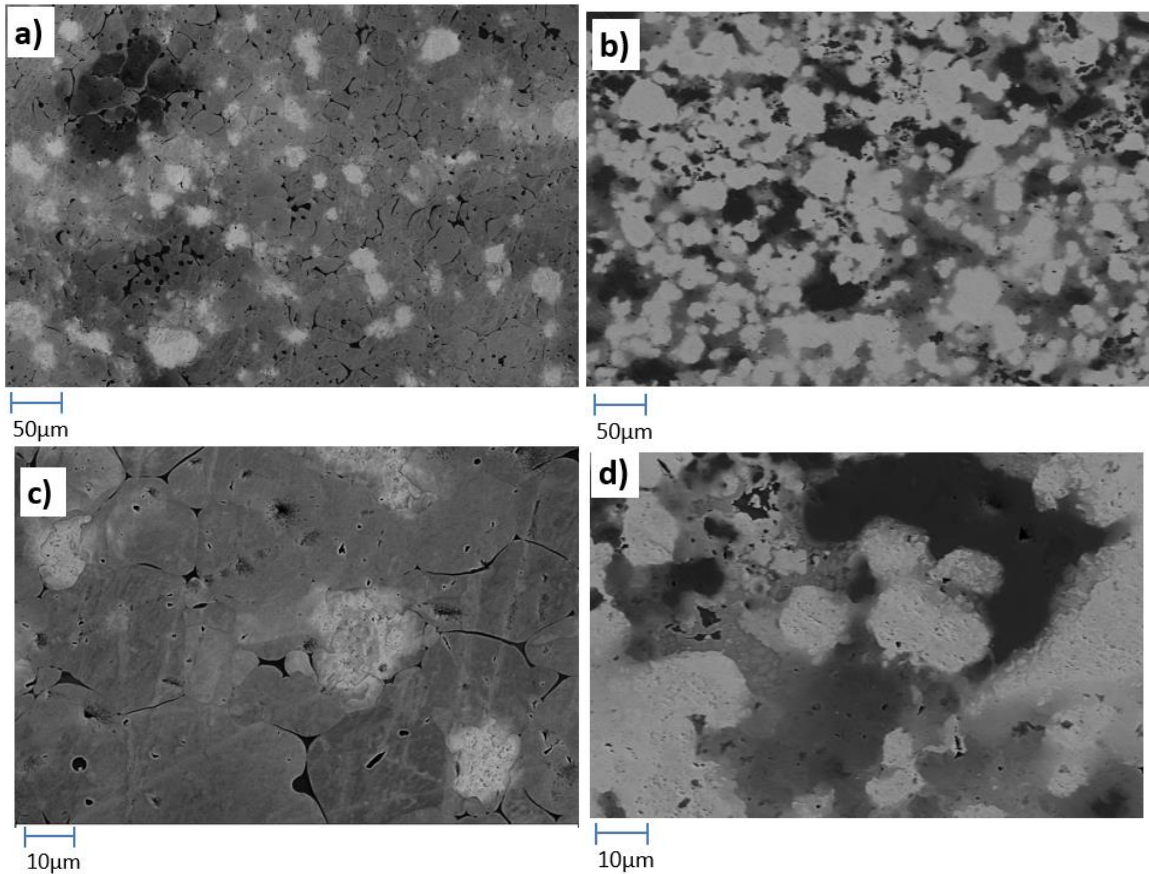


Figure 137 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparé turbula, avec 1%nickeli grossissement a) x200, c) x1000 et avec 0,5% de nickel b) x200, d) x1000.

Les images MEB réalisées sur les échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres contenant 0,5% en masse de nickel montrent que la microstructure est beaucoup moins homogène chimiquement que lorsque la quantité de nickel est plus élevée (Figure 137). On remarque également un certain nombre de pores qui n'étaient pas présents confirmant une densification incomplète.

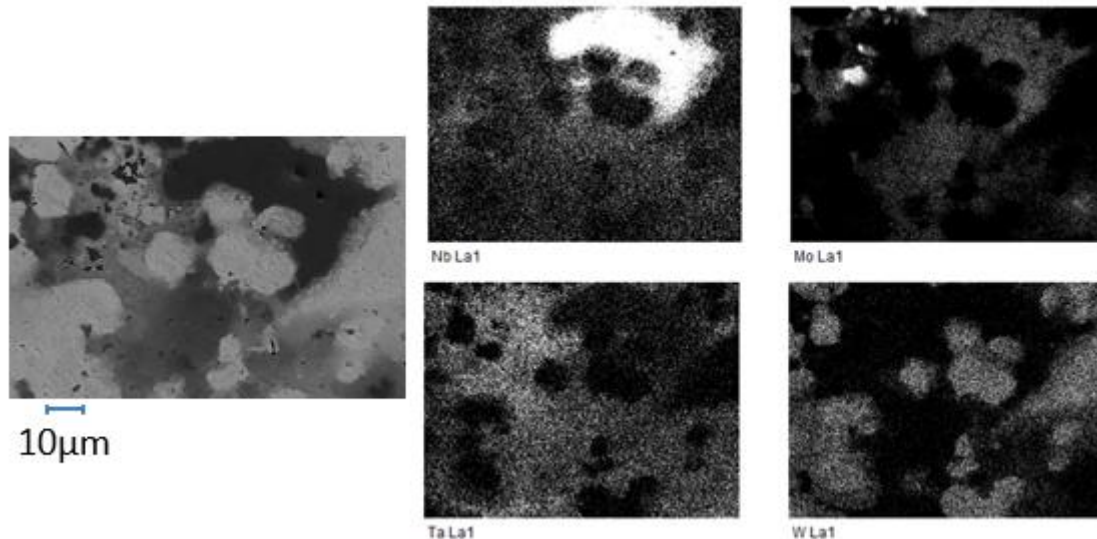


Figure 138 : Cartographie chimique d'un échantillon fritté à partir d'une poudre d'un mélange de poudres préparé par turbula avec 0,5% de nickel.

La cartographie chimique confirme qu'une plus faible quantité de nickel n'est pas suffisante pour permettre d'homogénéiser complètement la microstructure (Figure 138). On retrouve ainsi des particules de tungstène, de niobium ainsi que des particules de molybdène. En revanche, la même matrice constituée de tantale, de niobium et de molybdène est toujours présente. Contrairement à l'échantillon fritté contenant 1% en masse de nickel, il est plus difficile de densifier l'échantillon avec 0,5% de nickel, en effet la densité de l'échantillon fritté est de 15,29 contre 15,43 avec 1% de nickel (Tableau 30).

	0,5% Ni	1% Ni
Densité	15,29	15,43
Porosité	0%	0%
Dureté HV10	450	513
Rp _{0,2} (MPa)	1462	1536
Déformation	40%	37% (Rupture)

Tableau 30 : Propriétés mécanique d'un échantillon fritté, à partir d'un mélange de poudres préparée par turbula avec 0,5% de nickel et 1% de nickel.

Cependant, dans les deux cas, la porosité ouverte a bien été éliminée. Comme attendu, les propriétés mécaniques ont légèrement diminué puisque la dureté est de 450HV et le RP_{0,2} est à 1462MPa. On note qu'avec 1% de nickel l'échantillon reste fragile.

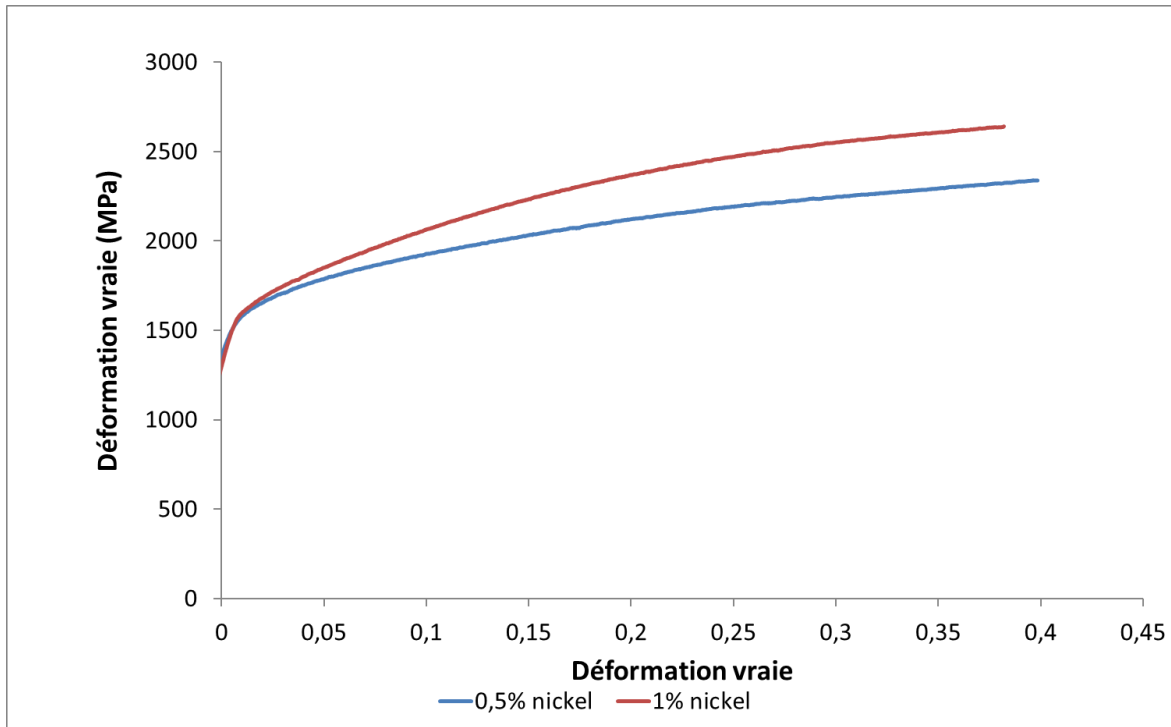


Figure 139 : Réponses en compression des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula avec 0,5% de nickel et 1% de nickel.

Les éprouvettes de traction se sont révélées fragiles, les éprouvettes ayant cassé dès le début de l'essai de traction, il n'a pas été possible d'en exploiter les résultats. Toutefois, des observations MEB ont été réalisées sur les faciès de rupture (Figure 140).

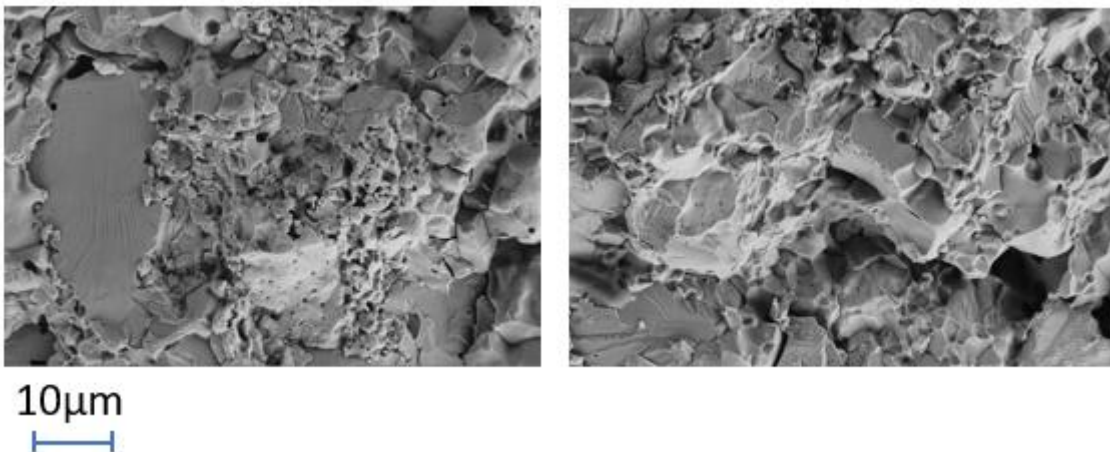


Figure 140 : Images MEB des faciès de rupture des éprouvettes de traction des échantillons frittés à partir de la poudre préparée par turbula avec 0,5% Ni.

On retrouve encore une fois des ruptures transgranulaires et intergranulaires au niveau des grains de tungstène. L'éprouvette semble poreuse ce qui confirme que l'ajout de 0,5 % de Ni n'est pas suffisant pour éliminer toute la porosité.

La diminution de la quantité de nickel de 1% à 0,5% n'a pas permis d'atteindre les objectifs que nous nous sommes fixés. En effet, la quantité de nickel n'est pas suffisante pour atteindre une densification maximale de l'échantillon. De plus, si la résistance mécanique a bien diminué, cela ne s'est pas traduit par une augmentation importante de la ductilité. Il

semble donc nécessaire de chercher d'autres solutions pour augmenter l'homogénéité chimique et la ductilité.

3 – Conclusion intermédiaire

Le frittage de pièces de grandes dimensions et de formes variées est une étape essentielle pour l'utilisation à l'échelle industrielle des AHE frittés par SPS. Cette étape à poser de nombreux défis techniques, que ce soit pour la définition de l'outillage graphite grâce à la simulation numérique thermoélectrique et mécanique ou à l'adaptation du cycle de frittage. Même si les propriétés des plaques n'étaient pas celles attendues, la densification des mélanges des poudres a bien eu lieu. Elle est cependant insuffisante pour atteindre les propriétés visées mais aussi l'homogénéité chimique en tout point des plaques (330x70x35mm³). Des traitements thermiques ont été réalisés pour tenter d'améliorer ces propriétés. Le caractère réfractaire des éléments de l'alliage et leur sensibilité à l'oxygène imposent certaines contraintes lors du traitement thermique (haute température, atmosphère contrôlée...), ce qui le rend difficile à maîtriser. C'est pourquoi des voies d'amélioration pour optimiser les propriétés des pièces frittées ont été explorées, les résultats obtenus sont résumés dans la figure 141.

L'optimisation des paramètres de frittage a permis de déterminer l'effet bénéfique de la charge sur la densification, la microstructure induite et les propriétés des échantillons. Au vu des résultats obtenus, il semble nécessaire de trouver un compromis pour pouvoir obtenir une microstructure homogène chimiquement et des propriétés mécaniques satisfaisantes.

Le frittage en phase liquide grâce à l'ajout de nickel facilite grandement le frittage du mélange de poudres, notamment en abaissant la température de frittage et densifiant complètement les échantillons frittés.

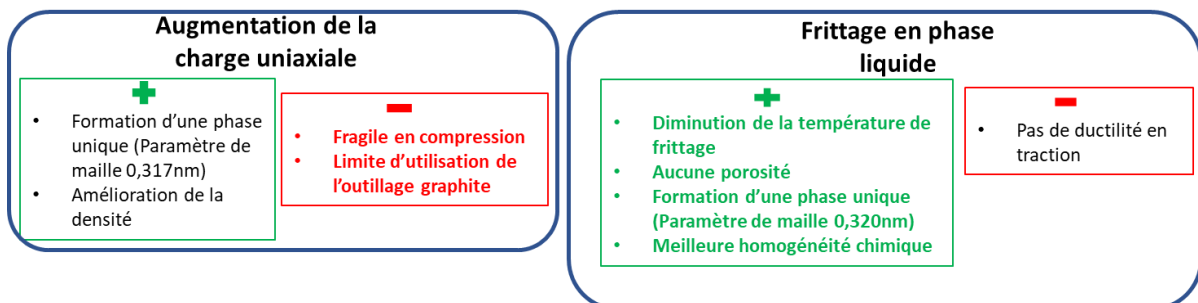


Figure 141 : Schéma bilan des résultats obtenus par l'optimisation des conditions de frittage.

Conclusion générale

L'industrie est toujours à la recherche de matériaux plus performants (i.e. matériaux avancés), ce qui motivent des travaux de recherches sur de nouvelles technologies pour les élaborer. Les alliages à haute entropie forment une famille d'alliages originale qui se distinguent par l'absence d'un élément majoritaire. Le plus souvent équimolaires, les compositions chimiques sont à l'origine de propriétés améliorées par rapport à celles obtenues avec des alliages dits conventionnels. Les alliages à haute entropie sont cependant complexes et il peut être difficile de contrôler leur microstructure et leurs propriétés. La technologie SPS permet justement de conserver bien souvent la microstructure des poudres de départ, c'est pourquoi, elle a été choisie dans cette étude pour mettre en forme le mélange de poudres métalliques. L'ensemble du cheminement de la thèse est récapitulé figure 142.

L'alliage WMoTaNb a été sélectionné pour sa haute densité. Cependant, en raison des métaux réfractaires qui le compose, le frittage nécessite une température élevée. Les analyses ont pu montrer que l'alliage était difficile à densifier. De plus, la diffusion est trop lente pour homogénéiser complètement la microstructure, même si les analyses par diffraction des rayons X ont montré que l'alliage tend vers une structure monophasée à la fin du frittage. Elle possède un paramètre de maille de 0,322nm, qui est la valeur théorique calculée par la loi de Vegard (Figure 143a). Les propriétés mécaniques en compression se sont révélées meilleures que celles obtenues dans la littérature. Cependant, cet alliage reste fragile en traction. De nouvelles compositions chimiques ont été testées afin de se rapprocher au mieux de ces critères. L'objectif était d'obtenir un alliage dense (i.e. environ 17,0) pour au moins égaler les performances en pénétration de l'alliage de tungstène utilisé actuellement.

Le broyage à haute énergie est souvent utilisé en métallurgie des poudres pour modifier la taille des grains mais également pour activer mécaniquement la poudre. Cela permet de faciliter le frittage mais également d'accélérer la diffusion pour obtenir une meilleure homogénéité chimique. Ainsi, il a été décidé d'étudier trois types de préparation des mélanges de poudres : le turbula avec ajout de billes, un broyage court grâce à un broyeur planétaire, et enfin un broyage long. Les observations MEB ont montré que le turbula n'avait aucun effet sur la morphologie des poudres, l'objectif dans ce cas est avant tout d'obtenir un mélange homogène et de casser les agglomérats. Le frittage du mélange de poudres préparé par cette technique s'est révélé difficile, la densification n'était pas complète à la fin du cycle SPS. De plus l'alliage obtenu est biphasé, composé d'une phase AHE et d'une phase riche en tungstène (Figure 143b). Malgré cela, les pièces ont atteint jusqu'à 40% de déformation lors des essais de compression. Le mélange de poudres réalisé par broyage court s'est révélé plus facile à densifier grâce à l'activation mécanique de la poudre, permettant l'obtention d'une phase AHE unique (Figure 143b). La microstructure a été très fortement modifiée, ce qui s'est traduit par une augmentation de la résistance mécanique, au détriment de la ductilité en compression. L'allongement de la durée du broyage jusqu'à 50h (i.e. mécanosynthèse) permet d'obtenir une microstructure extrêmement fine se traduisant par une très haute résistance mécanique (plus de 3000MPa), mais reste cependant très fragile en compression, ces deux caractéristiques pouvant également être expliquées par la formation

d'intermétalliques et d'oxydes lors du broyage. On a ainsi pu démontrer l'effet de l'énergie du mélangeage sur la microstructure et les propriétés mécaniques.

Le frittage d'échantillons de grandes dimensions a pu être réalisé à partir du mélange de poudres préparé par turbula. Des simulations thermoélectriques se sont révélées essentielles pour dimensionner les outillages en graphite et appliquer les conditions de frittage les plus favorables pour densifier la poudre et atteindre l'homogénéité chimique. Ces simulations ont notamment permis de confirmer l'intérêt d'un chauffage additionnel par induction pour obtenir l'homogénéité thermique au sein des plaques de dimensions 330x70x35mm³. Des problèmes techniques ont cependant été rencontrés, comme la surchauffe des transformateurs et la fonte de la bobine d'induction, illustrant la difficulté de fritter une très grande quantité de poudre (~15kg) pour fabriquer des pièces de grandes dimensions par SPS. Les analyses ont mise en évidence les problèmes d'homogénéité thermique et l'intérêt du chauffage par induction pour réduire les gradients thermiques au sein des pièces. Pour essayer de compenser les problèmes d'homogénéité thermique, des traitements thermiques post-fabrication SPS ont été appliqués. En raison du caractère réfractaire des éléments de l'alliage, une haute température est nécessaire pour que la diffusion soit possible et que le traitement ait un effet. De plus, en raison de l'extrême sensibilité des éléments à l'oxydation, ces traitements doivent être réalisés sous atmosphère neutre ou sous vide. Un traitement thermique a été réalisé grâce au SPS avec un confinement de la pièce dans un lit de poudre graphite pour exercer une pression isostatique. Un autre traitement thermique a été réalisé par CIC avec une encapsulation de la pièce « poreuse » par un container en molybdène. Ces traitements n'ont pas été efficaces, ce qui montrent les difficultés à trouver des conditions de traitements thermiques adaptés à des alliages complexes comme les alliages à haute entropie réfractaire.

Concernant l'optimisation des paramètres du cycle de frittage, l'augmentation de la charge appliquée pendant le frittage a permis d'augmenter la densité des échantillons et à favoriser la formation d'une phase unique (Figure 143c). Cependant, dans le même temps, la ductilité en compression a chuté.

D'autres options ont donc été étudiées pour essayer d'optimiser le cycle de frittage. Le frittage en présence d'une phase liquide permet généralement d'accélérer la diffusion pendant le frittage puisque cette phase « mouillante » est présente aux joints de grains. Dans cette étude, c'est le nickel qui a été choisi comme élément d'addition pour réaliser ce frittage en phase liquide. Cela a permis à la fois d'abaisser la température de frittage mais également de finir la densification et d'éliminer toute la porosité ouverte. Les résultats sont particulièrement positifs dans le cas du frittage d'un mélange de poudres préparé par turbula. En effet, la résistance mécanique des pièces a presque doublé sans que cela ne se traduise par une diminution de la ductilité. De plus, les analyses ont montré que la microstructure des échantillons frittés était beaucoup plus homogène, et facilite la formation d'une phase unique (Figure 143d) contrairement au mélange de poudre préparé par turbula sans nickel. En revanche, l'ajout de nickel semble moins efficace dans le cas des broyages en raison de la grande ductilité de celui-ci. En effet après broyage le nickel ne se retrouve plus sous forme de phase liquide aux joints de grains.

Si les alliages à haute entropie WMoTaNb possèdent des propriétés prometteuses, ils sont cependant difficiles à mettre en forme par SPS. En effet, la composition typique des alliages à haute entropie rend difficile la maîtrise de leur microstructure, et le caractère réfractaire de ces quatre éléments nécessite en plus d'atteindre une haute température durant le frittage pour être efficace. Cependant, de nombreux progrès ont été obtenus pour maîtriser la microstructure, notamment grâce aux différentes techniques de mélangeage et au frittage en phase liquide. Le frittage des plaques de grandes dimensions est également une étape importante puisqu'elle ouvre la voie à l'industrialisation des alliages à haute entropie. L'échantillon le plus prometteur réalisé jusqu'à maintenant est celui fritté à partir d'un mélange de poudres réalisé par turbula et contenant 1% en masse de nickel. Celui atteint 40% de déformation lors des essais de compression et toute la porosité interconnectée a été refermée. De plus, grâce à la formation de la phase liquide l'accélération de la diffusion a permis de diminuer la température de frittage tout en améliorant l'homogénéité chimique.

Perspectives

Afin d'améliorer les pièces frittées, notamment pour obtenir une homogénéité chimique complète et de la ductilité en traction plusieurs pistes sont envisagées :

- Réaliser un frittage en phase liquide grâce à l'yttrium à la place ou en plus du nickel. L'yttrium présenterait l'avantage par rapport au nickel de capter l'oxygène présent dans le mélange de poudres pour former Y_2O_3 . C'est cet oxyde qui formerait une phase liquide nécessaire pour accélérer la diffusion.
- Effectuer les traitements thermiques sous vide. L'inconvénient des traitements thermiques sous argon est l'introduction possible du gaz au sein des pièces lorsque celles-ci ne sont pas complètement denses. De plus, l'argon n'étant pas complètement pur, la faible portion d'eau ou d'oxygène qu'il contient peut conduire à l'oxydation des pièces. Ainsi le traitement thermique mené sous vide semble être la meilleure solution pour éviter ces problèmes. Cependant, cela nécessite des équipements capables d'atteindre de hautes températures sous vide.
- Mélanger des poudres de granulométries différentes. Bien que diminuer la granulométrie de $45\mu m$ à $5\mu m$ des poudres utilisées n'a pas donné de résultats positifs, la possibilité de mélanger des poudres de différentes granulométries doit être considérée, par exemple $5\mu m$ pour le tungstène et le molybdène et $45\mu m$ pour le tantale et le niobium. Plus particulièrement, l'objectif de réduire la granulométrie de la poudre de tungstène, car comme on l'a observé tout au long de la thèse, ce sont les grains de tungstène qui sont le moins affectés par la diffusion au cours du frittage. Une taille de grain plus fine permettrait de faciliter la mise en solution du tungstène dans une phase CC unique avec les autres éléments.

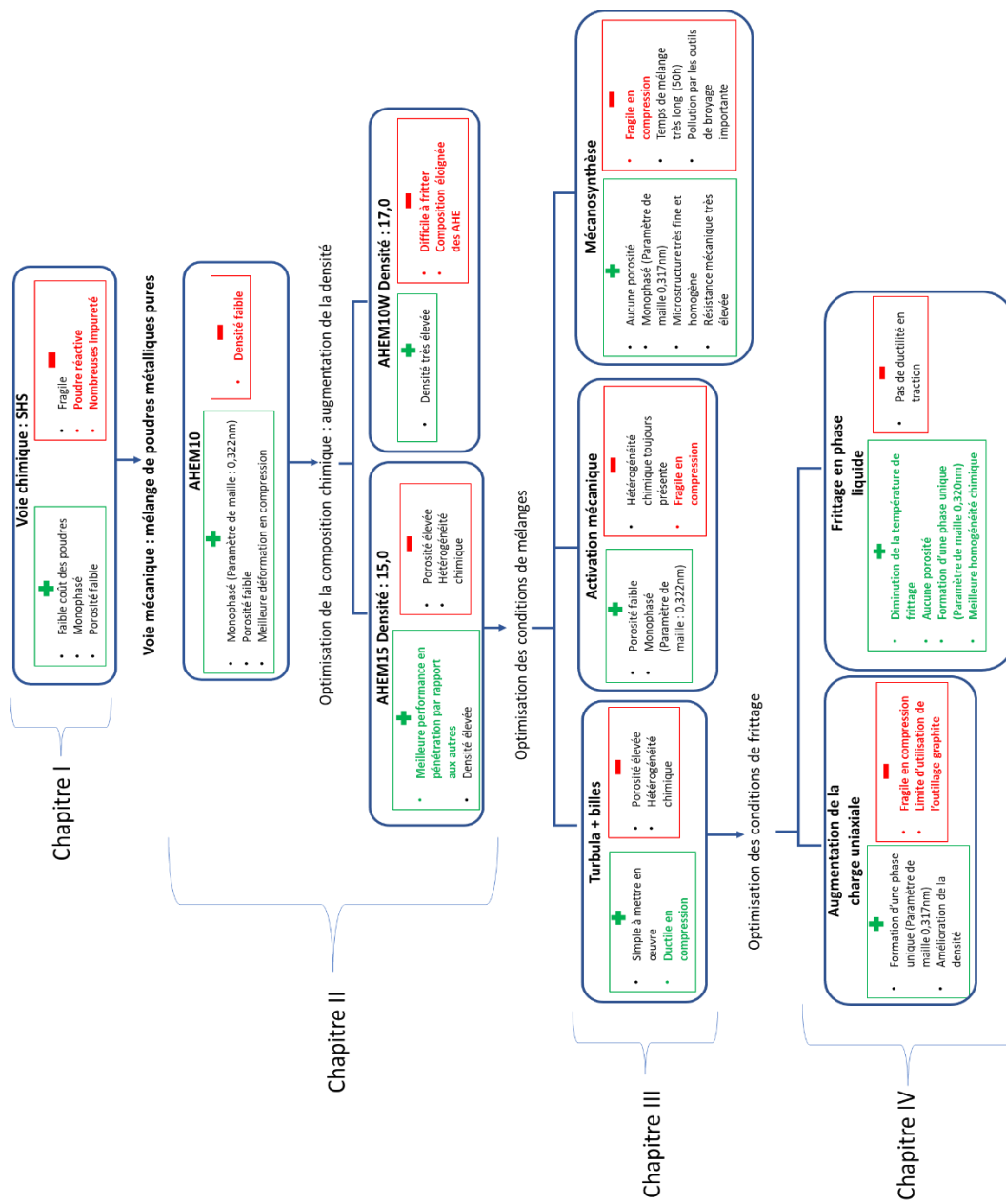
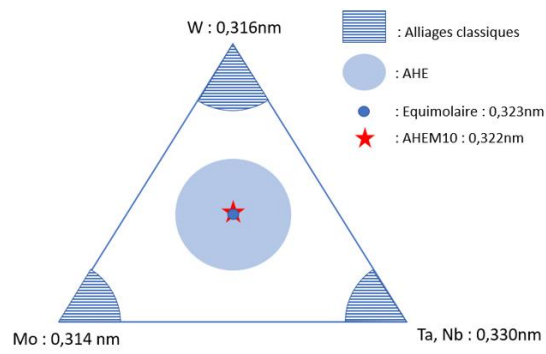
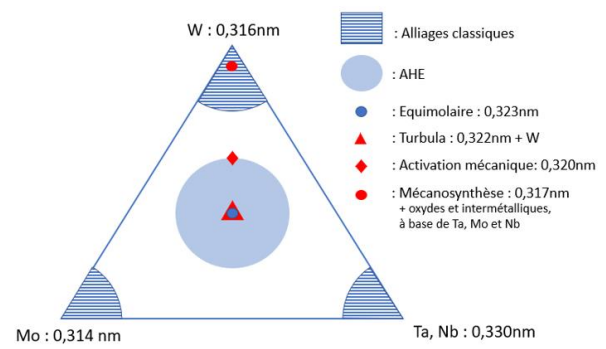


Figure 142 : Schéma bilan de l'ensemble du déroulement de la thèse.

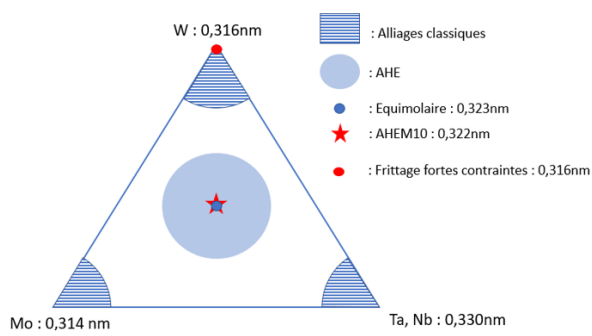
a) Figure 47 p.63



b) Figure 90 p.106



c) Figure 112 p.129



d) Figure 126 p.142

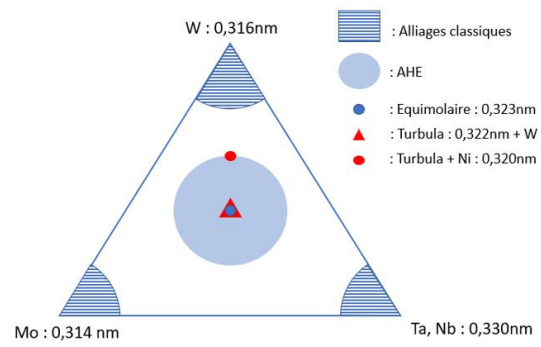


Figure 143 : Ensemble des diagrammes pseudo ternaire de l'étude.

Références

- [1] Mathilde LAURENT-BROCCO, Jean-Philippe COUZINIÉ Alliages multi-composants à haute entropie - Concepts, microstructures et propriétés mécaniques : Dossier complet | Techniques de l'Ingénieur
- [2] Ye Y F, Wang Q, Lu J, Liu C T and Yang Y 2016 High-entropy alloy: challenges and prospects *Materials Today* **19** 349–62
- [3] Cantor B, Chang I T H, Knight P and Vincent A J B 2004 Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys *Materials Science and Engineering: A* **375–377** 213–8
- [4] Senkov O N, Miller J D, Miracle D B and Woodward C 2015 Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications *Calphad* **50** 32–48
- [5] Steurer W 2020 Single-phase high-entropy alloys – A critical update *Materials Characterization* **162** 110179
- [6] Le Gallet S, Campayo L, Courtois E, Hoffmann S, Grin Yu, Bernard F and Bart F 2010 Spark plasma sintering of iodine-bearing apatite *Journal of Nuclear Materials* **400** 251–6
- [7] Monnier J, Champion Y, Perrière L, Villeroy B and Godart C 2015 Spark plasma sintering and hydrogen pre-annealing of copper nanopowder *Materials Science and Engineering: A* **621** 61–7
- [8] Société Sintermat, sinter-mat.com
- [9] Chen T K, Shun T T, Yeh J W and Wong M S 2004 Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering *Surface and Coatings Technology* **188–189** 193–200
- [10] Hsu C-Y, Yeh J-W, Chen S-K and Shun T-T 2004 Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition *Metall Mater Trans A* **35** 1465–9
- [11] Huang P-K, Yeh J-W, Shun T-T and Chen S-K 2004 Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating *Advanced Engineering Materials* **6** 74–8
- [12] Yeh J-W, Lin S-J, Chin T-S, Gan J-Y, Chen S-K, Shun T-T, Tsau C-H and Chou S-Y 2004 Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements *Metall Mater Trans A* **35** 2533–6
- [13] Yeh J-W, Chen S-K, Lin S-J, Gan J-Y, Chin T-S, Shun T-T, Tsau C-H and Chang S-Y 2004 Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes *Advanced Engineering Materials* **6** 299–303
- [14] Yeh J-W 2006 Recent progress in high-entropy alloys *European Journal of Control - EUR J CONTROL* **31** 633–48

- [15] Pickering E J and Jones N G 2016 High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects *International Materials Reviews* **61** 183–202
- [16] S.Praveen, B.S Murty and Ravi S.Kottada Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys - ScienceDirect
- [17] Pradeep K G, Wanderka N, Choi P, Banhart J, Murty B S and Raabe D 2013 Atomic-scale compositional characterization of a nanocrystalline AlCrCuFeNiZn high-entropy alloy using atom probe tomography *Acta Materialia* **61** 4696–706
- [18] Otto F, Yang Y, Bei H and George E P 2013 Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys *Acta Materialia* **61** 2628–38
- [19] Singh A K and Subramaniam A 2014 On the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys *Journal of Alloys and Compounds* **587** 113–9
- [20] Jones N G, Aveson J W, Bhowmik A, Conduit B D and Stone H J 2014 On the entropic stabilisation of an Al_{0.5}CrFeCoNiCu high entropy alloy *Intermetallics* **54** 148–53
- [21] Tasan C C, Deng Y, Pradeep K G, Yao M J, Springer H and Raabe D 2014 Composition Dependence of Phase Stability, Deformation Mechanisms, and Mechanical Properties of the CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy System *JOM* **66** 1993–2001
- [22] Ma D, Grabowski B, Körmann F, Neugebauer J and Raabe D 2015 Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Importance of entropy contributions beyond the configurational one *Acta Materialia* **100** 90–7
- [23] Troparevsky M C, Morris J R, Kent P R C, Lupini A R and Stocks G M 2015 Criteria for Predicting the Formation of Single-Phase High-Entropy Alloys *Phys. Rev. X* **5** 011041
- [24] Widom M 2017 Frequency Estimate for Multicomponent Crystalline Compounds *J Stat Phys* **167** 726–34
- [25] Widom M Modeling the structure and thermodynamics of high-entropy alloys | Journal of Materials Research | Cambridge Core
- [26] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B, Chuang C P and Liaw P K 2010 Refractory high-entropy alloys *Intermetallics* **18** 1758–65
- [27] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M and Miracle D B 2011 Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys *Intermetallics* **19** 698–706
- [28] Wu Y D, Cai Y H, Chen X H, Wang T, Si J J, Wang L, Wang Y D and Hui X D 2015 Phase composition and solid solution strengthening effect in TiZrNbMoV high-entropy alloys *Materials & Design* **83** 651–60
- [29] Wang W-R, Wang W-L, Wang S-C, Tsai Y-C, Lai C-H and Yeh J-W 2012 Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys *Intermetallics* **26** 44–51
- [30] Li D and Zhang Y 2016 The ultrahigh charpy impact toughness of forged Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures *Intermetallics* **70** 24–8

- [31] Tsai C-W, Chen Y-L, Tsai M-H, Yeh J-W, Shun T-T and Chen S-K 2009 Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy Al_{0.5}CoCrCuFeNi *Journal of Alloys and Compounds* **486** 427–35
- [32] Tong C-J, Chen Y-L, Yeh J-W, Lin S-J, Chen S-K, Shun T-T, Tsau C-H and Chang S-Y 2005 Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements *Metall and Mat Trans A* **36** 881–93
- [33] Wu Z F, Wang X D, Cao Q P, Zhao G H, Li J X, Zhang D X, Zhu J-J and Jiang J Z 2014 Microstructure characterization of Al_xCo₁Cr₁Cu₁Fe₁Ni₁ (x=0 and 2.5) high-entropy alloy films *Journal of Alloys and Compounds* **609** 137–42
- [34] Santodonato L J, Zhang Y, Feygenson M, Parish C M, Gao M C, Weber R J K, Neufeind J C, Tang Z and Liaw P K 2015 Deviation from high-entropy configurations in the atomic distributions of a multi-principal-element alloy *Nat Commun* **6** 5964
- [35] Chou H-P, Chang Y-S, Chen S-K and Yeh J-W 2009 Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al_xCoCrFeNi (0≤x≤2) high-entropy alloys *Materials Science and Engineering: B* **163** 184–9
- [36] Li C, Xue Y, Hua M, Cao T, Ma L and Wang L 2016 Microstructure and mechanical properties of Al_xSi_{0.2}CrFeCoNiCu_{1-x} high-entropy alloys *Materials & Design* **90** 601–9
- [37] Chang S-Y and Chen D-S 2009 10-nm-thick quinary (AlCrTaTiZr)_N film as effective diffusion barrier for Cu interconnects at 900 °C *Appl. Phys. Lett.* **94** 231909
- [38] Chang S-Y, Huang Y-C, Li C-E, Hsu H-F, Yeh J-W and Lin S-J 2013 Improved Diffusion-Resistant Ability of Multicomponent Nitrides: From Unitary TiN to Senary High-Entropy (TiTaCrZrAlRu)_N *JOM* **65** 1790–6
- [39] Guo W, Dmowski W, Noh J-Y, Rack P, Liaw P K and Egami T 2013 Local Atomic Structure of a High-Entropy Alloy: An X-Ray and Neutron Scattering Study *Metall and Mat Trans A* **44** 1994–7
- [40] Mishra R S, Kumar N and Komarasamy M 2015 Lattice strain framework for plastic deformation in complex concentrated alloys including high entropy alloys *Materials Science and Technology* **31** 1259–63
- [41] Toda-Caraballo I, Wróbel J S, Dudarev S L, Nguyen-Manh D and Rivera-Díaz-del-Castillo P E J 2015 Interatomic spacing distribution in multicomponent alloys *Acta Materialia* **97** 156–69
- [42] Komarasamy M, Kumar N, Mishra R S and Liaw P K 2016 Anomalies in the deformation mechanism and kinetics of coarse-grained high entropy alloy *Materials Science and Engineering: A* **654** 256–63
- [43] Yeh J-W, Chang S-Y, Hong Y-D, Chen S-K and Lin S-J 2007 Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements *Materials Chemistry and Physics* **103** 41–6
- [44] Wang R, Tang Y, Li S, Ai Y, Li Y, Xiao B, Zhu L, Liu X and Bai S 2020 Effect of lattice distortion on the diffusion behavior of high-entropy alloys *Journal of Alloys and Compounds* **825** 154099
- [45] Wang F J, Zhang Y and Chen G L 2009 Atomic packing efficiency and phase transition in a high entropy alloy *Journal of Alloys and Compounds* **478** 321–4

- [46] Yeh J-W 2013 Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys *JOM* **65** 1759–71
- [47] Tsai M-H and Yeh J-W 2014 High-Entropy Alloys: A Critical Review *Materials Research Letters* **2** 107–23
- [48] Yeh J-W 2015 Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys *JOM* **67** 2254–61
- [49] Tsai C, Tsai M and Yeh J-W 2013 Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys *Acta Materialia* **61** 4887–97
- [50] Sathiaraj G D and Bhattacharjee P P 2015 Effect of cold-rolling strain on the evolution of annealing texture of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy *Materials Characterization* **109** 189–97
- [51] Sathiaraj G D and Bhattacharjee P P 2015 Effect of starting grain size on the evolution of microstructure and texture during thermo-mechanical processing of CoCrFeMnNi high entropy alloy *Journal of Alloys and Compounds* **647** 82–96
- [52] Sathiaraj G D, Mohammed Z A and Bhattacharjee P 2015 Microstructure and texture of heavily cold-rolled and annealed fcc equiatomic medium to high entropy alloys *Journal of Alloys and Compounds* **664**
- [53] Ng C, Guo S, Luan J, Shi S and Liu C T 2012 Entropy-driven phase stability and slow diffusion kinetics in an Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloy *Intermetallics* **31** 165–72
- [54] Shun T-T, Hung C-H and Lee C-F 2010 Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys *Journal of Alloys and Compounds - J ALLOYS COMPOUNDS* **493** 105–9
- [55] Ng C, Guo S, Luan J, Wang Q, Lu J, Shi S and Liu C T 2014 Phase stability and tensile properties of Co-free Al_{0.5}CrCuFeNi₂ high-entropy alloys *Journal of Alloys and Compounds* **584** 530–7
- [56] Zhang C, Zhang F, Chen S and Cao W 2012 Computational Thermodynamics Aided High-Entropy Alloy Design *JOM* **64** 839–45
- [57] Guo S, Hu Q, Ng C and Liu C T 2013 More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase *Intermetallics* **41** 96–103
- [58] Ma S G, Liaw P K, Gao M C, Qiao J W, Wang Z H and Zhang Y 2014 Damping behavior of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys by a dynamic mechanical analyzer *Journal of Alloys and Compounds* **604** 331–9
- [59] Pradeep K G, Tasan C C, Yao M J, Deng Y, Springer H and Raabe D 2015 Non-equiatomic high entropy alloys: Approach towards rapid alloy screening and property-oriented design *Materials Science and Engineering: A* **648** 183–92
- [60] Ma S G, Qiao J W, Wang Z H, Yang H J and Zhang Y 2015 Microstructural features and tensile behaviors of the Al_{0.5}CrCuFeNi₂ high-entropy alloys by cold rolling and subsequent annealing *Materials & Design* **88** 1057–62
- [61] Ma D, Yao M, Pradeep K G, Tasan C C, Springer H and Raabe D 2015 Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloys *Acta Materialia* **98** 288–96

- [62] Tazuddin, Biswas K and Gurao N P 2016 Deciphering micro-mechanisms of plastic deformation in a novel single phase fcc-based MnFeCoNiCu high entropy alloy using crystallographic texture *Materials Science and Engineering: A* **657** 224–33
- [63] Divinski S V, Pokoev A, Esakkiraja N and Paul A 2018 A mystery of “sluggish diffusion” in high-entropy alloys: the truth or a myth? *arXiv:1804.03465 [cond-mat]*
- [64] Ranganathan S 2003 Alloyed pleasures: Multimetalllic cocktails *Current Science* **85**
- [65] Barsuk D 2017 *Metallurgical Design of New Nanoporous Structures*
- [66] Mansoor M and Shahid M 2014 On the Designing, Efficiency, and Stirring Force of an Induction Coil for the Processing of Prototype Al Based Nanocomposites *Journal of Metallurgy* **2014** 1–6
- [67] Chen Y, Zhu S, Wang X, Yang B, Han G and Qiu L 2018 Microstructure evolution and strengthening mechanism of Al_{0.4}CoCu_{0.6}NiSix (x=0–0.2) high entropy alloys prepared by vacuum arc melting and copper injection fast solidification *Vacuum* **150** 84–95
- [68] Hou L, Hui J, Yao Y, Chen J and Liu J 2019 Effects of Boron Content on microstructure and mechanical properties of AlFeCoNiBx High Entropy Alloy Prepared by vacuum arc melting *Vacuum* **164** 212–8
- [69] Xia S, Xia Z, Zhao D, Xie Y, Liu X and Wang L 2021 Microstructure formation mechanism and corrosion behavior of FeCrCuTiV two-phase high entropy alloy prepared by different processes *Fusion Engineering and Design* **172** 112792
- [70] Ersun H B and Doleker K M 2021 The influence of Al addition and aluminizing process on oxidation performance of arc melted CoCrFeNi alloy *Vacuum* 110749
- [71] Song H, Lee S and Lee K 2021 Thermodynamic parameters, microstructure, and electrochemical properties of equiatomic TiMoVWCr and TiMoVNbZr high-entropy alloys prepared by vacuum arc remelting *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **99** 105595
- [72] Zhang Y and Xing Q-W 2020 High Entropy Alloys-Manufacturing Routes
- [73] Xia S, Yang T, Liaw P and Zhang Y 2016 Phase stability and microstructures of high entropy alloys ion irradiated to high doses *Journal of Nuclear Materials* **480** 100–8
- [74] Dinçer O, Pehlivanoglu M K, Çalışkan N K, Karakaya İ and Kalkanli A 2015 Processing and microstructural characterization of liquid phase sintered tungsten–nickel–cobalt heavy alloys *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **50** 106–12
- [75] Erol M, Erdoğan M and Karakaya İ 2018 Effects of fabrication method on initial powder characteristics and liquid phase sintering behaviour of tungsten *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **77** 82–9
- [76] Braun M 2015 Magnetron Sputtering Technique pp 2929–57
- [77] Miracle D B and Senkov O N 2017 A critical review of high entropy alloys and related concepts *Acta Materialia* **122** 448–511

- [78] Senkov O, Miracle D, Chaput K and Couzinie J-P 2018 Development and exploration of refractory high entropy alloys—A review *Journal of Materials Research* **33** 1–37
- [79] Hammond V, Atwater M, Darling K, Nguyen H and Kecskes L 2014 Equal-Channel Angular Extrusion of a Low-Density High-Entropy Alloy Produced by High-Energy Cryogenic Mechanical Alloying *JOM* **66** 2021–9
- [80] Youssef K, Zaddach A, Niu C, Irving D and Koch C 2014 A Novel Low-Density, High-Hardness, High-entropy Alloy with Close-packed Single-phase Nanocrystalline Structures *Materials Research Letters* **2** 1
- [81] Yang X, Chen S Y, Cotton J D and Zhang Y 2014 Phase Stability of Low-Density, Multiprincipal Component Alloys Containing Aluminum, Magnesium, and Lithium *JOM* **66** 2009–20
- [82] Takeuchi A, Amiya K, Wada T, Yubuta K and Zhang W 2014 High-Entropy Alloys with a Hexagonal Close-Packed Structure Designed by Equi-Atomic Alloy Strategy and Binary Phase Diagrams *Journal of Metals* **66** 1984–92
- [83] Okamoto H, Schlesinger M E and Mueller E M Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition - ASM International
- [84] Villars P, Prince A and Okamoto H Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams (10 Volume Set) - ASM International
- [85] Stepanov N, Yurchenko N, Shaysultanov D G, Salishchev G and Tikhonovsky M 2015 Effect of Al on structure and mechanical properties of Al_xNbTiVZr (x = 0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys *Materials Science and Technology* **31** 1139–41
- [86] Lin C-M, Juan C-C, Chang C-H, Tsai C-W and Yeh J-W 2015 Effect of Al addition on mechanical properties and microstructure of refractory Al_xHfNbTaTiZr alloys *Journal of Alloys and Compounds* **624** 100–7
- [87] Qiao D X, Jiang H, Chang X X, Lu Y P and Li T J 2017 Microstructure and Mechanical Properties of VTaTiMoAl_x Refractory High Entropy Alloys *Materials Science Forum* **898** 638–42
- [88] Chang C-H, Titus M S and Yeh J-W 2018 Oxidation Behavior between 700 and 1300 °C of Refractory TiZrNbHfTa High-Entropy Alloys Containing Aluminum *Advanced Engineering Materials* **20** 1700948
- [89] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, Chang E, George E and Ritchie R 2014 A Fracture-Resistant High-Entropy Alloy for Cryogenic Applications. *Science* **345** 1153–8
- [90] Han Z D, Chen N, Zhao S F, Fan L W, Yang G N, Shao Y and Yao K F 2017 Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys *Intermetallics* **C** 153–7
- [91] Liu C M, Wang H M, Zhang S Q, Tang H B and Zhang A L 2014 Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys *Journal of Alloys and Compounds* **583** 162–9
- [92] Butler T M, Chaput K J, Dietrich J R and Senkov O N 2017 High temperature oxidation behaviors of equimolar NbTiZrV and NbTiZrCr refractory complex concentrated alloys (RCCAs) *Journal of Alloys and Compounds* **729** 1004–19

- [93] Guo N N, Wang L, Luo L S, Li X Z, Chen R R, Su Y Q, Guo J J and Fu H Z 2016 Microstructure and mechanical properties of refractory high entropy (Mo_{0.5}NbHf_{0.5}ZrTi)BCC/M₅Si₃ in-situ compound *Journal of Alloys and Compounds* **660** 197–203
- [94] Liu Y, Zhang Y, Zhang H, Wang N, Chen X, Zhang H and Li Y 2017 Microstructure and mechanical properties of refractory HfMo_{0.5}NbTiV_{0.5}Si₆ high-entropy composites *Journal of Alloys and Compounds* **694** 869–76
- [95] Senkov O N and Semiatin S L 2015 Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working *Journal of Alloys and Compounds* **649** 1110–23
- [96] Lilensten L, Couzinie J-P, Perrière L, Hocini A, Keller C, Dirras G and Guillot I 2017 Study of a bcc multi-principal element alloy: Tensile and simple shear properties and underlying deformation mechanisms *Acta Materialia* **142**
- [97] Guo N N, Wang L, Luo L, Chen R, su Y, Guo J J and Fu H Z 2015 Hot deformation characteristics and dynamic recrystallization of the MoNbHfZrTi refractory high-entropy alloy *Materials Science and Engineering: A* **651**
- [98] Schuh B, Völker B, Todt J, Schell N, Perrière L, Li J, Couzinié J P and Hohenwarter A 2018 Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties *Acta Materialia* **142** 201–12
- [99] Couzinié J-Ph, Lilensten L, Champion Y, Dirras G, Perrière L and Guillot I 2015 On the room temperature deformation mechanisms of a TiZrHfNbTa refractory high-entropy alloy *Materials Science and Engineering: A* **645** 255–63
- [100] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V, Miracle D B and Woodward C F 2011 Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy *Journal of Alloys and Compounds* **509** 6043–8
- [101] Juan C-C, Tsai M-H, Tsai C-W, Hsu W-L, Lin C-M, Chen S-K, Lin S-J and Yeh J-W 2016 Simultaneously increasing the strength and ductility of a refractory high-entropy alloy via grain refining *Materials Letters* **184** 200–3
- [102] Senkov O N, Senkova S V, Miracle D B and Woodward C 2013 Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system *Materials Science and Engineering: A* **565** 51–62
- [103] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C and Miracle D B 2013 Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis *Acta Materialia* **61** 1545–57
- [104] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Skibin D V, Tikhonovsky M A and Salishchev G A 2015 Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV (x = 0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys *Journal of Alloys and Compounds* **652** 266–80
- [105] Senkov O, Isheim D, Seidman D and Pilchak A 2016 Development of a Refractory High Entropy Superalloy *Entropy* **18** 102
- [106] Senkov O N, Jensen J K, Pilchak A L, Miracle D B and Fraser H L 2018 Compositional variation effects on the microstructure and properties of a refractory high-entropy superalloy AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr *Materials & Design* **139** 498–511

- [107] Zou Y, Maiti S, Steurer W and Spolenak R 2014 Size-dependent plasticity in an Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ refractory high-entropy alloy *Acta Materialia* **65** 85–97
- [108] Zou Y, Okle P, Yu H, Sumigawa T, Kitamura T, Maiti S, Steurer W and Spolenak R 2017 Fracture properties of a refractory high-entropy alloy: In situ micro-cantilever and atom probe tomography studies *Scripta Materialia* **128** 95–9
- [109] Osborne A K 1956 An encyclopedia of the Iron & Steel Industry. 188
- [110] Shu J 2017 The changing landscape of carbonyl iron and nickel powder production *Powder metallurgy review*
- [111] Mossino P 2004 Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis *Ceramics International* **30** 311–32
- [112] Moore J J and Feng H J 1995 Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters *Progress in Materials Science* **39** 243–73
- [113] Nersisyan H, Lee J H, Lee S I and Won C 2003 The role of the reaction medium in the self propagating high temperature synthesis of nanosized tantalum powder *Combustion and Flame* **135** 539–45
- [114] Wang M, Wang Z and Guo Z 2010 Preparation of electrolytic copper powders with high current efficiency enhanced by super gravity field and its mechanism *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **20** 1154–60
- [115] Orhan G and Gezgin G 2012 Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained at high current densities *J Serb Chem Soc* **77** 651–65
- [116] Aydinyan S, Kharatyan S and Hussainova I 2021 SHS-Derived Powders by Reactions' Coupling as Primary Products for Subsequent Consolidation *Materials* **14** 5117
- [117] Wang H, Wang Q, Xia W and Ren B 2019 Effect of jet flow between electrodes on power consumption and the apparent density of electrolytic copper powders *Powder Technology* **343** 607–12
- [118] Chen G, Zhao S Y, Tan P, Wang J, Xiang C S and Tang H P 2018 A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization *Powder Technology* **333** 38–46
- [119] Peyrouzet F, Hachet D, Soulas R, Navone C, Godet S and Gorsse S 2019 Selective Laser Melting of Al_{0.3}CoCrFeNi High-Entropy Alloy: Printability, Microstructure, and Mechanical Properties *JOM* **71** 3443–51
- [120] Agrawal P, Thapliyal S, Nene S S, Mishra R S, McWilliams B A and Cho K C 2020 Excellent strength-ductility synergy in metastable high entropy alloy by laser powder bed additive manufacturing *Additive Manufacturing* **32** 101098
- [121] Yang X, Zhou Y, Xi S, Chen Z, Wei P, He C, Li T, Gao Y and Wu H 2019 Grain-anisotropied high-strength Ni₆Cr₄WFe₉Ti high entropy alloys with outstanding tensile ductility *Materials Science and Engineering: A* **767** 138382

- [122] Park J-M, Kang J-W, Lee W-H, Lee S Y, Min S-H, Ha T K and Park H-K 2019 Preparation of spherical WTaMoNbV refractory high entropy alloy powder by inductively-coupled thermal plasma *Materials Letters* **255** 126513
- [123] Ravry, Bastien *Développement et instrumentation d'un pilote d'atomiseur de poudres métalliques ultra-pures en vue de comprendre et modéliser les processus physiques impliqués*
- [124] Gaffet E and Caër G 2008 Mechanical Milling *Nanomaterials and Nanochemistry* pp 455–71
- [125] Piras C, Fernandez Prieto S and Borggraeve W 2019 Ball milling : A green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives *Nanoscale Advances* **1**
- [126] Bernard F, Boytsov O, Gaffet E and Ustinov A 2007 Correlation between milling parameters and microstructure characteristics of nanocrystalline copper powder prepared via a high energy planetary ball mill *Journal of Alloys and Compounds* **432** 110–7
- [127] Li H, He J, Sun Q and Wang S 2020 Effect of the environment on the morphology of Ni powder during high-energy ball milling *Materials Today Communications* **25** 101288
- [128] Wei L, Liu X, Gao Y, Peng X, Hu N and Chen M 2021 Phase, microstructure and mechanical properties evaluation of AlCoCrFeNi high-entropy alloy during mechanical ball milling *Intermetallics* **138** 107310
- [129] Riley D P, Kisi E H and Phelan D 2006 SHS of Ti₃SiC₂: ignition temperature depression by mechanical activation *Journal of the European Ceramic Society* **26** 1051–8
- [130] Bernache-Assollant D and Bonnet J-P 2015 Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide *Fabrication additive – Impression 3D*
- [131] Wolff C Modélisation du processus thermo-électro-mécanique de frittage flash 226
- [132] Ashby M F 1974 A first report on sintering diagrams *Acta Metallurgica* **22** 275–89
- [133] Coble R L 1990 Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models *Sintering Key Papers* ed S Sōmiya and Y Moriyoshi (Dordrecht: Springer Netherlands) pp 55–67
- [134] Bloxam A G A.G. Bloxam, GB Patent (1906) No. 9020.
- [135] Taylor G F G.F. Taylor, GB Patent (1932) No. 385629.
- [136] Taylor G F G.F. Taylor, US Patent (1933) No. 1896854
- [137] Inoue K K. Inoue, US Patent (1966) No. 3250892.
- [138] Inoue K K. Inoue, US Patent (1966) No. 3241956.
- [139] Inoue K K. Inoue, US Patent (1967) No. 3340052.
- [140] Tokita M M. Tokita, JP Patent (2001) No. 2001262202.
- [141] Tokita M M. Tokita, US Patent (2002) No. 6383446.
- [142] Tokita M and Nakagawa K M. Tokita, K. Nakagawa, JP Patent (2002) No. 2002206102.

- [143] Tokita M and Ishida S M. Tokita, K. Nakagawa, S. Ishida, JP Patent (2004) No. 2004244662.
- [144] Tyrpekl V, Berkmann C, Holzhäuser M, Köpp F, Cologne M, Wangle T and Somers J 2015 Implementation of a spark plasma sintering facility in a hermetic glovebox for compaction of toxic, radiotoxic, and air sensitive materials *Review of Scientific Instruments* **86** 023904
- [145] Bernardo M S, Jardiel T, Caballero A C, Bram M, Gonzalez-Julian J and Peiteado M 2019 Electric current activated sintering (ECAS) of undoped and titanium-doped BiFeO₃ bulk ceramics with homogeneous microstructure *Journal of the European Ceramic Society* **39** 2042–9
- [146] Montes J M, Cuevas F G, Cintas J and Urban P 2015 A One-Dimensional Model of the Electrical Resistance Sintering Process *Metall Mater Trans A* **46** 963–80
- [147] Montes J M, Rodríguez J A, Cuevas F G and Cintas J 2011 Consolidation by electrical resistance sintering of Ti powder *J Mater Sci* **46** 5197–207
- [148] Tang W, Zhang L, Zhu J, Chen Y, Tian W and Liu T 2017 Effect of direct current patterns on densification and mechanical properties of binderless tungsten carbides fabricated by the spark plasma sintering system *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **64** 90–7
- [149] Anselmi-Tamburini U, Gennari S, Garay J E and Munir Z A 2005 Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions *Materials Science and Engineering: A* **394** 139–48
- [150] Tokita M 1999 Development of Large-Size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering *Materials Science Forum* **308–311** 83–8
- [151] Zhang Z H, Wang F C, Wang L, Li S K, Shen M W and Osamu S 2008 Microstructural characteristics of large-scale ultrafine-grained copper *Materials Characterization* **59** 329–33
- [152] Zhang Z H, Wang F C, Lee S K, Liu Y, Cheng J W and Liang Y 2009 Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of nanocrystalline copper obtained by SPS process *Materials Science and Engineering: A* **523** 134–8
- [153] Shen X, Zhang Z, Wei S, Wang F and Lee S 2011 Microstructures and mechanical properties of the in situ TiB–Ti metal–matrix composites synthesized by spark plasma sintering process *Journal of Alloys and Compounds* **509** 7692–6
- [154] Hulbert D M, Anders A, Andersson J, Lavernia E J and Mukherjee A K 2009 A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering *Scripta Materialia* **60** 835–8
- [155] Collet R 2015 *Mécanismes de consolidation et de densification de poudres de cuivre lors d'un frittage SPS* These de doctorat (Dijon)
- [156] Munir Z A and Schmalzried The effect of external fields on mass-transport and defect-related phenomena. *J. of Mater. Synth. & Proc.*1, 3 (1993).
- [157] Frei J M, Anselmi-Tamburini U and Munir Z A 2007 Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method *Journal of Applied Physics* **101** 114914

- [158] McPherson J, Kim J-Y, Shanware A and Mogul H 2003 Thermochemical description of dielectric breakdown in high dielectric constant materials *Appl. Phys. Lett.* **82** 2121–3
- [159] Jeong J W, Han J H and Kim D Y 2000 Effect of electric field on the migration of grain boundaries in alumina *Journal of the American Ceramic Society* **83** 915–8
- [160] Olevsky E A *Field-Assisted Sintering Science and Applications /*
- [161] Miranzo P, González-Julián J, Osendi M I and Belmonte M 2011 Enhanced particle rearrangement during liquid phase spark plasma sintering of silicon nitride-based ceramics *Ceramics International* **37** 159–66
- [162] Munir Z A, Quach D V and Ohyanagi M 2011 Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process *Journal of the American Ceramic Society* **94** 1–19
- [163] Makino Y, Sakaguchi M, Terada J and Akamatsu K 2007 Consolidation of Ultrafine Alumina Powders with SPS Method *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **54** 219–25
- [164] Pan J, Dai T, Lu T, Ni X, Dai J and Li M 2018 Microstructure and mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and Ti₈Nb₂₃Mo₂₃Ta₂₃W₂₃ high entropy alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering *Materials Science and Engineering: A* **738** 362–6
- [165] Kim Y, Lee K H, Kim E-P, Cheong D-I and Hong S H 2009 Fabrication of high temperature oxides dispersion strengthened tungsten composites by spark plasma sintering process *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **27** 842–6
- [166] CRCT, Polytechnique Montréal
- [167] Komjathy S 1960 The niobium-hydrogen system *Journal of the Less Common Metals* **2** 466–80
- [168] Veleckis E and Edwards R K 1969 Thermodynamic properties in the systems vanadium-hydrogen, niobium-hydrogen, and tantalum-hydrogen *J. Phys. Chem.* **73** 683–92
- [169] Kuji T and Oates W A 1984 Thermodynamic properties of Nb–H alloys I: The α phase *Journal of the Less Common Metals* **102** 251–60
- [170] MAYER C, Gatumel C and Berthiaux H 2015 Mixing dynamics for easy flowing powders in a lab scale Turbula® mixer *Chemical Engineering Research and Design* **95** 248–61
- [171] Naïmi F *Approches scientifiques et technologiques du frittage et de l'assemblage de matériaux métalliques par SPS* 167
- [172] Denton A R and Ashcroft N W 1991 Vegard's law *Phys. Rev. A* **43** 3161–4
- [173] Couque H, Nicolas G and Altmayer C 2007 Relation Between Shear Banding and Penetration Characteristics of Conventional Tungsten Alloys *International Journal of Impact Engineering* 412–23
- [174] Lorand S *Maîtrise de la microstructure du molybdène : depuis la poudre par ICP jusqu'au massif fritté par SPS*. Thèse université de Bourgogne, 2017

- [175] Bolsonella A 2020 De la maîtrise de la microstructure des poudres broyées au contrôle des propriétés en traction de métaux frittés par Spark Plasma Sintering <http://www.theses.fr>
- [176] Hafizoglu H, Durlu N and Konokman H E 2019 Effects of sintering temperature and Ni/Fe ratio on ballistic performance of tungsten heavy alloy fragments *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **81** 155–66
- [177] Wu Y, German R M and Marx B 2003 Characteristics of densification and distortion of NiÁ/Cu liquid-phase sintered tungsten heavy alloy *Materials Science and Engineering A* **10**
- [178] Obradović M D, Bošnjakov G Ž, Stevanović R M, Maksimović M D and Despić A R 2006 Pulse and direct current plating of Ni–W alloys from ammonia–citrate electrolyte *Surface and Coatings Technology* **200** 4201–7
- [179] Nash A and Nash P 1984 The Ni–Ta (Nickel–Tantalum) system *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **5** 259–65
- [180] Hwang K S and Huang H S 2001 The liquid phase sintering of molybdenum with Ni and Cu additions *Materials Chemistry and Physics* **67** 92–100
- [181] Gupta K P 2010 The Nb-Ni-Re (Niobium-Nickel-Rhenium) System *J. Phase Equilib. Diffus.* **31** 569–72
- [182] Yin Q, Chen S, Zhou W, Li Y, Hu P, Li H and Wang J 2020 New insights into the accelerated sintering of tungsten with trace nickel addition *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **87** 105139

Liste des figures

- Figure 1: Carte d’Ashby représentant l’elongation à la rupture en fonction de la résistance mécanique en traction pour différentes familles d’alliages, y compris les AHE monophasés, [1] d’après [2]..... 14
- Figure 2: Nombre total de publications sur les AHE (bleu) et nombre de publications concernant uniquement des AHE monophasés (orange) selon Web of Science, d’après [5]. 15
- Figure 3: Pseudo diagramme ternaire, les alliages classiques sont aux sommets du diagramme alors que les AHE sont dans la partie centrale. 17
- Figure 4 : Variation de l’entropie de configuration en fonction du nombre d’éléments. La zone hachurée correspond à la maximisation de l’entropie de configuration [1]. 19
- Figure 5 : Structure cristalline a) d’un métal pur b) d’une solution solide c) d’un AHE [1]. 20
- Figure 6: Représentation schématisée de la différence d’énergie potentielle entre un métal pur ou une solution solide diluée et un AHE, la distance entre les sites est supposée constante [15]. 21
- Figure 7 : a) Schéma d’un four de fusion à l’arc [65] b) schéma d’un four de fusion par induction [66]. 22
- Figure 8: Principe de la pulvérisation par magnétron [76]..... 23
- Figure 9 : La fréquence à laquelle les éléments sont utilisés dans les 408 alliages à éléments principaux multiples (MPEA) dans l’étude de Senkov et al. [77]. Les lignes verticales sont proportionnelles au nombre d’alliages. Aucun numéro n’est donné lorsqu’un élément est utilisé dans moins de 10 alliages [77]. 25
- Figure 10 : Gain de masse lors de l’oxydation d’alliages de type $Al_xTiZrNbHfTa$ à a) 700°C, b) 900°C, c) 1100°C et d) 1300°C [88]. 26

Figure 11 : Images STEM-HAADF de la nanostructure présente à l'intérieur des grains de $\text{AlMo}_0.5\text{NbTa}_0.5\text{TiZr}$. (a) Des précipités cubiques et en forme de plaques d'une phase CC désordonnée sont séparés par des canaux continus d'une phase B2 ordonnée [106].....	27
Figure 12 : Evolution de la température au cours du temps des poudres lors d'une réaction de type SHS d'après [112].....	30
Figure 13 : Images MEB de poudres a) W-Cu préparée par SHS [116] b) Cu préparée par électrolyse [117].	31
Figure 14 : Schéma de principe de l'atomisation a) par gaz b) par électrode tournante c) par torche plasma [118].....	32
Figure 15: Images MEB d'une poudre WMoTaNb avant et après sphéroïdisation [122].....	33
Figure 16 : a) Schéma de fonctionnement du broyeur planétaire durant le broyage b) Evolution de la microstructure de la poudre au cours du broyage [124] c) schéma de la vitesse de rotation des jarres (ω) par rapport à celle du plateau Ω [125].....	34
Figure 17 : Taille de grains en fonction de la vitesse de rotation et de l'atmosphère de broyage (Ar : Argon, RAr : Argon renouvelé, DAir : air sec, AAir : air ambient) [127].....	35
Figure 18 : Evolution de la température d'ignition en fonction du temps de broyage [129].	36
Figure 19 : Schéma des phénomènes de frittage et de grossissement des grains [130].....	37
Figure 20 : Chemins de diffusion rencontrés lors du frittage de poudre. La consolidation correspond à la formation des cous et à la densification correspond au rapprochement des centres des deux particules [131].....	38
Figure 21 : Evolution de la densité relative au cours des trois étapes de frittage [130].	39
Figure 22: Schéma de l'outillage utilisé lors d'un essai SPS, d'après [144].....	40
Figure 23: Distribution du courant dans une matrice SPS pour a) un matériau isolant b) un matériau conducteur [149].	41
Figure 24 : a) Réacteur de SHS b) Produits après réaction.	43
Figure 25 : Diffractogramme de la poudre de WMoTaNb préparée par SHS.....	44
Figure 26 : Observation au microscope électronique à balayage en électrons secondaires de la poudre WMoTaNb obtenue après SHS grossissement a) x800, b) x14000.....	45
Figure 27 : a) Analyse DSC de la poudre de WMoTaNb b) Analyse thermogravimétrique de la poudre sous Ar et Ar/H_2	46
Figure 28 : Courbes de frittage de la poudre WMoTaNb broyée et non broyée.	47
Figure 29 : Diffractogramme du WMoTaNb fritté par SPS.....	48
Figure 30 : Cartographie chimique de l'échantillon fritté à 1600°C sous 35 MPa pendant 10 minutes.....	49
Figure 31 : Réponse en compression des poudres préparées par SHS et frittées par SPS.	50
Figure 32 : Schéma bilan des résultats obtenus par la voie chimique.	51
Figure 33 : Diagrammes de phase Mo-Ta et Nb-W [166].....	52
Figure 34 : Diffractogrammes des poudres métalliques pures W, Mo, Ta et Nb.	54
Figure 35 : Images MEB en électrons secondaires des poudres métalliques pures.....	55
Figure 36 : Analyses thermogravimétriques des poudres métalliques pures sous argon hydrogéné (2% H_2).	56
Figure 37 : Courbes de déplacement lors du frittage des poudres métalliques pures.....	57
Figure 38 : a) Turbula 3D Mixer et b) décompositions des mouvements du turbula [170].	58
Figure 39 : Etude par simulation thermoélectrique de l'isolation thermique par la feutrine sur l'écart de température entre le centre et le bord de l'échantillon lors du frittage du nickel [171].	59
Figure 40 : Schémas de prélèvement a) D30H10 des pions de compression, b) D60H10 éprouvettes de traction et c) D60H15 noyaux 25 APDS.	59
Figure 41 : Suivi des différents paramètres lors d'un cycle de frittage SPS, exemple de frittage du molybdène pur a) suivi de la température, du déplacement, de la vitesse de déplacement et de la	

<i>pression dans l'enceinte SPS au cours du temps b) suivi de la force appliquée et de la puissance délivrée par la machine au cours du temps.....</i>	<i>61</i>
<i>Figure 42 : Courbe de déplacement lors du frittage d'un mélange de poudres AHEM10 préparé par turbula.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure 43 : Influence de la charge uniaxiale sur les courbes de déplacement lors du frittage d'un mélange de poudres de la nuance AHEM10.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure 44 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un mélange de poudres AHEM10 fritté grossissement a) X200, b) X1000.....</i>	<i>64</i>
<i>Figure 45 : Cartographie chimique (W, Mo, Ta, Nb) par EDX d'un mélange de poudres de nuance AHEM10 fritté.....</i>	<i>65</i>
<i>Figure 46 : Analyse par DRX de l'échantillon fritté d'un mélange de poudres de la nuance AHEM10..</i>	<i>65</i>
<i>Figure 47: Pseudo diagramme ternaire, la phase AHEM10 (D.Vrel) est placée en fonction de son paramètre de maille.</i>	<i>66</i>
<i>Figure 48 : Influence de la taille des grains sur le frittage des mélanges de poudres AHEM10 préparés par turbula.....</i>	<i>68</i>
<i>Figure 49 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés de deux AHEM10 frittés à partir d'un mélange de poudres de 5µm, grossissement a) X200, b) X1000 et d'un mélange de poudres de 45µm, grossissement c) X200, d) X1000.....</i>	<i>69</i>
<i>Figure 50 : Cartographie chimique (W, Mo, Ta, Nb) par EDX d'un AHEM10 fritté à partir d'un mélange de poudres de 5µm préparé par turbula.</i>	<i>70</i>
<i>Figure 51 : Diffractogrammes des AHEM10 frittés à partir de mélanges poudres de 5µm et 45µm préparés par turbula.....</i>	<i>71</i>
<i>Figure 52 : Réponses en compression des échantillons AHEM10 frittés à partir des mélanges de poudres de 5µm et 45µm préparés par turbula.</i>	<i>72</i>
<i>Figure 53 : Courbes des déplacements lors du frittage des mélanges de poudres pour les différentes compositions de l'alliage.</i>	<i>74</i>
<i>Figure 54 : Réponses en compression de mélanges de poudres frittés à partir de trois nuances d'alliage.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure 55 : Schéma bilan des résultats obtenus par la voie mécanique et suite à l'optimisation de la composition chimique.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 56 : Schéma de l'évolution de la taille des grains et de l'homogénéité du mélange de poudre en fonction de l'énergie de broyage.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure 57 : Images MEB en mode électrons secondaires du mélange de poudres AHEM15 préparé par turbula b) Cartographie chimique réalisée par EDX sur le mélange de poudre.</i>	<i>80</i>
<i>Figure 58 : Diffractogramme du mélange de poudres AHEM15 réalisé au turbula en présence de billes.</i>	<i>81</i>
<i>Figure 59 : Courbe de frittage d'un mélange de poudres préparé par turbula de la nuance AHEM15.</i>	<i>81</i>
<i>Figure 60 : Diffractogrammes d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par turbula, et des échantillons frittés avec et sans palier à partir de ce mélange.</i>	<i>83</i>
<i>Figure 61 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par turbula, grossissement a) X200, b) X1000.....</i>	<i>83</i>
<i>Figure 62 : Cartographie chimique par EDX d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par turbula.</i>	<i>84</i>
<i>Figure 63 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté sans palier à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par turbula, grossissement a) X200, b) X1000.</i>	<i>84</i>
<i>Figure 64 : Cartographie chimique par EDX d'un échantillon fritté sans palier à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par turbula.....</i>	<i>85</i>

Figure 65 : Réponses contrainte déformation des échantillons frittés avec et sans palier à partir d'un mélange de poudres de nuance AHEM15 préparé par turbula.....	86
Figure 66 : Observation MEB en mode électrons secondaires du faciès de rupture d'éprouvette de traction d'un mélange de poudres AHEM15 fritté préparé par mélange turbula, grossissement x1500.	87
Figure 67 : a) Broyeur pulverisette 4 premium Line Fritsch b) schéma de la vitesse de rotation des jarres (ω) par rapport à celle du plateau Ω [125].....	88
Figure 68 : Superposition des diffractogrammes des poudres obtenues par mélange des poudres AHEM15 au turbula et après un broyage court.....	89
Figure 69 : a) Images MEB en électrons secondaires du mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage court b) cartographie chimique de la poudre.....	90
Figure 70 : Courbes de frittage d'un mélange de poudres AHEM15 broyé 4h.	91
Figure 71 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par un broyage court, grossissement a) X200, b) X1000.	91
Figure 72 : Cartographie chimique par EDX d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage court.	92
Figure 73 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté sans palier à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage court de 4h, grossissement a) X200, b) X1000.	93
Figure 74 : Courbes de frittage du mélange de poudres AHEM15 broyé 4h lors du remplissage de la matrice sous argon et sous air.	93
Figure 75 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté avec remplissage en boîte à gants à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparée par broyage court, grossissement a) X200, b) X1000.	94
Figure 76 : Diffractogrammes du mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage court et des échantillons frittés par SPS avec et sans palier à partir de ce même mélange.	95
Figure 77 : Réponses en compression des échantillons fritté avec et sans palier, et avec remplissage de la matrice sous argon à partir d'un mélange de poudres de nuance AHEM15 préparé par broyage court.	96
Figure 78 : Analyses par fluorescence X de la contamination du mélange de poudres AHEM15 en fer et en chrome contenus dans les outils de broyage en fonction du temps de broyage.....	98
Figure 79 : Diffractogrammes du mélange de poudres AHEM15 préparé par mécanosynthèse à différents temps de broyage.	99
Figure 80 : Images MEB de mélanges de poudres AHEM15 préparés par broyage long a) 24h b) 50h et c) 75h.....	100
Figure 81 : Courbes de frittage des échantillon frittés à partir des mélanges de poudres AHEM15 broyés 24h et 50h.	101
Figure 82 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres de nuance AHEM15 préparé par broyage long (24h), grossissement a) X200, b) X1000.	102
Figure 83 : Cartographie chimique par EDX d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres préparé de nuance AHEM15 par broyage long (24h).....	102
Figure 84 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage long (50h), grossissement a) X200, b) X1000.	103
Figure 85 : Cartographie chimique par EDX d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres de nuance AHEM15 préparé par broyage long (50h).....	103
Figure 86 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté sans palier à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage long (50h), grossissement a) X200, b) X1000.	104

Figure 87 : Courbes de frittage d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage long (50h) lors du remplissage de la matrice sous argon et sous air.	104
Figure 88 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté avec remplissage en boîte à gants à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage long (50h), grossissement a) X200, b) X1000.....	105
Figure 89 : Diffractogrammes d'un mélange de poudres AHEM15 préparée par broyage long et des échantillons frittés par SPS avec et sans palier à partir de cette poudre.	105
Figure 90 : Pseudo diagramme ternaire, les phases obtenues sont placées en fonction de leur paramètre de maille.	109
Figure 91 : Schéma bilan des résultats obtenus selon les trois techniques de mélangeage.	110
Figure 92 : Outillage en graphique employé pour le frittage SPS de plaque de dimension 330x70x35mm ³ a) vue du dessus, b) vue en coupe.	112
Figure 93 : Comparaison des gradients thermiques lors d'un frittage à 1950°C de plaques 330x70x35mm ³ pour une matrice de diamètre 450 mm a) sans chauffage additionnel par induction b) avec chauffage par induction, vue en coupe.	113
Figure 94 : Contraintes de Von Mises en Pascal calculées pour une matrice a) diamètre 450mm et b) diamètre 500mm.	114
Figure 95 : Comparaison des gradients thermiques calculés lors d'un frittage à 1950°C de plaques de 330x70x35mm ³ avec chauffage additionnel par induction pour une matrice de diamètre a) 450mm b) 500mm, vue en coupe.	114
Figure 96 : a) Gradient thermique lors d'un frittage à 1950°C de plaques 330x70x35mm ³ avec chauffage additionnel par induction pour une matrice de diamètre 480mm b) contraintes de Von Mises en Pascal calculées pour une matrice de diamètre 480mm.....	115
Figure 97 : Matrice de diamètre 480mm après préparation pour le frittage de plaques 330x70x35mm ³	115
Figure 98 : Représentation schématique du cycle de frittage utilisé pour le frittage des plaques 330x70x35mm ³	116
Figure 99 : Cartographies chimiques des échantillons prélevés au centre et au bord de la plaque frittée sans chauffage à induction.....	117
Figure 100 : Diffractogrammes des échantillons prélevés au centre et au bord d'une plaque 330x70x35mm ³ frittée sans chauffage par induction.	117
Figure 101 : Cartographies chimiques des échantillons prélevés au centre et au bord de la plaque frittée avec chauffage à induction.	119
Figure 102: Diffractogrammes des échantillons prélevés au centre, à mi longueur et au bord d'une plaque 330x70x35mm ³ fritté avec induction.....	119
Figure 103 : Photos d'un échantillon fritté de la nuance AHEM15 après traitement thermique pendant 3h à 1000°C sous air.	121
Figure 104 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula, sans traitement thermique grossissement a) x200, c) x1000 et avec traitement thermique par confinement graphite b) x200, d) x1000.....	122
Figure 105 : Cartographie chimique d'un échantillon fritté après traitement thermique par confinement graphite.....	123
Figure 106 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparée par turbula, sans traitement thermique grossissement a) x200, c) x1000 et avec traitement thermique CIC et encapsulation en molybdène b) x200, d) x1000.....	125
Figure 107 : Cartographie chimique d'un échantillon fritté après traitement thermique par CIC et encapsulation molybdène.	126

<i>Figure 108 : Images MEB des faciès de rupture des éprouvettes de traction des échantillons frittés à partir de la poudre préparée par turbula sans traitement thermique a) et b) avec traitement thermique.</i>	127
<i>Figure 109 : Diffractogrammes des échantillons frittés à 1850°C à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par turbula sous 50MPa, 70MPa et 100MPa.</i>	128
<i>Figure 110 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par turbula, sous 50MPa grossissement a) x200, b) x1000, sous 70MPa c) x200, d) x1000 et 100MPa e) x200, f) x1000.</i>	130
<i>Figure 111 : Réponses en compression des échantillons frittés à 50MPa, 70MPa et 100MPa à partir d'un mélange de poudre préparé par turbula.</i>	131
<i>Figure 112 : Pseudo diagramme ternaire, les phases obtenues sont placées en fonction de leur paramètre de maille</i>	132
<i>Figure 113 : Diagrammes de phases binaires du Ni avec les quatre éléments de l'alliage (W, Mo, Ta, Nb) [178–181].</i>	133
<i>Figure 114 : Image MEB de la poudre de Ni en mode électrons rétrodiffusés grossissement x370.</i>	134
<i>Figure 115 : Diffractogrammes des mélanges de poudres avec ajout de Ni préparés par a) Turbula b) broyage court et c) broyage long.</i>	135
<i>Figure 116 : Images MEB en mode électrons secondaires du mélange de poudres W, Mo, Ta, Nb, Ni préparé a) par turbula, b) par broyage court et c) par broyage long (50h).</i>	136
<i>Figure 117 : Courbes de frittage de mélanges de poudres préparés par turbula avec 1% en masse de nickel fritté et sans nickel, frittés à 1850°C sous 50MPa.</i>	137
<i>Figure 118 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à 1850°C sous 50MPa à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula fritté avec 1% en masse de nickel a) x200, b) x1000, et sans nickel c) x200, d) x1000.</i>	138
<i>Figure 119 : Cartographie chimique d'un échantillon fritté à 1850°C sous 50MPa à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula avec 1% en masse de nickel.</i>	139
<i>Figure 120 : Courbe de frittage d'un mélange de poudres préparé par turbula avec 1% en masse de nickel fritté à 1600°C sous 50MPa.</i>	140
<i>Figure 121 : Diffractogrammes des échantillons frittés à 1600°C à partir d'un mélange de poudres préparé par mélange turbula, avec 1% en masse de nickel et sans nickel.</i>	141
<i>Figure 122 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'une poudre préparée par turbula avec 1% en masse de nickel fritté à 1600°C grossissement a) x200, b) x1000 et sans nickel fritté à 1850°C c) x200, d) x1000.</i>	142
<i>Figure 123 : Cartographie chimique d'un échantillon fritté à 1600°C à partir d'un mélange de poudre préparé par turbula avec 1% en masse de nickel.</i>	143
<i>Figure 124 : Réponses en compression des échantillons frittés à partir d'un mélange poudre préparé par turbula avec 1% en masse de nickel à 1600°C et sans nickel à 1850°C.</i>	144
<i>Figure 125 : Images MEB des faciès de rupture des éprouvettes de traction des échantillons frittés à 1600°C à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula avec nickel.</i>	144
<i>Figure 126 : Pseudo diagramme ternaire, les phases obtenues sont placées en fonction de leur paramètre de maille</i>	145
<i>Figure 127 : Courbes de frittage d'un échantillon à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage de courte durée avec nickel.</i>	146
<i>Figure 128 : Diffractogrammes des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage court, avec et sans nickel.</i>	147
<i>Figure 129 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage court, sans nickel grossissement a) x200, c) x1000 et avec nickel b) x200, d) x1000.</i>	148

<i>Figure 130 : Cartographies chimiques d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage court avec nickel.</i>	<i>149</i>
<i>Figure 131 : Réponses en compression des échantillons fritté à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage court avec et sans nickel.....</i>	<i>150</i>
<i>Figure 132 : Courbes de frittage à 1600°C sous 50MPa d'un échantillon à partir d'un mélange de poudres préparé par mécanosynthèse avec nickel.....</i>	<i>151</i>
<i>Figure 133 : Diffractogrammes des échantillons frittés à 1600°C sous 50MPa à partir d'un mélange de poudres préparé par mécanosynthèse, avec et sans nickel.</i>	<i>152</i>
<i>Figure 134 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparé par mécanosynthèse, à 1850°C sous 50MPa sans nickel grossissement a) x200, c) x1000 et à 1600°C sous 50MPa avec nickel b) x200, d) x1000.</i>	<i>153</i>
<i>Figure 135 : Cartographie chimique d'un échantillon fritté à 1600°C sous 50MPa à partir d'un mélange de poudres préparé par mécanosynthèse avec nickel.....</i>	<i>154</i>
<i>Figure 136 : Courbes de frittage d'un échantillon à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula avec 1% de nickel et 0,5% de nickel.</i>	<i>156</i>
<i>Figure 137 : Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres préparé turbula, avec 1%nickeli grossissement a) x200, c) x1000 et avec 0,5% de nickel b) x200, d) x1000.</i>	<i>157</i>
<i>Figure 138 : Cartographie chimique d'un échantillon fritté à partir d'une poudre d'un mélange de poudres préparé par turbula avec 0,5% de nickel.</i>	<i>158</i>
<i>Figure 139 : Réponses en compression des échantillons fritté à partir d'un mélange de poudres préparé par turbula avec 0,5% de nickel et 1% de nickel.</i>	<i>159</i>
<i>Figure 140 : Images MEB des faciès de rupture des éprouvettes de traction des échantillons frittés à partir de la poudre préparée par turbula avec 0,5% Ni.....</i>	<i>159</i>
<i>Figure 141 : Schéma bilan des résultats obtenus par l'optimisation des conditions de frittage.....</i>	<i>160</i>
<i>Figure 142 : Schéma bilan de l'ensemble du déroulement de la thèse.....</i>	<i>164</i>
<i>Figure 143 :Ensemble des diagrammes pseudo ternaire</i>	<i>165</i>

Liste des tableaux

Tableau 1 : Analyse de fluorescence X sur la poudre de WMoTaNb préparée par SHS.	44
Tableau 2 : Tableau des propriétés mécaniques de l'alliage WMoTaNb préparé par fusion à l'arc sous vide, activation mécanique suivi d'un frittage SPS et SHS suivi d'un frittage SPS [27,164].	50
Tableau 3 : Tableau de la composition en pourcentage atomique et massique, ainsi que de la densité théorique du AHEM10.	53
Tableau 4 : Densités théoriques des éléments purs et densités des poudres mesurées par pycnométrie Hélium.	53
Tableau 5 : Effet de la charge appliquée lors du frittage SPS sur la densité mesurée par pycnométrie Hélium et la dureté HV10 d'un alliage AHEM10 fritté.	63
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques de l'alliage AHEM10 fritté.	67
Tableau 7 : Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques de l'alliage WMoTaNb préparé par SPS, activation mécanique et SPS et fusion à l'arc.	67
Tableau 8 : Propriétés des AHEM10 frittés à partir de mélanges de poudres de 5 μ m et 45 μ m préparées par turbula.	71
Tableau 9 : Prix des poudres de 5 μ m et 45 μ m chez le fournisseur Neyco.	72
Tableau 10 : Tableau récapitulatif des différentes compositions retenues pour la suite de l'étude.	73
Tableau 11 : Propriétés mécaniques des mélanges de poudres frittés à partir de trois compositions chimiques différentes.	75
Tableau 12 : Résultats en pénétration lors de tirs de 25 APDS de trois nuances d'alliages WMoTaNb.	76
Tableau 13 : Propriétés mécaniques d'un échantillon fritté avec et sans palier à partir d'un mélange de poudres de nuance AHEM15 préparé par turbula.	85
Tableau 14 : Propriétés mécaniques d'un échantillon fritté avec et sans palier, et rempli sous argon à partir du mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage court.	95
Tableau 15 : Tableau comparatif des propriétés mécaniques des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres de nuance AHEM15 préparé par activation mécanique et par turbula.	96
Tableau 16 : Densités théoriques et mesurées des mélanges de poudres AHEM15 pour différents temps de broyage.	97
Tableau 17 : Propriétés mécaniques d'un échantillon fritté avec et sans palier, et rempli sous argon à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par broyage long (50h).	106
Tableau 18 : Tableau comparatif des propriétés mécaniques des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres de nuance AHEM15 préparé par turbula, activation mécanique et mécanosynthèse.	107
Tableau 19 : Propriétés mécaniques au bord et au centre d'une plaque 330x70x35mm ³ frittée sans induction ainsi que d'un disque de diamètre 60mm.	118
Tableau 20 : Propriétés mécaniques au bord et au centre d'une plaque 330x70x35 frittée sans induction ainsi que d'un disque de diamètre 60mm.	120
Tableau 21 : Propriétés mécanique d'un échantillon fritté avec et sans traitement thermique par confinement graphite.	123
Tableau 22 : Propriétés mécanique d'un échantillon fritté avec et sans traitement thermique par CIC avec encapsulation molybdène.	126
Tableau 23 : Propriétés mécaniques des échantillons frittés à partir d'un mélange de poudres AHEM15 préparé par turbula, sous 50MPa, 70MPa et 100MPa.	131
Tableau 24 : Composition atomique et massique de la nuance contenant 1% en masse de nickel.	134
Tableau 25 : Tableau récapitulatif des densités théoriques et mesurées par pycnométrie Hélium des mélanges de poudres préparés par turbula, broyage court et broyage long, avec et sans Ni.	136

<i>Tableau 26 : Propriétés mécaniques d'un échantillon fritté à 1850°C sous 50MPa à partir d'un mélange de poudre W, Mo, Ta, Nb, avec et sans nickel préparé par turbula.</i>	<i>139</i>
<i>Tableau 27 : Propriétés mécaniques d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudre préparé par turbula, sous 50MPa, 70MPa et 100MPa.</i>	<i>143</i>
<i>Tableau 28 : Propriétés mécaniques d'échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage court avec et sans nickel.....</i>	<i>149</i>
<i>Tableau 29 : Propriétés mécaniques d'un échantillon fritté à partir d'un mélange de poudres préparé par broyage long avec et sans nickel.....</i>	<i>154</i>
<i>Tableau 30 : Propriétés mécanique d'un échantillon fritté, à partir d'un mélange de poudres préparée par turbula avec 0,5% de nickel et 1% de nickel.....</i>	<i>158</i>