



HAL
open science

Tungstène et alliages nanostructurés dans le système W-V-Cr pour la fusion : synthèse, densification et propriétés mécaniques

Sarah Dine

► **To cite this version:**

Sarah Dine. Tungstène et alliages nanostructurés dans le système W-V-Cr pour la fusion : synthèse, densification et propriétés mécaniques. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Sorbonne Paris Cité, 2018. Français. NNT : 2018USPCD036 . tel-02491217

HAL Id: tel-02491217

<https://theses.hal.science/tel-02491217v1>

Submitted on 25 Feb 2020

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

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

UNIVERSITÉ PARIS 13 – SORBONNE PARIS CITÉ
INSTITUT GALILÉE

THÈSE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 13

MENTION « SCIENCES DE L'INGÉNIEUR »
DISCIPLINE « GÉNIE DES PROCÉDÉS »
SPÉCIALITÉ « CHIMIE DES MATÉRIAUX »

Tungstène et alliages nanostructurés dans le système
W-V-Cr pour la fusion : synthèse, densification et
propriétés mécaniques

Présentée par :

Sarah DINE

6 Juin 2018

Jury :

Guillaume Kermouche	Professeur, École des Mines de Saint-Étienne	Rapporteur
Frédéric Bernard	Professeur, Université de Bourgogne	Rapporteur
Jean-Philippe Couzinié	Maitre de Conférence, Univ. Paris-Est Créteil	Examineur
Guy Dirras	Professeur, Université Paris 13	Examineur
Christian Grisolia	Directeur de Recherche CEA	Président du Jury
Marianne Richou	Ingénieur CEA	Examineur
Philippe Magaud	Ingénieur CEA	Invité
Dominique Vrel	Directeur de Recherches CNRS	Directeur de thèse

A ma mère F. *alias* Saida,

Que le bon dieu t'accueille dans son vaste paradis.

Cette thèse est pour TOI. Je t'aime.

REMERCIEMENTS

Ce travail de doctorat a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux LSPM, unité propre du CNRS. Je remercie tout d'abord Khaled Hassouni, Professeur des Universités à l'Université Paris 13 et Directeur du laboratoire de m'avoir accueillie au LSPM afin de réaliser cette thèse.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Dominique VREL, Directeur de recherche CNRS-LSPM, et responsable de l'équipe HPHT, pour avoir encadré ma thèse, malgré tes nombreuses responsabilités et ton agenda de Ministre. Tu as fait preuve de beaucoup de confiance à mon égard ce qui m'a permis de tenter pleins de manipulations. J'ai ainsi pu apprendre le métier de chercheur à tes côtés, Merci Dominique! Tu as su te rendre disponible, attentif et réactif quand j'en ai eu besoin. Et surtout lorsque je suis entrée en phase rédaction tu as su faire preuve de réactivité et d'implication ce qui m'a permis de mieux valoriser mon travail. Merci, un grand Merci. Pour les nombreuses relectures du manuscrit. Tu as été là pour moi dans les moments difficiles, tu m'as donné une autre vision de la recherche (j'ai adoré travailler avec toi) . Merci pour ton investissement, tes qualités scientifiques, que tu as partagé avec moi, ta gentillesse et le plus important, merci pour ton humanité avec un grand H. Je n'oublierai jamais nos RDV chez moi pour corriger les chapitres de thèses avec les pleurs et cris de mes 2 boutchous. J'en suis très très reconnaissante. Dominique tu es The BEST.

Mes remerciements s'adressent à Christian Grisolia, Directeur de recherches CEA-Cadarache et Directeur adjoint de la FR-FCM, Marianne Richou, Ingénieur CEA-Cadarache, Philippe Magaud, Ingénieur CEA-Cadarache, Jean-Philippe Couzinié, Maître de Conférences à l'Université Paris-Est Créteil, et Guy Dirras, Professeur à l'Université Paris 13, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse en qualité d'examinateur. Je remercie tout spécialement Guillaume Kermouche, Professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne et Frédéric Bernard, Professeur à l'Université de Bourgogne, pour l'intérêt porté à mes travaux de recherche en ayant accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Qu'il me soit permis ici de leur exprimer toute ma gratitude.

Je n'oublie pas d'adresser mes plus sincères remerciements à David Tingaud Maître de Conférence à l'Université Paris 13 de m'avoir accompagnée pour les essais de Frittage SPS à Thiais. Je tiens également à remercier Thierry Chauveau, Ingénieur de Recherche au LSPM, pour sa disponibilité et ses discussions enrichissantes autour de la DRX et « Chocolat ».

Merci également à Ovidiu Brinza Ingénieur de recherche, pour les formations MEB-EDX, Azziz, Ingénieur d'étude pour son aide sur les essais de compression et Noël Ingénieur d'étude, pour la conception du réacteur SHS. Merci enfin à tous ceux qui ont « gravité » de près ou de loin autour de mes recherches, Nathalie Herlin, Bernard Rousseau, Elodie Bernard, et bien d'autres.

Au cours de ce long et dur parcours de thèse, j'ai pu compter sur le soutien des différents membres du laboratoire, tout d'abord merci beaucoup à mon grand ami Mamadou Traoré pour avoir été là pour moi depuis mon stage de MASTER 2. Je profite de cette occasion pour remercier l'ensemble de l'équipe NINO particulièrement Messieurs Khay CHHOR Professeur de l'Université Paris 13, et Andrei Kanaev Directeur de Recherche CNRS, qui m'ont permis d'effectuer mon stage de Master 2 recherche, j'ai appris à vos côtés les ficelles du procédés Sol-Gel. Un grand MERCI à vous.

Merci aussi aux collègues enseignants avec qui j'ai travaillé pendant trois ans à l'Institut Galilée, Virginie Gueguen, Marie Kayser, Beatrice Montdargent et Lamia Znaidi.

Il est temps de remercier le personnel permanent et les doctorants du LSPM avec qui j'ai partagé ces années de thèse. Je n'oublierai pas tout les moments passés à l'open space. Je commence par les anciens, mes amis (ies) Amine, Wafa et Nassima. Merci pour votre soutien et vos conseils. Je n'oublie pas également Benouwa et les deux nouveaux la belle Rania et Lahcène pour ta gentillesse, mais aussi pour tes cookies, vous m'avez énormément soutenu et encouragé . Je voudrais remercier Kader, qui a été pendant ces 4 ans mon frère de galères. Merci pour les encouragements, les pauses café et gâteaux plusieurs fois par jour. Je voudrais remercier tout particulièrement Zofia, tu as toujours été là pour m'écouter quand j'en avais besoin. Il ne faut pas oublier j'attends toujours notre journée au SPA et devine qui surveille les enfants lol. Je pense également à tous les autres : Damia, Annika, Roland, Miné, Paola, Mustapha, Aichata, Nicolas, Tonton Rachid, Valérie, Wisline, Sara, Patrick, Mounir, Claudia, l'équipe administrative Chrystel et Nathalie... et la liste est longue! J'ai passé des supers moments avec vous tous. Vous avez transformé les mauvais moments en bons souvenirs et les bons moments en souvenirs inoubliables. A vous tous que j'ai connu pendant ma thèse, Merci et bonne chance pour la suite.

Enfin, mon parcours universitaire jusqu'au grade de Docteur n'aurait jamais été possible sans l'aide de ma famille. Malgré la distance, mes proches ont toujours été à mes côtés. Merci « Viber et Skype ». Je commence par mes tantes : Naima, je n'ai pas de mots pour te remercier, tu as toujours été là pour moi , tu es mon âme sœur , tu me comprends, tu es tout pour moi une maman, une sœur, une copine. Un grand MERCI, pour te ce que tu m'apportes, Ta Kenza alias Coucou pour tous les moments qu'on a partagé ensemble (sur l'autoroute de BLIDA), restos spécialité poisson miam miam et Ta Fadila pour tes prières qui traversent la méditerranée, Lila, Ta Naci, tu as été la pour moi dans les moments difficiles sans oublier la benjamine Karima et mes oncles Ama, je n'oublierai jamais ton aide financière et morale. Merci Ama et To Kamel, grâce à toi je suis la Schumacher du volant, sans oublier To Abderezak, tu es le premier qui m'a encouragé et fais confiance pour pour-

suivre mes études en France, Merci. Vient le tour des cousins et cousines : Moncef, Manel, le petit Nassim, le grand Nassim, Zakaria, Aminou, Iyes, Ahmed et Sofiane.

Maintenant, je tiens à dédier ce travail : à ma mère que j'aime autant, je te porte toujours dans mon cœur Maman Allah Yerahmek, tu as su m'inculquer les valeurs du travail, du mérite, du dépassement de soi, tu as fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Cette thèse est pour TOI Maman. Vient le tour de ma cher grand-mère AYI, à tes yeux je suis un grand BB, que le bon dieu te préserve le plus longtemps possible, tu peux être fière de moi, j'ai eu une très bonne note hahaha. Vous rendre fier et heureux sera toujours ma plus belle récompense. Et enfin à celui qui a été à mes côtés tout au long de ces années de thèse, l'homme de ma vie et dans ma vie Laamira diali Nassim sans qui cette thèse et ma vie n'auraient jamais été les mêmes, tu m'as offert le plus beau cadeau du monde soit Kenza et Rayan. Je vous aime.

Sarah.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	iii
Table des matières	vi
Table des figures	xii
Liste des tableaux	xxi
Introduction générale.	xxiii
1 Étude bibliographique.	1
1.1 Introduction	1
1.2 La fusion thermonucléaire	1
1.2.1 Interaction plasma surface dans les machines de fusion thermonucléaire	2
1.2.1.1 Les plasmas de fusion : principe et problématique	2
1.2.1.2 Le tungstène comme matériau face au plasma	4
1.3 Synthèse des nanoparticules de W et d'alliages à base de W	7
1.3.1 La synthèse par SHS	7
1.3.1.1 Bref historique	7
1.3.1.2 La SHS en France	8
1.3.1.3 Principe de la SHS	9
1.3.1.4 Théorie de la propagation du front de combustion	11
1.3.1.5 Le broyage mécanique et la mécanosynthèse (Ball milling)	13
1.3.1.5.1 Modes de broyage	15
Percussion	15
Écrasement	16
Cisaillement	16
1.3.1.6 SHS induite par une activation mécanique (MASHS)	16
1.4 La synthèse d'oxydes par procédé Sol-Gel	18
1.4.1 Principe de la méthode	18
1.4.2 Méthodes de synthèse de l'oxyde de tungstène	19
1.4.2.1 A partir du paratungstate d'ammonium	19
1.4.2.2 A partir du tungstate de sodium	20

1.4.2.3	A partir de l'hexacarbonyle de tungstène	20
1.4.2.4	A partir de l'hexachlorure de tungstène	21
1.5	Procédés d'élaboration des matériaux denses nanostructurés	22
1.5.1	Electrodéposition (ED)	23
1.5.2	VPS, CVD et PVD	24
1.5.3	Métallurgie des poudres	25
1.5.3.1	La compaction isostatique (HIP ou CIC)	25
1.5.3.2	La compaction isostatique à froid (CIP)	27
1.5.3.3	Le pressage à chaud (HP)	28
1.5.3.4	le frittage flash (SPS)	30
1.5.3.4.1	Bref historique	30
1.5.3.4.2	Principe du frittage SPS	32
1.5.3.4.3	Mécanisme du frittage SPS	35
1.5.3.4.4	Paramètres du frittage SPS	37
Effet de la température		37
Effet de la Vitesse de montée en température		37
Effet de la pression		38
Effet de la durée du palier		38
Durée des pulses		38
1.5.3.5	Frittage Flash SPS des poudres SHS	38
1.5.4	Conclusion sur la densification	39
1.6	Conclusion	39
1.7	Bibliographie	40
2	Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation.	59
2.1	Introduction	59
2.2	Dispositifs expérimentaux	59
2.2.1	Synthèse par SHS	59
2.2.1.1	Principe du réacteur SHS petit volume	60
2.2.1.2	Principe du réacteur SHS grand volume	61
2.2.2	Synthèse par broyage mécanique	61
2.2.3	Synthèse par Sol-Gel	63
2.2.4	Préparation des mélanges	63
2.2.4.1	Pour le réacteur SHS petit volume	63
2.2.4.2	Pour le réacteur SHS grand volume	63
2.2.5	Densification par Spark Plasma Sintering (SPS)	65
2.3	Outils de caractérisation	66
2.3.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	66
2.3.1.1	Principe	66
2.3.1.2	Conditions expérimentales	66
2.3.2	Microscopie électronique en transmission (MET)	68
2.3.2.1	Principe	68
2.3.2.2	Conditions expérimentales	68
2.3.3	Analyse dispersive de rayon X en énergie (MEB-EDX)	68

2.3.4	Diffraction des rayons X (DRX)	69
2.3.5	Préparation des échantillons	71
2.3.5.1	Préparation des échantillons pour la microscopie	71
2.3.5.2	Préparation des échantillons pour la DRX	71
2.3.5.3	Préparation des échantillons massifs à base de tungstène	72
2.3.6	Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD)	74
2.3.6.1	Principe	74
2.3.6.2	Conditions expérimentales	74
2.3.7	Spectroscopie Raman	75
2.3.8	Mesure de surface spécifique (méthode BET)	76
2.3.9	Mesure de la densité	76
2.3.10	Caractérisations mécaniques	77
2.3.10.1	Mesure de la microdureté	78
2.3.10.2	Essai de compression uni-axiale	79
2.4	Conclusion	80
2.5	Bibliographie	80
3	Élaboration des nanopoudres de W par mécanosynthèse, SHS, MASHS et Sol-Gel.	83
3.1	Introduction	83
3.2	Protocole expérimental pour la synthèse des nanopoudres de tungstène	84
3.2.1	Mécanosynthèse	84
3.2.2	SHS et MASHS	85
3.2.3	Lixiviation	86
3.2.4	Caractérisations	86
3.3	Résultats et discussion	87
3.3.1	Mécanosynthèse à partir de la poudre commerciale	87
3.3.2	Mécanosynthèse à partir du trioxyde de tungstène	89
3.3.2.1	Influence de la vitesse de rotation (RPM)	92
3.3.2.1.1	KBr utilisé comme modérateur	92
3.3.2.1.2	NaCl utilisé comme modérateur	92
3.3.2.2	Influence du rapport masse réactif/modérateur	95
3.3.3	SHS et MASHS	96
3.3.3.1	Déroulement de la réaction SHS	96
3.3.3.2	Analyse des profils thermiques obtenus par thermographie infrarouge	97
3.3.3.3	Caractérisation des poudres	99
3.3.3.4	Microscopies électroniques	101
3.4	Conclusion intermédiaire sur la synthèse des nanopoudres de tungstène	104
3.5	Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'oxyde de tungstène	105
3.5.1	Mode opératoire	105
3.5.2	Analyse par DRX	106
3.5.3	Observations au MEB	107
3.5.4	Analyse thermique ATG/ATD	109

3.5.5	Étude vibrationnelle par spectroscopie Raman	110
3.5.6	Analyse par EDX	111
3.5.7	Analyse par MET	112
3.6	Bibliographie	115
3.7	Annexe 1 : Spectre EDX de la poudre commerciale de W.	117
3.8	Annexe 2 : Spectres EDX des poudres de W obtenues par SHS, mécanosynthèse et MASHS.	117
3.9	Annexe 3 : Courbes P-T obtenues lors de la mécanosynthèse.	120
3.10	Annexe 4 : Spectres EDX des poudres de WO ₃ obtenues par Sol-Gel.	121
4	Synthèse et caractérisation de poudres de W et des alliages W-V, W-Cr, W-V-Cr par SHS	123
4.1	Introduction	123
4.2	Protocole expérimental	124
4.2.1	Préparation des réactifs	124
4.2.2	Caractérisation des réactifs	125
4.3	Synthèse des poudres de tungstène par SHS	127
4.3.1	Analyse structurale (DRX)	128
4.3.2	Analyse morphologique (MEB)	129
4.3.3	Analyse chimique élémentaire (EDX)	129
4.4	Synthèse des poudres d'alliages W-V	131
4.4.1	Mécanosynthèse (broyage planétaire)	131
4.4.1.1	Analyse structurale (DRX)	132
4.4.1.2	Analyse morphologique (MEB)	133
4.4.2	Mécanosynthèse sans NaCl	134
4.4.3	SHS grand volume en réacteur ouvert	135
4.4.4	SHS grand volume en réacteur fermé	137
4.4.4.1	Analyse structurale (DRX)	137
4.4.4.2	Analyse morphologique (MEB)	139
4.4.4.3	Analyse chimique élémentaire (EDX)	140
4.5	Synthèse des poudres d'alliages W-Cr par SHS grand volume	142
4.5.1	SHS dans le réacteur ouvert	142
4.5.1.1	Analyse structurale (DRX)	142
4.5.2	SHS dans le réacteur fermé	144
4.5.2.1	Analyse structurale (DRX)	144
4.5.2.2	Analyse morphologique (MEB)	145
4.5.2.3	Analyse chimique élémentaire (EDX)	146
4.6	Synthèse des poudres d'alliages W-V-Cr par SHS grand volume, réacteur fermé	148
4.6.1	Analyse structurale (DRX)	148
4.6.2	Analyse morphologique (MEB)	148
4.6.3	Analyse chimique élémentaire (EDX)	149
4.7	Conclusion	153
4.8	Bibliographie	154
4.9	Annexe 1 : Analyse morphologique des alliages WV8 et WV12 (MEB)	158

4.10	Annexe 2 : Analyse élémentaire (EDX)	158
4.10.1	Analyse élémentaire de la poudre d'alliages WV2 par EDX	159
4.10.2	Analyse élémentaire de la poudre d'alliages WV6 par EDX	159
4.10.3	Analyse élémentaire de la poudre d'alliages WCr2 par EDX	160
4.10.4	Analyse élémentaire de la poudre d'alliages WCr6 par EDX	160
4.10.5	Analyse élémentaire de la poudre d'alliages WV2Cr2 par EDX	161
4.10.6	Analyse élémentaire de la poudre d'alliages WV4Cr2 par EDX	162
4.11	Annexe 3 : Diagramme de phase V-Cr	163
4.12	Annexe 4 : Calcul des quantités de matière pour les différents échantillons	163
4.13	Annexe 5 : Loi de Vegard	165
5	Élaboration par Spark Plasma Sintering SPS et étude des propriétés mécaniques	169
5.1	Introduction	169
5.2	Élaboration de tungstène massif par SPS	170
5.2.1	Influence de la température et du temps de palier	170
5.2.2	Mesure de la densité	172
5.2.3	Analyse structurale (DRX)	173
5.2.4	Analyse chimique élémentaire (EDX)	174
5.2.5	Analyse microstructurale (EBSD)	175
5.2.6	Étude des propriétés mécaniques	177
5.2.6.1	Essai de Microdureté	177
5.2.6.2	Essai de compression	178
5.3	Elaboration de tungstène-vanadium massif par SPS	179
5.3.1	Mesure de la densité	181
5.3.2	Analyse structurale (DRX)	183
5.3.3	Analyse chimique élémentaire (EDX)	186
5.3.4	Analyse microstructurale (EBSD)	189
5.3.5	Propriétés mécaniques	191
5.3.5.1	Essai de Microdureté	191
5.3.5.2	Essai de compression	193
5.3.6	Conclusion sur les alliages WV	195
5.4	Elaboration de tungstène-chrome massif par SPS	195
5.4.1	Mesure de la densité	198
5.4.2	Analyse structurale (DRX)	198
5.4.3	Analyse chimique élémentaire (EDX)	200
5.4.4	Analyse microstructurale (EBSD)	202
5.4.5	Propriétés mécaniques	205
5.4.5.1	Essai de Microdureté	205
5.4.5.2	Essai de compression	207
5.4.6	Conclusion sur les alliages WCr	208
5.5	Élaboration de tungstène-vanadium-chrome massif par SPS	208
5.5.1	Mesure de la densité	210
5.5.2	Analyse structurale (DRX)	210
5.5.3	Analyse chimique élémentaire (EDX)	211

5.5.4	Analyse microstructurale (EBSD)	213
5.5.5	Étude des propriétés mécaniques	215
5.5.5.1	Essai de Microdureté	215
5.5.5.2	Essai de compression	215
5.6	Conclusion	217
5.7	Bibliographie	218
5.8	Annexe 1 : Spectres EDX des massifs de tungstène.	224
5.9	Annexe 2 : Diffractogrammes des échantillons WV6-2000°C.	224
5.10	Annexe 3 : Spectres EDX des échantillons WV2	225
5.11	Annexe 4 : Spectres EDX des échantillons WCr	227
5.12	Annexe 5 : Spectres EDX des échantillons WVCr	229
5.13	Annexe 6 : Cartographies élémentaires des échantillons WVCr	231
	Conclusion générale.	233
	Perspectives	235
	Production scientifique	237
	Bibliographie	237

TABLE DES FIGURES

1.1	Réacteur ITER : (a) Vue en coupe de l'ensemble du réacteur; (b) : Divertor.	3
1.2	Image MEB de particules de W (a) de forme « flocon » et (b) de forme irrégulière prélevées après fonctionnement du tokamak ASDEX [31].	5
1.3	Images MEB de particules de W issues d'une expulsion de gouttelettes dans différents tokamaks, (a) Tokamaks JET-ILW [32], (b) Tokamak ASDEX Upgrade [31]	6
1.4	Représentation schématique de la courbe température-temps lors d'une réaction SHS [58]	10
1.5	Images MET des nanoparticules W préparées avec différents agents réducteurs : (a) Mg, (b) NaN ₃ et (c) NaBH ₄ [75].	12
1.6	Évolution de la température enregistrée lors du broyage du mélange de poudres Zn-Se [104]	15
1.7	Différents mode de broyage : (a) percussion; (b) écrasement; (c) cisaillement [108].	16
1.8	La transition sol-gel et ses produits [122]	19
1.9	Image MEB de plaquettes de WO ₃ obtenus par Perry <i>et al.</i> [125].	19
1.10	Image MET des particules de WO ₃ obtenus par Supothina <i>et al.</i> [126].	20
1.11	Image MET des nano-plaquettes de WO ₃ obtenues par Niederberger <i>et al.</i> [132]	21
1.12	(a) Image MEB de WO ₃ en forme de bâtonnets et (b) Image MET des tiges de WO ₃ obtenus par Pol <i>et al.</i> [134].	22
1.13	Image MEB de W obtenue par électrodéposition à différents cycles de travail (a) 0.3 et (b) 0.7 [141].	23
1.14	(a) Mécanisme de croissance d'un film mince de WO ₃ élaboré par électrodéposition; (b) : Image MEB du film mince de WO ₃ [142].	24
1.15	Image MEB d'une fissure de W-VPS avec du W75Cu25 comme couche intermédiaire (intercouche) [162].	25
1.16	Appareil HIP, la flèche rouge indique la capsule après compactage montée sur un dilatomètre [169].	26
1.17	Image MEB du massif du W consolidé par HIP, (a) : après 30 min à 1973 K et 195 MPa; (b) gravé avec le réactif de Murakami. [170]	27
1.18	Microstructure du massif WV élaboré par HIP, (a) : Image MEB; (b) Cartographie élémentaire EDX. En rouge, le tungstène; en vert, le vanadium. [171]	28

1.19	Schéma de principe de l'extrusion hydrostatique différentielle; la poudre est encapsulée dans une billette qui, du fait d'une pression amont supérieure à la pression aval, est forcée au travers d'une filière en carbure de tungstène.	29
1.20	(a) Image MEB et (b) Cartographie EDX de la surface du massif poli W- 10V. Les zones A, B et C représentent une phase enrichie en V, alliage W-V et W respectivement [175]	29
1.21	Schéma de principe de l'invention de Hoyt, en 1927. La poudre (5) est positionnée dans une matrice (1) et mise sous pression par des pistons (3,4) entre lesquels circule un courant fourni par deux connecteurs (7,8) [181].	31
1.22	Illustration d'un pulse de courant 12-2 ($t_{on} = 12$ ms, $t_{off} = 2$ ms) [195].	33
1.23	Simulation par la méthode des éléments finis du champ de température dans une expérience SPS, pour une température mesurée par le pyromètre de 1190°C [197].	34
1.24	Mécanisme du frittage par SPS : Chauffage par effet plasma et Chauffage par effet Joule [202].	36
2.1	(a) Photographie du réacteur SHS; (b) Représentation schématique du dispositif expérimental SHS.	60
2.2	(a) Photographie du réacteur SHS grand volume; (b) Représentation schématique du dispositif expérimental.	62
2.3	(a) Photographie du broyeur planétaire, jarre et billes; (b) schéma illustrant le mouvement du disque, des jarres et des billes dans le broyeur planétaire.	62
2.4	(a) Photographie de la presse SUPRA-Sunrise; (b) Compaction des poudres dans le moule en acier; (c) Macrostructure obtenue après compaction de poudre.	64
2.5	Photographie du mélangeur TURBULA.	64
2.6	Photographie du SPS (à gauche) et schéma du dispositif du SPS (à droite).	65
2.7	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.	67
2.8	Photographie du microscope électronique à balayage Zeiss Supra 40VP.	67
2.9	Diffraction des rayons X (Loi de Bragg) [8].	69
2.10	Photographie du diffractomètre ouvert.	70
2.11	(a) Photographie de la pastille avant polissage, (b) photographie de la pastille après polissage.	73
2.12	Montage d'un appareil d'Analyse Thermique Différentielle.	74
2.13	Mécanisme de diffusion Rayleigh et Raman [14]. L'énergie du photon incident $E_0 = h \cdot \nu_0 = \frac{h \cdot c}{\lambda_0}$ avec h : constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} J \cdot s$); ν_0 : fréquence de la radiation incidente; c : vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$); λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente.	75
2.14	Photographie du principe de mesure de la densité.	77
2.15	Photographie du microduromètre Struers	78
2.16	Appareil de traction /compression in-situ utilisé au LSPM.	79
3.1	Diffractogramme RX de la poudre broyée dans l'éthanol pendant 24 h (350 RPM, BPR 40 :1) comparée à la poudre commerciale.	87

3.2	Image AFM de la poudre de W broyée à partir du W commerciale; (a) petites particules; (b) : grosses particules sous forme de disques.	88
3.3	Spectre EDX de la poudre de tungstène broyée à partir de la poudre commerciale dans l'éthanol.	89
3.4	Évolution de la température et de la pression en fonction du temps pour l'échantillon synthétisé par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : RPM 500; BPR 25 : 1; 100% NaCl)	90
3.5	Image MEB de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : RPM 500; BPR 25 :1 et 100% NaCl	91
3.6	Image MEB de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : RPM 500; BPR 25 :1 et 100% NaCl	91
3.7	Diffraction RX de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : 75% KBr, BPR 25 : 1, vitesse de rotation 400, 450 et 600 RPM.	92
3.8	Diffraction RX de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : 75% NaCl, BPR 25 : 1, vitesse de rotation 400 et 450 RPM.	93
3.9	Diffraction RX de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : 450 RPM, BPR 25 : 1, 75% NaCl ou 75% KBr.	94
3.10	Diffraction RX de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : 100% NaCl, BPR 25 : 1, 450 et 500RPM.	94
3.11	Diffraction RX de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : BPR 25 : 1, 450 RPM, modérateur : 100 et 75% NaCl.	95
3.12	Profils thermiques enregistrés le long d'une ligne pendant les réactions. De gauche à droite, échantillons : (a) non activé mécaniquement; (b, c, d, e, f, g) activé mécaniquement pendant 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5 et 15 minutes respectivement. Au bas de chaque figure est présentée une image infrarouge représentative de l'échantillon au cours de la réaction.	96
3.13	Séquence d'images thermiques montrant l'évolution de la réaction SHS pour l'échantillon activé mécaniquement pendant 5 minutes.	98
3.14	Évolution temporelle de la température entre deux points (séparés de 5,031 mm) d'une même ligne perpendiculaire au front de propagation pour l'échantillon activé mécaniquement pendant 5 minutes.	98
3.15	Diffraction RX de l'échantillon synthétisé par SHS, comparé à ceux synthétisés par MASHS à différents temps d'activation mécanique, 5, 10 et 15 minutes.	100
3.16	Image MEB de la poudre de W synthétisée par SHS.	102
3.17	Image MET de la poudre de W Synthétisée par SHS.	102
3.18	Spectre EDX de la poudre de tungstène, (a) : spectre des réactifs après activation mécanique de 10 minutes; (b) : image MEB de la poudre analysée; (c) spectre de la poudre après réaction MASHS et lixiviation.	103
3.19	Images MEB de la poudre de W Synthétisée par mécanosynthèse; 500 RPM; BPR 25 :1 avec 75% NaCl.	103
3.20	Images MET de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse; 500 RPM; BPR 25 :1 avec 75% NaCl. A gauche, particules de forme arrondie; à droite, particules sous forme de bâtonnets.	104

3.21	Diffraction RX des poudres WO ₃ en fonction de la température de traitement thermique.	107
3.22	Diffraction RX des poudres WO ₃ en fonction du temps de réaction.	108
3.23	Image MEB de la poudre de WO ₃ Synthétisée par Sol-Gel non traitée thermiquement.	108
3.24	Image MEB de la poudre de WO ₃ synthétisée par le procédé Sol-Gel traitée thermiquement à 400°C pendant une heure.	109
3.25	ATG/ATD de la poudre de WO ₃ synthétisée par sol-gel.	110
3.26	Spectres Raman dans le domaine 100-1000 cm ⁻¹ des poudres de WO ₃	111
3.27	Spectre EDX de la poudre de WO ₃ synthétisée par le procédé Sol-Gel pendant 1 mois à la température ambiante; (a) : Image MEB de la poudre analysée.	112
3.28	Images MET de la poudre de WO ₃ synthétisée par sol-gel et non traitée thermiquement.	113
3.29	Image MET de la poudre de WO ₃ synthétisée par sol-gel et traitée thermiquement à 400°C pendant une heure.	114
3.30	Spectre EDX de la poudre de tungstène commerciale; (a) : Image MEB de la poudre analysée	117
3.31	Spectre EDX de la poudre de tungstène synthétisée par SHS; (a) : Image MEB de la poudre analysée	117
3.32	Spectres EDX des poudres de tungstène synthétisées par MASHS, après 5 et 15 minutes de broyage; (a) et (b) : spectres des poudres avant réaction.	118
3.33	Spectre EDX de la poudre de tungstène synthétisée par mécanosynthèse (RPM 500 tr/min, 75% NaCl, BPR 25 :1).	118
3.34	Spectres EDX des poudres de tungstène synthétisées par mécanosynthèse (RPM 400, 450 et 500 tr/min, 100% NaCl, BPR 25 :1).	119
3.35	Évolution de la température et de la pression en fonction du temps pour l'échantillon synthétisé par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : RPM 450; BPR 25 : 1; 75% KBr	120
3.36	Évolution de la température et de la pression en fonction du temps pour l'échantillon synthétisé par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : RPM 450; BPR 25 : 1; 75% NaCl)	120
3.37	Spectres EDX de la poudre de trioxyde de tungstène synthétisée par sol-gel; (a-e) : Images MEB de la poudre analysée	121
4.1	Micrographies des trois oxydes métalliques, WO ₃ (a), Cr ₂ O ₃ (b) et V ₂ O ₅ (c), du réducteur Mg (d), et du modérateur NaCl (e).	126
4.2	Schéma du mécanisme réactionnel pour former la poudre métallique.	129
4.3	Diffraction de rayons X de poudre de tungstène synthétisée par SHS grand volume réacteur fermé : (*) : W; (°) : WO ₂ , WO ₃	130
4.4	Image MEB des poudres de tungstène élaborées par SHS grand volume, réacteur fermé.	130
4.5	(a) Spectre de la poudre du tungstène élaborée dans le réacteur SHS fermé; (b) : Image MEB de la poudre de W analysée.	131

4.6	Cartographies chimiques élémentaires de la poudre de W élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en rouge l'oxygène.	132
4.7	(a) Diffractogrammes RX des poudres d'alliages WV4, WV8, WV12 massiques élaborées par broyage planétaire (mécanosynthèse) dans les conditions suivantes : vitesse=500 RPM, BPR 30 :1, +50%Mg, 100% NaCl; (b) pic (110) zoomé (agrandi) de ces échantillons respectivement.	133
4.8	Image MEB de la poudre d'alliage du WV4, élaborée par mécanosynthèse, 500 RPM; BPR 30 :1, avec NaCl. La flèche rouge pointe une région de fusion locale. .	134
4.9	(a) Diffractogrammes de rayons X des poudres de WV4 élaborées par mécanosynthèse avec NaCl et sans NaCl dans les conditions suivantes : vitesse = 500RPM; BPR 30 :1, +50% Mg; (b) le pic (110) zoomé de ces échantillons respectivement.	135
4.10	(a) Réacteur SHS grand volume ouvert, (b) propagation de la réaction SHS.	135
4.11	Diffractogrammes de rayons X des poudres de WV2 élaborées par SHS réacteur ouvert. Les diagrammes de W et WV2 élaborés dans un réacteur fermé sont tracés pour comparaison.	136
4.12	Photographie de la poudre de WV4. (a) : mélange avant la réaction SHS; (b) : poudre après réaction SHS; et enfin (c) : poudre obtenue après le protocole de lixiviation, de filtration et de séchage.	137
4.13	Diffractogrammes RX des poudres d'alliages W-V à différents pourcentages massiques : (a) diffractogrammes DRX des poudres WV2, WV4 et WV6 élaborées par SHS dans un réacteur fermé; (b) zoom du premier pic.	138
4.14	Diagramme de phase binaire du système V-W. (Référence JPEDAV (2010) 31 :324, H. Okamoto).	138
4.15	Images MEB de poudres d'alliages W-V à différents pourcentages massiques élaborées par SHS dans un réacteur fermé, (a) : WV2; (b) : WV4; (c) : WV6; ($T_{ad}=1800^{\circ}\text{C}$; +50%Mg, NaCl).	139
4.16	Spectres EDX des poudres d'alliages W-V à différents pourcentages massiques : WV2, WV4 et WV6 élaborés dans le réacteur SHS fermé; (a) , (b) et (c) : Images MEB des poudres WV2, WV4 et WV6 respectivement.	140
4.17	les Cartographies élémentaire EDX de la poudre d'alliage WV4% élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, l'oxygène.	141
4.18	Diffractogrammes RX des poudres d'alliages WCr2. (a) : diffractogrammes RX du WCr2 élaboré dans le réacteur ouvert, dans le réacteur fermé, et de la poudre du W comme référence; (b) zoom du premier pic (110).	143
4.19	Diagramme de phase binaire du système W-Cr. (Reference Data from SGTE alloy database)[33].	143
4.20	Diffractogrammes RX des poudres des alliages W-Cr à différents pourcentages massiques; (a) diffractogramme RX du WCr2, WCr4 et WCr6 élaborées par SHS dans un réacteur fermé; (b) zoom du premier pic (110) des trois diffractogrammes.	144
4.21	Images MEB des poudres d'alliages W-Cr à différents pourcentages massiques élaborées par SHS dans un réacteur fermé : (a) WCr2; (b) WCr4; (c) WCr6.	145

4.22 Spectres EDX des poudres des alliages W-Cr à différents pourcentages massiques : WCr ₂ , WCr ₄ et WCr ₆ élaborés dans le réacteur SHS fermé; (a), (b) et (c) : Images MEB des poudres WCr ₂ , WCr ₄ et WCr ₆ analysées.	146
4.23 Cartographies élémentaires EDX de la poudre d'alliage WCr ₄ élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le chrome; et en rouge l'oxygène.	147
4.24 Diffractogrammes RX des poudres des alliages W-V-Cr à différents pourcentages massiques; (a) diffractogrammes RX du W-V-Cr ₂ , 4 et 6% élaborées par SHS dans un réacteur fermé; (b) zoom du premier pic (110) des trois diffractogrammes.	148
4.25 Images MEB des poudres d'alliages W-V-Cr à différents pourcentages massiques élaborées par SHS dans un réacteur fermé: (a) WV ₂ Cr ₂ ; (b) WV ₂ Cr ₄ ; (c) : WV ₄ Cr ₂ ; (T_{ad} = 1800°C; +50% Mg; NaCl).	149
4.26 Spectres EDX des poudres d'alliages W-V-Cr à différents pourcentages massiques : WV ₂ Cr ₂ , WV ₂ Cr ₄ et WV ₄ Cr ₂ élaborés dans le réacteur SHS fermé; (a), (b) et (c) : Images MEB des poudres WV ₂ Cr ₂ , WV ₂ Cr ₄ et WV ₄ Cr ₂ , respectivement.	150
4.27 Cartographies chimiques élémentaires EDX de la poudre d'alliage WV ₂ Cr ₄ élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, le chrome et en jaune l'oxygène.	152
4.28 Les spectres EDX de la poudre grise récupérée sur les parois du réacteur SHS fermé. (a) : analyse sur la zone grise; (b) : analyse sur la tache blanche.	153
4.29 Images MEB des poudres d'alliages WV ₈ et WV ₁₂ , élaborées par mécanosynthèse, dans les conditions suivantes : vitesse : 500 RPM; BPR 30 :1, 100%NaCl. La flèche rouge pointe une région de fusion locale.	158
4.30 Spectre EDX de la pastille de carbone (scotch graphite).	158
4.31 Cartographies élémentaires EDX de la poudre d'alliage WV ₂ élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, l'oxygène.	159
4.32 Cartographies élémentaires EDX de la poudre d'alliage WV ₆ élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, l'oxygène.	159
4.33 Cartographies élémentaires EDX de la poudre d'alliage WCr ₂ élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le chrome; en rouge, l'oxygène.	160
4.34 Cartographies élémentaires EDX de la poudre d'alliage WCr ₆ élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le chrome; en rouge, l'oxygène.	160
4.35 Cartographies élémentaires EDX de la poudre d'alliage WV ₂ Cr ₂ élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, le chrome et en blanc, l'oxygène.	161
4.36 Cartographies élémentaires EDX de la poudre d'alliage WV ₄ Cr ₂ élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge le chrome, et en jaune l'oxygène.	162
4.37 Diagramme de phase V-Cr. (Reference Data from SGTE alloy database)[33]. . . .	163

4.38	Diagramme température – enthalpie pour la réaction de synthèse du tungstène. +50%Mg; +100%NaCl ou +50%NaCl.	165
4.39	Evolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage de vanadium.	167
5.1	Cycle de température et de pression, et comportement du déplacement le long de l'axe z des pistons. Massif de W élaboré par SPS à 2000°C, palier de 5 min, P=100MPa.	171
5.2	Diffractogrammes de rayon X des massifs de W élaborés par SPS à différentes températures de Frittage (T = 1200°C, 1500°C pendant t = 1 minute et 2000°C pendant t= 1 et 5 minutes) comparés à la poudre de W élaboré par SHS; (*) : pics du W, structure BCC avec leurs indices de Miller; autres pics : phases d'oxydes (WO ₂ , WO ₃).	174
5.3	Spectre EDX du massif W-2000°C-5'; (a) Image MEB du massif de W analysé.	175
5.4	Cartographies chimiques élémentaires EDX du massif W-2000°C-1'. En bleu, le tungstène; en vert, le carbone.	175
5.5	Cartographie EBSD donnant l'orientation cristallographique des grains sur l'échantillon W-2000°C-5'.	176
5.6	Figures de pôle 110, 200 et 211 de l'échantillon W-2000°C-5'; en bas à droite, figure de pôle inverse de l'échantillon.	177
5.7	Empreinte de dureté Vickers sur la surface du massif W-2000°C-5'.	178
5.8	Cycle de température et de pression, et comportement du déplacement de l'axe z. Massif WV2-2000°C-5', 100MPa.	180
5.9	Photographies d'une pastille de WV4, frittée par SPS à une T = 2000 °C, t = 5 min et une P = 100 MPa (WV4-2000°C-5').	181
5.10	Variation de la densité relative (%) de l'échantillon de WV2 consolidé par SPS en fonction de la température de frittage (°C).	182
5.11	Diffractions des rayons X des massifs WV2 élaborés par SPS à différentes températures de frittage (T = 1200°C, 1400°C, 1600°C et 1800 °C pendant t = 5 minutes); (*) : pics de la structure BCC, avec les indices de Miller correspondant. Les autres pics proviennent des oxydes de tungstène (WO ₂ , WO ₃).	184
5.12	Diffractions des rayons X des massifs de tungstène-vanadium élaborés par SPS, P=100MPa. (a) Diffractions RX des échantillons WV2-2000°C-5', WV4-2000°C-5' et WV6-2000°C-5'; (b) zoom du premier pic.	184
5.13	Diffractions des rayons X des massifs WV4 élaborés par SPS, P=100MPa. (a) Diffractions RX des échantillons WV4-1800°C-1', WV4-2000°C-5' et WV4-2000°C-15'; (b) zoom du premier pic.	186
5.14	Spectres EDX du massif WV6-2000°C5'; (a) Image MEB du massif analysée, où A et B sont des zones riches en W et V respectivement.	187
5.15	Cartographies chimiques élémentaires du massif WV6-2000°C-5'. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en blanc, le carbone.	188
5.16	Cartographie EBSD donnant l'orientation cristallographique des grains des échantillons WV2-2000°C-5', WV4-2000°C-5' et WV6-2000°C-5'.	189
5.17	Figures de pôle 110, 200 et 211 de l'échantillon WV6-2000°C-5'.	191

5.18	Figures de pôle inverse des échantillons WV2-2000°C-5', WV4-2000°C-5' et WV6-2000°C-5'	191
5.19	Empreinte de dureté Vickers sur la surface du massif WV4-2000°C-5'.	192
5.20	Variation de la densité relative (%) et la dureté Vickers en fonction du pourcentage massique du Vanadium (WV2, WV4 et WV6), pour les échantillons frittés à 2000°C-5'.	193
5.21	Essai de compression sur l'échantillon WV2-2000°C-5'.	194
5.22	Cycle de température et de pression, et comportement du déplacement de l'axe z lors de la densification de la poudre WCr4-1800°C-1', P=100MPa.	197
5.23	Photographie d'une pastille obtenue après le frittage (SPS) de la poudre WCr4-2000°C-5', P = 100 MPa.	197
5.24	Diffractionnogrammes des rayons X des massifs WCr4-1600°C-1', WCr4-1800°C-1', WCr4-1800°C-5' et WCr4-2000°C-15'; (*) Pics du tungstène, structure BCC avec les indices de Miller correspondant.	199
5.25	Diffractionnogrammes des rayons X du massif WCr4-1800°C-1'; (*) Pics du tungstène, structure BCC avec les indices de Miller correspondant; autres pics : sous-produits (WO ₂ , WO ₃ , Cr ₂ O ₃ ,...). Les flèches rouges indiquent les épaulements.	199
5.26	Diffractionnogrammes des rayons X des massifs WCr élaborés par SPS à 1800°C, 1', P=100MPa. (a) Diffractionnogrammes RX des échantillons WCr2-1800°C-1', WCr4-1800°C-1' et WCr6-1800°C-1'; (b) zoom du premier pic.	200
5.27	Spectre EDX du massif WCr6 élaboré à 1800°C pendant 1 minute; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W et Cr respectivement	201
5.28	Cartographies chimiques élémentaires du massif de WCr6-1800°C-1'. En bleu, le tungstène; en rouge, le chrome; en blanc, l'oxygène.	202
5.29	Cartographies EBSD donnant l'orientation cristallographique des grains des échantillons WCr2-2000°C-5', WCr4-2000°C-5' et WCr6-2000°C-5'.	203
5.30	Zoom sur la cartographie EBSD de l'échantillon WCr6-2000°C-5', à droite, et micrographie MEB correspondante, à gauche.	204
5.31	Empreinte de la dureté Vickers sur la surface du massif WCr4-1800°C-1'.	205
5.32	Variation de la densité relative (%) et de la dureté Vickers en fonction du pourcentage massique du Chrome (WCr2-, WCr4- et WCr6-1800°C-1').	206
5.33	Essai de compression sur les échantillons WCr2-1800°C-1' et WCr6-1800°C-1'.	207
5.34	Cycle de température et de pression, et comportement du déplacement du piston le long de l'axe z lors de l'élaboration par SPS du massif WV2Cr2-2000°C5', P=100MPa.	209
5.35	Diffractionnogrammes des rayons X des massifs WVCr élaborés par SPS à 2000°C, 5', P=100MPa. (a) Diffractionnogrammes RX des échantillons WV2Cr2, WV4Cr2 et WV2Cr4; (b) zoom du premier pic.	211
5.36	Spectres EDX du massif WV2Cr4-2000°C5'; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W, et V et Cr respectivement.	212
5.37	Cartographies chimiques élémentaires du massif WV2Cr4-2000°C-5'. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, le chrome.	213
5.38	Cartographies EBSD donnant l'orientation cristallographique des grains des échantillons WV2Cr2-2000°C-5', WV4Cr2-2000°C-5' et WV2Cr4-2000°C-5'.	214

5.39	Variation de la densité relative (%) et la dureté de Vickers en fonction du pourcentage massique du Chrome et Vanadium (WV2Cr2, WV2Cr4 et WV4Cr2).	216
5.40	Essais de compression sur les échantillons WV2Cr2-2000°C-5' et WV2Cr5-2000°C-5'. Noter que l'essai WV2Cr2 a été interrompu avant la rupture.	217
5.41	spectres EDX des massifs W-1500°C-1' et W-2000°C-1'; (a) et (b) : Images MEB des zones analysées	224
5.42	Diffractogrammes de rayon X des massifs WV6-2000°C-5' et WV6-2000°C-15'.	224
5.43	Spectre EDX du massif WV2-1400°C-5'; (a) Image MEB du massif analysée avec A et B zones riches en W et V respectivement. La flèche rose indique la raie caractéristique de l'oxygène.	225
5.44	Spectre EDX du massif WV2-2000°C-5'; (a) Image MEB du massif analysée avec A et B zones riches en W et V respectivement.	226
5.45	Spectre EDX du massif WCr4-1600°C-1'; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W et O respectivement. Sur l'ensemble de l'image, zone C, le tungstène est largement dominant, les pics des autres éléments étant à peine détectables.	227
5.46	Spectre EDX du massif WCr2-1800°C-1'; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W et Cr respectivement.	228
5.47	Spectre EDX du massif WCr6-1800°C-1'; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W et Cr respectivement.	228
5.48	Spectres EDX du massif WV2Cr2 élaboré à 2000°C-5'; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W, et en V et Cr respectivement.	229
5.49	Spectres EDX du massif WV4Cr2 élaboré à 2000°C-5'; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W, et en V et Cr respectivement.	230
5.50	Cartographies élémentaires du massif WV2Cr2-2000°C-5'. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, le chrome.	231
5.51	Cartographies élémentaires du massif WV4Cr2-2000°C-5'. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, le chrome.	232

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Procédure de polissage.	73
3.1	Densité des compacts obtenus après broyage et avant réaction SHS en fonction du temps de broyage.	86
3.2	Vitesse de propagation des échantillons synthétisés par SHS et MASHS.	99
3.3	Principaux résultats sur les différentes méthodes de synthèse utilisées.	100
4.1	Produits chimiques, leur propriétés physico-chimiques et leur provenance.	125
4.2	Pourcentages atomiques et massiques déterminés expérimentalement des éléments chimiques présents dans les poudres d'alliage W-V-Cr.	151
4.3	Masses introduites pour la préparation de 20g des différents alliages. Tous les échantillons ont un excédent de magnésium de 50% sauf (*), +114,2%. Les pourcentages de NaCl sont ajustés pour obtenir la température adiabatique $T_{ad} = 1800^{\circ}\text{C}$.166	
4.4	Caractéristiques des poudres synthétisées par SHS grand volume, obtenues par affinement de Rietveld. Seul le paramètre de maille du vanadium est tiré de la littérature.	166
5.1	Paramètres de densification des échantillons de W.	171
5.2	Densité des échantillons de W en fonction de la température de frittage et du temps de palier.	172
5.3	Valeurs de la Microdureté Vickers (Hv), de la densité relative (%) et de la taille des cristallites (nm) des massifs W-2000°C-1' et W-2000°C-5'.	178
5.4	Paramètres de densification des échantillons de W-V.	180
5.5	Valeurs de densité relative (%) des massifs de tungstène-vanadium en fonction de la température de frittage et du temps de palier.	182
5.6	Paramètre de maille et taille des cristallites des massifs WV2, WV4 et WV6.	185
5.7	Valeurs de dureté Vickers (HV) des massifs de tungstène-vanadium en fonction de la température de frittage et du temps de palier.	192
5.8	Paramètres de densification des échantillons de W-Cr.	196
5.9	Valeurs de densité relative (%) des massifs de tungstène-chrome en fonction de la température de frittage et du temps de palier.	198
5.10	Valeurs du paramètre de maille et de la taille des cristallites des massifs W-Cr.	200
5.11	Valeurs de la dureté Vickers (HV) des massifs de tungstène-chrome en fonction de la température de frittage et du temps de palier.	205

- 5.12 Valeurs de densité relative (%) des massifs de tungstène-vanadium-chrome en fonction de la température de frittage et du temps de palier. 210
- 5.13 Valeurs de paramètre de maille et taille des cristallites des massifs W-V-Cr. 211
- 5.14 Valeurs de la dureté de Vickers (HV) des massifs de tungstène-vanadium-chrome.215

INTRODUCTION GÉNÉRALE.

L'un des défis pour le développement et le fonctionnement du réacteur de fusion est le développement des matériaux face au plasma (PFMs, *plasma facing materials* en anglais). Dans un tokamak, ces matériaux doivent répondre à un ensemble complexe de propriétés : être réfractaires, avoir une bonne conductivité thermique, être ductiles, résistants aux neutrons et à l'oxydation, de pulvérisation limitée, ne pas former d'hydrure, etc.

L'organisation ITER a choisi, pour le divertor, d'utiliser le W qui fera face à des flux de chaleur élevés allant jusqu'à $10 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$ et des flux de particules intenses, hélium (He) et isotopes d'hydrogène (H) allant jusqu'à $10^{24} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$, tandis que les charges sur les autres parois peuvent être d'un ordre de grandeur inférieure. Pourquoi le W? En raison de sa température de fusion élevée, de sa bonne conductivité thermique, de sa bonne résistance aux chocs thermiques, de sa rétention minimale du tritium à l'état massif, de son faible taux de pulvérisation et d'érosion, le tungstène est considéré comme un matériau prometteur dans le domaine de la fusion et de la spallation nucléaire.

Malgré ses qualités, les charges que le W aura à subir modifient la morphologie des surfaces et dégradent éventuellement leurs propriétés physiques et mécaniques, et génèrent toujours des poussières. Dans des conditions accidentelles comme une rupture de vide (LOVA, *Loss of Vacuum Accident*), ces poussières, qui peuvent avoir adsorbé du tritium, peuvent entrer en suspension et l'utilisation de tungstène pur conduirait à la formation d'oxydes de tungstène activés et volatils, représentant ainsi un risque de sécurité important. De plus, il a été montré que, dans le cas d'un accident de rupture du circuit de refroidissement menant à une entrée de vapeur d'eau dans l'enceinte à vide et à une élévation continue de la température du matériau activé, l'érosion des parois par oxydation du tungstène pouvait devenir très élevée ($\approx 50 \text{ kg/heure}$).

Pour ces raisons, un nettoyage périodique doit être planifié en utilisant des filtres HEPA (*High Efficiency Particulate Air filters*) pour la récupération des particules générées. Ces filtres n'étant cependant pas parfaits, se pose alors le risque de l'exposition des personnels à ces poudres (toxicité, génotoxicité du tungstène, radiotoxicité du tritium adsorbé). Cette problématique appelle au développement de nouveaux alliages à base de W avec une ductilité améliorée et de meilleures propriétés structurelles, ce qui diminuerait la quantité de poussières produites.

Le présent travail a pour but d'obtenir des informations portant sur l'influence des éléments d'alliages V et Cr sur la morphologie et les propriétés mécaniques du tungstène. Nous nous intéressons dans un premier temps à la synthèse de poudres de tungstène par différentes méthodes tels que la SHS, la mécanosynthèse par broyage planétaire haute énergie, ainsi que leur combinaison, c'est-à-dire la SHS activée mécaniquement (MASHS) et enfin le sol-gel. Par la suite notre objectif sera le développement d'alliages à base de W pour la fusion afin d'améliorer les propriétés mécaniques. Ces poudres seront caractérisées par différentes méthodes tels que (MEB, DRX MET, EDX,...) avant de les densifier par le procédé de frittage flash SPS. La dernière partie sera dédiée à l'étude de quelques propriétés mécaniques comme la dureté et les essais de compression. Par ailleurs, il a été démontré que l'addition de certains éléments d'alliage au tungstène pur peut aboutir à la croissance d'une couche d'oxyde protectrice stable limitant l'oxydation du tungstène à hautes températures. Ceci nous a conduit à synthétiser du tungstène allié au vanadium V et au chrome Cr, afin de limiter les problèmes de corrosion et améliorer les propriétés mécaniques, la résistance aux neutrons.

Ce mémoire décrivant mes travaux de thèse s'articule de la manière suivante :

Le **chapitre 1** est consacré à l'état de l'art sur les différentes méthodes d'élaboration de poudres de W et alliages à base de W, telles que la SHS, la mécanosynthèse et la MASHS. Par la suite nous aborderons les différents procédés d'obtention de matériaux denses de tungstène et d'alliages à base de tungstène, telles que l'électrodéposition et la métallurgie des poudres (SPS, HIP, HP,...). L'objectif est d'établir un état de l'art et de se munir de toutes les informations nécessaires pour atteindre les objectifs fixés dans cette thèse, à savoir d'une part la synthèse de poudres de tungstène et d'alliages à base de W, l'étude de leur densification par SPS ainsi que leurs propriétés mécaniques.

Le **chapitre 2** traite des moyens expérimentaux utilisés au cours de cette thèse (réacteurs SHS petit et grand volume, broyeur planétaire à haute énergie, SPS,...) ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation, telles que le MEB, MET, DRX, BET, EDX, et la spectroscopie Raman, la microdureté et les essais de compression, qui ont permis d'analyser les poudres et les massifs à base de W.

Dans le **chapitre 3**, nous décrirons l'élaboration du W, matériau retenu dans la conception du divertor, par différents méthodes telles que la SHS, la mécanosynthèse ainsi que la combinaison des deux, c'est-à-dire la SHS activée mécaniquement, et nous terminerons ce chapitre par la synthèse d'oxyde de tungstène par chimie douce en utilisant le procédé sol-gel.

Dans le **chapitre 4**, nous utiliserons un réacteur SHS grand volume développé durant ma thèse, nous permettant de passer d'une masse de poudres produites d'environ 2 g par SHS à des masses de 20 à 50g de poudres de métal de manière reproductible. Ce réacteur sera également utilisé pour développer des alliages à base de tungstène, dans l'objectif d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques et des caractéristiques améliorées pour

les propriétés spécifiques requises pour les PFMs. Pour la synthèse des alliages à base de tungstène, notre choix s'est porté sur le vanadium (V) et le chrome (Cr). Nous avons synthétisé par le procédé SHS grand volume des alliages tungstène-vanadium, W-V, tungstène-chrome, W-Cr, et tungstène-vanadium-chrome, W-V-Cr, à différents pourcentages massiques, de 2, 4 et 6%. Les résultats obtenus par l'analyse structurale par diffraction des rayons (DRX), l'analyse morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB), et finalement l'analyse élémentaire par EDX seront analysés.

Enfin le **chapitre 5** est consacré à la densification par Spark Plasma Sintering (SPS) des poudres de W et d'alliages à base de W et à l'étude de l'influence de quelques paramètres de ce procédé, tels que la température et le temps du palier, sur la densité et la microstructure du massif. Les matériaux massifs ainsi élaborés ont fait l'objet de nombreuses caractérisations microstructurales (MEB, EBSD), élémentaire (EDX) et structurale (DRX). Les propriétés mécaniques ont été également étudiées par des mesures de dureté Vickers et des essais de compression.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse sont résumés dans une conclusion générale, ainsi que quelques perspectives possibles.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

1.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter de manière succincte le cadre dans lequel la problématique du sujet de ce travail se pose. Nous y aborderons successivement le contexte de la fusion thermonucléaire, l'application directe de nos travaux se plaçant dans le cadre du projet ITER, et, à plus long terme, de celui de DEMO. Nous aborderons ensuite le principe de l'élaboration de nanopoudres de tungstène, par différents procédés, avant de terminer par les différentes méthodes d'obtention de matériaux denses nanostructurés.

1.2 La fusion thermonucléaire

Le projet ITER, qui était initialement l'acronyme d' « International Thermonuclear Experimental Reactor », est le projet international le plus important sur l'énergie. Il vise à satisfaire la demande toujours croissante en énergie, par l'utilisation de la fusion thermonucléaire des isotopes de l'hydrogène vers l'hélium. Dans la configuration actuellement considérée du réacteur, la partie inférieure, appelée le divertor, sera faite de tungstène et vise à recevoir les particules de haute énergie résultant de la réaction, et de cette interaction résultera une pulvérisation qui donnera lieu à la création de nanoparticules de tungstène. En raison d'un risque potentiel dû à la présence de ces nanoparticules, par exemple en cas d'une perte de vide (LOVA, *Loss Of Vacuum Accident*), qu'il s'agisse d'une fuite d'eau du système de refroidissement ou d'une fuite d'air de l'enceinte du réacteur, des nettoyages périodiques sont prévus, au cours desquels les nanoparticules de tungstène seront éliminées. Pour éviter la contamination de l'environnement et / ou des personnes qui supervisent les opérations de nettoyage, des filtres HEPA (*High Efficiency Particulate Air filters*)

seront utilisés, mais ces filtres ont toujours une plus faible capacité de rétention pour les particules de 100-200 nm [1].

Parce que ces particules sont celles auxquelles le personnel opérationnel risque d'être exposé, elles sont donc les plus potentiellement dangereuses. Malheureusement, la disponibilité des poudres récupérées par tokamak est assez faible. Par conséquent, afin de conduire les différentes études pour évaluer le potentiel de dangerosité des nanopoudres de tungstène, y compris leur comportement en présence de tritium, ou face à un plasma hydrogène [2, 3, 4], ou leur cytotoxicité ou leur génotoxicité (étude en cours de réalisation), d'autres moyens de production doivent être recherchés. De plus, comme ITER sera un tokamak significativement plus grand que les actuels, des morphologies différentes pourraient se produire pendant son fonctionnement, et il serait donc préférable d'obtenir un ensemble de morphologies différentes pour s'assurer que le pire scénario puisse être géré. En effet, notre but initial sera de synthétiser de telles particules pertinentes pour ITER par d'autres moyens, d'étudier leur comportement afin de savoir comment les traiter, que ce soit en cas d'accident ou lors d'opérations de maintenance.

1.2.1 Interaction plasma surface dans les machines de fusion thermonucléaire

Lorsqu'un gaz est soumis à des températures extrêmes, les électrons sont séparés des noyaux et le gaz se transforme en plasma, le quatrième état de la matière. Un plasma est donc un gaz chaud composé de particules chargées (noyaux positifs et électrons négatifs). C'est un environnement qui peut être extrêmement ténu, près d'un million de fois moins dense que l'air que nous respirons, jusqu'à extrêmement dense, comme au cœur des étoiles.

1.2.1.1 Les plasmas de fusion : principe et problématique

Au XXe siècle, la science de la fusion a identifié la réaction de fusion la plus efficace réalisable en laboratoire : il s'agit de la réaction entre deux isotopes de l'hydrogène, le deutérium (D) et le tritium (T). La réaction de fusion D-T est celle qui permet d'obtenir le gain énergétique le plus élevé aux températures de 150 millions de degrés Celsius, soit dix fois plus que la réaction H-H qui se produit au cœur du soleil.

La configuration tokamak (chambre toroïdale à bobines magnétique en russe) est la plus développée et sera celle utilisée pour le futur réacteur ITER dont la construction est en cours à Cadarache. C'est une machine qui utilise des champs magnétiques pour confiner et contrôler le plasma chaud. Pour réaliser, sur Terre, les réactions qui se déroulent de manière naturelle dans le soleil, il faut amener deux noyaux légers à fusionner pour former un noyau plus lourd, le défaut de masse étant converti en énergie. La fusion du deutérium et du tritium (D-T) produira un noyau d'hélium, un neutron et de l'énergie ($D + T \rightarrow {}^4\text{He} + n + \Delta E$). D'autres tokamaks sont en activité (JET, Asdex, Tore Supra, Upgrade, EAST...) et

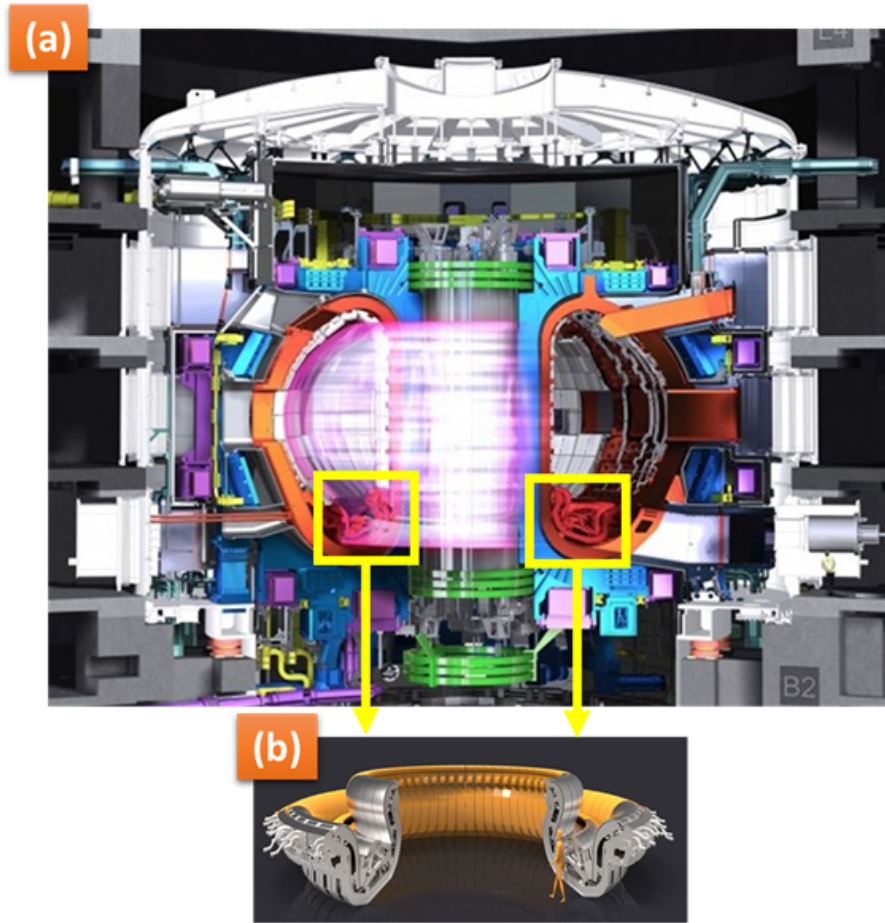


FIGURE 1.1 – Réacteur ITER : (a) Vue en coupe de l'ensemble du réacteur; (b) : Divertor.

ont permis de tester de nombreuses innovations technologiques utiles au développement d'ITER [5]. La configuration presque finale du réacteur est représentée sur la Figure 1.1.

Le divertor est l'un des éléments essentiels de la machine ITER. Situé sur le « plancher » de la chambre à vide, le divertor d'ITER assure l'extraction des effluents gazeux et des impuretés ainsi qu'une partie de la chaleur générée par les réactions de fusion. Chacune des 54 « cassettes » du divertor est constituée d'une structure en acier inoxydable et de trois éléments, ou « cibles », positionnés face au plasma : une cible verticale interne, une cible verticale externe et un dôme. Les cassettes peuvent également être équipées d'un certain nombre de systèmes de diagnostics pour le contrôle du plasma et pour son optimisation. Positionnées à l'intersection des lignes de force du champ magnétique, là où les particules de plasma très énergétiques viennent percuter les composants, les cibles doivent pouvoir supporter des charges thermiques de surface très élevées. Elles sont refroidies de manière active par circulation d'eau. Les cibles sont exposées à des charges thermiques très importantes, de l'ordre de 10 à $20 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$, soit dix fois celles d'un vaisseau spatial pendant la

phase de rentrée dans l'atmosphère. Les 54 cassettes (de 10 tonnes chacune) seront installées et également remplacées au moins une fois au cours de la phase opérationnelle d'ITER par des outils de télémanipulation spécialement conçus pour le programme.

1.2.1.2 Le tungstène comme matériau face au plasma

Le divertor est donc au cœur de l'interaction plasma/surface. Selon des résultats de simulations, effectuées dans les conditions où ITER fonctionnera, il se situe dans les zones les plus froides du réacteur où la température électronique est de l'ordre de 1 eV [6].

A l'heure actuelle, les principaux matériaux candidats comme composants ou matériaux face au plasma (PFM, pour *Plasma Facing Material*) [7] sont le béryllium, le tungstène et leurs alliages [8]. En effet, il est prévisible que, sous l'énergie importante et les flux de particules qu'ils supporteront, ces matériaux vont s'éroder [5]. Les produits d'érosion ainsi générés seront ensuite éjectés dans le plasma et transportés par celui-ci vers d'autres parties de la chambre [9], où ils peuvent se re-déposer sur la paroi, formant ainsi des couches de compositions mixtes et variables (dans le temps et dans l'espace) [10, 11]. Comme décrit dans les références [12, 13], la production de poussière dans les tokamaks peut se produire selon plusieurs voies. Celles-ci comprennent la délamination, les éjections de gouttelettes de métal fondu et la croissance de couche sur la surface des matériaux face au plasma due au bombardement.

En raison de son point de fusion élevé (3420°C), sa bonne conductivité thermique, sa haute résistance à la température, sa faible pulvérisation cathodique et sa faible activation de l'irradiation neutronique, le tungstène est donc considéré comme l'un des principaux candidats pour les matériaux face au plasma (PFM) dans le tokamak [14, 15, 16, 17, 18], mais également dans certaines technologies de défense et d'aviation spatiale [19]. Toutes ces applications nécessitent un matériau structural pouvant être utilisé jusqu'à des températures de l'ordre de 1700°C. Le W pur présente également des valeurs très élevées de dureté (~ 9,75 GPa) et de module d'élasticité (~ 407 GPa), ainsi qu'une très faible pression de vapeur [20].

Le tungstène (W), un métal hautement réfractaire, a été choisi comme matériau de surface au terme d'une démarche internationale destinée à qualifier son utilisation dans le tokamak ITER (recherche et développement, expériences et prototypes). Initialement, ce dernier devait être composé de carbone et de tungstène ou de carbone (CFC pour composite en Fibre de Carbone) recouvert d'un dépôt de tungstène. Ces matériaux ont ainsi été sujets à un grand nombre d'études visant à étudier leur réponse à ces conditions extrêmes. Même si le carbone est aujourd'hui mis de côté pour ITER, certains tokamaks toujours en activité en sont composés et des études continuent à être menées sur ce matériau [5, 21, 22, 23]. Pour s'assurer de la faisabilité industrielle et de la performance de ces éléments critiques, des activités de qualification sont en cours depuis plusieurs années. Pour démontrer la résistance des cibles en tungstène dans les conditions thermiques extrêmes de la machine ITER, des prototypes de taille réelle sont en cours d'expérimentation dans un centre dédié

en Russie le « High Heat Flux Test Facility ». Des expériences ont également été réalisées sur le tokamak JET (Royaume-Uni) ; en France, le programme WEST (Tore Supra) apportera des renseignements précieux sur le fonctionnement d'un divertor en tungstène sur des durées de décharge longues (plusieurs minutes) ainsi que son impact sur les performances du plasma.

Toutefois, la fragilité du tungstène (avec une température de transition ductile-fragile (DBTT) comprise entre 473 et 673 K, selon la méthode de préparation et la présence possible d'impuretés aux joints de grains [2]), est un inconvénient majeur pour son utilisation dans des applications structurelles classiques [24, 25, 26] et, partiellement, y compris son utilisation en tant que PFM car la génération de fissures due à la fatigue thermique est observée [27, 28]. Plusieurs itinéraires sont actuellement étudiés afin d'améliorer la ductilité du tungstène [20]. Parmi eux, l'utilisation d'éléments d'alliage est un choix naturel en métallurgie.

Cependant, des expériences ont montré que la combinaison de différents phénomènes (par exemple fusion des bords des composants faces au plasma, fatigue des matériaux, implantation des neutres et des ions, érosion du matériau et agrégation dans le bord du plasma ...) peut déclencher dans la chambre à plasma la formation de particules de tungstène (W) de taille variable allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centimètres [26, 27, 28, 29]. D'après Ueda *et al.* [30], suite au bombardement ionique, l'hélium aura tendance à former des nanostructures sous forme de mousses (« fuzz ») et des cavités (« holes »). Par contre, l'hydrogène aura tendance à déformer la surface par un phénomène de cloquage (« blistering »). Ces blisters provoquent non seulement la rétention de l'hydrogène, et peuvent également réduire les propriétés mécaniques du tungstène. La Figure 1.2 montre des images MEB de particules de W prélevées du tokamak ASDEX [31].

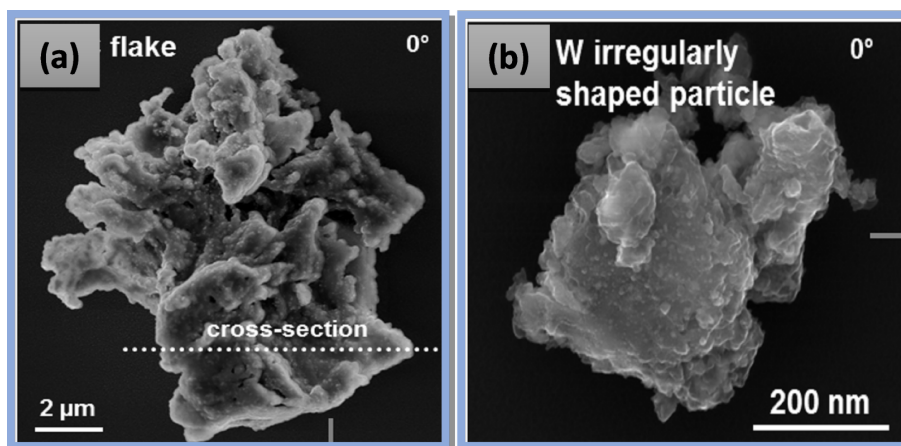


FIGURE 1.2 – Image MEB de particules de W (a) de forme « flocon » et (b) de forme irrégulière prélevées après fonctionnement du tokamak ASDEX [31].

D'autres formes de particules sont également observées lors du fonctionnement de ASDEX et notamment des particules parfaitement sphériques généralement de taille micrométrique, qui sont générées par des arcs ou des événements transitoires appelés ELMs (*Edge Localized Mode*). Ces processus amènent de forts flux de chaleur transitoires ($> 10 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$) qui entraînent la fusion locale du W. Ces particules proviennent ainsi de gouttelettes liquides qui une fois refroidies se condensent et forment des sphères parfaites. La Figure 1.3 présente des images MEB des particules de W issues d'une expulsion de gouttelettes dans différents tokamaks, JET-ILW et ASDEX Upgrade [31, 32].

Ces particules une fois formées peuvent être simplement déposées dans d'autres régions du réacteur ou également être littéralement expulsées du plasma. Les particules qui se déposent peuvent être chargées en tritium compte tenu de leur grande surface spécifique [2]. Elles posent ainsi des problèmes de sécurité et peuvent être cancérigènes [33].

La rétention de tritium dans les particules de poussière générées pendant le fonctionnement d'ITER est une préoccupation majeure pour l'évaluation de la sécurité de la machine. Le réacteur va générer des particules allant du nanomètre à des centaines de microns. Cette poussière sera activée et tritiée. En fonction de leurs caractéristiques physiques et chimiques, ces poussières pourraient stocker de grandes quantités de tritium. Ceci a de nombreuses conséquences sur les problèmes de sécurité, y compris la libération possible de tritium avec de tels aérosols activés en cas d'un accident de perte de vide (LOVA) [3]. Grisolia *et al.* [3] ont étudié la rétention du tritium dans les particules de W synthétisées par différentes méthodes. Dans cette étude, l'inventaire total de tritium dans une tonne de poussière serait de 100 g, bien en dessous de la limite de sécurité de la machine. Le comportement de ces particules dans les milieux biologiques pertinents pour les études de toxicité a d'ailleurs fait l'objet d'études parallèles à ce travail [34].

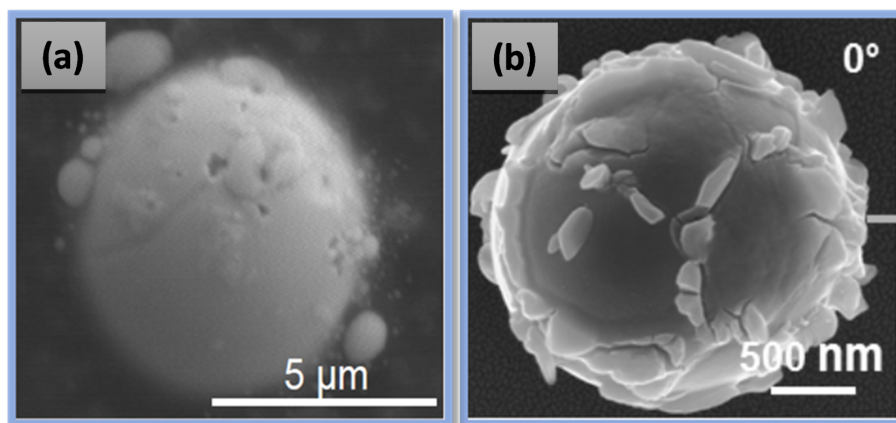


FIGURE 1.3 – Images MEB de particules de W issues d'une expulsion de gouttelettes dans différents tokamaks, (a) Tokamaks JET-ILW [32], (b) Tokamak ASDEX Upgrade [31]

1.3 Synthèse des nanoparticules de W et d'alliages à base de W

Dans un premier temps, notre objectif sera donc de synthétiser des poudres de tungstène, pouvant simuler en plus grandes quantités les poudres qui seront produites dans ITER. Il existe plusieurs procédés qui permettent la synthèse des poudres de W et d'alliages à base de W. Nous allons passer en revue ces diverses méthodes et nous détaillerons un peu plus les trois procédés mis en œuvre dans ce travail; le procédé SHS, le broyage (et la combinaison des deux, c'est à dire la SHS activée mécaniquement, MASHS) et en dernier lieu la chimie douce par le procédé sol-gel.

1.3.1 La synthèse par SHS

L'origine du procédé SHS, de l'anglais *Self-propagating High-temperature Synthesis*, également appelée « synthèse par combustion », est ancienne et pourtant l'utilisation de celui-ci reste limitée, en Europe, à quelques applications telles que la soudure des rails de chemins de fer par réaction thermitique. Un important travail de recherche dans les pays de l'Est et au Japon a montré que le procédé présentait un nombre d'avantages pratiques et économiques suffisant pour supplanter les procédés conventionnels dans la production d'un grand nombre de matériaux céramiques et intermétalliques.

1.3.1.1 Bref historique

La synthèse de matériaux par réaction directe à partir des éléments a été mise en évidence au début du XIXe siècle. En 1825, Berzelius [35, 36] décrit la réaction d'oxydation du zirconium amorphe suivant la réaction :



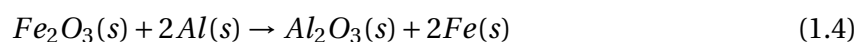
Cette étude sur le zirconium est complétée en 1860 par St Deville et Troost qui remarquent l'importance de la nature pulvérulente des matériaux utilisés. Les réactions étaient alors amorcées dans un four ou par un chalumeau, plus tard remplacés par la combustion d'un ruban de magnésium. En 1892, Moisan décrit la combustion du titane dans l'azote :



alors que parallèlement Villon décrit la combustion de l'aluminium dans l'oxygène :



Les premiers travaux systématiques sont dûs à Goldschmidt qui, en 1895, décrit le premier la propagation d'un front, lors des réactions de types thermites :



Goldschmidt [35] a suggéré que la poudre d'aluminium métallique réduirait la plupart des oxydes métalliques à haute température. Il a fait réagir divers oxyde tels que ceux du Cr, Mn,

Cu, Ti, W, B, Mo, Ni, V, Nb avec l'aluminium. Il s'agissait des réactions de type thermité, sur lesquelles il a déclaré : "*dans une réaction thermité, un composé métallique est réduit par l'un de plusieurs métaux ou alliages métalliques de telle sorte que lorsque le mélange est amorcé à un endroit, la réaction continue sur elle-même*". A la suite de ces travaux, Moissan, Wedekin, Stavenhagen et Schuchard préparent par ce procédé différents composés de l'aluminium. Fonzes-Diacon, puis Colani et l'équipe de Matignon et Tramay préparent ainsi des phosphures, des arséniures, des siliciures et des borures en utilisant l'aluminium pour réduire simultanément les oxydes métalliques et des non-métaux (P, As, Si, B). Enfin, Muthman et Kraft (1902) et Matignon (1902) utilisèrent la combustion pour produire notamment les hydrures de cérium et du nitrure de cérium et de lanthane [37].

C'est en 1907 qu'a lieu la première description d'un procédé industriel basé sur une réaction de type SHS : c'est le procédé Frank-Caro, produisant CaCN_2 par nitruration du carbure de calcium. Des unités capables de produire jusqu'à 50 tonnes de produit ont été brevetées avant la première guerre mondiale. Les premières recherches ont lieu aux USA dans les années 50, où Walton et Poulos étudient certaines réactions de type thermité. En 1960, Huffadine utilise un réacteur tubulaire en cuivre, refroidit par une circulation d'eau, pour synthétiser du disiliciure de molybdène à partir de poudre de silicium et de molybdène.

A partir de 1967, un développement important a lieu dans l'ex-union soviétique [38, 39, 40]. A.G. Merzhanov et I. P. Borovinskaya, synthétisant le diborure de titane décrivent la « flamme solide » dans laquelle les produits initiaux et finaux sont solides. Les premiers systèmes de combustion à flamme solide comprenaient des mélanges de métaux de transition des groupes IV-V (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) avec des non-métaux (B, C, Si) formant des composés réfractaires (borures métalliques, carbures, siliciures) pendant la combustion. Moins de 10 ans plus tard, le procédé SHS est une priorité du plan économique soviétique, et plus de 30 organisations sont impliquées dans cette recherche. Plus de 200 produits sont synthétisés avec succès, et deux d'entre eux franchissent la barrière de l'industrialisation de masse, le carbure de titane et le disiliciure de molybdène. Le procédé est alors l'un des moyens phares de la technologie soviétique. Ce n'est que dans les années 1980 que le Japon et les USA ont entrepris des recherches. Au Japon, les équipes des professeurs Koizumi et Miyamoto à Osaka, plus spécialement attachés à la synthèse de carbure et de nitrure de silicium, et celle des professeurs Odawara [41], à Tokyo et Pampuch (Pologne) [42] font alors référence. Quant aux USA, les premiers résultats apparaissent après la mise en place du projet DARPA (*Defence Advanced Research Projects Agency*) sur un programme de deux ans (1984-1986) [43]. D'autres scientifiques de différents pays ont apporté une grande contribution au développement de la SHS.

1.3.1.2 La SHS en France

Il y a une vingtaine d'années, des chercheurs français ont décidé de se fédérer pour construire un groupe français de la SHS, d'abord informellement, puis sous forme d'un GDR, ce qui a permis la mise en place de collaborations fructueuses [44].

La thermographie infrarouge (IR) et la diffraction des rayons X résolue en temps (TRXRD) *in situ*, d'un point de vue expérimental, d'une part, et la modélisation à différentes échelles, d'autre part, ont permis de réaliser de solides progrès dans la connaissance et le contrôle de nombreux processus SHS, y compris la SHS activée mécaniquement, la SHS de matériaux binaires simples, tels que les intermétalliques ou les nitrures, ainsi que des matériaux plus complexes, phases MAX, carbonitrures, composites ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiAl-ZrO_2 , ...), dans une gamme allant de la synthèse de poudres jusqu'à l'obtention de matériaux denses plus complexes tels que des intermétalliques [44].

En termes de faits marquants, afin d'identifier les mécanismes intimes qui contrôlent les réactions SHS, tels que le rôle de la formation de liquide, l'existence et les effets des phases transitoires, et leurs paramètres qui peuvent induire des changements dans la microstructure ou la nature des produits finaux, des études *in situ* en temps réel ont permis l'étude des changements structuraux dans la zone de combustion grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron, permettant d'acquérir jusqu'à 50 diffractogrammes par seconde [45, 46]. Divers systèmes intermétalliques ont été étudiés, tels que FeAl , MoSi_2 , NbAl_3 et Ti_3SiC_2 [47, 48, 49, 50, 51].

1.3.1.3 Principe de la SHS

La SHS est basée sur l'utilisation d'une réaction fortement exothermique [52, 53], dans laquelle plusieurs réactifs solides ou gazeux réagissent dans un régime auto-entretenu, conduisant à la formation de produits de pureté élevée [54, 55, 56]. Dans son schéma habituel, la SHS consiste à mélanger d'une façon intime les réactifs en poudre fine puis à les presser pour effectuer ensuite un amorçage de la réaction par un apport local et brutal de chaleur. Lorsque les réactifs sont amenés à la température d'ignition T_{ig} , la réaction exothermique est initiée, et génère de la chaleur, amenant les produits à une température maximale, ou température de combustion, T_c , de 1000°C pour les moins exothermiques, et jusqu'à 6500°C dans les cas les plus extrêmes. La réaction, une fois amorcée, va se propager tout au long de l'échantillon grâce à son exothermicité, jusqu'à consommation complète des réactifs. Cette propagation est donc caractérisée par un front de chaleur qui traversera le mélange initial pour le transformer en produit [57].

Du fait des températures particulièrement élevées, des impuretés à bas point d'ébullition peuvent alors être éliminées, conduisant ainsi à la formation de produits plus purs que ceux produits par des techniques plus conventionnelles [58]. La zone de réaction se présente alors sous forme d'un front qui se déplace à des vitesses comprises généralement entre 5 et $150 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ tandis que la durée de transformation des réactifs en un point est souvent inférieure à la seconde [59, 47]. Une représentation schématique d'un tracé température-temps typique pour une réaction de synthèse de combustion est donnée sur la Figure 1.4 [58].

La SHS offre de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles (la calcination, la torréfaction, etc.). En effet, le procédé nécessite beaucoup moins d'équipements

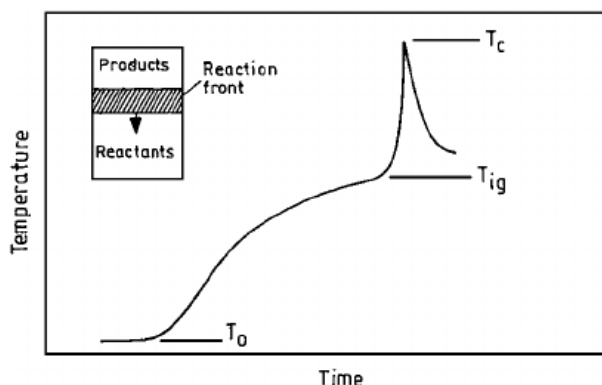


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de la courbe température-temps lors d'une réaction SHS [58]

et de temps, un faible coût d'investissement, une faible consommation d'énergie, une facilité de fabrication et une capacité de production de matériaux avec des propriétés et des caractéristiques uniques [52].

Les températures élevées de la synthèse SHS sont favorables à des effets « d'auto-purification » (évaporation des adjuvants volatils, désoxydation, etc.). La désoxydation, mais surtout le manque d'accès à l'oxygène extérieur dans les réacteurs SHS hermétiquement fermés font du SHS élémentaire l'une des méthodes efficaces pour la production de matériaux inorganiques avec une faible teneur en adjuvants nocifs, en particulier, l'oxygène [60].

Cependant, son utilisation pratique dans l'industrie est toujours rare, principalement parce que le contrôle de la réaction semble difficile. En effet le processus lui-même, constitué d'une onde de réaction, pouvant atteindre des températures très élevées avec des vitesses de chauffe importantes, souvent plus de $2000 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ et se propageant à des vitesses importantes (jusqu'à $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$), rend l'ensemble du processus difficile à appréhender [45], et ne peut être contrôlée qu'a priori, le contrôle pendant la réaction étant pratiquement impossible.

Suivant le mode d'ignition, on peut classer les réactions SHS suivant deux grandes catégories :

- Soit la réaction est amorcée localement à l'une des extrémités de l'échantillon par le biais d'une source chaude. Un apport d'énergie suffisant est nécessaire pour porter l'échantillon à la température d'ignition de la réaction SHS. Cet apport d'énergie doit être rapide pour éviter une conversion lente des réactifs. Dans ce cas-là, la réaction s'initie localement et se propage tout au long de l'échantillon sous une configuration d'une onde de chaleur sans aucun autre apport énergétique.
- Soit l'échantillon est chauffé dans son ensemble jusqu'à la température d'ignition, où la combustion se déclenche simultanément en tout point de l'échantillon. En

quelques dixièmes de secondes, la température maximum dite température de combustion, est atteinte dans tout le système. On parle alors d'explosion thermique [61].

Au cours des quarante dernières années, des centaines de composés différents, dont des nitrures, des borures, des carbures, des siliciures, des sulfures, des phosphures, des hydrures et des oxydes de nombreux éléments ainsi que des intermétalliques, des composites, des composés non stœchiométriques, et les solutions solides ont été synthétisées avec succès par cette méthode [54, 55, 56, 62, 43, 63, 64]. Certains matériaux ont pu bénéficier d'un développement industriel, et notamment les carbures de titane, de zirconium, de tungstène, de tantale, de bore et de silicium, le diborure de titane, le disiliciure de molybdène, les nitrures d'aluminium, de silicium et certains composites (par exemple, TiC-TiB₂ et SiC-Si₃N₄) ou des solutions solides telles que les SIALONs et l'oxynitride d'aluminium (AlON).

Outre la méthode SHS, la chimie classique [65], la décomposition solvothermique de l'hexacarbonyle de tungstène [66], l'explosion de fil électrique [67], le broyage à billes [68], dépôt physique en phase vapeur (PVD) [69], le chauffage par plasma d'un aérosol pour la condensation de vapeur [70], la synthèse par combustion en phase gazeuse [71], la synthèse en tube scellé utilisant WCl₆ et Si (SiMe₃)₄ [72] ou encore la sonoélectrochimie [73] ont été utilisées avec succès pour synthétiser des nanopoudres de tungstène. Contrairement à la SHS, les techniques mentionnées ci-dessus sont généralement limitées pour la mise à l'échelle [74] : seules de petites quantités peuvent généralement être produites.

En ce qui concerne les méthodes basées sur SHS, on peut faire la distinction entre les réactions SHS pures, par exemple en utilisant le WO₃ et Mg, NaN₃, NaBH₄ [74, 75], Figure 1.5, ou Zn avec un préchauffage du mélange réactionnel [74, 76], et les réactions thermites induites mécaniquement, de WO₃ avec Mg [68] ou Li₃N [77].

Il existe plusieurs variétés de réactions de thermite, également appelées réactions de déplacement, pour lesquelles une revue récente peut être trouvée dans la référence [78]. Les plus couramment utilisées sont celles qui impliquent une réduction de l'oxyde par Al ou Mg. Des exemples de composites céramiques produits avec ce type de réaction SHS comprennent : TiC-Al₂O₃ [79, 80, 81, 82, 83, 84, 85], TiB₂-Al₂O₃ [86, 87, 88], (WC,W)-Al₂O₃ [89] et bien d'autres.

L'utilisation de l'aluminothermie pour synthétiser des alliages a pour principal avantage, lorsqu'elle est réalisée sans diluant, de produire des produits liquides, permettant de couler les produits. La forte exothermicité de la réaction SHS engendre parfois une certaine porosité dans le matériau, ce qui est constaté dans le cas d'aluminures, notamment pour le FeAl et pour le NiAl [90, 91, 92].

1.3.1.4 Théorie de la propagation du front de combustion

Il existe plusieurs théories pour analyser le comportement des compositions durant leur synthèse par combustion. Ces théories tentent de trouver des relations entre les pro-

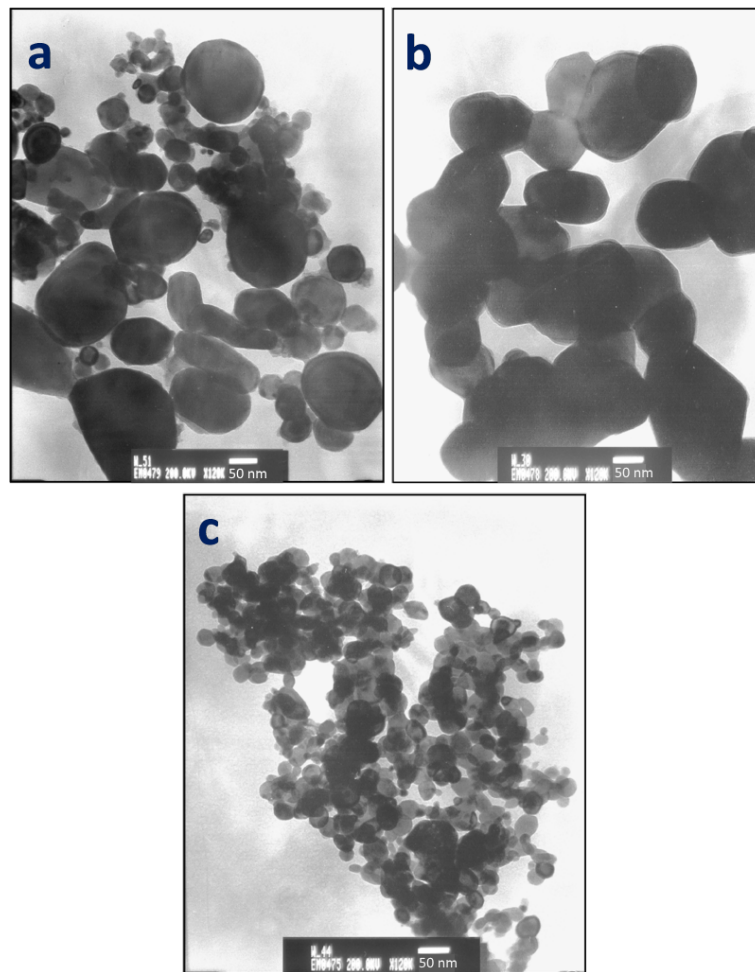


FIGURE 1.5 – Images MET des nanoparticules W préparées avec différents agents réducteurs : (a) Mg, (b) NaN_3 et (c) NaBH_4 [75].

priétés caractéristiques du processus, telles que la vitesse de propagation du front, et les paramètres variables du système tels que la taille des particules, la stœchiométrie, la température de combustion, etc.

La théorie de la propagation du front de combustion est basée sur une comparaison entre la diffusivité massique et la diffusivité thermique dans le mélange des réactifs solides. Elle modélise le comportement du système, dans lequel le transfert de masse par diffusion contrôle la cinétique de la réaction à l'échelle micrométrique, tandis que le transfert de chaleur pilote la cinétique de propagation du front de réaction à l'échelle macroscopique. Par conséquent, la synthèse par combustion est contrôlée par un fort couplage entre ces deux cinétiques, qui est, lors des travaux de modélisation, le plus souvent réduit à la seule analyse macroscopique, la cinétique chimique étant approximée par une loi d'Arrhénius [57]. Cependant, les travaux les plus récents de modélisation s'efforcent d'aller au delà de

ces hypothèses simplificatrices. Les phénomènes entrant en jeu lors de ces réactions sont cependant très complexes. Il a ainsi été reporté, par l'intermédiaire d'études expérimentales et théoriques, qu'un champ électromagnétique était généré lors de la combustion solide-solide des métaux [38, 39, 40, 52] et des champs électriques et magnétiques ont été détectés lors de l'oxydation [38, 39] ou de la nitruration des particules métalliques [45].

La présence de la propagation autoentretenu du front réactionnel est limitée aux réactions dont l'exothermicité est suffisamment élevée. Cette limite est souvent fixée de manière empirique à une température adiabatique minimale de 1800K, mais certaines réactions peuvent se produire dans certains cas à des températures significativement inférieures, notamment pour les réactions métal-chalcogène et les réactions impliquant des halogénures [93].

En outre, la réaction SHS est limitée par des considérations cinétiques, telles que la vitesse de la réaction et le taux du transfert de chaleur en avant du front. Ce dernier est gouverné par la conductivité thermique effective des réactifs et des produits, laquelle peut varier significativement au sein même du front de réaction, et dépend fortement de la température [41]. La difficulté de la synthèse du TaC par SHS est un exemple de limitation cinétique. La formation de ce carbure est une réaction fortement exothermique avec une température adiabatique égale à 2902 K, mais Ta et C ne réagissent pas dans les conditions de la SHS classique [42]. Parmi les techniques utilisées pour surmonter les limites cinétiques et thermodynamiques sans avoir recours à un préchauffage, nous présentons ci-dessous la SHS activée mécaniquement par broyage, qui jouera un rôle important au cours de nos travaux.

1.3.1.5 Le broyage mécanique et la mécanosynthèse (Ball milling)

Le principe de ce procédé est d'effectuer une diminution de la granulométrie de réactifs de façon à augmenter progressivement la réactivité des poudres. On aboutit ainsi à une augmentation de l'activité des poudres lors de la réaction SHS qui suivra cette étape, d'où l'appellation d'activation mécanique, couramment employée dans la littérature sous le terme de *Mechanical Activation*. Si cette étape est prolongée, on peut aboutir à une transformation partielle ou totale en produit finaux, d'où l'appellation de mécanosynthèse (*Mechanical alloying*) [94]. Dans certains cas, certains matériaux ne peuvent être synthétisés que par cette méthode [95].

La mécanosynthèse se définit comme un procédé de synthèse par cobroyage, en général à sec, de mélanges de poudres d'éléments purs ou combinés dans un broyeur à haute énergie [96, 97]. L'énergie mécanique fournie à la charge (poudres + billes) est telle que les billes sont dans leur grande majorité et en permanence en mouvement relatif [94]. Limitée d'abord à l'élaboration de superalliages à dispersion d'oxydes, la mécanosynthèse connaît maintenant un développement considérable en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux et, plus généralement, aux matériaux métastables [98]. Ainsi, divers nanomatériaux

ont pu être synthétisés : carbures et siliciures par broyage direct des éléments avec le carbone ou le silicium [99, 100, 101], composites métal-oxyde [96], etc.

Il existe différents types d'appareils destinés au broyage et à la mécanosynthèse, d'une part en fonction de la quantité de poudre à traiter (échelle « recherche » ou « industrie »), mais aussi en fonction de la granulométrie de départ et de la granulométrie finale désirée : en effet on ne peut pas utiliser le même appareil pour fragmenter une roche en gravier et en même temps pour réduire ce gravier en poudre [59]. Suivant le domaine d'utilisation, on retrouve plusieurs types de broyeurs : broyeurs domestiques, broyeurs industriels (broyeurs à couteaux, concasseur, broyeurs à boulets), et enfin des broyeurs destinés à la recherche (attriteurs, vibrobroyeurs et broyeurs planétaires) [59].

Pour la préparation de matériaux nanocristallins, un broyage à haute énergie est nécessaire, soit sous la forme d'un broyage planétaire, soit en utilisant un vibro-broyeur (souvent dénommé SPEX, du nom de la marque leader de ce type de broyeur). Outre la synthèse directe des matériaux, le broyage à billes à haute énergie permet de modifier les conditions dans lesquelles les réactions chimiques se produisent en modifiant la réactivité des mélanges de poudres broyées [102, 103], et en introduisant une énergie supplémentaire dans le système réactif qui réduit efficacement les barrières d'activation des réactions.

La Figure 1.6 montre l'évolution de la température enregistrée lors du broyage réactif d'un mélange de poudres de Zn et de Se dans un mélangeur SPEX 8000 [104]. Pendant la période d'activation initiale, la température du broyeur augmente progressivement à cause de l'énergie mécanique dissipée dans le broyeur. Dans l'exemple de cette figure, après environ 2300 secondes, le mélange de poudres atteint un état critique, et la réaction a lieu. Les réactifs sont consommés presque instantanément, avec une élévation brutale de la température, suivie par le refroidissement vers une température déterminée par l'équilibre entre l'apport d'énergie mécanique et la dissipation thermique (vers l'extérieur, mais surtout vers la jarre et les billes de broyage dans un premier temps). Le temps de réaction peut varier de quelques secondes à plusieurs heures selon le système et les conditions de broyage. Il dépend aussi du type de broyage (vibratoire, planétaire,...) et des paramètres du procédé comme le BPR (Ball-to-Powder Ratio) et la vitesse du broyage RPM (Rotation Per Minute).

Comparé à d'autres formes de réactions auto-entretenues, l'importance des propriétés mécaniques lors de la mécanosynthèse doit être soulignée car elles affectent fortement l'efficacité du broyage et par conséquent le temps de réaction. Par exemple, l'ajout d'un matériau inerte à un mélange réactif devrait augmenter le temps de réaction ou empêcher l'amorçage de la réaction, comme dans le cas où de l'acide stéarique est ajouté à un mélange de Zn-S, mais, au contraire, l'addition d'un oxyde dur peut raccourcir légèrement le temps de réaction car les particules d'oxyde abrasif augmentent l'efficacité de l'activation mécanique [105].

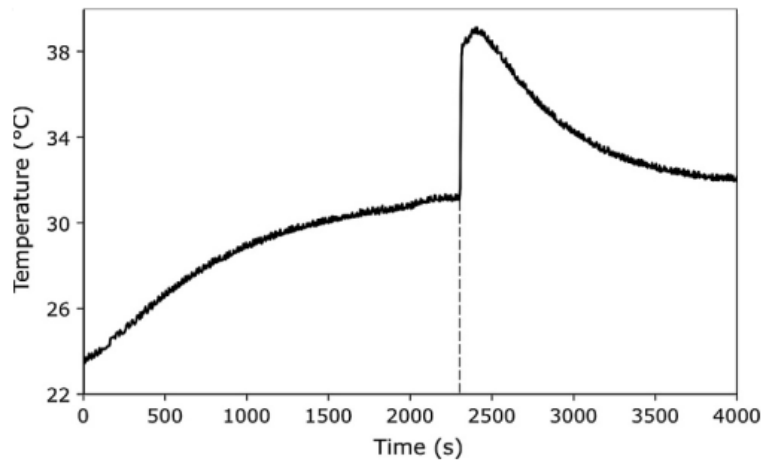


FIGURE 1.6 – Évolution de la température enregistrée lors du broyage du mélange de poudres Zn-Se [104]

L'énergie des chocs possède également un rôle crucial dans ces réactions. Par exemple, la cinétique de la réaction induite par broyage a été étudiée dans la mélange Ti-C en fonction de la composition, de l'énergie de collision des billes de broyage et le volume de la charge de poudre [106]. Dans cette étude, la réaction exothermique nécessitait une énergie de collision minimale de 0,027 J. Cependant, seule une transformation mécano-chimique progressive se produit si l'énergie de collision est supérieure à 0,155 J ou si la masse de la poudre est inférieure à une valeur critique.

Ainsi, la mécanosynthèse, ou réaction chimique induite mécaniquement (MICR), qui consiste à démarrer la réaction dans des conditions de broyage à haute énergie, a été utilisé avec succès pour la synthèse de différents nanomatériaux, et notamment de poudre de tungstène nanométrique [1], et le lecteur peut se référer à la référence [107] pour une bibliographie relativement exhaustive.

1.3.1.5.1 Modes de broyage La Figure 1.7 présente les différents modes de broyage :

Percussion Ce mode de broyage utilise l'énergie cinétique du milieu de broyage, c'est-à-dire des grains de poudre « en vol » à l'intérieur du broyeur ou celle des billes de broyage. La capacité du choc à fragmenter un grain est conditionnée soit par l'amplitude de l'énergie cinétique du corps broyant sur ce grain ou celle de la projection du grain sur la paroi. Dans ce mode de broyage, si la poudre est fragile, les grains sont sujets à la fragmentation par rupture globale de leur volume ce qui réduit considérablement leur taille. A la fin du broyage, il est possible d'obtenir une poudre globalement monodisperse [108]. Les chocs générés ont généralement deux composantes, normale et tangentielle à la paroi du contenant, induisant écrasement et cisaillement, respectivement. En règle générale, les broyeurs

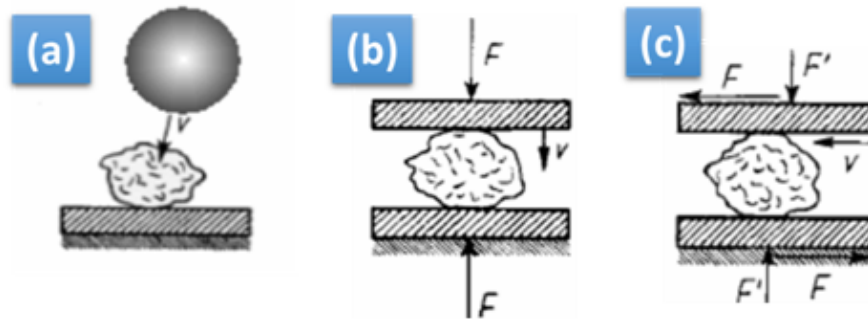


FIGURE 1.7 – Différents mode de broyage : (a) percussion; (b) écrasement; (c) cisaillement [108].

planétaires sont calculés pour favoriser l'écrasement, alors que les broyeurs à mortier privilégient le cisaillement.

Écrasement Ce mode de broyage peut être appliqué sans énergie cinétique, notamment dans le cas des concasseurs à mâchoires. Dans le cas du broyage à haute énergie, il se produit lorsque les billes viennent heurter la paroi orthogonalement. Selon le comportement ductile ou fragile de la poudre, les particules peuvent être aplaties ou brisées [108].

Cisaillement Dans ce mode, la force appliquée est tangentielle à la surface de la particule, ce qui mène à la production d'une grande quantité de particules fines, due à la dégradation progressive de la surface des grains. Selon l'intensité des chocs, on peut obtenir une poudre avec des grains de tailles différentes (taille des grains initiaux, et taille de grains très fins) [108]. Certains broyeurs planétaires, permettant d'ajuster indépendamment la vitesse de rotation de la jarre et celle du plateau, permettent de modifier chacune de ces composantes d'écrasement et de cisaillement

1.3.1.6 SHS induite par une activation mécanique (MASHS)

Les produits issus de la mécanosynthèse sont des matériaux technologiquement importants, et la mécanosynthèse est considérée comme une méthode simple et efficace pour préparer de petites quantités de matériaux réfractaires tels que MoSi_2 et TiB_2 . La mise à l'échelle jusqu'à de grandes quantités est difficile car la libération brusque d'une grande quantité de chaleur dans le broyeur peut être problématique. Une solution possible est la combinaison de l'activation mécanique suivie par le procédé SHS traditionnel, appelé MASHS c'est-à-dire la SHS activée mécaniquement par broyage [44]. Ce procédé a été appliqué avec succès pour la synthèse de plusieurs intermétalliques [109, 110, 111, 112].

Lorsqu'un mélange de poudre hautement réactif est activé dans un broyeur à billes, la taille des grains diminue, les composants chimiques sont mélangés sur une échelle de plus en plus fine et des défauts de réseau chimiquement actifs sont créés. Des couches

d'oxydes natives à la surface des poudres métalliques peuvent également être détruites. Par conséquent, l'initiation et la propagation d'une réaction auto-entretenue deviennent plus faciles, et l'activation mécanique préalable favorise ainsi la réaction SHS. Des exemples typiques sont les systèmes de transition métal-métalloïde (par exemple, Ti + C, Mo + 2Si), des thermites (par exemple, CuO + Al) et des mélanges métal-chalcogène (par exemple, Zn + S) [93].

Matteazzi et Le Caer [96] ont synthétisé des nano-composites de α -Al₂O₃ et de nombreux métaux (V, Cr, Mn, Co, Hf, Cu, Zn, Hf, Mo et W) en utilisant la réduction des oxydes de ces métaux avec de l'aluminium. Les techniques de broyage utilisées comprenaient le vibrobroyeur à billes et le broyage planétaire à billes, et leurs résultats montrent que la cinétique de réaction est plus lente avec le vibrobroyeur qu'avec le broyage planétaire. Des nanocomposites d'une taille moyenne de 10-30 nm ont été synthétisés avec succès. Ces résultats indiquent que cette synthèse pourrait éventuellement synthétiser les mêmes composites que ceux produits en utilisant une synthèse de combustion classique, par exemple Al₂O₃-TiC-Al, mais avec une microstructure beaucoup plus fine.

Différents effets significatifs de l'activation mécanique (MA) ont été montrés, comme une diminution de la température d'ignition, une augmentation de la vitesse du front de combustion ; par exemple, dans le système Mo+2Si [113, 114], l'activation mécanique peut multiplier la vitesse du front de combustion par un facteur trois par rapport à la valeur classique obtenue dans des conditions d'amorçage similaires. Dans certains cas, les conditions de l'activation mécanique peuvent surmonter l'obstacle thermodynamique et permettre l'ignition du front de combustion dans le processus de pressage à froid des disiliciures intermétalliques [115].

Signalons enfin qu'il existe différentes variations du procédé SHS :

- L'utilisation de la chaleur générée par la réaction est la plus évidente d'entre elles. Un « four chimique », où la réaction SHS est utilisée uniquement pour générer de la chaleur, est une application réaliste en raison du faible coût des réactifs de certaines réactions [116] ;
- L'utilisation de la chaleur générée par la réaction pour densifier le matériau peut également être envisagée. Ainsi, un composite NiAl-ZrO₂ dense peut être produit en combinant une explosion thermique avec un pressage à chaud [117], et des massifs de MoSi₂-Al₂O₃ à base de matériaux à gradient de fonction (FGM) avec différentes teneurs en alumine ont été préparés en utilisant une réaction SHS entre le trioxyde de molybdène, l'aluminium et le silicium ou la silice à température ambiante [118] ;
- La réparation et les revêtements, notamment pour réparer et recouvrir des pièces de superalliage à base de Ni.
- La production de nano-intermétalliques entièrement denses par frittage SPS ; l'effet simultané d'un champ électrique combiné à une pression appliquée pendant la combustion, utilisant le procédé de synthèse SHS sous champ, en anglais *field-activated pressure-assisted synthesis process*, s'est révélée appropriée pour produire des com-

posés intermétalliques denses de bonne qualité dans un procédé en une étape à partir de mélanges de poudres activés mécaniquement. La faisabilité de cette nouvelle approche pour la synthèse et la densification simultanées des nanomatériaux a été démontrée pour FeAl, NbAl₃ et MoSi₂ [119, 120, 121] .

1.4 La synthèse d'oxydes par procédé Sol-Gel

1.4.1 Principe de la méthode

La méthode « sol-gel », abréviation de « solution-gélification », est une technique de synthèse par chimie douce pouvant conduire à des matériaux très purs de stœchiométrie contrôlée [122], et c'est la méthode la plus utilisée pour générer des oxydes métalliques nanostructurés. La synthèse par chimie douce est lente, mais ne nécessite pas un apport important d'énergie par effet joule. La littérature fournit un grand nombre de publications mettant en jeu cette méthode.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- La voie inorganique ou colloïdale : Elle est réalisée à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, raison pour laquelle elle est rarement utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- La voie métallo-organique ou polymérique : Elle est obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [123].

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH (où M est un métal); puis intervient la polycondensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

Deux types de condensation sont possibles [122, 124] : la réaction de condensation s'effectue via un mécanisme d'addition nucléophile avec un transfert de proton suivie par une élimination soit d'une molécule d'alcool (alcoxolation), soit d'eau (oxolation).

Le système est à l'état liquide avant sa conversion en gel en fonction des paramètres de synthèse et du degré d'avancement de la réaction. Ainsi, le matériau final peut prendre des formes très différentes : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (Figure 1.8) [122].

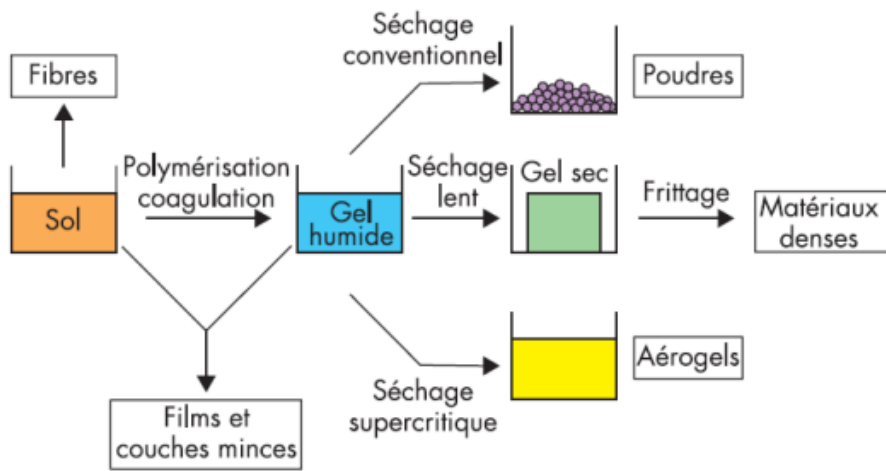
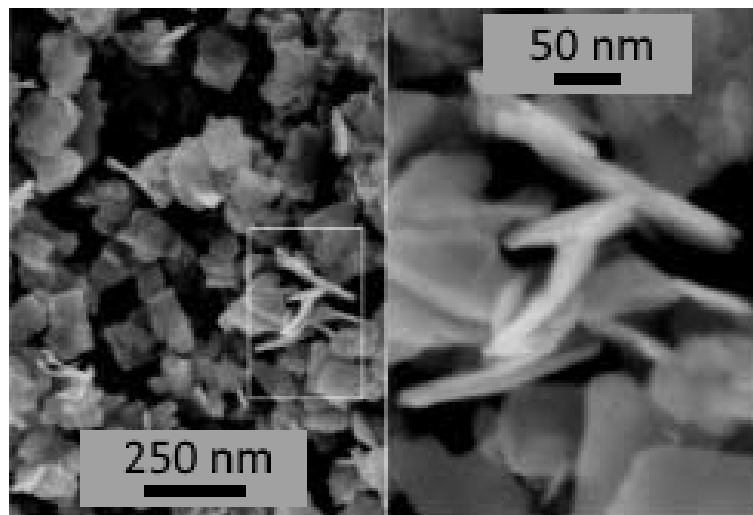


FIGURE 1.8 – La transition sol-gel et ses produits [122]

FIGURE 1.9 – Image MEB de plaquettes de WO_3 obtenus par Perry *et al.* [125].

1.4.2 Méthodes de synthèse de l'oxyde de tungstène

1.4.2.1 A partir du paratungstate d'ammonium

Perry *et al.* ont synthétisé du trioxyde de tungstène sous forme de plaquettes de l'ordre de la centaine de nanomètres de diamètre et d'épaisseur inférieure à 10 nanomètres (Figure 1.9) à partir du paratungstate d'ammonium $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot nH_2O$ dans l'acide chlorhydrique concentré HCl [125].

Il est également possible de dissoudre le paratungstate d'ammonium dans de l'eau distillée, puis d'acidifier la solution avec de l'acide nitrique afin de précipiter l'oxyde, des particules d'une trentaine de nanomètre sont obtenues (Figure 1.10) [126].

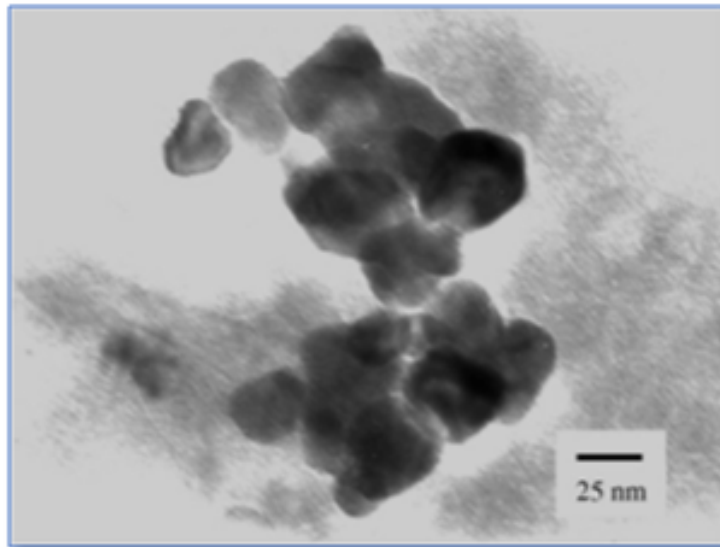


FIGURE 1.10 – Image MET des particules de WO₃ obtenus par Supothina *et al.* [126].

1.4.2.2 A partir du tungstate de sodium

Une méthode relativement simple consiste à dissoudre du sodium tungstique Na₂WO₄·2H₂O dans de l'eau, puis rajouter l'acide chlorhydrique HCl jusqu'à obtention d'un gel, et enfin dissoudre l'ensemble dans l'acide oxalique afin de stabiliser la dispersion. En fonction du pH, les particules obtenues sont plus ou moins sphériques de différentes tailles, de l'ordre de 10 à 200 nm. Malheureusement les particules obtenues contiennent un certain nombre d'impuretés [127].

Un brevet rapporte la possibilité de synthétiser des particules de tungstène et de trioxyde de tungstène de moins de 5 nm au moyen d'une synthèse par double émulsion [128]. D'une part, une émulsion contenant du sodium tungstique, et d'autre part une émulsion contenant de l'acide chlorhydrique. Ces deux émulsions sont ensuite mélangées et, après un temps de réaction, du charbon actif est ajouté pour « accrocher » les particules, que l'on fait ensuite précipiter avec de l'acétone. L'inconvénient de cette méthode réside dans la nécessité d'utiliser du charbon actif difficile à éliminer par la suite, ainsi que des grands volumes de solvants nécessaires pour les réactions en émulsion.

1.4.2.3 A partir de l'hexacarbonyle de tungstène

Pour la synthèse du trioxyde de tungstène, l'hexacarbonyle de tungstène W(CO)₆ a été utilisé comme précurseur pour les deux voies de synthèse. La première repose sur le prin-

cipe de décomposition sonochimique dans le diphénylméthane à chaud [129]. La morphologie des particules varie en fonction de la calcination, et on peut obtenir des dendrites de grandes tailles, des bâtonnets de 20-50 nm de diamètre ou encore des particules de 20-100 nm de diamètre.

La deuxième voie de synthèse utilise le principe de décarbonylation oxydative grâce au triméthylamine N-oxyde (TMAO). Dans ce cas-là, $W(CO)_6$ et TMAO sont dispersés dans de l'oleylamine puis chauffés à 22-270°C [130, 131]. En fonction de la température et du temps de murissement, il est possible d'obtenir du $W_{18}O_{49}$ sous forme de bâtonnets nanométriques de 25 à 130 nm de longueur et de quelques nanomètres de diamètre.

1.4.2.4 A partir de l'hexachlorure de tungstène

L'hexachlorure de tungstène est dissout dans l'alcool benzylique comme solvant, utilisant le principe de la réaction sol-gel non-hydrolytique, et la solution est chauffée à 100°C pendant 48h [132]. On obtient d'abord, après récupération, des plaquettes carrées nanométriques de 100 nm de coté sur quelques nanomètres d'épaisseur (Figure 1.11).

Ce type de synthèse « sol-gel non hydrolytique » dans l'alcool benzylique a été reprise par d'autres laboratoires, en modifiant les conditions expérimentales. Il est ainsi possible de reproduire cette réaction par voie ultrasonique [133].

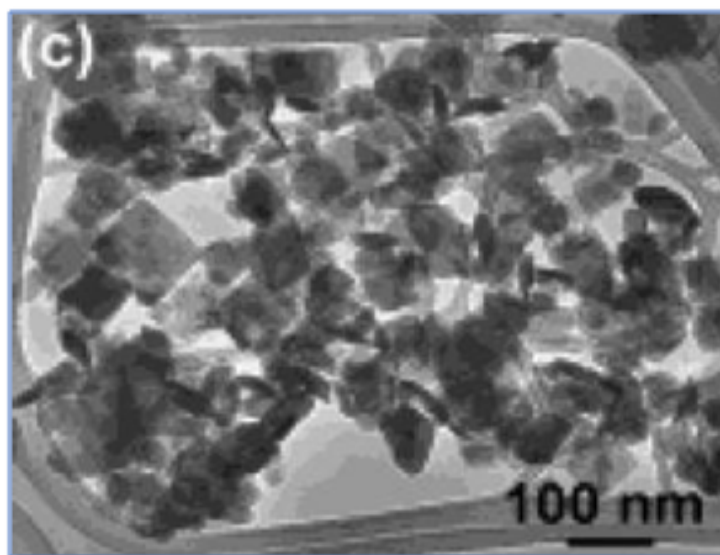


FIGURE 1.11 – Image MET des nano-plaquettes de WO_3 obtenues par Niederberger *et al.* [132]

Pol *et al.* [134] ont synthétisé des tiges de WO_3 d'environ 200 nm de diamètre et quelques microns de longueur à partir de $\text{WO}(\text{OCH}_3)_4$ sous pression autogène à température ambiante (Figure 1.12).

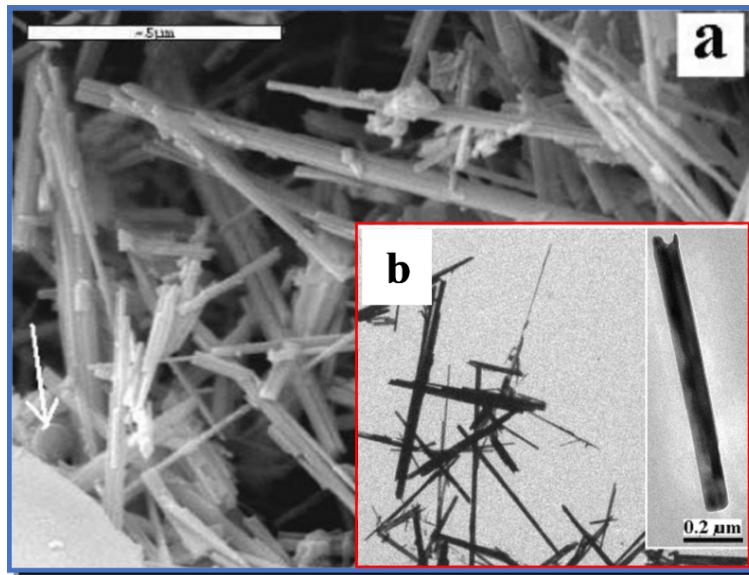


FIGURE 1.12 – (a) Image MEB de WO_3 en forme de bâtonnets et (b) Image MET des tiges de WO_3 obtenus par Pol *et al.* [134].

Dans la littérature plusieurs méthodes existent donc pour synthétiser du trioxyde de tungstène avec différentes morphologies. Parmi toutes ces méthodes, chacune présente des avantages et des inconvénients. Durant notre travail de thèse, nous avons choisi d'utiliser le procédé sol-gel afin de synthétiser nos poudres de WO_3 à partir de l'hexachlorure de tungstène comme précurseur et de l'éthanol comme solvant.

1.5 Procédés d'élaboration des matériaux denses nanostructurés

Des études récentes montrent que les faibles granulométries sont favorables pour améliorer la ductilité et l'usinabilité du tungstène, ainsi que la résistance à l'ablation et à la spallation si ce matériau doit être utilisé dans un environnement de fusion thermonucléaire.

Nous présenterons ici différentes méthodes permettant d'obtenir des matériaux denses nanostructurés, en mettant l'accès plus particulièrement sur les procédés de métallurgie des poudres que nous utiliserons au cours de ce travail. Ces procédés pour le compactage et le frittage des matériaux sont divers. Les plus courants sont le compactage isostatique à chaud ou *Hot Isostatic Pressing* (HIP), le pressage à chaud ou *Hot Pressing* (HP), le frittage flash ou *Spark Plasma Sintering* (SPS), le compactage isostatique à froid ou *Cold Isosta-*

tic Pressing (CIP). Durant notre travail, les matériaux nanostructurés sont obtenus par le procédé frittage flash SPS que nous présenterons plus en détail en faisant une synthèse sur tous les paramètres qui peuvent influencer sur la structure et les propriétés du produit final.

1.5.1 Electrodeposition (ED)

L'électrodeposition est une méthode d'élaboration de matériaux métalliques, d'oxydes ou de semi-conducteurs qui s'effectue en une seule étape [135]. Le principe de cette méthode consiste à appliquer un courant pulsé ou alternatif à l'aide d'électrodes dans une solution aqueuse contenant les ions du métal à déposer. Le matériau dense se forme par le dépôt des ions réduits qui s'effectue sur l'une des deux électrodes. De nombreux paramètres permettent de modifier la microstructure des matériaux comme l'intensité du courant, le pH, la température ou la nature de la solution. On notera toutefois que la différence de potentiel et la fréquence du courant pulsé régissent les microstructures les plus fines.

L'électrodeposition permet de produire des matériaux nanostructurés présentant une forte densité et une microstructure très fine avec une distribution de taille de grains étroite. Les épaisseurs obtenues avec cette méthode vont de quelque μm à plusieurs centaines de μm . Cependant, la taille du matériau élaboré ne peut aller au-delà de 2 mm d'épaisseur. L'électrodeposition du tungstène, est une technique attrayante pour la préparation de revêtements métalliques en raison de son potentiel à recouvrir des surfaces étendues, complexes, et un coût relativement faible par rapport aux techniques VPS, PVD et CVD qui seront décrites par la suite [136, 137, 138, 139, 140]. La Figure 1.13 présente un exemple de microstructure de tungstène élaboré par électrodeposition [141].

Ce procédé permet aussi d'obtenir de nombreux matériaux denses comme le trioxyde de tungstène (Figure 1.14) [142], le tungstène [143, 144], nickel-tungstène [145, 146], tungstène-

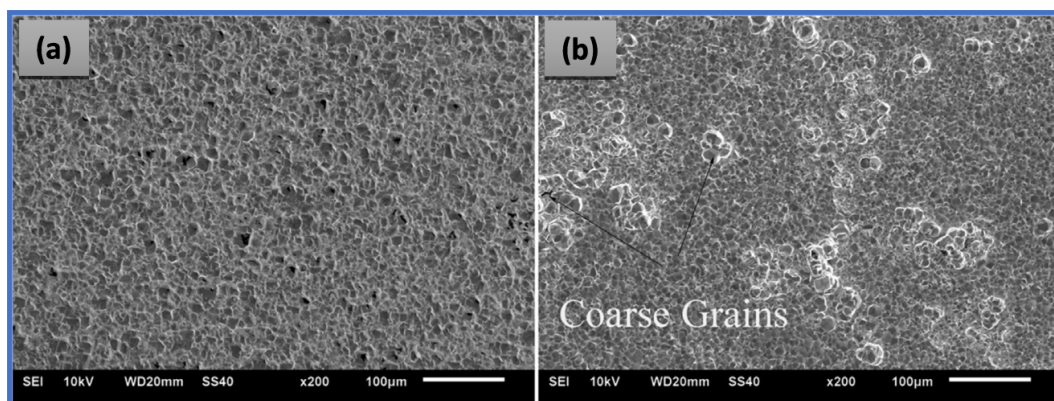


FIGURE 1.13 – Image MEB de W obtenue par électrodeposition à différents cycles de travail (a) 0.3 et (b) 0.7 [141].

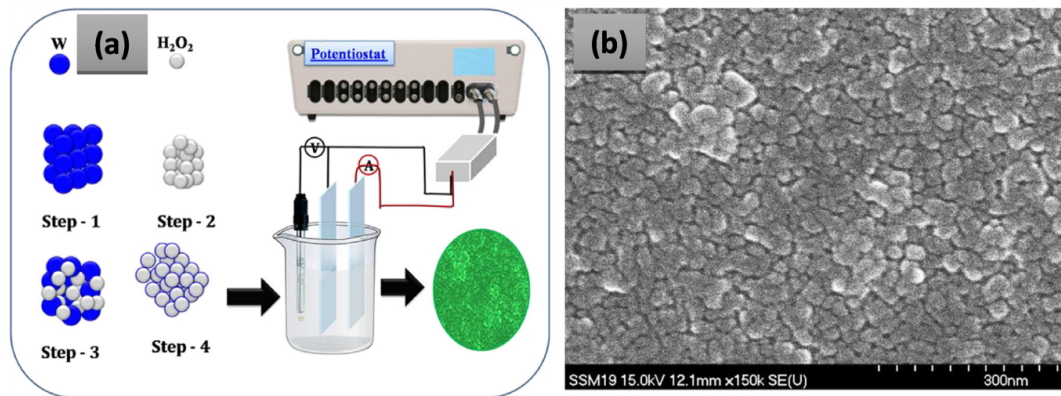


FIGURE 1.14 – (a) Mécanisme de croissance d'un film mince de WO₃ élaboré par électro-déposition; (b) : Image MEB du film mince de WO₃ [142].

nickel-cuivre [147], le cuivre [148, 149, 150], le nickel [151], le fer [152, 153], le palladium [154, 155] ..., avec moins de porosité et avec une microstructure généralement homogène avec moins de contamination (grains équiaxes, faible quantité d'oxygène).

1.5.2 VPS, CVD et PVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD, *Chemical Vapor Deposition*) et le dépôt physique en phase vapeur (ou PVD, *Physical Vapor Deposition*) sont deux méthodes de dépôt sous vide, à partir de précurseurs gazeux [156, 157]. Les trois méthodes PVD, CVD et la pulvérisation plasma sous vide (VPS, *Vacuum Plasma Spray*) ont été étudiées ces dernières décennies dans le but d'obtenir des revêtements de W de haute qualité [158, 159]. Le dépôt se fait à partir d'un matériau que l'on désintègre soit en l'évaporant (en chauffant à très haute température), soit en le pulvérisant par un bombardement ionique. En général, ces techniques sont utilisées pour élaborer des couches minces ou recouvrir des matériaux afin de les protéger de la corrosion et l'oxydation (Cr, Al Si) ou bien de les rendre plus résistants.

Nagasaka *et al.* ont ainsi préparé avec succès le revêtement sur substrat d'alliage V-4Cr-4Ti par VPS et brasage et étudié les propriétés mécaniques des revêtements de W [160, 161]. La Figure 1.15 présente un exemple d'un revêtement de W élaboré par VPS avec du W75Cu25 comme substrat [162].

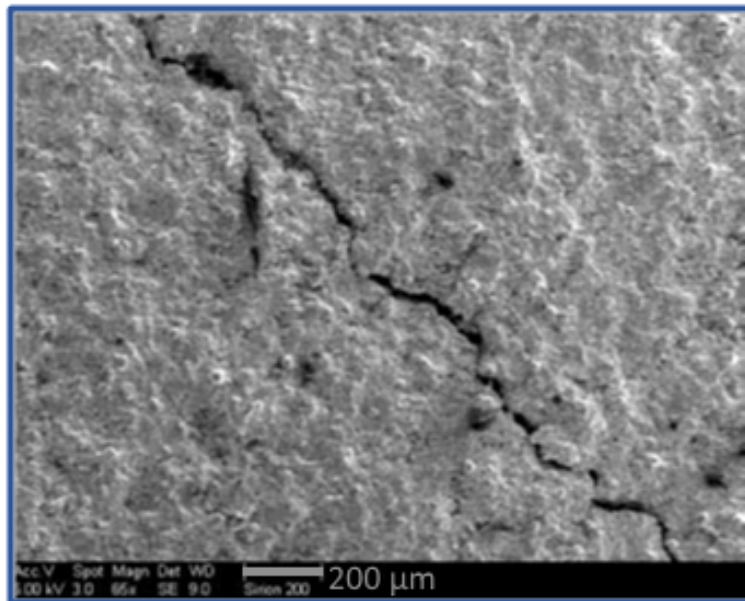


FIGURE 1.15 – Image MEB d'une fissure de W-VPS avec du W75Cu25 comme couche intermédiaire (intercouche) [162].

1.5.3 Métallurgie des poudres

Le tungstène et les alliages à base de tungstène peuvent être préparés par des procédés de la métallurgie des poudres [163]. La métallurgie des poudres nécessite deux étapes, la première étant la synthèse des particules et la seconde étant l'étape de frittage souvent associé à l'application d'une charge. Les poudres sont considérées comme des matières premières en métallurgie des poudres et peuvent être obtenues par différentes méthodes d'élaboration, et notamment par le procédé SHS [164].

1.5.3.1 La compaction isostatique (HIP ou CIC)

Le HIP permet d'obtenir des pièces métalliques à partir de poudres ayant une microstructure uniforme et dense, bien que généralement considéré comme couteux [165]. Le principe de ce procédé consiste à remplir de poudre une capsule en acier inoxydable de forme cylindrique. Cette étape peut être effectuée dans une boîte à gants sous une atmosphère inerte comme l'argon. Par la suite, la capsule est soumise à un pompage afin d'expulser le gaz contenu à l'intérieur pour minimiser la porosité dans le matériau final. Le pompage peut durer trois jours pour des poudres micrométriques voire deux semaines pour les poudres nanométriques. Une fois qu'un vide secondaire de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ Pa est atteint, la capsule est scellée et mise dans le container de l'appareil de HIP pour la compaction. La température et la pression peuvent atteindre des valeurs élevées jusqu'à plus de 1000 °C et 300 MPa [165, 166]. Toutefois, ces valeurs sont à optimiser selon le matériau élaboré. L'objectif étant de limiter le grossissement des grains, le frittage peut alors s'effec-

tuer à des températures relativement peu élevées. Sous l'action simultanée de la pression et de la température, la densité du matériau augmente pour atteindre la valeur théorique du produit [167, 165]. La microstructure peut faire l'objet de déformation plastique durant l'opération à cause de la pression importante. Les temps de maintien en température sont plus longs comparés à ceux appliqués au SPS, et peuvent aller au-delà d'une heure, selon le matériau [168]. Le laboratoire LSPM a mis au point un dilatomètre afin de mieux contrôler le processus de compactage [168]. Ce dilatomètre permet de suivre, en continu pendant le cycle HIP, l'évolution d'une dimension d'une capsule cylindrique [166].

La cellule rétrécit avec la poudre de la même façon dans toutes les directions car la pression est isostatique [169]. La poudre ainsi densifiée possède la même forme que la cellule. La Figure 1.16 présente la photo du montage utilisé au sein du laboratoire LSPM, la flèche rouge indiquant la cellule après compactage, montée sur un dilatomètre [169]. La capsule est finalement retirée pour en extraire le matériau massif. La caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques sont toujours nécessaires pour contrôler et valider le cycle HIP.

Monge *et al.* ont élaboré du W et des alliages à base de W (W-0,5%Y₂O₃, W-4% Ti-0,5% Y₂O₃ et W-2% Ti-0,47% Y₂O₃, en pourcentages massiques) par HIP à 1550 K pendant 2 heures, avec une pression de 195 MPa. Après le premier compactage le massif obtenu possède une densité relative de 92,7%. Une fois la capsule retirée, le compact a subi un deuxième HIP à 1973 K pendant 30 minutes sous atmosphère d'argon pur avec une pression égale à 195 MPa. A noter que le deuxième compactage n'a produit aucune augmentation significative de la densité du massif [170]. La Figure 1.17 montre la microstructure du



FIGURE 1.16 – Appareil HIP, la flèche rouge indique la capsule après compactage montée sur un dilatomètre [169].

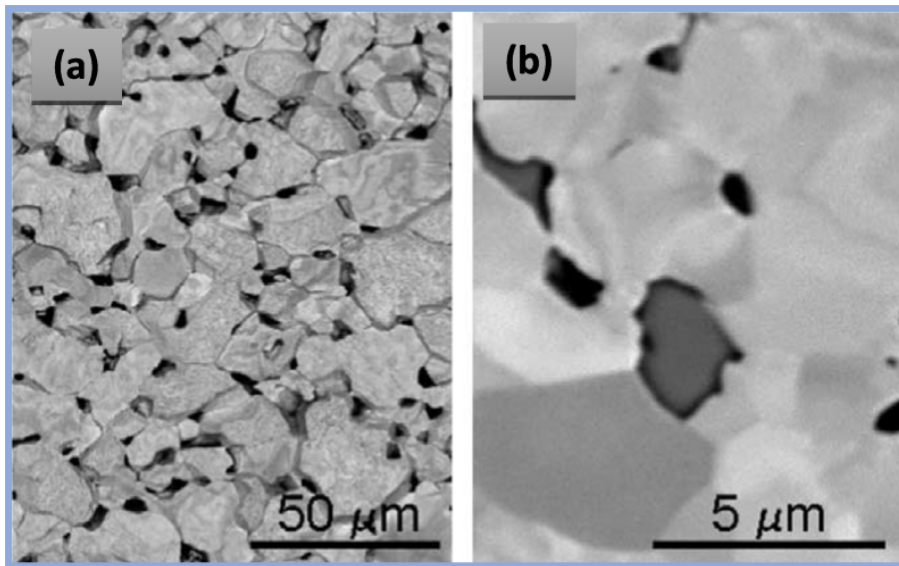


FIGURE 1.17 – Image MEB du massif du W consolidé par HIP, (a) : après 30 min à 1973 K et 195 MPa; (b) gravé avec le réactif de Murakami. [170]

massif du W après le deuxième compactage HIP, avec une taille moyenne des grains de 4.4 μm .

D'autres alliages à base de W comme le W-1% La_2O_3 , W-4%V, W-2%V et W-4% V-1% La_2O_3 ont été élaborés par HIP à 1573 K pendant 2 heures avec une pression de 195 MPa [171]. La Figure 1.18 présente une microstructure du massif W-4V élaboré par HIP. On observe sur l'image des zones riches en W et V respectivement.

1.5.3.2 La compaction isostatique à froid (CIP)

C'est une technique de mise en forme par compactage de poudre à température ambiante [172]. Une boudruche remplie de poudre est plongée dans un liquide renfermé dans un conteneur et le fluide est alors comprimé à haute pression, par le moyen de l'avancement d'un piston, communiquant une pression isostatique à la boudruche en élastomère. Les grains de la poudre comprimée se réarrangent et subissent des déformations élastoplastiques, et les pores diminuent au fur et à mesure que la pression augmente. Néanmoins il subsiste une porosité résiduelle non négligeable. Elle est souvent comprise entre 10 et 20% et dépend de la taille des particules, de la nature de la poudre, et de la pression appliquée : l'élaboration se faisant à froid, il n'y a donc pas d'activation thermique et de diffusion atomique.

Pour finaliser la densification, il faut à la suite du CIP procéder à une densification ultime (frittage par exemple). Cette technique a pour avantage la possibilité de produire des pièces de grandes dimensions ou de pré-compacter des matériaux ne supportant pas ou

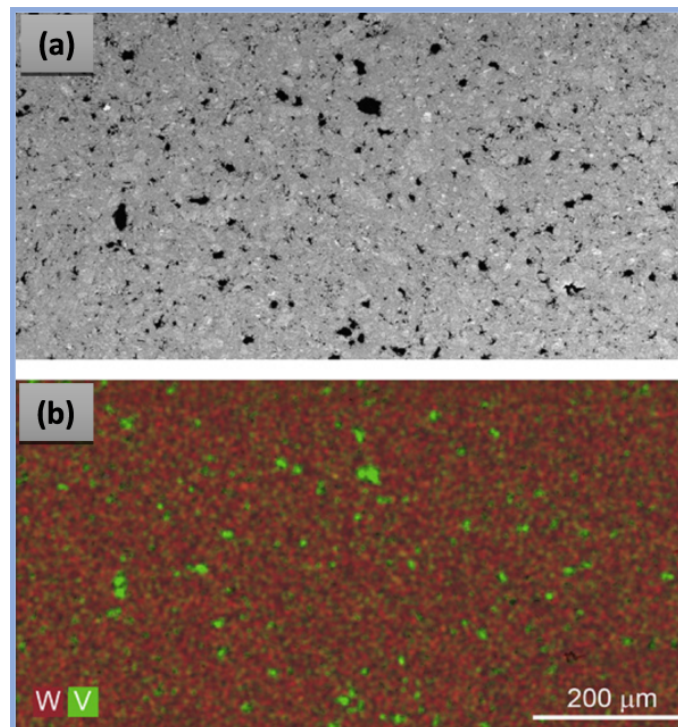


FIGURE 1.18 – Microstructure du massif WV élaboré par HIP, (a) : Image MEB; (b) Cartographie élémentaire EDX. En rouge, le tungstène; en vert, le vanadium. [171]

peu la température. C'est le cas par exemple de matériaux à base de poudres céramiques supraconductrices [173] ou de nanopoudres [174]. Dans certains cas, pour limiter encore la température nécessaire au frittage, on peut encore associer au CIP une étape d'extrusion hydrostatique différentielle (Figure 1.19), en limitant la réduction de section afin de ne pas créer dans le matériau une orientation cristalline préférentielle (texture).

1.5.3.3 Le pressage à chaud (HP)

Le pressage à chaud (*Hot Pressing*, HP) consiste à introduire la poudre dans une matrice à pistons en graphite et appliquer une charge uniaxiale sous une atmosphère inerte (argon, azote ou hélium) ou sous vide. Cette méthode permet d'assurer des traitements thermiques jusqu'à 2000°C, en appliquant une charge entre 1 à 10 kN. Le chauffage de la matrice contenant la poudre est assuré par radiation d'éléments chauffants, positionnés autour du système matrice-pistons destiné à la compaction du lit de poudre. Ainsi, l'échantillon est chauffé par conduction thermique de la surface externe de la matrice vers la poudre elle-même. La vitesse de montée en température est limitée à environ $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la vitesse de refroidissement prend quelques heures environ à $10\text{-}15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La mesure de température est effectuée au niveau de la surface de la matrice à l'aide d'un pyromètre infrarouge.



FIGURE 1.19 – Schéma de principe de l'extrusion hydrostatique différentielle; la poudre est encapsulée dans une billette qui, du fait d'une pression amont supérieure à la pression aval, est forcée au travers d'une filière en carbure de tungstène.

Guo *et al.* [175] ont élaboré du W et alliages de W-V à différents pourcentages massiques de vanadium 1, 5 et 10% respectivement. Les poudres ont été mélangées dans un broyeur planétaire à billes (billes en Molybdène) pendant 30h, avec une vitesse de 380 RPM et un BPR de 4 :1. Les poudres broyées ont ensuite été consolidées par HP à 1800 °C pendant 2 heures avec une pression de 20MPa. Selon Guo *et al.*, les densités relatives (DR) des échantillons frittés dépendent fortement de la teneur en V, augmente avec le pourcentage de V. Une DR maximale de 97,7% est obtenue pour l'alliage W-10V, tandis que le minimum de 92,2% est observé pour le massif de W pur. La Figure 1.20 présente la microstructure et l'analyse EDX du massif W-10V.

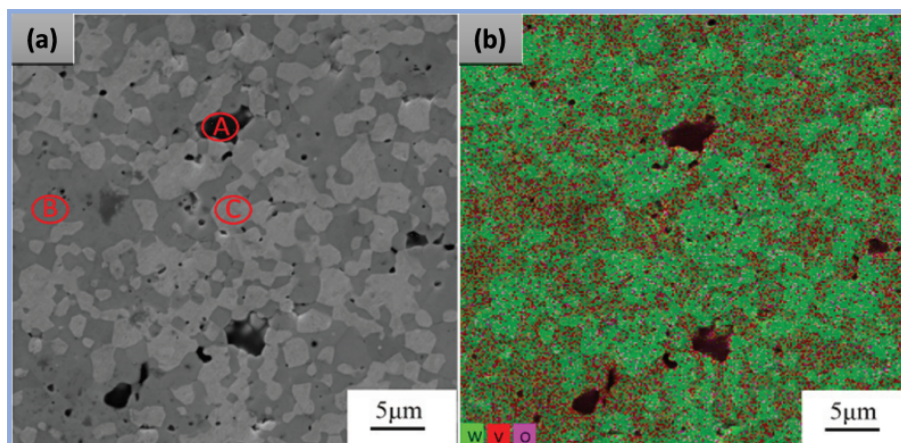


FIGURE 1.20 – (a) Image MEB et (b) Cartographie EDX de la surface du massif poli W- 10V. Les zones A, B et C représentent une phase enrichie en V, alliage W-V et W respectivement [175]

1.5.3.4 le frittage flash (SPS)

Le frittage flash ou *Spark Plasma Sintering* (SPS) est une technique de frittage sous charge assistée/activée par un courant électrique (ECAS : Electrical Current Assisted/Activated Sintering) et est une méthode particulièrement efficace pour la consolidation des poudres [176]. La technique SPS est également connue sous le nom de FAST (Field Assisted Sintering Technique), PAS (Plasma Assisted Sintering), PECS (Pulsed Electric Current Sintering) ou encore EPAC (Electric Pulse Assisted Consolidation).

1.5.3.4.1 Bref historique Le premier brevet reportant le frittage assisté par un courant électrique est attribué à Bloxam [177]. En 1906, Bloxam cherchait un procédé pour compacter des poudres de métaux réfractaires de tungstène ou de molybdène dans le but d'obtenir des filaments de lampes à incandescence. Les filaments étaient réalisés sans application de pression mais en faisant traverser l'échantillon par un courant électrique continu dont le rôle était de chauffer par effet Joule en utilisant la résistance du matériau et de réduire la surface d'oxyde présente sur les particules. Cette méthode aura permis d'accroître la quantité de lumière émise par les filaments incandescents [178].

D'autres brevets ont ensuite vu le jour dont notamment le brevet de Weintraub et Rush [179] qui ont couplé pour la première fois l'application d'un courant et d'une pression. Les améliorations des paramètres opératoires, avec une tension appliquée qui pouvait atteindre 15 kV, permirent d'atteindre des températures de l'ordre de 2000°C nécessaires à la densification de poudres de matériaux réfractaires à base de carbures ou de nitrures conducteurs. Plus tard, d'autres brevets ont été déposés, comme celui de Duval et Adrian en 1922 [180], permettant le frittage de matériaux isolants tels que la zircone ZrO_2 , l'oxyde de thorium ThO_2 et l'oxyde de tantale Ta_2O_5 et celui de Hoyt en 1927, qui permettait de fritter un mélange de poudre WC/Co en quelques minutes en appliquant simultanément une charge mécanique uniaxiale et un courant électrique, Figure 1.21 [181].

La forte demande industrielle entre les années 20 et 40 pour la production d'outils de coupe à base de WC-Co [182] et des meules à base de diamant, difficiles à fritter, a fortement contribué à l'avancée du développement des technologies de Resistance Sintering (RS) [178]. En 1933, Taylor [183] a réalisé la densification du WC/Co en quelques secondes en modifiant la conception originale de Hoyt. En 1944, Cremer [184] a breveté un appareil capable de fritter des poudres métalliques en très peu de temps (1/60 à 1/15 de seconde) en appliquant simultanément une pression mécanique et un courant alternatif ou direct d'environ 20 kA, correspondant à une densité de courant de l'ordre de $620 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-2}$, en fonction de la nature des poudres à fritter, du taux de porosité du compact et de l'épaisseur de ce dernier. Selon Cremer [184], le passage d'un fort courant à travers l'échantillon amène instantanément les joints de grains proches de leur température de fusion les rendant ainsi suffisamment plastique pour permettre, sous l'application d'une pression, l'élimination de la porosité.

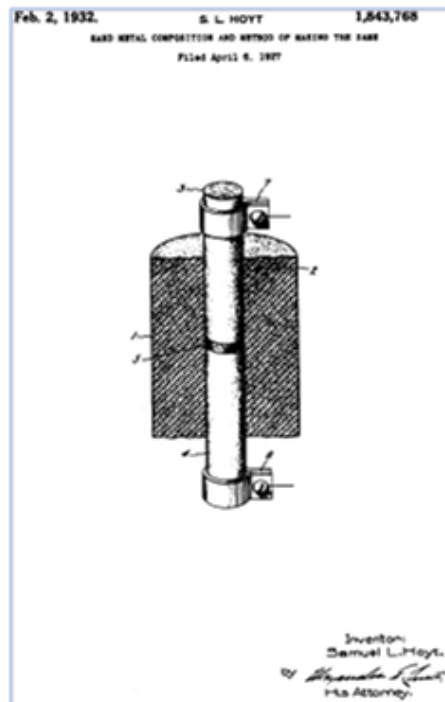


FIGURE 1.21 – Schéma de principe de l'invention de Hoyt, en 1927. La poudre (5) est positionnée dans une matrice (1) et mise sous pression par des pistons (3,4) entre lesquels circule un courant fourni par deux connecteurs (7,8) [181].

Le premier appareil automatique SPS a été développé en 1941 et breveté en 1945 par Ross [185]. Il permettait de fritter des poudres métalliques à l'aide de séries de pulses de forts courants et de faibles tensions synchronisées à des pulses de pression. En 1955, Lenel [186] a proposé d'utiliser deux séries de pulses de courant pour améliorer le frittage : la première servirait à éliminer la couche d'oxyde présente en surface de certaines particules métalliques, la seconde assurant le frittage de l'échantillon.

Dans les années 60, Degroat [187] introduit le terme « Spark Sintering », et propose les premières hypothèses concernant les mécanismes fondamentaux mis en jeu dans ce procédé. Il fut le premier à proposer une explication sur l'influence du courant. Ses travaux ne mettent pas en avant l'effet direct de la montée en température sur l'échantillon mais plutôt l'activation de la surface des particules métalliques en retirant les impuretés ou la couche d'oxyde de leur surface suite au passage du courant comme décrit par Lenel [188]. D'après Degroat, la couche d'oxyde présente en surface des particules métalliques est assimilable à une couche diélectrique et lorsqu'un fort courant la traverse, un arc électrique appelé « spark » est généré. Pour une température locale de 6000°C responsable de la désintégration de la couche d'oxyde et des contaminants, l'énergie dégagée par ce « spark » est estimée à $10^6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Bien que non déterminée expérimentalement et toujours sujet à controverse, cette proposition est à l'origine du nom de « Spark Sintering ».

En 1966, les inventions d'Inoue au Japon, ont permis de fortes avancées technologiques à l'origine de l'EDS (Energy Dispersive Sintering) et SS (Spark Sintering) [189, 190, 191]. Inoue met en avant l'idée d'un frittage assisté par un courant sous faible charge (inférieure à 10 MPa) [189]. Selon lui, le fait d'appliquer une faible pression sur les particules à densifier et un courant pulsé permettrait de générer des « sparks » comme l'avait suggéré Degroot [187]. Il explique que les « sparks » formés engendreraient une ionisation partielle des particules en contact. Si l'ionisation n'est pas présente, la température proche des zones des « sparks » serait suffisamment élevée pour permettre une interdiffusion des grains sous pression [190]. Les appareils développés par Inoue permettent de modifier la forme des pulses de courant et de coupler des pulses basses et hautes fréquences [191]. Inoue développe deux fonctions spécifiques : le frittage résistif (RS) à basse fréquence (100 Hz) et le « spark discharge » à haute fréquence (100 MHz). Il met en avant que cette technique permet de réduire les temps de frittage et de produire des pièces variées. L'invention d'Inoue été rachetée par Lockheed Missiles & Space Co qui a développé en 1969 une machine pouvant atteindre des charges de 100 tonnes (soit des forces de 1000 kN) et des courants de 70 kA pour produire des ailerons de missiles en béryllium. Les inventions suivantes s'inspirent fortement des brevets d'Inoue. C'est entre la fin des années 80 et le début des années 90 que Japanese Sodick Ltd développe le PECS (*Pulsed Electric Current Sintering*) pour aboutir à la technologie PAS (*Plasma Activated Sintering*). Les technologies SPS, PECS et PAS sont très proches, la seule différence tient de la forme des pulses de courant produits par les générateurs.

Dans les années 2000, la société allemande FCT Systeme GmbH et la société japonaise Izumi technology Co. Ltd ont commercialisé une gamme de machines, en gardant les mêmes concepts mais en modernisant l'équipement et en permettant de varier la forme du signal électrique (pulses), leur fréquence. D'autres compagnies développeront par la suite des machines utilisant des variantes des mêmes principes, sous des noms divers : plasma activated sintering (PAS), pulse electric current sintering (PECS), field activated sintering technique (FAST), pour les plus communes.

Les premiers appareils SPS commercialisés par Sumitomo Coal Mining Co. Ltd. au début des années 90 avaient des courants pulsés de 2 à 20 kA et des charges de 10 à 100 tonnes (soit des forces de 100 à 1000 kN). En 2005, Sumitomo Coal Mining Co. Ltd. devient une co-entreprise appelée SPS Syntex Inc. Japan (Sumitomo/SPSS).

En France, le frittage par SPS a débuté dans les années 2000 avec l'installation de la plateforme nationale de Frittage Flash à Toulouse. Actuellement une dizaine d'appareils sont installés en France dont le Sumitomo (SPS Syntex) situé à l'Institut de Chimie et des matériaux Paris-est ICMPE de Thiais sur lequel a été effectué notre travail de thèse. Cette machine permet l'application de courant électrique pouvant aller jusqu'à 1500A pour des tensions de 5 V.

1.5.3.4.2 Principe du frittage SPS Le procédé de frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS), fait intervenir un fort courant électrique continu (DC), alternatif (AC) ou pulsé

pour chauffer l'échantillon tout en appliquant simultanément une pression uniaxiale dans le but de densifier, de consolider des poudres. Le courant et la pression peuvent être ajustés automatiquement par un contrôleur PID suivant un cycle de pression et de température prédéfini. L'ordre de grandeur des courants électriques appliqués peut varier de 1000 à 20000A sous une différence de potentiel de quelques volts. Le frittage peut être effectué sous vide secondaire, sous atmosphère inerte (argon, azote...), réductrice (hydrogène) ou oxydante. Le temps de frittage est généralement compris entre 2 et 15 minutes, ce qui est largement inférieur au temps de frittage pour les procédés conventionnels qui peut atteindre plusieurs heures [192, 193].

Le courant électrique de chauffage se présente le plus souvent sous la forme de trains de pulses de courte durée (quelques millisecondes) séparés par des temps morts [194]. Les temps de pulses dépendent des appareils utilisés. Les durées de pulses des appareils commerciaux Sumitomo actuels sont de 3,3 ms avec la possibilité de régler les temps *on* et les temps *off* entre 3 et 300 ms et 3 et 30 ms respectivement. La Figure 1.22 présente un exemple de pulse de courant en fonction du temps [195]. Une étude expérimentale a montré que, dans le cas du frittage du Cu, environ 30% du courant passe par l'échantillon et 70% par la matrice [196].

Une difficulté liée à cette technique est la mesure de la température réelle de l'échantillon. En effet, le chauffage par effet Joule dans les moules et les échantillons est très hétérogène [152]. Il résulte de ceci des gradients de température qui peuvent être importants (Figure 1.23), d'autant plus que la mesure ne s'effectue pas au contact de l'échantillon.

La densité de courant étant plus importante aux points de contacts entre les grains, le passage du courant à travers l'échantillon peut y atteindre rapidement une température

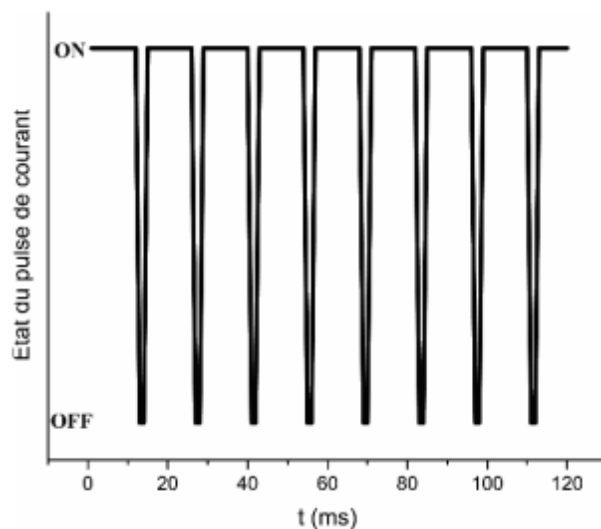


FIGURE 1.22 – Illustration d'un pulse de courant 12-2 ($t_{on} = 12$ ms, $t_{off} = 2$ ms) [195].

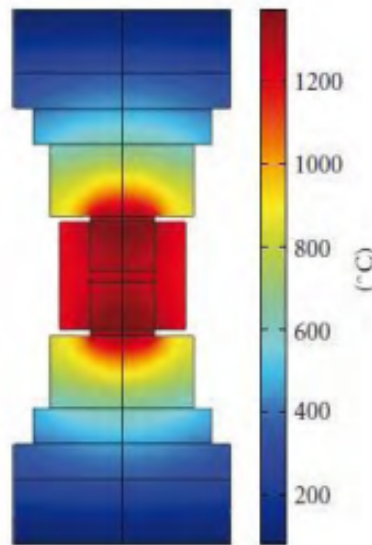


FIGURE 1.23 – Simulation par la méthode des éléments finis du champ de température dans une expérience SPS, pour une température mesurée par le pyromètre de 1190°C [197].

proche de la température de fusion. Outre les paramètres déjà cités plus haut, un autre paramètre influençant le frittage SPS est l'état physique du joint de grain qui affecte la plasticité de la matrice lors de l'application de la pression. Pour des particules nanométriques, la température de fusion évolue avec le diamètre des particules D . Ce comportement peut être interprété à partir d'un argument thermodynamique simple en utilisant l'énergie de surface et le rapport surface sur volume [198], permettant, sous l'application d'une pression, l'élimination de la porosité. Pour un frittage très rapide, le cœur des grains ne s'échauffe que légèrement, mais le gradient entre le cœur des particules et les points de contact est naturellement plus faible pour les particules nanométriques, la diffusion de la chaleur homogénéisant plus rapidement la température à l'échelle du grain.

L'association d'une grande vitesse de chauffe avec les hautes pressions a pour conséquence d'une part, de limiter la croissance de la taille des grains tout en maintenant les propriétés intrinsèques de départ, et de réduire considérablement la porosité finale du massif [188]. Le temps opérationnel se trouve alors drastiquement réduit permettant ainsi la densification complète ou quasi-complète de poudres, en seulement quelques minutes.

Le choix de la matrice à employer dépend des conditions expérimentales (T et P) et des matériaux à mettre en forme. L'utilisation de matrices en graphite induit des limites de pression de 100 à 150 MPa, et permet de faire des mises en forme à des températures allant jusqu'à 2000°C (sous atmosphère non oxydante). Les matrices en WC/Co quant à elles permettent l'application de pressions plus élevées, allant jusqu'à quelques GPa avec une limite de température d'utilisation de 700°C et la possibilité de travailler sous atmo-

sphère oxydante. Toutefois, le cobalt présent dans les matrices de WC pour faciliter leur densification peut diffuser dans l'échantillon pendant la mise en forme. Les matrices en acier autorisent des traitements thermiques en atmosphère oxydante sous une pression maximale de 800 MPa et une température maximale d'utilisation de 700°C; au-delà, elles perdent leurs propriétés mécaniques (fluage). Les matrices en SiC, finalement, autorisent des températures de 1400°C et des pressions de 500MPa avec une excellente stabilité sous air; cependant, elles possèdent une faible conductivité électrique à basse température et nécessitent un préchauffage [178].

1.5.3.4.3 Mécanisme du frittage SPS De nombreux travaux ont été réalisés pour trouver un modèle cohérent qui prendrait en considération les phénomènes de diffusion thermique et les effets dus aux phénomènes électriques sur la densification et la microstructure.

Le procédé de frittage SPS est fondé sur l'utilisation de décharges électriques, lesquelles peuvent générer des plasmas [199, 200], et une grande partie de la communauté scientifique travaillant sur les procédés de frittage s'est intéressée à la création de ces plasmas autour des particules. Le processus du frittage flash selon ces études passe par trois étapes principales [201] :

- **Chauffage du plasma** : après un chauffage localisé et momentané des particules qui peut atteindre jusqu'à plusieurs milliers de degrés Celsius, une décharge électrique se crée entre les particules. L'uniformité de la décharge micro-plasma dans tout le volume, contribue à une production de chaleur uniformément répartie. L'effet de la température élevée purifie et active les particules à la surface, provoquant ainsi la vaporisation des impuretés. Ces couches de particules purifiées collent les unes aux autres pour former des « cols » entre les particules (Figure 1.24) [202].
Tokita, de l'entreprise Sumitomo, propose un scénario décrivant une succession complexe de mécanismes générés par les pulses de courant [203]. D'après Tokita, le gaz résiduel entre les particules de poudre est ionisé par la différence de potentiel entre particules. Ceci permet le passage du courant, sous la forme d'un arc électrique. La température monte alors momentanément à plusieurs milliers de degrés. Cet arc vaporise la surface des particules de poudre, les nettoyant ainsi de leurs couches d'oxydes et de contaminants. La surface des particules est portée à fusion par cette élévation de température, ce qui facilite leur soudure [204].
- **Effet Joule** : À travers les cols, le courant électrique pulsé passe d'une particule à une autre, ce qui génère une chaleur par effet joule, qui augmente la diffusion des atomes dans les cols et améliore la densification des particules.
- **Déformation plastique** : sous l'action de la force uniaxiale, la matière chauffée devenue plus molle subit une déformation plastique qui, combinée avec la diffusion aboutit à la densification de la poudre et à sa compaction jusqu'à plus de 99% de la densité théorique.

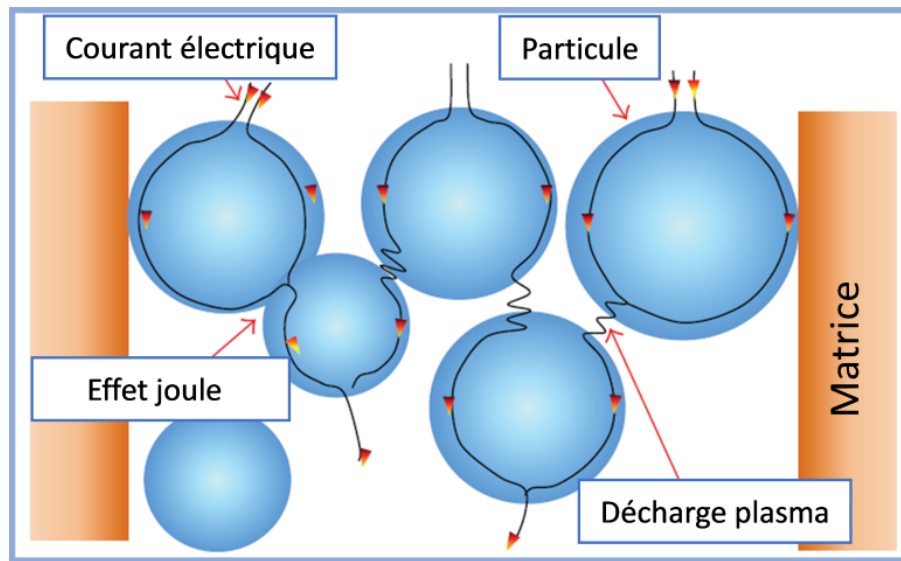


FIGURE 1.24 – Mécanisme du frittage par SPS : Chauffage par effet plasma et Chauffage par effet Joule [202].

Selon Omori [205], l'existence d'arcs électriques ou plasmas formés entre les grains sous pression faciliterait la diffusion de matière en activant fortement la surface des grains durant le traitement thermique. La surface des grains serait activée par le nettoyage de la couche d'oxyde pouvant recouvrir les particules métalliques et la suppression des impuretés. Ce phénomène permettrait la densification de plusieurs matériaux difficiles à fritter. Le frittage d'Al serait ainsi facilité, le plasma perçant la couche d' Al_2O_3 recouvrant les particules de poudre, qui rend difficile le frittage de ce métal par les procédés conventionnels. Pour le cas du WC, il pourrait s'agir du « balayage » de la couche de C superficielle par le plasma. Cependant, aucune preuve de l'existence de plasma dans le cas général n'a été avancée [206, 207], ce mécanisme ne permettant pas d'expliquer les résultats prometteurs obtenus sur les céramiques isolantes.

Une étude montre cependant des étincelles se formant entre les spacers en graphite du SPS sous très faible pression (1MPa) [208], convaincant les auteurs de l'importance de ces « sparks » dans le processus de frittage.

Cependant, d'autres auteurs proposent d'autres explications quant à l'efficacité du procédé SPS. Ainsi, Munir *et al.* [209] met en avant que seule l'application d'un champ électrique générant une électromigration serait à l'origine des densifications plus rapides par SPS.

Hulbert *et al.* [210, 211] ont réalisé une étude à l'aide de la spectroscopie d'émission atomique in situ en introduisant une fibre optique au sein de la poudre, afin de confirmer

l'absence d'arcs et de plasma entre particules de poudres pendant les expériences SPS. Ils ressortent de cette étude persuadés de l'absence des sparks, à l'opposé de Zhang *et al.* [208].

L'existence et le rôle potentiel de ces sparks est donc fortement controversée, et pourrait naturellement dépendre des conditions expérimentales et, particulièrement, de la nature de la poudre. C'est pour cette raison que certains auteurs ont utilisé d'autres appellations au lieu de SPS dans leurs publications : PDS (Pulse Discharge Sintering) [212], PECS (Pulsed Electric Current Sintering) [213], EPAC (Electric Pulse Assisted Consolidation) [214], ECAS (Electric Current Assisted Sintering) [176] ou PCAS (Pulsed Current Activated Sintering) [215].

Dobedoe *et al.* [216] affirment même que le SPS n'apporte rien de plus par rapport aux procédés de mise en forme conventionnels, seul l'aspect technologique, permettant des temps de densifications très courts, lui conférant son intérêt. A l'heure actuelle, aucune étude ne permet de trancher entre ces différentes hypothèses et le débat reste tout à fait ouvert en ce qui concerne la compréhension des mécanismes de frittage par SPS.

1.5.3.4.4 Paramètres du frittage SPS Plusieurs paramètres peuvent être optimisés lors de la densification par la technique SPS. Parmi eux la pression appliquée, la température de frittage ainsi que sa vitesse de montée, l'intensité et série d'impulsions de courant. L'influence de chaque paramètre a été étudiée dans la littérature.

Effet de la température Selon les références [217, 218, 219], chaque matériau étudié a une plage de température présentant son domaine de stabilité. Shen *et al.* [219] ont montré que la température impacte directement la taille des grains ainsi que la dureté du matériau. A titre d'exemple, un échantillon d'alumine consolidé à 1250°C possède une dureté égale à 21 GPa, l'échantillon consolidé à plus haute température (1500°C) voit sa dureté chuter à 16 GPa.

Effet de la Vitesse de montée en température L'utilisation d'un dispositif de frittage SPS permet d'atteindre des vitesses de chauffage extrêmement rapides jusqu'à 1000°C·min⁻¹. Stanciu *et al.* [220] ont montré que la vitesse de chauffage (de 50 à 75 °C·min⁻¹) n'impacte pas la densité finale du matériau qu'il soit isolant, Al₂O₃, ou conducteur, MoSi₂. En revanche, la taille des grains diminue pour Al₂O₃ alors qu'elle reste constante pour MoSi₂. Shen *et al.* [219] ont aussi mis en évidence une baisse de la densité de l'alumine consolidée dont la vitesse de chauffage est inférieure à 350 °C·min⁻¹. Ils ont également observé une diminution significative de la taille des grains de l'alumine lorsque la vitesse de chauffe passe de 50 à 200 °C·min⁻¹. Dans une étude plus récente, Zhou *et al.* [221] ont montré qu'une augmentation de la vitesse dans la plage 50-300°C·min⁻¹ n'avait presque pas d'influence sur la densité de l'alumine, mais provoque une décroissance remarquable de la taille des grains. Par contre, Chen *et al.* [222] ont noté une diminution de la densité avec l'augmentation de la vitesse de chauffage dans le cas de la zircone nanométrique partiellement stabilisée. Cette diminution serait reliée au fort gradient de température au sein de

la matrice qui aurait induit une densification rapide de la surface du matériau alors que le cœur reste poreux.

Effet de la pression Selon Nygren *et al.* [223], la densification s'améliore grandement grâce à la pression appliquée sur l'échantillon. Cela permet d'abaisser la température du frittage, d'augmenter l'aire de contact entre particules et donc d'améliorer les phénomènes de diffusion. En effet, en augmentant la pression de 50 à 200 MPa [219], la température de frittage pour laquelle une densité quasi-totale est obtenue a été abaissée d'une centaine de degrés pour une durée de cycle identique. Chaim *et al.* [201] ont montré que les points de contact entre les particules subissent une déformation plastique et sont soudés par diffusion locale des atomes sous l'effet de la pression. Ainsi, l'application d'une pression permet d'abaisser sensiblement le temps, la température de chauffage et aussi de limiter le grossissement des grains.

Effet de la durée du palier Shen *et al.* [219] ont montré que les matériaux frittés à 1200 °C pour une durée de palier égale à 3 minutes ont une densité relative de 95% alors que ceux consolidés avec une durée de maintien de 10 minutes sont entièrement densifiés. Ils ont aussi montré qu'une augmentation de la durée de maintien provoque le grossissement des grains. Zhang *et al.* [218] ont étudié l'effet de la durée de maintien sur la pureté de produit final. Pour une durée de palier de 15 minutes par rapport au 30 et 60 minutes, la pureté du carbure ternaire étudié est meilleure.

Des températures plus faibles et des temps de palier plus courts permettent donc d'inhiber les phénomènes de croissance des grains lors de la consolidation des nanopoudres, permettant ainsi d'obtenir des produits denses de taille submicrométrique ou nanométrique par SPS [176].

Durée des pulses Il est possible de régler les temps on et off, notés τ_{on} et τ_{off} , respectivement entre 3 et 300 ms et 3 et 30 ms sur une machine typique. Pour une même consigne de température, les variations des temps τ_{on} et τ_{off} engendrent des variations de la tension des pulses appliquée [224, 225, 226]. Les valeurs maximales de la tension et de l'intensité augmentent lorsque l'on diminue le nombre de pulses dans la séquence de τ_{on} [225]. Chen *et al.* ont étudié l'effet de différents modes d'impulsions de courant continu sur le frittage réactif de Mo et Si pour la formation de MoSi_2 , mais n'ont observé aucune modification significative de la cinétique de densification ni de la réactivité du mélange Mo/Si avec la modification du type d'impulsions tels que la durée de la séquence d'impulsions et la durée de pause [225].

1.5.3.5 Frittage Flash SPS des poudres SHS

La nécessité de voies de synthèse adaptées à la production de poudres plus faciles à consolider par SPS est très importante, en particulier lors du traitement de céramiques ultra-réfractaires difficiles à fritter. A cet égard, la capacité de la technique SHS à produire des poudres caractérisées par une capacité de frittage supérieure, par rapport aux produits

synthétisés par des voies classiques (four, méthodes en solution, etc.), a été récemment démontrée [227, 228, 229]. Par exemple, lorsque des poudres de ZrB_2 préparées par réaction de remplacement ou par réduction carbothermique ont été traitées pendant 1 h à 1800° C par frittage sans pression, des échantillons denses à 86-87% ont été obtenus [227], alors que des densités relatives allant jusqu'à 93% ont été atteintes pour les poudres de ZrB_2 synthétisées par SHS dans les mêmes conditions de frittage. L'aptitude au frittage des poudres SHS peut être attribuée à leur concentration de défauts significativement plus élevée, de l'ordre de 10^{12} cm^{-2} , comparé à 10^8 cm^{-2} pour les poudres synthétisées par les méthodes de réaction de remplacement et de réduction carbothermique. Cette caractéristique peut être une conséquence des vitesses extrêmes de chauffage et de refroidissement ayant lieu lors des réactions SHS, jusqu'à $2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ établies lors de la propagation du front de combustion [227].

Afin d'exploiter les avantages présentés par les techniques SHS et SPS, les deux méthodes ont été récemment couplées pour la fabrication de plusieurs systèmes monolithiques denses, (HfB_2 , $La_xSr_{1-x}TiO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, $MoSi_2$, $NiAl$, $\beta-Si_3N_4$, $Sr_{1-x}R_xTiO_3$, etc.) et composite (composites à matrice Cr_2AlC , Al_2O_3-TiC , HfB_2-HfSi_2 , HfB_2-SiC , $HfB_2-HfC-SiC$, $NbC-NbB_2$, TaB_2-SiC , $TaB_2-TaC-SiC$, $Ti-Al_2O_3-TiC$, $TiC_{0.7}-TiB_2$, $TiC-Si_3N_4$, ZrB_2-SiC , $ZrB_2-ZrC-ZrC$, ZrB_2-ZrC , etc..) en amorçant la réaction SHS par le passage même du courant utilisé pour la densification [229].

1.5.4 Conclusion sur la densification

L'examen de la bibliographie montre que les mécanismes de densification par SPS sont encore très mal compris. Historiquement, l'hypothèse de phénomènes d'arcs, de plasma et de surchauffe locale a été répétée de manière continue depuis les années 1940, mais les vérifications expérimentales de cette hypothèse sont rares et ne peuvent probablement pas être généralisés. Par ailleurs, la durée de cycle de frittage par SPS est beaucoup plus courte que celle des méthodes traditionnelles, HIP et HP notamment (quelques minutes contre plusieurs heures), mais il est difficile de dire si cela provient d'une cinétique de frittage intrinsèquement plus rapide par SPS, ou bien de facteurs venant du procédé, notamment d'une grande vitesse de chauffage en raison de la production de chaleur par effet Joule et directement liée à la puissance de la machine.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons donné un aperçu sur les différentes méthodes de synthèse des particules à base de W. Les procédés utilisés durant notre travail de thèse ont fait l'objet d'un développement plus important. Le procédé SHS utilisé pour la synthèse des nanopoudres de W et alliages à base de W est un procédé facile à mettre en œuvre, de faible coût et comme on le verra au chapitre 4 se prête sans difficulté majeure à une transposition de l'échelle de laboratoire à l'échelle pilote (semi-industrielle). Par ailleurs nous avons décrit les principaux procédés permettant l'obtention de maté-

riaux nanostructurés denses. Le procédé de consolidation flash *Spark Plasma Sintering* a fait l'objet d'une attention particulière. En effet, en comparaison avec les autres procédés HIP, HP et CIP, le procédé SPS est actuellement l'un des rares procédés permettant une consolidation aboutissant à un matériau dense nanostructuré sans une croissance exagérée des grains. On obtient ainsi un matériau dont les performances mécaniques sont excellentes (limite et résistance mécanique élevées, une ductilité modulable) accompagnées de propriétés fonctionnelles gouvernées par la taille nanométrique des grains. C'est donc ce procédé qui a été adopté dans ce travail pour l'élaboration des massifs de W et alliages à base de W denses nanostructurés à partir des nanoparticules obtenues par SHS.

1.7 Bibliographie

- [1] Sarah Dine, Sara Aïd, Karim Ouaras, Véronique Malard, Michaël Odorico, Nathalie Herlin-Boime, Aurélie Habert, Adèle Gerbil-Margueron, Christian Grisolia, Jacques Chêne, Gregory Pieters, Bernard Rousseau, and Dominique Vrel. Synthesis of tungsten nanopowders : Comparison of milling, SHS, MASHS and milling-induced chemical processes. *Advanced Powder Technology*, 26(5) :1300–1305, 2015. [2](#), [15](#), [237](#)
- [2] A. El-Kharbachi, J. Chene, S. Garcia-Argote, L. Marchetti, F. Martin, F. Miserque, D. Vrel, M. Redolfi, V. Malard, C. Grisolia, and B. Rousseau. Tritium absorption/desorption in ITER-like tungsten particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(20) :10525–10536, 2014. [2](#), [5](#), [6](#), [87](#), [101](#), [123](#)
- [3] C. Grisolia, E. Hodille, J. Chene, S. Garcia-Argote, G. Pieters, A. El-Kharbachi, L. Marchetti, F. Martin, F. Miserque, D. Vrel, M. Redolfi, V. Malard, G. Dinescu, T. Acsente, F. Gensdarmes, S. Peillon, B. Pegourie, and B. Rousseau. Tritium absorption and desorption in ITER relevant materials : comparative study of tungsten dust and massive samples. *Journal of Nuclear Materials*, 463 :885–888, 2015. [2](#), [6](#), [101](#), [123](#)
- [4] K. Ouaras, S. Dine, D. Vrel, X. Bonnin, M. Redolfi, G. Lombardi, and K. Hassouni. Synthesis and hydrogen plasma interaction of model mixed materials for fusion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30) :17422–17428, 2014. [2](#), [84](#), [237](#)
- [5] Karim Ouaras. Mécanisme de formation et dynamique du transport des poussières de carbone et de tungstène dans un plasma Micro-onde magnétisé et non-magnétisé. *thèse de l'Université Paris 13 - Sorbonne Paris Cité*, 29 janvier 2016. [3](#), [4](#)
- [6] M Bacharis, M Coppins, W Fundamenski, and J E Allen. Modelling of tungsten and beryllium dust in iter. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 54(8) :085010, 2012. [4](#)
- [7] G Janeschitz. Plasma-wall interaction issues in iter. *Journal of Nuclear Materials*, 290-293 :1 – 11, 2001. 14th Int. Conf. on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices. [4](#)

- [8] Grigorii L. Soloveichik, Yan Gao, Job Rijssenbeek, Matthew Andrus, Sergei Kniajanski, Robert C. Bowman, Son-Jong Hwang, and Ji-Cheng Zhao. Magnesium borohydride as a hydrogen storage material : Properties and dehydrogenation pathway of unsolvated $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2) :916 – 928, 2009. [4](#)
- [9] R A Pitts, J P Coad, D P Coster, G Federici, W Fundamenski, J Horacek, K Krieger, A Kukushkin, J Likonen, G F Matthews, M Rubel, J D Strachan, and JET-EFDA contributors. Material erosion and migration in tokamaks. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 47(12B) :B303, 2005. [4](#)
- [10] R.P. Doerner, M.J. Baldwin, and R.A. Causey. Beryllium-tungsten mixed-material interactions. *Journal of Nuclear Materials*, 342(1) :63 – 67, 2005. [4](#)
- [11] M. Tokitani, S. Masuzaki, N. Yoshida, T. Akiyama, N. Noda, A. Sagara, H. Yamada, T. Muroga, S. Nagata, and B. Tsuchiya. Evaluation of the surface morphologies and erosion/deposition profiles on the lhd first-wall by using toroidal array probes. *Journal of Nuclear Materials*, 442(1, Supplement 1) :S873 – S879, 2013. Fifteenth International Conference on Fusion Reactor Materials. [4](#)
- [12] S I Krasheninnikov, A Yu Pigarov, R D Smirnov, M Rosenberg, Y Tanaka, D J Benson, T K Soboleva, T D Rognlien, D A Mendis, B D Bray, D L Rudakov, J H Yu, W P West, A L Roquemore, C H Skinner, J L Terry, B Lipschultz, A Bader, R S Granetz, C S Pitcher, N Ohno, S Takamura, S Masuzaki, N Ashikawa, M Shiratani, M Tokitani, R Kumazawa, N Asakura, T Nakano, A M Litnovsky, R Maqueda, and the LHD Experimental Group. Recent progress in understanding the behavior of dust in fusion devices. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 50(12) :124054, 2008. [4](#)
- [13] A. Litnovsky, D.L. Rudakov, S. Bozhenkov, R.D. Smirnov, S. Ratynskaia, H. Bergs aker, I. Bykov, N. Ashikawa, G. De Temmerman, Y. Xu, S.I. Krasheninnikov, W. Biel, S. Brezinsek, J.W. Coenen, A. Kreter, M. Kantor, H.T. Lambertz, V. Philipps, A. Pospieszczyk, U. Samm, G. Sergienko, O. Schmitz, and H. Stoschus. Dust investigations in textor : Impact of dust on plasma-wall interactions and on plasma performance. *Journal of Nuclear Materials*, 438 :S126 – S132, 2013. Proceedings of the 20th International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices. [4](#)
- [14] R. Joachim and S. Klaus. Hydrogen in tungsten as plasma-facing material. *Phys. Scr.*, 2011(014031), 2011. [4](#), [123](#)
- [15] H. Bolt, V. Barabash, W. Krauss, J. Linke, R. Neu, S. Suzuki, N. Yoshida, and A.U. Team. Materials for the plasma-facing components of fusion reactors. *J. Nucl. Mater.*, 329-333(Part A) :66–73, 2004. [4](#), [123](#)
- [16] Z. Zhou, Y. Ma, J. Du, and J. Linke. Fabrication and characterization of ultra-fine grained tungsten by resistance sintering under ultra-high pressure. *Mater. Sci. Eng. A*, 505 :131–135, 2009. [4](#), [123](#)
- [17] G.A. Cottrell. Sigma phase formation in irradiated tungsten, tantalum and molybdenum in a fusion power plant. *J. Nucl. Mater.*, 334 :166–168, 2004. [4](#), [123](#)

- [18] G. Pintsuk. 4.17 - Tungsten as a Plasma-Facing Material. In Rudy J.M. Konings, editor, *Comprehensive Nuclear Materials*, pages 551 – 581. Elsevier, Oxford, 2012. Current as of 28 October 2015. [4](#)
- [19] S. Telu, R. Mitra, and Shyamal Kumal Pabi. High temperature oxidation behavior of W-Cr Nb Alloys in the Temperature Range of 800-1200 °C. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 38 :47–59, 2013. [4](#), [145](#)
- [20] Erik Lassner and Wolf-Dieter Schubert. *The Element Tungsten*, pages 1–59. Springer US, Boston, MA, 1999. [4](#), [5](#)
- [21] A.V. Melnikov, A.V. Sushkov, A.M. Belov, Yu.N. Dnestrovskij, L.G. Eliseev, A.V. Gorshkov, D.P. Ivanov, N.A. Kirneva, K.V. Korobov, V.A. Krupin, S.E. Lysenko, V.S. Mukhovatov, N.A. Mustafin, S.V. Perfilov, K.A. Razumova, I.N. Roy, P.V. Savrukhnin, V.S. Strelkov, E.A. Shestakov, G.N. Tilinin, and V.L. Vdovin. Physical program and diagnostics of the t-15 upgrade tokamak (brief overview). *Fusion Engineering and Design*, 96-97 :306 – 310, 2015. Proceedings of the 28th Symposium On Fusion Technology (SOFT-28). [4](#)
- [22] Hiroshi Shirai, Pietro Barabaschi, and Yutaka Kamada. Progress of jt-60sa project : Eu-ja joint efforts for assembly and fabrication of superconducting tokamak facilities and its research planning. *Fusion Engineering and Design*, 109-111 :1701 – 1708, 2016. Proceedings of the 12th International Symposium on Fusion Nuclear Technology-12 (ISFNT-12). [4](#)
- [23] Vladimir Weinzettl, Gaurav Shukla, Joydeep Ghosh, Radek Melich, Radomir Panek, Matej Tomes, Martin Imrisek, Diana Naydenkova, Josef Varju, Tiago Pereira, Rui Gomes, Ivana Abramovic, Roger Jaspers, Michael Pizarik, Tomas Odstrcil, and Guido Van Oost. High-resolution spectroscopy diagnostics for measuring impurity ion temperature and velocity on the compass tokamak. *Fusion Engineering and Design*, 96-97 :1006 – 1011, 2015. Proceedings of the 28th Symposium On Fusion Technology (SOFT-28). [4](#)
- [24] Z.S. Levin and K.T. Hartwig. Strong ductile bulk tungsten. *Materials Science and Engineering : A*, 707 :602 – 611, 2017. [5](#)
- [25] U. Ravi Kiran, A. Panchal, M. Sankaranarayana, G.V.S. Nageswara Rao, and T.K. Nandy. Effect of alloying addition and microstructural parameters on mechanical properties of 93% tungsten heavy alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 640 :82 – 90, 2015. [5](#)
- [26] S. Rosanvallon, C. Grisolia, G. Counsell, S.H. Hong, F. Onofri, J. Worms, J. Winter, B.M. Annaratone, G. Maddaluno, and P. Gasior. Dust control in tokamak environment. *Fusion Engineering and Design*, 83(10) :1701 – 1705, 2008. Proceedings of the Eight International Symposium of Fusion Nuclear Technology. [5](#)
- [27] J Winter. Dust in fusion device – a multi-faceted problem connecting high- and low-temperature plasma physics. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 46(12B) :B583, 2004. [5](#)

- [28] J. Winter and G. Gebauer. Dust in magnetic confinement fusion devices and its impact on plasma operation. *Journal of Nuclear Materials*, 266-269 :228 – 233, 1999. [5](#)
- [29] J.P Sharpe, D.A Petti, and H.-W Bartels. A review of dust in fusion devices : Implications for safety and operational performance. *Fusion Engineering and Design*, 63-64 :153 – 163, 2002. [5](#)
- [30] Y. Ueda, J.W. Coenen, G. De Temmerman, R.P. Doerner, J. Linke, V. Philipps, and E. Tsitrone. Research status and issues of tungsten plasma facing materials for iter and beyond. *Fusion Engineering and Design*, 89(7) :901 – 906, 2014. Proceedings of the 11th International Symposium on Fusion Nuclear Technology-11 (ISFNT-11) Barcelona, Spain, 15-20 September, 2013. [5](#)
- [31] M. Balden, N. Endstrasser, P.W. Humrickhouse, V. Rohde, M. Rasinski, U. von Tous-saint, S. Elgeti, R. Neu, and the ASDEX Upgrade Team. Collection strategy, inner mor-phology, and size distribution of dust particles in asdex upgrade. *Nuclear Fusion*, 54(7) :073010, 2014. [xii](#), [5](#), [6](#)
- [32] A. Baron-Wiechec, E. Fortuna-Zaleśna, J. Grzonka, M. Rubel, A. Widdowson, C. Ayres, J. P. Coad, C. Hardie, K. Heinola, and G. F. Matthews. First dust study in jet with the iter-like wall : sampling, analysis and classification. *Nuclear Fusion*, 55(11) :113033, 2015. [xii](#), [6](#)
- [33] Freda Laulicht, Jason Brocato, Laura Cartularo, Joshua Vaughan, Feng Wu, Thomas Kluz, Hong Sun, Betul Akgol Oksuz, Steven Shen, Massimiliano Peana, Serenella Me-dici, Maria Antonietta Zoroddu, and Max Costa. Tungsten-induced carcinogenesis in human bronchial epithelial cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 288(1) :33 – 39, 2015. [6](#)
- [34] Marcos Sanles Sobrido, Elodie Bernard, Bernard Angeletti, Véronique Malard, Isa-belle Georges, Perrine Chaurand, Chiara Uboldi, Thierry Orsière, Sarah Dine, Domi-nique Vrel, Bernard Rousseau, Gheorghe Dinescu, Romain Soulas, Nathalie Herlin, Christian Grisolia, and Jerome Rose. Oxidative transformation of W submicron par-ticles released in aqueous and biological media in case of Tokamak (nuclear fusion) Lost of Vacuum Accident (LOVA). *Corrosion Science*, submitted, 2018. [6](#), [237](#)
- [35] Vladimir Hlavacek. Combustion synthesis : a historical perspective. *American Cera-mic Society Bulletin*, 70(2) :240–243, 1991. [7](#)
- [36] Jons Jakob Berzelius. Untersuchung zweier neuen mineralien. *Annalen der Physik*, 79(2) :203–210, 1825. [7](#)
- [37] W Muthmann and K Kraft. Untersuchungen über das cer und das lanthan. *European Journal of Organic Chemistry*, 325(3) :261–278, 1902. [8](#)
- [38] A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya. Self-spreading high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 204(4) :366–369, 1972. [8](#), [13](#)

- [39] Joey F. Crider. *Self-Propagating High Temperature Synthesis :A Soviet Method for Producing Ceramic Materials*, chapter 8, pages 519–528. Wiley-Blackwell, 2008. [8](#), [13](#)
- [40] Z. A. Munir. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods. *Ceramic Bulletin*, 67(2) :69–76, 1988. [8](#), [13](#)
- [41] AO Odawara and AY Kaieda. A new synthesis method for ceramics. *Self-propagating high temperature synthesis method. Sosei to Kako*, 28(312) :3–8, 1987. [8](#), [13](#)
- [42] R Pampuch, J Lis, and L Stobierski. Self-propagating high temperature synthesis of ceramic powders. *Science of Ceramics Stoke-on-Trent, 1988, 14,* pages 15–26, 1988. [8](#), [13](#)
- [43] James W McCauley. An historical and technical perspective on SHS. In *14th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, Part 2 of 2 : Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 11, Issue 9/10*, pages 1137–1181. Wiley Online Library, 1990. [8](#), [11](#)
- [44] Inna P Borovinskaya, Alexander A Gromov, Evgeny A Levashov, Yuri M Maksimov, Alexander S Mukasyan, and Alexander S Rogachev. *Concise Encyclopedia of Self-propagating High-temperature Synthesis : History, Theory, Technology, and Products*. Elsevier, 2017. [8](#), [9](#), [16](#)
- [45] D. Vrel, N. Girodon-Boulandet, S. Paris, J.-F. Mazue, E. Couqueberg, M. Gailhanou, D. Thiaudiere, E. Gaffet, and F. Bernard. A new experimental setup for the time resolved X-ray diffraction study of self-propagating high-temperature synthesis. *Review of Scientific Instruments*, 73(2) :422–428, 2002. [9](#), [10](#), [13](#), [86](#), [96](#)
- [46] F Bernard, E Gaffet, M Gramond, M Gailhanou, and JC Gachon. Simultaneous ir and time-resolved x-ray diffraction measurements for studying self-sustained reactions. *Journal of synchrotron radiation*, 7(1) :27–33, 2000. [9](#)
- [47] F Charlot, F Bernard, E Gaffet, D Klein, and JC Niepce. In situ time-resolved diffraction coupled with a thermal IR camera to study mechanically activated SHS reaction : case of Fe–Al binary system. *Acta Materialia*, 47(2) :619–629, 1999. [9](#)
- [48] Ch Gras, F Charlot, E Gaffet, F Bernard, and JC Niepce. In situ synchrotron characterization of mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis applied in Mo–Si system. *Acta materialia*, 47(7) :2113–2123, 1999. [9](#)
- [49] D Carole, N Fréty, S Paris, D Vrel, F Bernard, and R-M Marin-Ayral. Investigation of the shs mechanisms of titanium nitride by in situ time-resolved diffraction and infrared thermography. *Journal of alloys and compounds*, 436(1-2) :181–186, 2007. [9](#)
- [50] Veronique Gauthier, Benoît Cochevin, Sylvain Dubois, and Dominique Vrel. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ti_3SiC_2 : Study of the Reaction Mechanisms by Time-Resolved X-Ray Diffraction and Infrared Thermography. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(9) :2899–2907, 2006. [9](#)

- [51] V Gauthier, F Bernard, E Gaffet, D Vrel, M Gailhanou, and JP Larpin. Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl₃ via MASHS reaction. *Intermetallics*, 10(4) :377–389, 2002. [9](#)
- [52] O. Guellati, W. Bounour, W. Ramdane, A. Hendaoui, A. Benaldjia, A. Ali.-Rachedi, A Bousour, M. Guerioune, and D. Vrel. Elaboration et caractérisation du carbure de titane. *3ème Congrès international en Sciences et Génie des Matériaux, (CISGM3 3rd ICMSE)*, Jijel (Algérie), 2004. [9](#), [10](#), [13](#)
- [53] James W McCauley and Jan A Puszynski. Historical perspective and contribution of US researchers into the field of self-propagating high-temperature synthesis (SHS)/combustion synthesis (CS) : personal reflections. *International journal of self-propagating high-temperature synthesis*, 17(1) :58–75, 2008. [9](#)
- [54] Zuhair A Munir and Umberto Anselmi-Tamburini. Self-propagating exothermic reactions : the synthesis of high-temperature materials by combustion. *Materials Science Reports*, 3(6) :279–365, 1989. [9](#), [11](#)
- [55] Arvind Varma, Alexander S Rogachev, Alexander S Mukasyan, and Stephen Hwang. Combustion synthesis of advanced materials : principles and applications. In *advances in chemical engineering*, volume 24, pages 79–226. Elsevier, 1998. [9](#), [11](#)
- [56] AG Merzhanov. Condensed-phase combustion. *Russian Academy of Science*, 100 :3–5, 2000. [9](#), [11](#)
- [57] A. Hendaoui. Optimisation des procédés SHS, MASHS et ETEPC pour l’obtention de phases MAX (poudres et matériaux denses) dans le système Ti-Al-C. *thèse de l’Université Paris 13*, 2008. [9](#), [12](#), [60](#)
- [58] John J. Moore and H.J. Feng. Combustion synthesis of advanced materials : Part i. reaction parameters. *Progress in Materials Science*, 39(4) :243 – 273, 1995. [xii](#), [9](#), [10](#)
- [59] Dominique Vrel. *Synthèse de matériaux céramiques par combustion auto-entretenu de poudres (procédé SHS). Modélisation et application au carbure de titane*. PhD thesis, Université Paris 13, 1995. [9](#), [14](#), [60](#)
- [60] IP Borovinskaya. *Chemical backgrounds of SHS product technology*, pages 33–35. Maksimov YuM, 1991. Tomsk University. [10](#)
- [61] A. Esharghawi. Elaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS. *thèse de Doctorat de l’université de Limoges*, 2009. [11](#)
- [62] William L Frankhouser, Keith W Brendley, Michael C Kieszek, and Stephen T Sullivan. Gasless combustion synthesis of refractory compounds. Technical report, System Planning Corp., 1985. [11](#)
- [63] JA Puszynski. Kinetics and thermodynamics of SHS reactions. *International Journal Of Self Propagating High Temperature Synthesis*, 10(3) :265–294, 2001. [11](#)
- [64] JA Puszynski and V Hlavacek. Synthesis and processing of ceramic materials. *Ind. Eng. Chem. Res*, 35 :349–377, 1996. [11](#)

- [65] Ye Gao, Jingzhe Zhao, Yanchao Zhu, Shanshan Ma, Xiaodan Su, and Zichen Wang. Wet chemical process of rod-like tungsten nanopowders with iron (ii) as reductive agent. *Materials Letters*, 60(29-30) :3903–3905, 2006. [11](#)
- [66] Prasanta Kumar Sahoo, SS Kalyan Kamal, M Premkumar, T Jagadeesh Kumar, B Sreedhar, AK Singh, SK Srivastava, and K Chandra Sekhar. Synthesis of tungsten nanoparticles by solvothermal decomposition of tungsten hexacarbonyl. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(4) :784–791, 2009. [11](#)
- [67] R Sarathi, TK Sindhu, SR Chakravarthy, Archana Sharma, and KV Nagesh. Generation and characterization of nano-tungsten particles formed by wire explosion process. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1-2) :658–663, 2009. [11](#)
- [68] R. Ricceri and P. Matteazzi. A study of formation of nanometric W by room temperature mechanosynthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 358 :71–75, 2003. [11](#), [85](#), [127](#), [173](#)
- [69] H. Gleiter. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 33(4) :223 – 315, 1989. [11](#)
- [70] Jonathan Phillips, William L Perry, and William J Kroenke. Method for producing metallic nanoparticles, February 10 2004. US Patent 6,689,192. [11](#)
- [71] RL Axelbaum, JI Huertas, CR Lottes, S Hariprasad, and SML Sastry. Nano-phase W and W-Ti composite via gas-phase combustion synthesis. *MATERIAL AND MANUFACTURING PROCESS*, 11(6) :1043–1053, 1996. [11](#)
- [72] Yu-Hsu Chang, Hsiao-Wan Wang, Ching-Wen Chiu, Der-Sun Cheng, Ming-Yu Yen, and Hsin-Tien Chiu. Low-temperature synthesis of transition metal nanoparticles from metal complexes and organopolysilane oligomers. *Chemistry of materials*, 14(10) :4334–4338, 2002. [11](#)
- [73] H Lei, Y-J Tang, J-J Wei, J Li, X-B Li, and H-L Shi. Synthesis of tungsten nanoparticles by sonoelectrochemistry. *Ultrasonics sonochemistry*, 14(1) :81–83, 2007. [11](#)
- [74] C.W Won, H.H. Nersisyan, H.I. Won, and J.H.Lee. Refractory metal nanopowders : Synthesis and characterization. *Current opinion in Solid State and materials Science*, 14 :53–68, 2010. [11](#), [127](#), [128](#)
- [75] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, and C.W. Won. A study of tungsten nanopowder formation by self-propagating high-temperature synthesis. *Combust. Flame*, 142 :241–248, 2005. [xii](#), [11](#), [12](#), [127](#), [137](#)
- [76] H. H. Nersisyan, Hyng I Won, Chang Whan Won, and Kyu. C. Cho. Combustion synthesis of nanostructured tungsten and its morphological study. *Powder technology*, 189 :422–425, 2009. [11](#), [127](#)
- [77] Junya Kano, Eiko Kobayashi, William Tongamp, Shoko Miyagi, and Fumio Saito. Reduction of WO_3 to W-metal by mechanochemical reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2) :666–669, 2009. [11](#)

- [78] Dominique Vrel, Ali Hendaoui, and Mohamed Andasmas. *Synthesis of Ti-Al-C MAX phases by aluminothermic reduction process*, chapter 2, pages 29–51. Nova Publishers, 2012. [11](#)
- [79] Osamu Yamada, Yoshinari Miyamoto, and Mitsue Koizumi. High-pressure self-combustion sintering of titanium carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(9) :C-206–C-208, 1987. [11](#)
- [80] Barry H. Rabin, Gary E. Korth, and Richard L. Williamson. Fabrication of titanium carbide-alumina composites by combustion synthesis and subsequent dynamic consolidation. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(7) :2156–2157, 1990. [11](#)
- [81] Raymond A. Cutler, Kevin M. Rigrup, and Anil V. Virkar. Synthesis, sintering, microstructure, and mechanical properties of ceramics made by exothermic reactions. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(1) :36–43, 1992. [11](#)
- [82] Seiji Adachi, Takahiro Wada, Toshihiro Mihara, Yoshinari Miyamoto, and Mitsue Koizumi. High-pressure self-combustion sintering of alumina-titanium carbide ceramic composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(5) :1451–1452, 1990. [11](#)
- [83] Raymond A Cutler, Andrew C Hurford, and Anil V Virkar. Pressureless-sintered al₂O₃-titanium carbide composites. *Materials Science and Engineering : A*, 105 :183–192, 1988. [11](#)
- [84] RA Cutler, AV Virkar, and JB Holt. Synthesis and densification of oxide-carbide composites. In *Proceedings of the 9th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials : Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 6, Issue 7/8*, pages 715–728. Wiley Online Library, 1985. [11](#)
- [85] Jean-Pierre Petitet Dominique Vrel, Jean-Marc Lihrmann. Production de matériaux par combustion auto-entretenue de poudres. *L'Industrie Céramique et Verrière*, 902(3) :191–201, 1995. [11](#)
- [86] RW Rice, WJ McDonough, GY Richardson, JM Kunez, and T Schroeter. Hot rolling of ceramics using self-propagating high-temperature synthesis. In *10th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials : Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 7, Issue 7/8*, pages 751–760. Wiley Online Library, 1986. [11](#)
- [87] KV Logan, JT Sparrow, and WJS McLemore. Experimental modeling of particle-particle interactions during SHS of TiB₂-Al₂O₃. In *Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials*. VCH Weinheim, 1990. [11](#)
- [88] RW Rice, WJ McDonough, GY Richardson, JM Kunez, and T Schroeter. Hot rolling of ceramics using self-propagating high-temperature synthesis. In *10th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials : Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 7, Issue 7/8*, pages 751–760. Wiley Online Library, 1986. [11](#)

- [89] IP Borovinskaya. Chemical classes of the shs processes and materials. *Pure and Applied Chemistry*, 64(7) :919–940, 1992. [11](#)
- [90] VK Sikka, SC Deevi, S Viswanathan, RW Swindeman, and ML Santella. Advances in processing of Ni₃Al-based intermetallics and applications. *Intermetallics*, 8(9-11) :1329–1337, 2000. [11](#)
- [91] K Morsi. reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials. *Materials Science and Engineering : A*, 299(1-2) :1–15, 2001. [11](#)
- [92] Sébastien Paris, Frédéric Bernard, E Gaffet, and Z Munir. Le procédé MAFAPAS : une solution alternative pour élaborer des massifs nanostructurés. *Congrès Matériaux*, 2002. [11](#)
- [93] Laszlo Takacs. Self-sustaining reactions induced by ball milling. *Progress in Materials Science*, 47(4) :355–414, 2002. [13](#), [17](#)
- [94] John S Benjamin. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical transactions*, 1(10) :2943–2951, 1970. [13](#)
- [95] Dominique Vrel. Broyage et mécanosynthèse. *Cours Institut Galilée, Université Paris 13*, 2010. [13](#)
- [96] Paolo Matteazzi and Gerard Le Caër. Synthesis of nanocrystalline alumina–metal composites by room-temperature ball-milling of metal oxides and aluminum. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(10) :2749–2755, 1992. [13](#), [14](#), [17](#)
- [97] Yinong Liu, MP Dallimore, PG McCormick, and T Alonso. High coercivity SmCo₅ synthesized by chemical reduction during mechanical alloying. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 116(3) :L320–L324, 1992. [13](#)
- [98] JJ De Barbadillo. Rebirth of mechanical alloying. In *Key Engineering Materials*, volume 77, pages 187–196. Trans Tech Publ, 1992. [13](#)
- [99] D Basset, F Miani, G Le Caër, et al. Mechanosynthesis of nanophase materials. *Nanostructured Materials*, 2(3) :217–229, 1993. [14](#)
- [100] G Le Caer, E Bauer-Grosse, A Pianelli, E Bouzy, and P Matteazzi. Mechanically driven syntheses of carbides and silicides. *Journal of Materials Science*, 25(11) :4726–4731, 1990. [14](#)
- [101] Paolo Matteazzi and Gerard Caër. Room-temperature mechanosynthesis of carbides by grinding of elemental powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(6) :1382–1390, 1991. [14](#)
- [102] Eric Gaffet, Frederic Bernard, Jean-Claude Niepce, Frederic Charlot, Christophe Gras, Gerard Le Caer, Jean-Louis Guichard, Pierre Delcroix, Alain Mocellin, and Olivier Tillement. Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis. *J. Mater. Chem.*, 9 :305–314, 1999. [14](#)

- [103] Eric Gaffet and Frédéric Bernard. Mechanically activated powder metallurgy processing : A versatile way towards nanomaterials synthesis. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 27(6) :47 – 59, 2002. [14](#)
- [104] L Takacs. Self-sustaining metal–sulfur reactions induced by ball milling. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8(3-4) :181–188, 2000. [xii](#), [14](#), [15](#)
- [105] Laszlo Takacs and V. Soika. The effect of inert additives on the activation period of mechanically-induced self-propagating reactions. In *Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials 2000*, volume 360 of *Materials Science Forum*, pages 427–432. Trans Tech Publications, 1 2001. [14](#)
- [106] Francesco Delogu and Laszlo Takacs. Mechanochemistry of ti-c powder mixtures. *Acta materialia*, 80 :435–444, 2014. [15](#)
- [107] Laszlo Takacs. Self-sustaining reactions induced by ball milling. *Progress in Materials Science*, 47(4) :355–414, 2002. [15](#)
- [108] Elodie Romilliat. *Etude des modes d'action d'agents de mouture sur le broyage du clinker*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006. [xii](#), [15](#), [16](#)
- [109] F Charlot, E Gaffet, B Zeghmati, F Bernard, and JC Niepce. Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe–Al system. *Materials Science and Engineering : A*, 262(1-2) :279–288, 1999. [16](#)
- [110] V Gauthier, C Josse, F Bernard, E Gaffet, and JP Larpin. Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process. *Materials Science and Engineering : A*, 265(1-2) :117–128, 1999. [16](#)
- [111] J Lagerbom, T Tiainen, M Lehtonen, and P Lintula. Effect of partial mechanical alloying on the self-propagating high-temperature synthesis of Ni₃Si. *Journal of materials science*, 34(7) :1477–1482, 1999. [16](#)
- [112] F Bernard, H Souha, and E Gaffet. Enhancement of self-sustaining reaction Cu₃Si phase formation starting from mechanically activated powders. *Materials Science and Engineering : A*, 284(1-2) :301–306, 2000. [16](#)
- [113] Ch Gras, D Vrel, E Gaffet, and F Bernard. Mechanical activation effect on the self-sustaining combustion reaction in the Mo–Si system. *Journal of Alloys and Compounds*, 314(1-2) :240–250, 2001. [17](#)
- [114] V Gauthier, C Josse, F Bernard, E Gaffet, and JP Larpin. Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process. *Materials Science and Engineering : A*, 265(1-2) :117–128, 1999. [17](#)
- [115] Ch Gras, Nicole Zink, F Bernard, and E Gaffet. Assisted self-sustaining combustion reaction in the Fe–Si system : Mechanical and chemical activation. *Materials Science and Engineering : A*, 456(1-2) :270–277, 2007. [17](#)

- [116] D Vrel, A Hendaoui, P Langlois, S Dubois, V Gauthier, and B Cochevin. SHS reactions in the NiO-Al system : Influence of stoichiometry. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 16(2) :62–69, 2007. 17
- [117] D Tingaud, L Stuppfler, S Paris, D Vrel, F Bernard, C Penot, and Françoise Nardou. Time-resolved X-ray diffraction study of SHS-produced NiAl and NiAl-ZrO₂ composites. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 16(1) :12–17, 2007. 17
- [118] Anne-Laure Dumont, Jean-Pierre Bonnet, Thierry Chartier, and José MF Ferreira. MoSi₂/Al₂O₃ FGM : elaboration by tape casting and SHS. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(13) :2353–2360, 2001. 17
- [119] Frederic Bernard, Frederic Charlot, Eric Gaffet, and Zuhair A Munir. One-step synthesis and consolidation of nanophase iron aluminide. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(5) :910–914, 2001. 18
- [120] S Paris, E Gaffet, F Bernard, and Zuhair A Munir. Spark plasma synthesis from mechanically activated powders : a versatile route for producing dense nanostructured iron aluminides. *Scripta Materialia*, 50(5) :691–696, 2004. 18
- [121] Gwénael Cabouro, Sébastien Chevalier, Eric Gaffet, Dominique Vrel, Nathalie Boudet, and Frédéric Bernard. In situ synchrotron investigation of MoSi₂ formation mechanisms during current-activated SHS sintering. *Acta Materialia*, 55(18) :6051–6063, 2007. 18
- [122] C Jeffrey Brinker and George W Scherer. *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013. xii, 18, 19
- [123] J Em Livage and RB King. Encyclopedia of inorganic chemistry. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 7, 1995. 18
- [124] Alain C Pierre. *Introduction to sol-gel processing*, volume 1. Springer Science & Business Media, 2013. 18
- [125] W Lee Perry, Bettina L Smith, Christopher J Bulian, James R Busse, Clay S Macomber, Rob C Dye, and Steven F Son. Nano-scale tungsten oxides for metastable intermolecular composites. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 29(2) :99–105, 2004. xii, 19
- [126] Sitthisuntorn Supothina, Panpailin Seeharaj, Sorachon Yoriya, and Mana Sriyudthasak. Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method. *Ceramics International*, 33(6) :931–936, 2007. xii, 20
- [127] Mu Sun, Ning Xu, YW Cao, JN Yao, and EG Wang. Nanocrystalline tungsten oxide thin film : preparation, microstructure, and photochromic behavior. *Journal of Materials Research*, 15(4) :927–933, 2000. 20
- [128] Liufeng Xiong and Ting He. Methods of producing tungsten nanoparticles, May 8 2012. US Patent 8,173,166. 20

- [129] Yu Koltypin, Si I Nikitenko, and A Gedanken. The sonochemical preparation of tungsten oxide nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 12(4) :1107–1110, 2002. [21](#)
- [130] Kwangyeol Lee, Won Seok Seo, and Joon T Park. Synthesis and optical properties of colloidal tungsten oxide nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 125(12) :3408–3409, 2003. [21](#)
- [131] Qiang Wang, Zhenhai Wen, Yeonseok Jeong, Jiyong Choi, Kwangyeol Lee, and Jinghong Li. Li-driven electrochemical properties of WO_3 nanorods. *Nanotechnology*, 17(13) :3116, 2006. [21](#)
- [132] Markus Niederberger, Michael H Bartl, and Galen D Stucky. Benzyl alcohol and transition metal chlorides as a versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature synthesis of crystalline nano-objects with controlled dimensionality. *Journal of the American Chemical Society*, 124(46) :13642–13643, 2002. [xii](#), [21](#)
- [133] Efrat Ohayon and Aharon Gedanken. The application of ultrasound radiation to the synthesis of nanocrystalline metal oxide in a non-aqueous solvent. *Ultrasonics sonochemistry*, 17(1) :173–178, 2010. [21](#)
- [134] SV Pol, VG Pol, VG Kessler, GA Seisenbaeva, LA Solovyov, and A Gedanken. Synthesis of WO_3 nanorods by reacting $\text{WO}(\text{OMe})_4$ under autogenic pressure at elevated temperature followed by annealing. *Inorganic chemistry*, 44(26) :9938–9945, 2005. [xii](#), [22](#)
- [135] U Erb. Electrodeposited nanocrystals : synthesis, properties and industrial applications. *Nanostructured Materials*, 6(5-8) :533–538, 1995. [23](#)
- [136] S Senderoff and GW Mellors. Electrodeposition of coherent deposits of refractory metals V. Mechanism for the deposition of molybdenum from a chloride melt. *Journal of The Electrochemical Society*, 114(6) :556–560, 1967. [23](#)
- [137] S Senderoff and GW Mellors. Coherent coatings of refractory metal. *Science*, 153(3743) :1475–1481, 1966. [23](#)
- [138] Akira Katagiri, Minoru Suzuki, and Zen-ichiro Takehara. Electrodeposition of Tungsten in $\text{ZnBr}_2\text{-NaBr}$ and $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl}$ Melts. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(3) :767–773, 1991. [23](#)
- [139] M Masuda, H Takenishi, and A Katagiri. Electrodeposition of Tungsten and Related Voltammetric Study in a Basic ZnCl_2NaCl (40-60 mol%) Melt. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(1) :C59–C64, 2001. [23](#)
- [140] Akira Kobayashi, Shahram Sharafat, and Nasr M Ghoniem. Formation of tungsten coatings by gas tunnel type plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 200(14-15) :4630–4635, 2006. [23](#)
- [141] Fan Jiang, Yingchun Zhang, and Xuliang Li. Pulse current electrodeposition of tungsten coatings on V–4Cr–4Ti alloy. *Fusion Engineering and Design*, 93 :30–35, 2015. [xii](#), [23](#)

- [142] AJ More, RS Patil, DS Dalavi, SS Mali, CK Hong, MG Gang, JH Kim, and PS Patil. Electrodeposition of nano-granular tungsten oxide thin films for smart window application. *Materials Letters*, 134 :298–301, 2014. [xii](#), [23](#), [24](#)
- [143] Colin G Fink and Frank L Jones. The electrodeposition of tungsten from aqueous solutions. *Transactions of The Electrochemical Society*, 59(1) :461–481, 1931. [23](#)
- [144] YH Liu, YC Zhang, F Jiang, BJ Fu, and NB Sun. Electrodeposition of metallic tungsten coating from binary oxide molten salt on low activation steel substrate. *Journal of Nuclear Materials*, 442(1-3) :S585–S591, 2013. [23](#)
- [145] Lv Jinlong, Wang Zhuqing, Liang Tongxiang, Ken Suzuki, and Miura Hideo. Effect of tungsten on microstructures of annealed electrodeposited Ni-W alloy and its corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 337 :516–524, 2018. [23](#)
- [146] Devesh Dadhich Shreeram, S Li, V Bedekar, H Cong, and GL Doll. Effect of reverse pulse time on electrodeposited Ni-W coatings. *Surface and Coatings Technology*, 325 :386–396, 2017. [23](#)
- [147] Pawel Bacal, Mikolaj Donten, and Zbigniew Stojek. Electrodeposition of high-tungsten W-Ni-Cu alloys. Impact of copper on deposition process and coating structure. *Electrochimica Acta*, 241 :449–458, 2017. [24](#)
- [148] Darko Grujicic and Batric Pesic. Electrodeposition of copper : the nucleation mechanisms. *Electrochimica Acta*, 47(18) :2901–2912, 2002. [24](#)
- [149] Aurora Ramos, Margarita Miranda-Hernández, and Ignacio González. Influence of chloride and nitrate anions on copper electrodeposition in ammonia media. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(4) :C315–C321, 2001. [24](#)
- [150] L Lu, R Schwaiger, ZW Shan, M Dao, K Lu, and S Suresh. Nano-sized twins induce high rate sensitivity of flow stress in pure copper. *Acta materialia*, 53(7) :2169–2179, 2005. [24](#)
- [151] F Dalla Torre, H Van Swygenhoven, and M Victoria. Nanocrystalline electrodeposited Ni : microstructure and tensile properties. *Acta Materialia*, 50(15) :3957–3970, 2002. [24](#)
- [152] C Cheung, F Djuanda, U Erb, and G Palumbo. Electrodeposition of nanocrystalline Ni-Fe alloys. *Nanostructured materials*, 5(5) :513–523, 1995. [24](#), [33](#)
- [153] G Tourillon, L Pontonnier, JP Levy, and V Langlais. Electrochemically synthesized Co and Fe nanowires and nanotubes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(1) :20–23, 2000. [24](#)
- [154] JA Abys, GF Breck, HK Straschil, I Boguslavsky, and G Holmbom. The electrodeposition & material properties of palladium-cobalt. *Plating and surface finishing*, 86(1) :108–115, 1999. [24](#)
- [155] Yaokun Xiao, Gang Yu, Juan Yuan, Jinyin Wang, and Zongzhang Chen. Fabrication of Pd-Ni alloy nanowire arrays on HOPG surface by electrodeposition. *Electrochimica acta*, 51(20) :4218–4227, 2006. [24](#)

- [156] Israel Beinglass and Mehul Naik. CVD Al/PVD Al integration for advanced via and interconnect technology. *Thin Solid Films*, 320(1) :35–44, 1998. [24](#)
- [157] LA Dobrzański, D Pakuła, A Křiž, M Soković, and J Kopač. Tribological properties of the PVD and CVD coatings deposited onto the nitride tool ceramics. *Journal of materials processing technology*, 175(1-3) :179–185, 2006. [24](#)
- [158] L Singheiser, T Hirai, J Linke, G Pintsuk, and M Rödiger. Plasma-facing materials for thermo-nuclear fusion devices. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 62(2) :123–128, 2009. [24](#)
- [159] M Kaufmann and R Neu. Tungsten as first wall material in fusion devices. *Fusion Engineering and Design*, 82(5-14) :521–527, 2007. [24](#)
- [160] T Muroga, T Nagasaka, H Watanabe, and M Yamazaki. The effect of final heat treatment temperature on radiation response of V–4Cr–4Ti. *Journal of Nuclear Materials*, 417(1-3) :310–313, 2011. [24](#)
- [161] Takuya Nagasaka, Ryuta Kasada, Akihiko Kimura, Yoshio Ueda, and Takeo Muroga. Thermophysical properties and microstructure of plasma-sprayed tungsten coating on low activation materials. *Fusion Science and Technology*, 56(2) :1053–1057, 2009. [24](#)
- [162] Zhu Xiaoyong, Luo Laima, Li Ping, Chen Junling, Luo Guangnan, and Wu Yucheng. Thermal performance and microstructure of vacuum plasma sprayed tungsten coatings under cyclic heat load. *Rare Metal Materials and Engineering*, 44(10) :2405–2408, 2015. [xii](#), [24](#), [25](#)
- [163] Jiupeng Song, Yang Yu, Zhigang Zhuang, Youyun Lian, Xiang Liu, and Yang Qi. Preparation of W–Cu functionally graded material coated with CVD–W for plasma-facing components. *Journal of Nuclear Materials*, 442(1-3) :S208–S213, 2013. [25](#)
- [164] AG Merzhanov. History and recent developments in SHS. *Ceramics international*, 21(5) :371–379, 1995. [25](#)
- [165] S Billard, JP Fondere, B Bacroix, and GF Dirras. Macroscopic and microscopic aspects of the deformation and fracture mechanisms of ultrafine-grained aluminum processed by hot isostatic pressing. *Acta materialia*, 54(2) :411–421, 2006. [25](#), [26](#)
- [166] C. Rizkallah, J. P. Fondère, H. F. Raynaud, and A. Vignes. Advanced process control of hot isostatic pressing. Application to Astroloy HIP. *Rev. Met. Paris*, 98(12) :1109–1128, 2001. [25](#), [26](#)
- [167] HV Atkinson and S Davies. Fundamental aspects of hot isostatic pressing : an overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31(12) :2981–3000, 2000. [26](#)
- [168] Sébastien Billard. *Elaboration et caractérisation de matériaux nanocristallins obtenus par compaction isostatique à chaud*. PhD thesis, Paris 13, 2004. [26](#)

- [169] J.-P. Fondère, S. Billard, G. F. Dirras, and B. Bacroix. HIP processing of bulk and dense ultrafine grained materials from metallic nanopowders : cycles optimization, microstructure and mechanical properties. In *HIP'05 international conference*, 2005. Paris 22-25 May. [xii](#), [26](#)
- [170] MA Monge, M Angustias Auger, Teresa Leguey, Y Ortega, L Bolzoni, E Gordo, and R Pareja. Characterization of novel W alloys produced by HIP. *Journal of Nuclear Materials*, 386 :613–617, 2009. [xii](#), [26](#), [27](#)
- [171] A Muñoz, MA Monge, B Savoini, ME Rabanal, G Garces, and R Pareja. La₂O₃-reinforced W and W-V alloys produced by hot isostatic pressing. *Journal of Nuclear Materials*, 417(1-3) :508–511, 2011. [xii](#), [27](#), [28](#)
- [172] P Langlois, N Fagnon, and G Dirras. Microstructure engineering from metallic powder blends for enhanced mechanical properties. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 240, page 012016. IOP Publishing, 2010. [27](#)
- [173] S Nhien, P Langlois, H Massat, J Wang, G Desgardin, M Lepropre, and J Provost. Bulk texturing of prereacted Bi/Pb (2223) under triaxial stresses at room temperature. *Physica C : Superconductivity*, 235 :3403–3404, 1994. [28](#)
- [174] Y Champion, S Guérin-Mailly, J-L Bonnentien, and P Langlois. Fabrication of bulk nanostructured materials from metallic nanopowders : structure and mechanical behaviour. *Scripta materialia*, 44(8-9) :1609–1613, 2001. [28](#)
- [175] Wei Guo, Kameel Arshad, Yue Yuan, Ming-Yue Zhao, Xiao-Lin Shu, Zhang-Jian Zhou, Ying Zhang, and Guang-Hong Lu. Effects of vanadium alloying on the microstructures and mechanical properties of hot-pressed tungsten material. *Modern Physics Letters B*, 30(12) :1650216, 2016. [xiii](#), [29](#), [173](#), [183](#), [186](#), [192](#)
- [176] Roberto Orru, Roberta Licheri, Antonio Mario Locci, Alberto Cincotti, and Giacomo Cao. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 63(4-6) :127–287, 2009. [30](#), [37](#), [38](#)
- [177] AG Bloxam. Improved manufacture of electric incandescence lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof. *GB Patent*, 27 :13, 1906. [30](#)
- [178] Gauthier Jouan. *Le frittage flash (SPS) : de la réactivité à l'assemblage de batteries tout solide*. PhD thesis, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012. [30](#), [35](#)
- [179] George Weintraub and Harold Rush. Process and apparatus for sintering refractory materials., August 26 1913. US Patent 1,071,488. [30](#)
- [180] D Duval and Alexander L Adrian. Article of fused metallic oxide and process of producing the same, October 3 1922. US Patent 1,430,724. [30](#)
- [181] Samuel L Hoyt. Hard metal composition and method of making the same, February 2 1932. US Patent 1,843,768. [xiii](#), [30](#), [31](#)

- [182] Emery G Gilson. Hard-metal composition and method of making the same, April 29 1930. US Patent 1,756,857. [30](#)
- [183] George F Taylor. Apparatus for making hard metal compositions, February 7 1933. US Patent 1,896,854. [30](#)
- [184] George D Cremer. Powder metallurgy, August 15 1944. US Patent 2,355,954. [30](#)
- [185] Walter F Ross. Method and apparatus for making solid objects from metal powder, March 27 1945. US Patent 2,372,605. [31](#)
- [186] FV Lenel. Resistance sintering under pressure. *JOM*, 7(1) :158–167, 1955. [31](#)
- [187] G Degroat. One-shot powder metal parts. *Am. Machinist*, 109(11) :107–109, 1965. [31](#), [32](#)
- [188] Pamela Mondalek. *Numerical modeling of the spark plasma sintering process*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012. [31](#), [34](#)
- [189] Inoue Kiyoshi. Electric-discharge sintering, March 22 1966. US Patent 3,241,956. [32](#)
- [190] Inoue Kiyoshi. Apparatus for electrically sintering discrete bodies, May 10 1966. US Patent 3,250,892. [32](#)
- [191] Inoue Kiyoshi. Method of electrically sintering discrete bodies, September 5 1967. US Patent 3,340,052. [32](#)
- [192] Jinsheng Hong, Lian Gao, SDDL Torre, and Hiroki Miyamoto. Spark plasma sintering and mechanical properties of ZrO_2 (Y_2O_3)– Al_2O_3 composites. *Materials Letters*, 43(1-2) :27–31, 2000. [33](#)
- [193] DS Perera, M Tokita, and S Moricca. Comparative study of fabrication of Si_3N_4/SiC composites by spark plasma sintering and hot isostatic pressing. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(4) :401–404, 1998. [33](#)
- [194] Anthony Pavia, Lise Durand, François Ajustron, Vincent Bley, Geoffroy Chevallier, Alain Peigney, and Claude Estournès. Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device. *Journal of Materials Processing Technology*, 213(8) :1327–1336, 2013. [33](#)
- [195] Tarik Sadat. *Alliages Ni-W : de la mise en oeuvre par frittage flash aux micro-mécanismes de déformation et d'endommagement*. PhD thesis, Univesité Paris 13, 2015. [xiii](#), [33](#)
- [196] Tatsuya Misawa, Noboru Shikatani, Yuji Kawakami, Takashi Enjoji, Yasunori Ohtsu, and Hiroharu Fujita. Observation of internal pulsed current flow through the zno specimen in the spark plasma sintering method. *Journal of materials science*, 44(6) :1641–1651, 2009. [33](#)
- [197] G Molénat, L Durand, J Galy, and A Couret. Temperature control in spark plasma sintering : an fem approach. *Journal of Metallurgy*, 2010, 2010. [xiii](#), [34](#)

- [198] Mukul Kumar. Carbon nanotube synthesis and growth mechanism. In *Carbon Nanotubes-Synthesis, Characterization, Applications*. InTech, 2011. 34
- [199] Masao Tokita. The potential of spark plasma sintering (SPS) method for the fabrication on an industrial scale of functionally graded materials. In *Advances in Science and Technology*, volume 63, pages 322–331. Trans Tech Publ, 2010. 35
- [200] Kazuhiro Matsugi, Gen Sasaki, Osamu Yanagisawa, Dongchun LI, Hideaki KURAMOTO, and Takashi OKI. Research on spark sintering process. *Bulletin Japan Inst. Metals*, 33 :1489–1496, 1994. 35
- [201] Rachman Chaim, M Levin, Amit Shlayer, and Claude Estournès. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders : a review. *Advances in Applied Ceramics*, 107(3) :159–169, 2008. 35, 38
- [202] Nouari Saheb, Zafar Iqbal, Abdullah Khalil, Abbas Saeed Hakeem, Nasser Al Aqeeli, Tahar Laoui, Amro Al-Qutub, and René Kirchner. Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites : a review. *Journal of Nanomaterials*, 2012 :18, 2012. xiii, 35, 36
- [203] Masao Tokita. Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering. In *Materials science forum*, volume 308, pages 83–88. Trans Tech Publ, 1999. 35
- [204] Zofia Trzaska. *Etude des mécanismes activés par SPS dans un alliage TiAl et dans le système Ag-Zn*. PhD thesis, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2015. 35
- [205] Mamoru Omori. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Materials Science and Engineering : A*, 287(2) :183–188, 2000. 36
- [206] G Aldica, V Khodash, P Badica, and JR Groza. Electrical conduction in initial field assisted sintering stages. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9(12) :3863, 2007. 36
- [207] Xiaoyan Song, Xuemei Liu, and Jiuxing Zhang. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2) :494–500, 2006. 36
- [208] Zhao-Hui Zhang, Zhen-Feng Liu, Ji-Fang Lu, Xiang-Bo Shen, Fu-Chi Wang, and Yan-Dong Wang. The sintering mechanism in spark plasma sintering—proof of the occurrence of spark discharge. *Scripta materialia*, 81 :56–59, 2014. 36, 37
- [209] ZA Munir, U Anselmi-Tamburini, and M Ohyanagi. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 41(3) :763–777, 2006. 36
- [210] Dustin M Hulbert, André Anders, Dina V Dudina, Joakim Andersson, Dongtao Jiang, Cosan Unuvar, Umberto Anselmi-Tamburini, Enrique J Lavernia, and Amiya K Mukherjee. The absence of plasma in "spark plasma sintering". *Journal of Applied Physics*, 104(3) :033305, 2008. 36

- [211] Dustin M Hulbert, André Anders, Joakim Andersson, Enrique J Lavernia, and Amiya K Mukherjee. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 60(10) :835–838, 2009. 36
- [212] ZhengMing Sun, Hitoshi Hashimoto, Wubian Tian, and Yong Zou. Synthesis of the MAX phases by pulse discharge sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7(6) :704–718, 2010. 37
- [213] Wassim Zein Eddine, Paolo Matteazzi, and Jean-Pierre Celis. Mechanical and tribological behavior of nanostructured copper–alumina cermets obtained by pulsed electric current sintering. *Wear*, 297(1-2) :762–773, 2013. 37
- [214] WM Goldberger, B Merkle, and D Boss. Making dense near-net shaped parts by electroconsolidation [tm]. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 6 :91–91, 1994. 37
- [215] Wonbaek Kim, Chang-Yul Suh, Ki-Min Roh, Jae-Won Lim, Song-Lee Du, and In-Jin Shon. Rapid Consolidation of TiN–Cr₂N–(Ti, Cr) N Nanoparticles Using Pulsed Current Activated Sintering and the Mechanical Properties of Sintered Product. *Materials Transactions*, 53(8) :1543–1546, 2012. 37
- [216] RS Dobedoe, GD West, and MH Lewis. Spark plasma sintering of ceramics : understanding temperature distribution enables more realistic comparison with conventional processing. *Advances in Applied Ceramics*, 104(3) :110–116, 2005. 37
- [217] Yong Zou, Zheng Ming Sun, Shuji Tada, and Hitoshi Hashimoto. Synthesis reactions for Ti₃SiC₂ through pulse discharge sintering TiH₂/Si/TiC powder mixture. *Materials Research Bulletin*, 43(4) :968–975, 2008. 37
- [218] ZF Zhang, ZM Sun, H Hashimoto, and T Abe. Application of pulse discharge sintering (PDS) technique to rapid synthesis of Ti₃SiC₂ from Ti/Si/C powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(16) :2957–2961, 2002. 37, 38
- [219] Zhijian Shen, Mats Johnsson, Zhe Zhao, and Mats Nygren. Spark plasma sintering of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(8) :1921–1927, 2002. 37, 38
- [220] LA Stanciu, VY Kodash, and JR Groza. Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of α -Al₂O₃ and MoSi₂ powders. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(10) :2633–2638, 2001. 37
- [221] You Zhou, Kiyoshi Hirao, Yukihiko Yamauchi, and Shuzo Kanzaki. Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina. *Scripta materialia*, 48(12) :1631–1636, 2003. 37
- [222] Da-Jiang Chen and Merrilea J Mayo. Rapid Rate Sintering of Nanocrystalline ZrO₂- 3 mol% Y₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(4) :906–912, 1996. 37
- [223] Mats Nygren and Zhijian Shen. On the preparation of bio-, nano-and structural ceramics and composites by spark plasma sintering. *Solid State Sciences*, 5(1) :125–131, 2003. 38

- [224] U Anselmi-Tamburini, JE Garay, and ZA Munir. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : III. Current effect on reactivity. *Materials Science and Engineering : A*, 407(1-2) :24–30, 2005. [38](#)
- [225] W Chen, U Anselmi-Tamburini, JE Garay, JR Groza, and Zuhair A Munir. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : I. Effect of DC pulsing on reactivity. *Materials Science and Engineering : A*, 394(1-2) :132–138, 2005. [38](#)
- [226] Zhenlun Song, Satoshi Kishimoto, and Norio Shinya. Fabrication of closed cellular nickel alloy containing polymer by sintering method. *Journal of alloys and compounds*, 355(1-2) :166–170, 2003. [38](#)
- [227] Suman K Mishra, S Das, and LC Pathak. Defect structures in zirconium diboride powder prepared by self-propagating high-temperature synthesis. *Materials Science and Engineering : A*, 364(1-2) :249–255, 2004. [39](#)
- [228] Clara Musa, Roberta Licheri, Roberto Orru, and Giacomo Cao. Synthesis, Sintering, and Oxidative Behavior of HfB₂–HfSi₂ Ceramics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(22) :9101–9108, 2014. [39](#)
- [229] Roberto Orrù, Roberta Licheri, Clara Musa, and Giacomo Cao. Coupling SHS and SPS processes. In *Advances in Science and Technology*, volume 88, pages 111–120. Trans Tech Publ, 2014. [39](#)

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET OUTILS DE CARACTÉRISATION.

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des différents procédés utilisés lors de cette thèse pour l'élaboration des matériaux à base de tungstène et des outils de caractérisation des échantillons. Dans un premier temps nous présenterons les trois procédés utilisés : SHS (Self-Propagating High-Temperature-Synthesis), broyage et Sol-Gel. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous détaillerons les différents outils de caractérisation qui ont été utilisés afin de définir la composition, la microstructure, la morphologie et les propriétés mécaniques des nanopoudres synthétisées. Les différentes techniques utilisées sont la microscopie électronique à balayage MEB, la microscopie électronique en transmission MET, l'analyse dispersive en énergie EDX, la diffraction des rayons X, les techniques de caractérisation des propriétés thermo-physiques ATG/ATD, la spectroscopie Raman, la méthode BET, la microdureté et les essais de compression.

2.2 Dispositifs expérimentaux

2.2.1 Synthèse par SHS

Durant ce travail de thèse, nous avons utilisé deux sources de chaleur dans les réacteurs SHS :

- Réaction amorcée par une plaque de graphite.
- Réaction amorcée par un filament de tungstène(W).

Le premier réacteur utilisant la plaque de graphite comme source de chaleur a été conçu par Dominique Vrel [1] pour la synthèse de divers matériaux : TiC, Ti-Al-C, Ni-Al [1, 2, 3], tandis que le réacteur utilisant le filament de tungstène comme source de chaleur a été conçu durant cette thèse. La plaque de graphite a été utilisée dans le petit réacteur afin de synthétiser des poudres à l'échelle du laboratoire, tandis que le filament de tungstène a été utilisé pour la synthèse des poudres à plus grande échelle.

2.2.1.1 Principe du réacteur SHS petit volume

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la Figure 2.1. La réaction est amorcée avec une plaque de graphite fixée à deux électrodes en cuivre, chauffée par effet de joule. La plaque de graphite de 0,5 mm d'épaisseur est traversée par un courant de forte intensité fourni par un transformateur 220-12V, 200A dont la puissance est contrôlée par un bloc de thyristor (transformateur variable). La distance entre la section de l'échantillon et la plaque de graphite est de l'ordre de 0,5mm. Ce type de configuration permet d'avoir un chauffage qui se fait essentiellement par rayonnement, et donc plus brutal car il s'effectue selon une loi en T^4 . Ce système présente en outre l'avantage d'être facilement contrôlable et donc reproductible, puisque la température de la plaque de graphite est directement liée à la puissance électrique injectée. L'étanchéité est assurée par des joints entre le couvercle de la chambre, le porte échantillon et l'adaptateur, et permet de travailler sous balayage d'argon afin d'éviter toute interaction chimique avec l'atmosphère pendant le déroulement de la réaction (oxydation, nitruration).

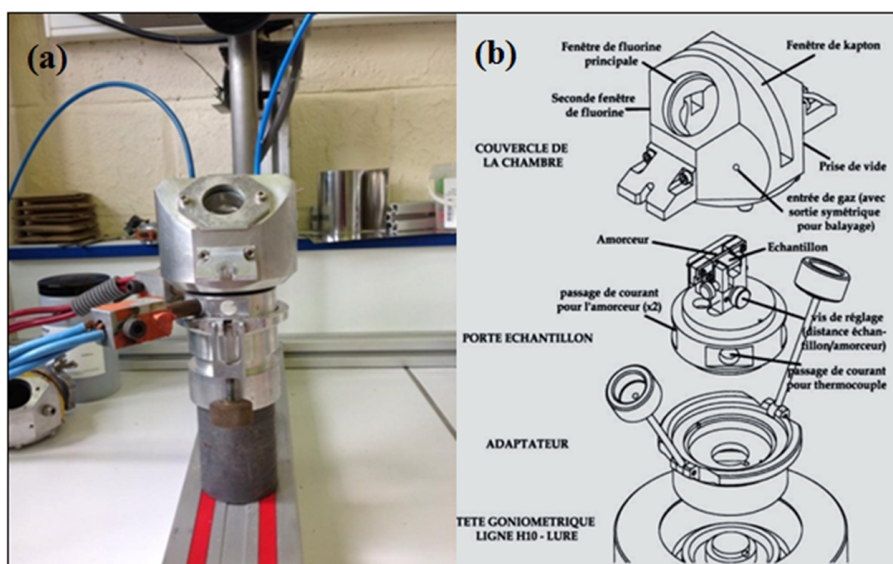


FIGURE 2.1 – (a) Photographie du réacteur SHS; (b) Représentation schématique du dispositif expérimental SHS.

Pour suivre l'évolution thermique de la surface de l'échantillon lors de la réaction SHS, de manière bidimensionnelle, une caméra thermographique infrarouge (AVIO TVS 2000 ST) est fixée au-dessus de la fenêtre du réacteur avec une inclinaison de 45° face à la fenêtre en fluorine, matériau transparent dans le domaine infrarouge utilisé par la caméra. La caméra est connectée à une carte qui permet l'acquisition vidéo directe sur un PC avec une fréquence de 25 images par seconde, et est équipé d'une optique présentant un champ de vision de $9,5\text{cm} \times 6,25\text{cm}$ et chaque pixel d'image infrarouge correspond à une zone de $0,79\text{cm} \times 0,79\text{cm}$. Le détecteur est constitué d'une barrette CDD de dix éléments d'antimoine d'indium refroidi à 77 K par un cycle de Stirling d'hélium. Ce détecteur est sensible dans une plage de longueurs d'ondes allant de 3 à $5,4\ \mu\text{m}$ et permet des mesures de températures comprises entre -40 et 2000°C . Au-delà de cette température, faute d'étalonnage, il ne s'agit que d'extrapolation. Pour l'émissivité, la valeur de 1 a été choisie pour permettre la détection de la plage maximale des températures. La température mesurée n'est donc qu'une température apparente sous-estimée par rapport à la température réelle. Deux programmes ont été écrits pour exploiter les images obtenues : en statique pour le premier (profils spatiaux, température moyenne sur une zone, histogramme de température), et en dynamique pour le second (évolution de la température sur un pixel ou le long d'une direction en fonction du temps).

Les principaux défauts de ce réacteur SHS sont la taille limite et le poids autorisé pour la chambre expérimentale. Pour pallier à ces défauts, nous avons développé durant ce travail de thèse un grand réacteur SHS dont le principe sera détaillé ci-dessous.

2.2.1.2 Principe du réacteur SHS grand volume

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la Figure 2.2. La réaction est amorcée par un filament en tungstène fixé à deux électrodes en molybdène, chauffé par effet joule. Le filament de tungstène est traversé par un courant de forte intensité fourni par un transformateur 0-12V, dont la puissance est contrôlée par un bloc de thyristor. L'étanchéité est assurée par des joints entre le couvercle du réacteur et l'enceinte de la chambre. Du sel est utilisé comme isolant entre les parois du réacteur et le porte échantillon. Pour suivre l'évolution de la réaction en fonction du temps, le système est doté d'un capteur de pression branché à une carte qui permet l'acquisition des données sur un PC.

2.2.2 Synthèse par broyage mécanique

Pour la mécanosynthèse, nous avons utilisé le broyeur planétaire Fritsh Pulveristte 7 Premium line, qui possède deux emplacements; dans le premier nous disposons une jarre de broyage (fermée et étanche à la poussière), dans laquelle sont disposés le mélange réactionnel, ainsi que les billes de broyage; dans le deuxième, nous plaçons un contrepoids permettant l'équilibrage. Le disque tourne dans le sens contraire à celui de la rotation de la jarre (ω) avec une vitesse de rotation, Ω , pouvant atteindre 1100 RPM. Du fait de la combinaison de ce double mouvement de rotation, les billes de broyage subissent à la fois une force centrifuge et la force de Coriolis, induisant un mouvement où elles doivent théorique-

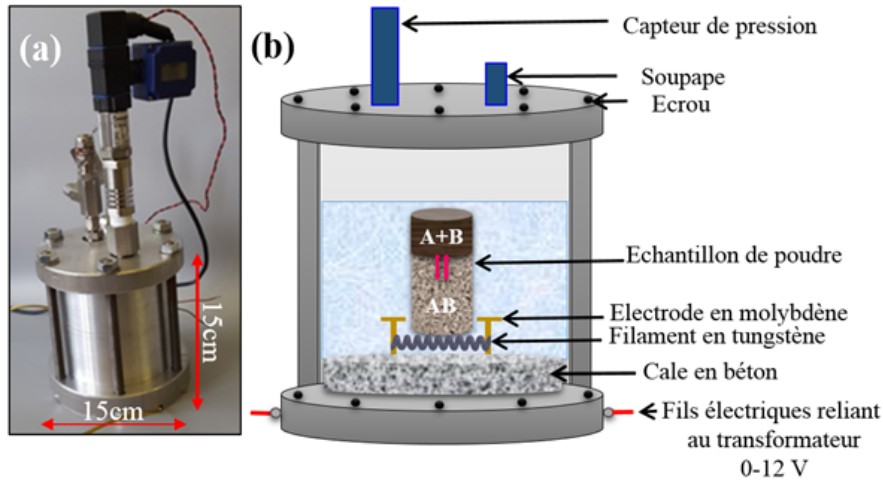


FIGURE 2.2 – (a) Photographie du réacteur SHS grand volume ; (b) Représentation schématique du dispositif expérimental.

ment frapper la paroi de la jarre perpendiculairement, rendant le broyage particulièrement efficace et permettant d'atteindre un degré de broyage très élevé (Figure 2.3).

On retrouve une grande variété de matériaux de jarre et de billes telles que : acier inoxydable, nitrure de silicium, oxyde de zirconium, agate, acier chromé, et carbure de tungstène. Le broyeur utilisé au sein du laboratoire lors de nos expériences est doté de jarre et de billes en carbure de tungstène, dont la grande dureté et la forte densité permet d'accroître encore l'efficacité du broyage.

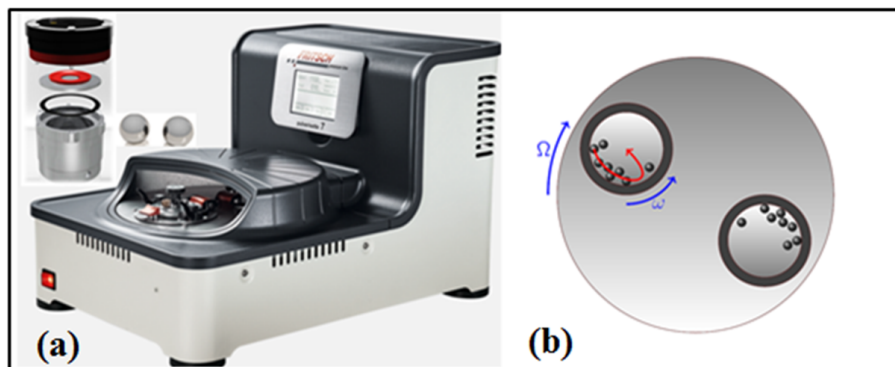


FIGURE 2.3 – (a) Photographie du broyeur planétaire, jarre et billes ; (b) schéma illustrant le mouvement du disque, des jarres et des billes dans le broyeur planétaire.

Le broyage de nos échantillons a été effectué à une vitesse allant de 350 à 500 tr/min et un rapport de poids de 25 :1 (BPR, Ball-to-Powder Ratio, c'est-à-dire que la masse des billes de carbure de tungstène est 25 fois plus importante que la masse des poudres broyées). La jarre de broyage utilisée est en outre équipée d'un capteur mesurant en temps réel température et pression à l'intérieur de la jarre. Signalons que la jarre de broyage a été fermée à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon, et que l'ensemble de la réaction a donc lieu en atmosphère inerte.

2.2.3 Synthèse par Sol-Gel

Pour l'élaboration des nanoparticules à base de W par voie Sol-Gel, la solution est préparée à partir d'un précurseur dissout dans le solvant approprié sous agitation magnétique. La solution a été préparée dans une boîte à gants LABstar MBraun sous flux de N_2 Alphagaz 1 ($H_2O \leq 1$ ppm) fourni par AirLiquide où le taux d'oxygène et d'eau sont contrôlés (teneur en vapeur de H_2O inférieure à 5 ppm au sein de la boîte à gants). Pour éviter toute contamination d'eau provenant du solvant, le flacon d'alcool utilisé est préservé en boîte à gants avec tous les autres réactifs, et utilisé pour un délai maximum de 4 semaines après son ouverture. Le flacon est fermé hermétiquement avant de le faire sortir de la boîte à gants.

2.2.4 Préparation des mélanges

2.2.4.1 Pour le réacteur SHS petit volume

Les poudres de réactifs ont été soigneusement pesées à l'aide d'une balance électronique OHAUS Adventurer Pro, ayant une précision de 0,001g. Après avoir mélangé les réactifs, la poudre est compactée dans une presse réglable de type SUPRA-Sunrise (Figure 2.4), pouvant exercer une force de 294,2 kN (30 tonnes). Nous avons choisi de presser l'échantillon (diamètre = 10 mm) avec une charge de 5 tonnes. Afin d'assurer une tenue mécanique suffisante de l'échantillon, sans densifier de manière exagérée, auquel cas l'amorçage de la réaction pourrait s'avérer difficile. On obtient une pastille (pièce) d'épaisseur variable (de 7 à 9 mm) selon la quantité de poudre introduite dans le moule.

2.2.4.2 Pour le réacteur SHS grand volume

Une fois les poudres pesées, elles sont homogénéisées comme précédemment dans un mélangeur de type TURBULA pendant 24 heures (Figure 2.5). Ce mélangeur permet l'obtention d'un mélange final de qualité satisfaisante pour un usage industriel (industrie pharmaceutique, agricole, ...).

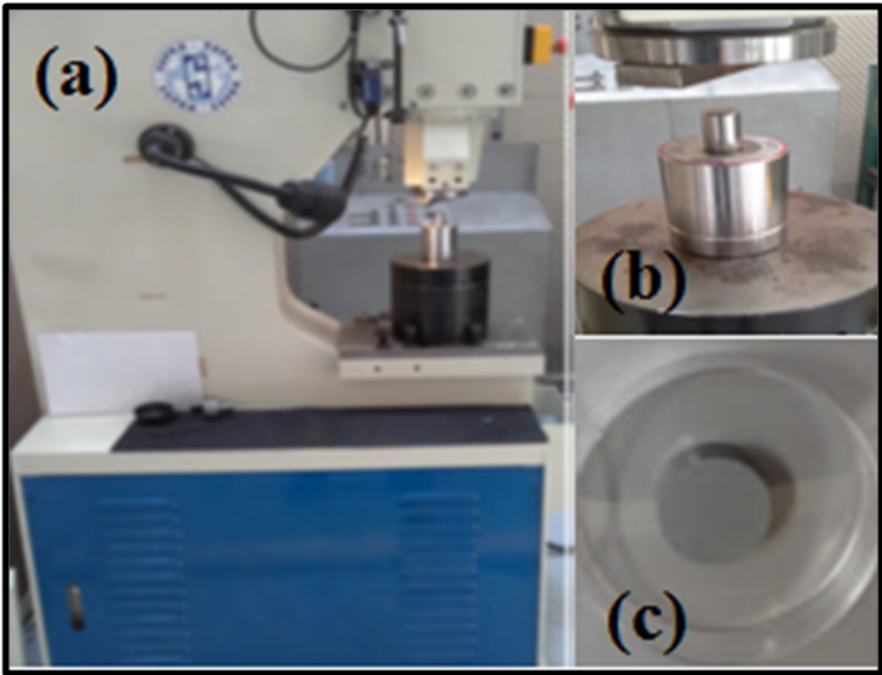


FIGURE 2.4 – (a) Photographie de la presse SUPRA-Sunrise; (b) Compaction des poudres dans le moule en acier; (c) Macrostructure obtenue après compaction de poudre.



FIGURE 2.5 – Photographie du mélangeur TURBULA.

2.2.5 Densification par Spark Plasma Sintering (SPS)

Les matériaux massifs étudiés dans ce travail ont été élaborés en utilisant la machine SPS modèle 515 S de la société Syntex à l'ICMPE (Institut de Chimie et des matériaux Paris-Est) de Thiais (Figure 2.6). Nous avons utilisé les poudres de tungstène et d'alliage de tungstène, obtenues par le procédé SHS dont la synthèse sera présentée au chapitre 4 pour l'élaboration de nos matériaux massifs.

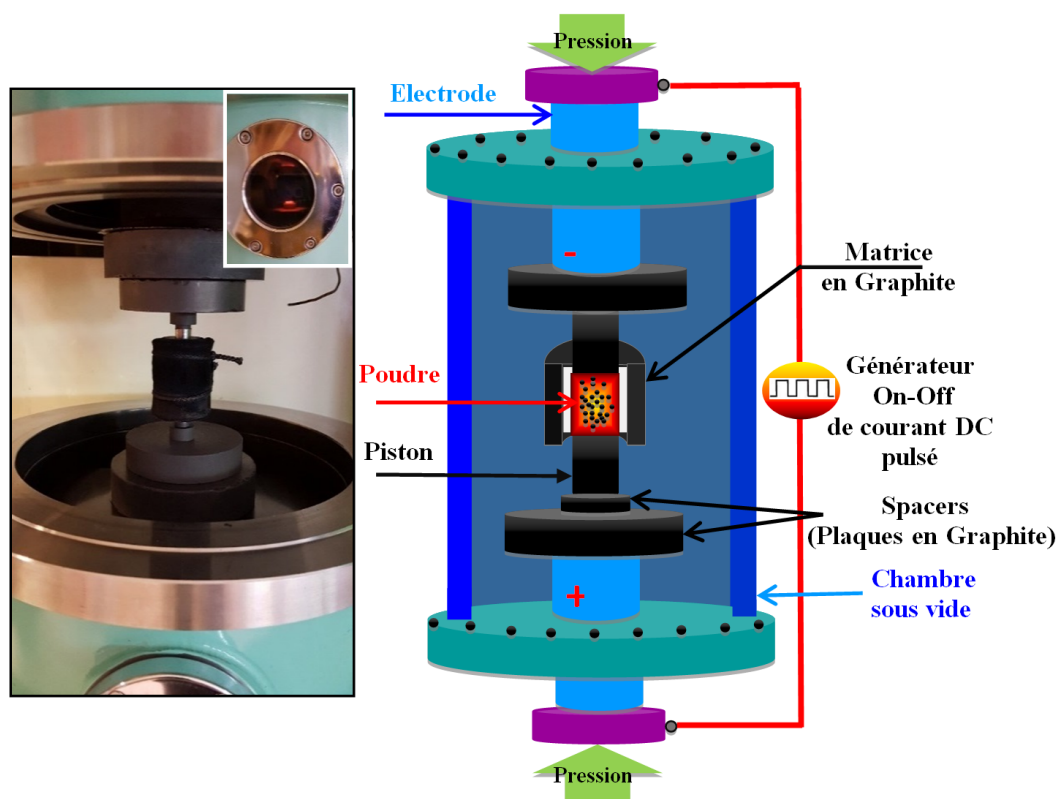


FIGURE 2.6 – Photographie du SPS (à gauche) et schéma du dispositif du SPS (à droite).

La préparation des échantillons a consisté tout d'abord à introduire environ 4 à 5 g de poudre dans une matrice cylindrique en graphite, de diamètre intérieur 10 mm. Les poudres ont été frittées à l'aide de deux pistons en graphite. Afin de ne pas fritter l'ensemble de la poudre avec le moule, des feuilles de graphite (Papyex) jouent notamment le rôle de lubrifiant solide. Le lubrifiant solide permet également aux pistons de coulisser dans leur logement, notamment lors de la dilatation thermique.

L'application des impulsions de courant se fait aux bornes des deux pistons placés entre deux électrodes, par trains d'impulsion de 12 ms séparées par un temps mort de 3 ms. L'évolution de la température est suivie à l'aide d'un pyromètre digital pointant sur la matrice. Le déplacement du piston est enregistré, ce qui permet d'avoir accès au retrait subi par l'échantillon en cours de frittage.

Les mesures de température sont effectuées de deux façons. Pour les températures inférieures à 1000°C, les mesures sont faites à l'aide d'un thermocouple de type K positionné dans un trou présent au milieu de la matrice. Pour les hautes températures (supérieures à 1000°C), l'utilisation d'un pyromètre optique permet de déterminer la température au fond de ce même trou percé dans la matrice, à une distance de l'ordre de 1mm de l'échantillon.

2.3 Outils de caractérisation

Cette partie décrit les différents outils utilisés pour caractériser nos échantillons, mais également la procédure de polissage que nous avons utilisée pour nos massifs à base de tungstène.

2.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

2.3.1.1 Principe

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM de l'anglais « Scanning Electron Microscopy ») est un outil permettant d'obtenir des images haute résolution à partir de l'interaction électrons-matière (Figure 2.7). Un faisceau d'électrons incidents (dit faisceau d'électrons primaires) est focalisé sur la surface du matériau observé à l'aide d'un jeu de lentilles électromagnétiques. Pour former une image, les électrons secondaires ou rétrodiffusés émis depuis le matériau irradié sont alors utilisés. Un détecteur va capter ces électrons émis et retranscrire un signal modulé par le nombre d'électrons reçus depuis un point d'impact du faisceau et le faisceau va balayer une zone de l'échantillon afin que les différents points d'impact forment chacun un point de l'image obtenue [4, 5].

2.3.1.2 Conditions expérimentales

Les images de microscopie électronique à balayage présentées dans ce travail ont été réalisées au Laboratoire des Sciences des Procédés et des matériaux (LSPM), sur un microscope de type Zeiss Supra 40VP haute résolution à canon à émission de champ de type Schottky (filament en W/Zr chauffé à 1800 K) avec une tension d'accélération variant entre 1 et 30 keV (Figure 2.8). Ce MEB est équipé d'une caméra EBSD rapide (HJELEN UF300, 305 points/s). Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'émission d'électrons secondaires car ils donnent des renseignements beaucoup plus sensibles à la topographie de la surface et la morphologie des grains qu'à la composition chimique du matériau.

Un autre mode de détection est utilisé dans le cadre de cette étude, l'imagerie des électrons rétrodiffusés, qui sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon : ainsi plus l'atome sera lourd plus le nombre de chocs élastique qu'il subira sera élevé. Ainsi, les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé seront plus brillantes que d'autres, c'est ce qu'on appelle le contraste de phase. Il est possible d'associer ces électrons rétrodiffusés à plusieurs paramètres qui permettent la mesure de la

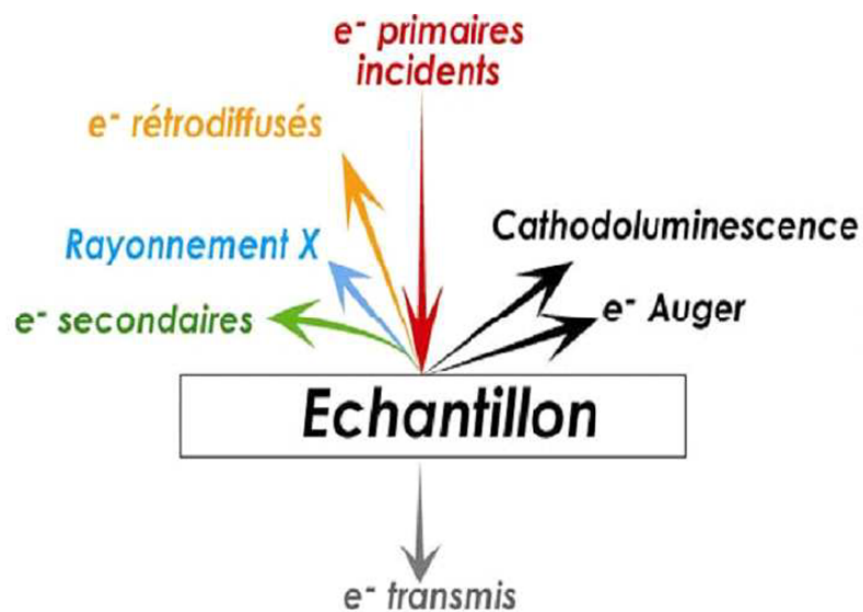


FIGURE 2.7 – Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

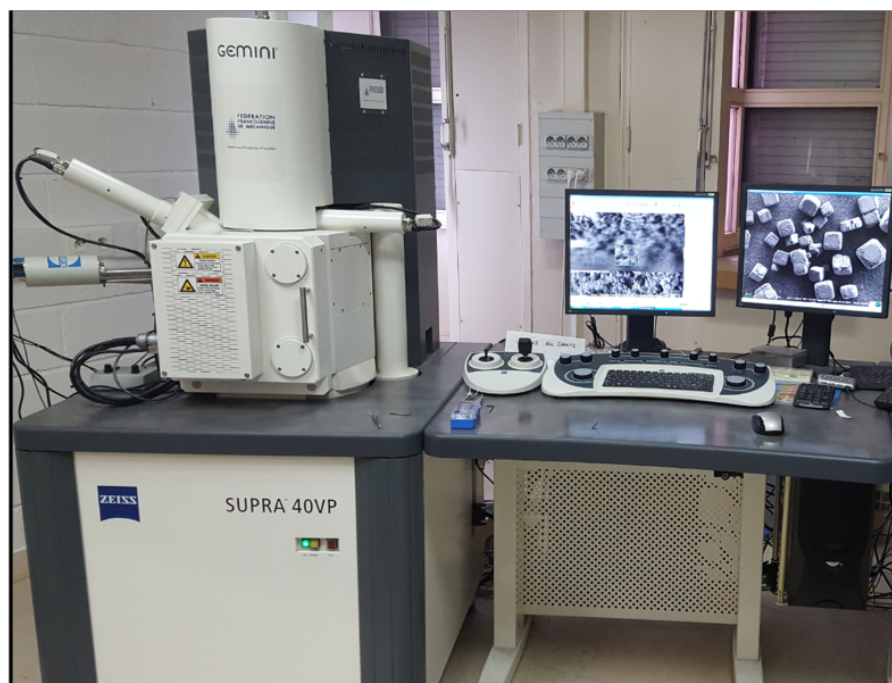


FIGURE 2.8 – Photographie du microscope électronique à balayage Zeiss Supra 40VP.

composition de phase et l'orientation cristalline dans le volume d'interaction électron [6]. Cette technique est connue sous le nom de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD de l'anglais « Electron Backscattering Diffraction ») et sera utilisée pour étudier l'évolution de la microstructure des grains des échantillons au cours des différentes étapes des expériences. Cette technique utilise les propriétés ondulatoires d'un faisceau d'électrons et leur capacité à diffracter sur un réseau cristallin. Classiquement, elle est implémentée dans un microscope électronique à balayage.

2.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

2.3.2.1 Principe

La microscopie électronique à transmission (MET ou TEM de l'anglais « Transmission Electronic Microscopy ») est une technique indispensable à l'étude structurale et morphologique à l'échelle nanométrique des matériaux. Elle est basée sur le principe de diffraction des électrons. Les interactions entre ces électrons et les atomes constituent le matériau conduisent non seulement à une imagerie de structure interne du matériau (mode image) mais aussi à des indications sur la taille et la forme des grains. Elle peut être utilisée en mode de diffraction électronique (mode diffraction ou SAED, de l'anglais « Selected Area Electron diffraction »), donnant des informations sur la structure cristallographique du matériau à l'échelle locale. Par ailleurs, en analysant la perte d'énergie des électrons diffusés il est possible d'obtenir une image filtrée en fonction de la perte d'énergie des électrons primaires donnant accès à la distribution des éléments à l'échelle nanométriques dans les échantillons. Par ailleurs, cette technique (EFTEM) est plus adaptée à des éléments légers à faible Z. Néanmoins, il est possible d'obtenir des cartographies des éléments ayant des pics caractéristiques des pertes d'énergie inférieures à 1000 eV. Cette technique spectroscopique des pertes d'énergie connue sous son acronyme anglais « Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS » utilise un filtre d'énergie qui permet de réaliser des images correspondant à une fenêtre bien définie dans le spectre de perte d'énergie. Une zone claire sur l'image correspondra à une région de l'échantillon diffusant les électrons. Une caméra CDD slow-scan placée après le spectromètre et le détecteur permet alors d'enregistrer l'image filtrée correspondante.

2.3.2.2 Conditions expérimentales

Les images de microscopie électronique en transmission ainsi que les clichés de diffraction électronique ont été obtenus avec un microscope de type JEOL 2010 équipé d'un filtre GIF 2000 GATAN, installé au laboratoire LSPM de l'Université Paris 13. Les observations ont été faites avec une tension d'accélération de 200keV.

2.3.3 Analyse dispersive de rayon X en énergie (MEB-EDX)

A la fois technique de contrôle de routine et méthode puissante d'investigation, la Microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse dispersive de rayons X en énergie (EDX de l'anglais *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) permet une analyse

chimique locale ou globale des matériaux les plus divers. Elle utilise les rayons X émis par le matériau lors du freinage des électrons (voir figure 2.7) pour caractériser la composition élémentaire du volume analysé. Cette technique EDX permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Elle permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de $1 \mu\text{m}^3$. Elle est qualitative et quantitative.

2.3.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de la diffraction des rayons (DRX) repose sur l'utilisation d'un faisceau monochromatique de rayons X, de longueur d'onde λ , est dirigé sur l'échantillon avec un angle d'incidence θ , est diffracté s'il respecte la loi de Bragg [7] :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

Avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl) et n un nombre entier représentant l'ordre de diffraction. Cette équation est illustrée sur la Figure 2.9

Les résultats apparaissent sous la forme d'un diffractogramme $I = f(\theta_{hkl})$, ou chaque pic correspond à la diffraction du faisceau source par une famille (hkl) de plans cristallo-graphiques.

Les analyses par diffraction des rayons X présentés dans ce travail ont été réalisées au laboratoire LSPM, sur un diffractomètre INELTMEquinoxe 1000 (Figure 2.10). Le faisceau du rayonnement X utilisé est produit par une anticathode de cuivre à une longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$. Le dispositif est adapté pour travailler avec un angle incident faible dont

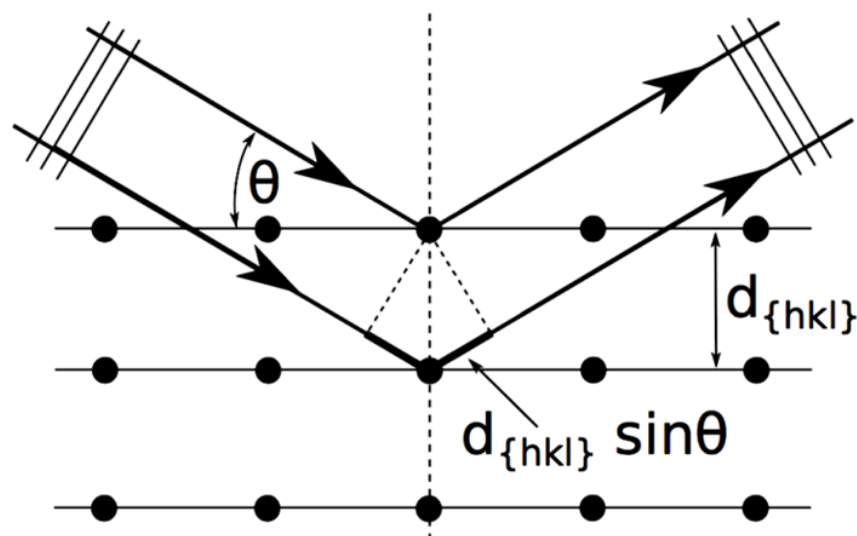


FIGURE 2.9 – Diffraction des rayons X (Loi de Bragg) [8].

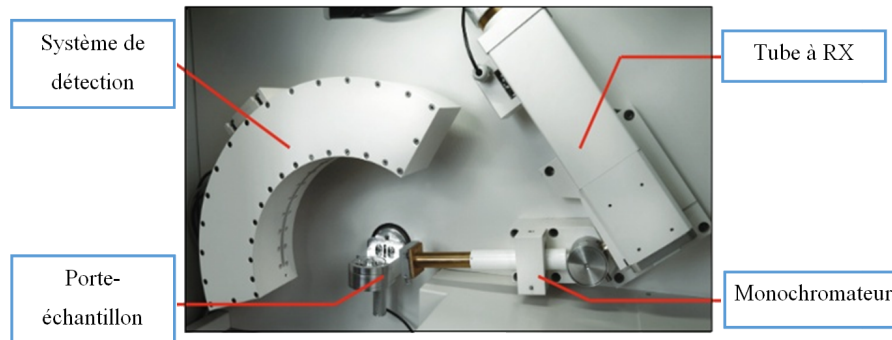


FIGURE 2.10 – Photographie du diffractomètre ouvert.

la valeur est fixée pour l'ensemble de nos études à 6° . Les paramètres opératoires sont l'intensité de courant $I = 20 \text{ mA}$, et le courant $U = 40 \text{ kV}$.

L'analyse des résultats obtenus par le diffractomètre INEL est réalisée à l'aide de trois logiciels. Dans les cas de bruits de fond non linéaires (porte-échantillon avec signal,...), le logiciel Fityk [9] nous a permis la réalisation d'un traitement performant à l'aide de fonctions d'interpolation de type « spline cubique ». Les phases cristallines ont été identifiées en utilisant le logiciel Match [10] qui repose sur le principe d'identification des pics à l'aide des fiches dans la base de données JCPDS (*Joint Comitee for Powder Diffraction Standard*). Une fois les fiches correspondantes trouvées, on les exporte vers le logiciel MAUD de l'anglais « Materials Analysis Using Diffraction » établie par Lutterotti [11]. Ce logiciel utilise une méthode d'affinement de type Rietveld (méthode développée par H. Rietveld en 1969) pour ajuster les mesures de diffraction à partir de modèles structuraux pouvant prendre en compte le pourcentage de phase, la texture cristallographique, les contraintes, la taille des domaines diffractants, etc. Comme pour tout traitement basé sur une analyse de type Rietveld, l'élargissement instrumental des raies de diffraction est décrit par la fonction de résolution de C. Caglioti [12], déterminée pour chaque appareil.

Pour mémoire la taille des cristallites peut également être déterminée sans passer par l'affinement de Rietveld, en utilisant la formule de Williamson-Hall [13]. Cette formule, qui décrit les profils de diffraction par une fonction lorentzienne, avec trois contributions principales à l'élargissement des pics :

$$\beta = \beta_{inst} + \beta_{taille} + \beta_{contrainte} \quad (2.2)$$

où β_{inst} est l'élargissement du pic dû à l'instrument, mesuré avec une poudre standard, β_{taille} la contribution due à la taille des cristallites, et, $\beta_{contrainte}$ la contribution due aux micro-contraintes, cette dernière étant quasi-nulle dans les poudres élaborées par SHS, hormis peut être celles synthétisées par broyage. Comme pour la méthode de Rietveld, la contribution liée à l'instrument est donnée par la fonction de Caglioti, les autres contribu-

tions ne dépendant que de l'échantillon :

$$\beta_{éch} = \beta_{taille} + \beta_{contrainte} \quad (2.3)$$

La méthode de Williamson-Hall suppose que l'élargissement lié aux deux contributions de l'échantillon évoluent différemment en fonction de l'angle de diffraction, avec

$$\beta_{éch} \cdot \cos(\theta) = \frac{k \cdot \lambda}{D} + \eta \cdot \sin(\theta) \quad (2.4)$$

avec k , constante de Scherrer ($\approx 0,9$), λ longueur d'onde des rayons X ($\lambda_{CuK\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$), D la taille moyenne des cristallites en \AA , θ est l'angle de Bragg et η le taux de microcontraintes. Une régression linéaire de $\beta_{éch} \cdot \cos(\theta)$ en fonction de $\sin(\theta)$ permet alors de déterminer D et η par la détermination de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite, respectivement.

Si la contribution due aux micro-contraintes est quasi-nulle, il est alors possible de calculer la taille moyenne des cristallites D à l'aide de l'équation dite de Scherrer.

Pour l'affinement de Rietveld, les paramètres R_w (facteurs de profil pondéré) et σ permettent de connaître la cohérence entre le diffractogramme et l'affinement. Ils traduisent l'exactitude de l'affinement et doivent vérifier $R_w < 15$ et $\sigma < 2$.

En résumé cette technique nous a permis d'identifier les différentes phases obtenues et de définir la structure cristalline, le paramètre de maille, la taille des cristallites et permet de calculer le pourcentage de chaque phase au sein de nos échantillons. Ainsi, un diagramme de diffraction est caractéristique de tout matériau et tout composé.

2.3.5 Préparation des échantillons

2.3.5.1 Préparation des échantillons pour la microscopie

L'observation en microscopie nécessite une préparation préliminaire des échantillons. Pour le MEB, une masse de poudre est finement broyée, ensuite collée à l'aide de la laque d'argent sur des portes échantillons en aluminium. Pour la MET, une petite masse de poudre broyée est dispersée aux ultra-sons dans un solvant (Ethanol), puis une goutte de la suspension est prélevée à l'aide d'une pipette pasteur et déposée sur une grille de cuivre couverte d'une membrane de carbone de 3mm de diamètre. Contrairement au massif, la pastille est collée directement sur le porte-échantillons à l'aide d'un scotch.

2.3.5.2 Préparation des échantillons pour la DRX

La poudre est broyée à l'aide d'un mortier, ensuite déposée sur un porte-échantillon et aplatie afin d'avoir un plan parallèle au support. Concernant, les massifs, la pastille est collée au porte-échantillon à l'aide d'un scotch.

2.3.5.3 Préparation des échantillons massifs à base de tungstène

La préparation de surface est une étape importante pour la caractérisation microstructurale des échantillons massifs obtenus par Frittage Flash SPS. Pour ce faire nous avons utilisé le polissage miroir assurant une faible rugosité et une surface exempte de rayures et la plus plane possible.

Le polissage est constitué de plusieurs étapes :

- Une première étape de polissage mécanique avec un papier abrasif à gros grains. Cette étape de polissage a pour but d'éliminer le Papyex (film de graphite qui recouvre l'échantillon massif). Il est effectué à l'aide d'un papier de verre en SiC (carbure de silicium) en commençant par du papier P800 ($21,8 \mu\text{m}$). Le lubrifiant utilisé est l'eau. Le tungstène étant un matériau dur, des draps de différents granulométrie MD-Piano, MD-Allegro, MD-Dac, ayant des tailles de particules respectives $68\mu\text{m}$, $9\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ ont été utilisés successivement.
- Une deuxième étape de polissage fin (mécanochimique) est effectuée avec des solutions d'OPS (Oxyde Particule Suspension) afin d'éliminer les rayures du dernier drap utilisé. L'OPS est une suspension à la silice colloïdale. La taille moyenne des grains de silice est d'environ $0,04 \mu\text{m}$ et le pH de cette solution est de 9,8. Le polissage est effectué sur un drap de type MD-Chem de Struers où l'on verse ponctuellement la solution OPS. A la fin de cette étape qui dure environ 10-15 minutes, l'échantillon est rincé à l'eau pendant 5 minutes afin d'éliminer toutes les particules d'OPS accrochées à sa surface.

L'échantillon est nettoyé à l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 10 min pour éviter tout problème d'oxydation.

Après avoir testé plusieurs procédures, les premiers polissages ayant duré environ 20 heures, nous avons réussi à mettre en place une procédure qui dure environ 2 heures pour chaque échantillon.

Le tableau 2.1 résume les étapes de polissage réalisées pour les échantillons massifs à base de W :

Le polissage a été effectué sur une polisseuse modèle Struers Model LaboPol, en appliquant une faible force afin de réduire les déformations en surface. La Figure 2.11 présente l'état de surface avant et après polissage, la photographie (b) met en évidence l'aspect miroir recherché.

Étapes	Prépolissage grossier	Prépolissage diamanté	Polissage fin	Polissage aux oxydes
Support – drap de polissage	MD-Piano200	MD-Allegro	MD-Dac	MD-Chem
Abrasif	Disque diamanté	DiaPro Allegro Largo 9 (suspension diamantée)	DiaPro Dac (suspension diamantée)	OPS
Vitesse de rotation ($tr \cdot min^{-1}$)	150	150	150	150
Force (N)	40	40	30	15
Temps (min)	jusqu'à planéité	10-15	10-15	10-15

TABLE 2.1 – Procédure de polissage.

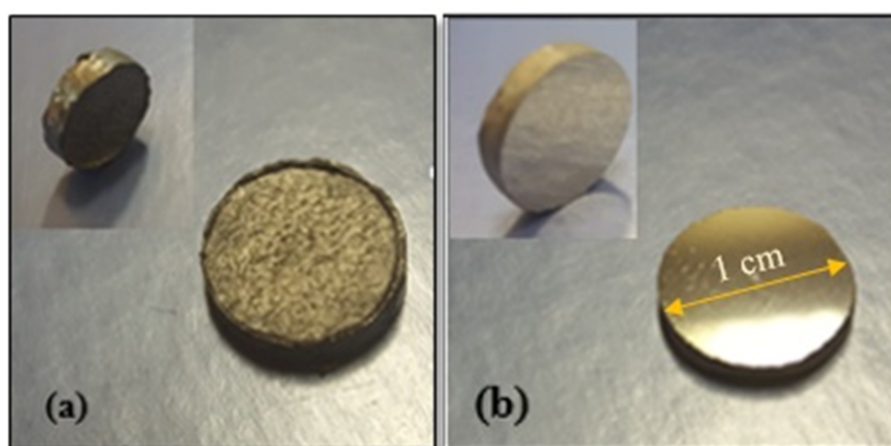


FIGURE 2.11 – (a) Photographie de la pastille avant polissage, (b) photographie de la pastille après polissage.

2.3.6 Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD)

2.3.6.1 Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais Thermogravimetric Analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température imposée, sous atmosphère d'azote.

L'analyse thermique différentielle (ATD), en anglais Differential Thermal Analysis (DTA), est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, sous atmosphère contrôlée et permet l'étude des transformations endothermiques ou exothermiques d'un matériau (fusion, solidification, déshydratation, transitions, oxydation, décomposition). (Figure 2.12)

2.3.6.2 Conditions expérimentales

L'étude des comportements thermiques des poudres à base de tungstène (WO_3) a été effectuée sur un appareil SETARAM TG92 qui fonctionne simultanément en analyse thermogravimétrique et en analyse thermique différentielle. La température maximale d'utilisation du four est de 1000°C , la vitesse de chauffe peut varier entre $0,1$ et $50^\circ\text{C}/\text{min}$ et la quantité de d'échantillon étudiée est de l'ordre de 20 mg. Il est possible de travailler sous atmosphère contrôlée.

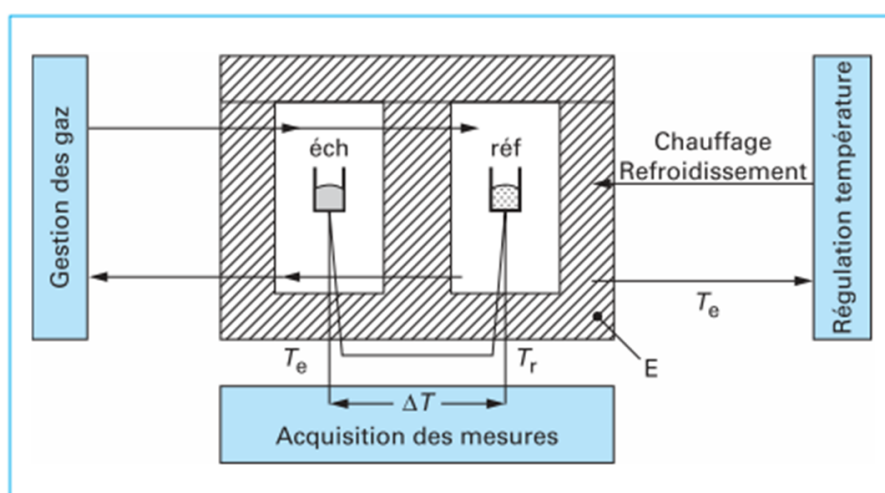


FIGURE 2.12 – Montage d'un appareil d'Analyse Thermique Différentielle.

2.3.7 Spectroscopie Raman

Les propriétés structurales des matériaux étudiés ont été analysées également par spectroscopie Raman. C'est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique des liaisons chimiques à l'origine de la diffusion. Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être à l'origine du déplacement et de l'élargissement des pics.

Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser est focalisé sur l'échantillon à analyser. On enregistre :

- une partie de la lumière diffusée à la même fréquence que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique).
- une partie infime des photons incidents diffusée avec changement de fréquence. Ce processus est la diffusion Raman (diffusion inélastique) qui représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents.

La diffusion inélastique s'accompagne soit de la création soit de l'annihilation d'une vibration (phonon dans un cristal). Ces deux types de diffusion sont respectivement désignés diffusion *Stokes* et *anti-Stokes*. La Figure 2.13 présente le principe de la diffusion Rayleigh, diffusion Stokes et la diffusion anti-Stokes.

Les spectres Raman des échantillons préparés ont été mesurés au laboratoire à l'aide du spectromètre HR800 (HORIBA Jobin Yvon) de résolution spectrale et spatiale égale à

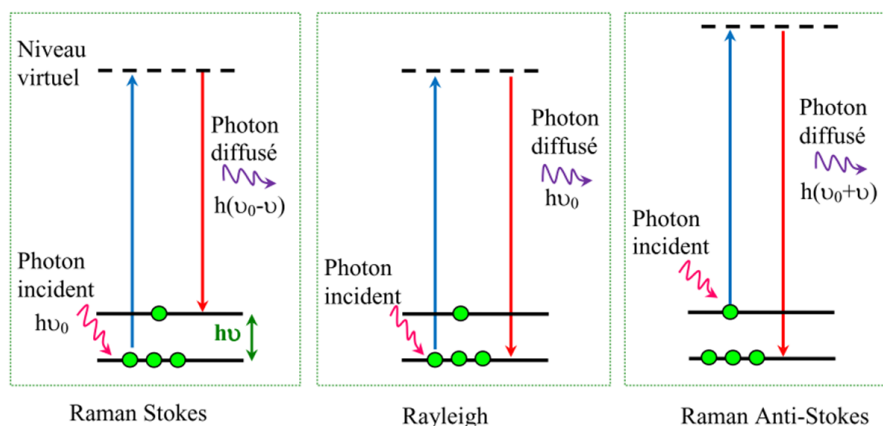


FIGURE 2.13 – Mécanisme de diffusion Rayleigh et Raman [14]. L'énergie du photon incident $E_0 = h \cdot \nu_0 = \frac{h \cdot c}{\lambda_0}$ avec h : constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) ; ν_0 : fréquence de la radiation incidente ; c : vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) ; λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente.

$0,25 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 5 \mu\text{m}$ respectivement. Il est équipé d'une platine motorisée X-Y, un système de fentes confocales d'ouverture réglable et une caméra CCD refroidie par un Peltier. La fréquence Rayleigh est coupée grâce à des filtres Notch. Les longueurs d'onde d'excitation pouvant être utilisées sont 632,8 nm grâce à un Laser He/Ne incorporé à l'appareil et 514, 488 et 363,8 nm grâce à des filtres couplés à un Laser à Argon ionisé.

2.3.8 Mesure de surface spécifique (méthode BET)

La méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) vise à utiliser l'adsorption physique de molécules de gaz sur une surface solide pour la mesure de la surface spécifique d'un matériau.

La surface de l'échantillon est calculée directement à partir du nombre de molécules adsorbées, ce nombre étant lié à la quantité de gaz utilisé par l'équation de Brunauer, Emmet et Teller.

Le concept de la méthode est une extension de la théorie de Langmuir, qui est une théorie de l'adsorption moléculaire monocouche ou multicouche en s'appuyant sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules de gaz sont adsorbées physiquement sur une surface solide dans des couches à l'infini.
- Il n'y a aucune interaction entre chaque couche d'adsorption.
- La théorie de Langmuir peut être appliquée à chaque couche.

En supposant les grains de poudre sphériques et non poreux, il est possible d'accéder à la dimension des particules à l'aide de la relation :

$$R = \frac{3}{\rho \cdot S} \quad (2.5)$$

Avec R le rayon moyen en m, ρ la masse en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ et S la surface spécifique en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La mesure de surface spécifique est effectuée via un appareil automatique BET COULTER SA3100 par adsorption d'azote. Les échantillons ont subi un dégazage pour 1h30 sous balayage d'azote ou d'hélium à 150°C. La précision des mesures est de l'ordre de 3%.

2.3.9 Mesure de la densité

Le principe de mesure de la densité se base sur le principe d'Archimède : « Tout corps plongé dans un fluide (liquide ou gaz) au repos, entièrement mouillé par celui-ci ou traversant sa surface libre, subit une force (poussée) verticale, dirigée de bas en haut et égale au poids du volume du fluide déplacé; cette force est appelée "poussée d'Archimède" ».

La densité des échantillons massifs est calculée par la formule

$$\rho = \frac{A}{A-B} \cdot \rho_0 \quad (2.6)$$

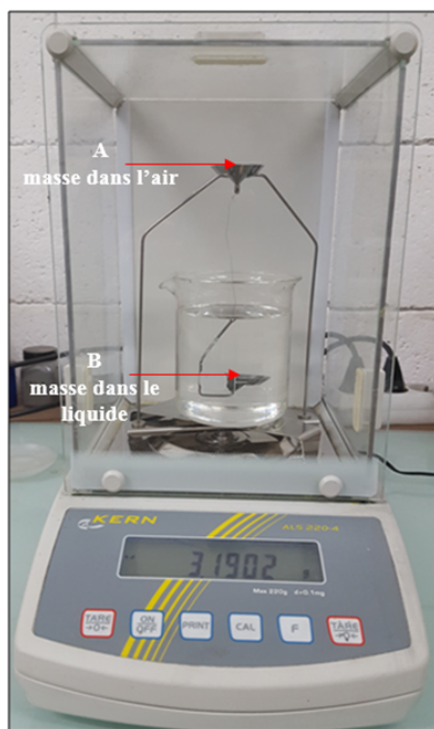


FIGURE 2.14 – Photographie du principe de mesure de la densité.

Avec :

ρ : Masse volumique de l'échantillon ($g \cdot cm^{-3}$);

A : Masse de l'échantillon dans l'air (g);

B : Masse apparente de l'échantillon lorsqu'il est plongé dans le liquide de mesure (g)

ρ_0 : La densité ou masse volumique du liquide de mesure ($g \cdot cm^{-3}$).

La détermination de la masse se fait à l'aide d'un système de balance KERN ALS/PLS-A01 (Figure 2.14). Dans notre cas, le liquide de mesure est l'ortho-xylène (Accro, 99%) de masse volumique = $0,878 g \cdot cm^{-3}$ à $20^\circ C$.

2.3.10 Caractérisations mécaniques

Les différentes techniques utilisées pour déterminer le comportement mécanique local et global des alliages à base de tungstène élaborés par frittage flash sont présentées dans les paragraphes suivants.



FIGURE 2.15 – Photographie du microduremètre Struers

2.3.10.1 Mesure de la microdureté

Les mesures de la microdureté Vickers ont été réalisées au moyen d'un microduremètre Duramin A300 de la marque Struers (Figure 2.15) installé au laboratoire LSPM, dont le principe consiste à appliquer une charge durant un certain temps. La charge est appliquée sur une pyramide en diamant qui s'enfonce dans le matériau. Selon la taille de l'empreinte ainsi formée et la charge appliquée, on obtient la dureté du matériau ou la résistance à la pénétration.

La dureté Vickers HV est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$HV = 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (2.7)$$

où F est la force appliquée, en N, et d la longueur moyenne des diagonales de l'empreinte, en mm.

Les mesures ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'une charge de 200 g (1,916N) pendant un temps de 10 s. En moyenne, 10 points de mesures ont été collectés pour chaque échantillon testé.



FIGURE 2.16 – Appareil de traction /compression in-situ utilisé au LSPM.

2.3.10.2 Essai de compression uni-axiale

Pour mettre en évidence le comportement mécanique des différents matériaux élaborés, des essais de compression uni-axiale à température ambiante ont été réalisés sur les massifs élaborés par frittage flash (SPS). Compte-tenu de la quantité de matière obtenue après compaction des poudres, seul ce type d'essai pouvait être envisagé pour nos échantillons.

Les essais de compression consistent à appliquer un effort de compression à un échantillon reposant sur une surface indéformable. Des grandeurs caractéristiques de cet essai mécaniques peuvent ainsi en être déduites (limite élastique et déformation plastique).

Les essais de compression ont été réalisés sur une machine de traction/compression statique MTS (20/M) dont la capacité maximale est de 100 kN (Figure 2.16). La force maximale utilisée pour la compression de nos massifs a été de 6000 N et la vitesse de déformation a été fixée à 10^{-3} s^{-1} pour tous les essais.

En effet, la compression uniaxiale peut être réalisée sur des éprouvettes de faibles dimensions, en l'occurrence sur des parallélépipèdes de dimension $2,5 \text{ mm} \times 2,5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$. Ces derniers ont été découpés à partir d'un cylindre plat de 10 mm de diamètre et de 3 à 4 mm de hauteur (obtenus après consolidation des poudres) par électro-érosion.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu des différents procédés utilisés pour la synthèse et l'élaboration des matériaux à base de tungstène. Par ailleurs nous avons décrit les principaux outils de caractérisation qui ont été utilisés afin de définir la composition, la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques des matériaux synthétisés.

2.5 Bibliographie

- [1] Dominique Vrel. *Synthèse de matériaux céramiques par combustion auto-entretenue de poudres (procédé SHS). Modélisation et application au carbure de titane*. PhD thesis, Université Paris 13, 1995. [9](#), [14](#), [60](#)
- [2] A. Hendaoui. Optimisation des procédés SHS, MASHS et ETEPC pour l'obtention de phases MAX (poudres et matériaux denses) dans le système Ti-Al-C. *thèse de l'Université Paris 13*, 2008. [9](#), [12](#), [60](#)
- [3] M. Andasmas. Elaboration de matériaux Intermétalliques par les procédés combinés de combustion autopropagée d'extrusion hydrostatique. Application au système Ni-Al. *thèse de l'Université Paris 13*, pages 1–203, 2011. [60](#)
- [4] GN-MEBA Groupe and eds Brisset, F. Microscopie électronique à balayage et microanalyses. *EDP Science*, 2008. [66](#)
- [5] J. Goldstein, D.E Newbury, D.C Joy, C.E Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J.R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 3 ed. edition, 2003. [66](#)
- [6] Jean-Louis Pouchou and GN-MEBA. L'analyse EBSD : Principe et applications. *EDP Science.*, 2004. [68](#)
- [7] W.H. Bragg and W.L. Bragg. The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London : Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, 605(88) :428–438, 1913. [69](#)
- [8] B.D Cullity and S.R. Stock. Elements of X-Ray Diffraction. *Pearson Education Limited*, third edition, 2014. [xiii](#), [69](#)
- [9] M.Wojdyr. Fityk : a general-purpose peak fitting program . *Journal of Applied Crystallography*, 43(5) :1126–1128, 2010. [70](#)
- [10] K. Brandenburg and H. Putz. Match! 2013. [70](#)
- [11] M.Morales, D. Chateigner, and L. Lutterotti. X-ray textural and microstructural characterisations by using the Combined Analysis Approach for the optical optimisation of micro- and nano-structured thin films. *Thin Solid Films*, 517(23) :6264–6270, 2009. [70](#)

-
- [12] G. Caglioti, A. Paoletti, and F.P. Ricci. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments & Methods*, 3(4) :223–228, 1958. 70
- [13] M. Andasmas, P. Langlois, N. Fagnon, T. Chauveau, A. Hendaoui, and D. Vrel. Phenomenological study of the densification behavior of Aluminum-Nickel powder mixtures during cold isostatic pressing and differential hydrostatic extrusion. *Powder Technology*, 207 :304–310, 2011). 70
- [14] Kazuo Nakamoto. *Applications in Inorganic Chemistry*, chapter 2, pages 149–354. Wiley-Blackwell, 2008. xiii, 75

ÉLABORATION DES NANOPOUDRES DE W PAR MÉCANOSYNTHÈSE, SHS, MASHS ET SOL-GEL.

3.1 Introduction

Dans le cadre du projet international ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) plusieurs problèmes liés aux matériaux restent à résoudre. Parmi ceux-ci, l'étude de la pulvérisation de composants faisant face au plasma (et notamment des matériaux du divertor) liés aux flux thermique et ionique élevés, et leur retraitement, est essentielle. Le travail présenté dans ce chapitre concerne la synthèse et la caractérisation de poudres modèles de tungstène (matériau retenu dans la conception du divertor), afin de pouvoir prédire le comportement des poudres qui seront produites au cours du fonctionnement du réacteur ITER. La synthèse des poudres de tungstène (W) est effectuée par trois différentes méthodes : la mécanosynthèse (broyage), le procédé SHS, et la combinaison des deux, c'est-à-dire la SHS effectuée à partir de poudres activées mécaniquement (MASHS), en analysant l'effet de l'activation des poudres lors de la synthèse par SHS.

En dernier lieu, nous présenterons quelques résultats de synthèse d'oxyde de tungstène par chimie douce, en utilisant le procédé sol-gel, dans la perspective d'obtenir des mousses de tungstène après réduction sous atmosphère d'hydrogène.

3.2 Protocole expérimental pour la synthèse des nanopoudres de tungstène

3.2.1 Mécanosynthèse

Le terme de mécanosynthèse regroupe ici la synthèse de nanopoudres de tungstène utilisant pour seul appareillage le broyeur planétaire de type Fritsch Pulverisette 7 Premium line décrit dans le chapitre 2, avec des billes et une jarre en carbure de tungstène. Cependant, deux méthodes assez différentes se cachent derrière ce terme, d'une part le broyage simple d'une poudre micrométrique de tungstène et, d'autre part, la réalisation de la réaction chimique $WO_3(s) + 3Mg(s) \rightarrow W(s) + 3MgO(s)$, amorcée directement par l'énergie des chocs.

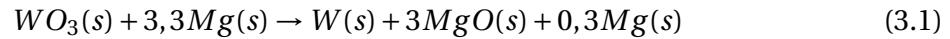
En ce qui concerne le broyage simple de tungstène, les premières expériences de production de nanopoudres de tungstène ont été effectuées avec un rapport de mass BPR de 40 : 1 (Ball-to-Powder Ratio, c'est-à-dire que la masse des billes de carbure de tungstène est 40 fois plus importante que la masse des poudres broyées), et une vitesse de 350 tr/min pour des temps allant de 2 à 64h [1]. Le broyage a été effectué à partir de poudre de tungstène commercial avec un diamètre initial compris entre 3 et 13 μm mélangé avec l'éthanol [1], afin de réduire d'une part, le collage/soudage des particules de W entre elles et, d'autre part, l'abrasion du milieu du broyage, c'est à dire les billes et la paroi interne de la jarre. Les résultats présentés dans ce chapitre concernent seulement la poudre de W broyée dans l'éthanol pendant 24 h.

Ces conditions de broyage ont été choisies parce que le broyage du tungstène nécessite de longues durées et des valeurs de BPR élevées afin d'obtenir des produits homogènes; cependant, afin d'éviter une contamination importante, nous avons choisi d'utiliser une énergie de choc modérée pour diminuer l'abrasion du milieu de broyage.

D'autre part, nous avons effectué des synthèses de poudres de tungstène W à partir du trioxyde de tungstène WO_3 (Alfa Aesar, 99,8%-10-20 μm) utilisé comme précurseur et du magnésium Mg (Alfa Aesar, 99,8%) utilisé comme réducteur. Comme ce type de réaction peut être extrêmement exothermique, certains dommages pourraient se produire sur la paroi de la jarre et des billes, mais les produits synthétisés par cette réaction pourraient aussi être à l'état liquide et donc être considérablement agglomérés. Pour éviter cela, un modérateur, généralement du chlorure de sodium NaCl (Alfa Aesar, +99%) été rajouté dans le but de baisser la température de la réaction et, d'éviter que les poudres synthétisées ne s'agglomèrent. La réaction a été effectuée en utilisant la même jarre dans les conditions suivantes : BPR 25 : 1 et une vitesse RPM de 500 tr/min. Signalons que la jarre de broyage a été fermée à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon. La jarre de broyage utilisé étant équipée d'un capteur mesurant en temps réel température et pression à l'intérieur de la jarre, nous pouvons observer l'amorçage de la réaction uniquement dû à l'énergie des chocs (voir ci-dessous, Figure 3.4). L'avantage de cette méthode de synthèse réside dans un temps de broyage beaucoup plus court. A noter que la réaction sans l'ajout du

NaCl est induite en moins de 10 s, ce qui est beaucoup plus rapide que ce qui a été cité par Ricciari et Matteazzi [2]. Ceci peut être expliqué par la haute énergie de notre broyeur, y compris l'impédance plus élevée de nos matériaux de broyage en raison de la haute densité des billes de carbure de tungstène.

La réaction de synthèse est la suivante, le Mg étant mis en excès environ 10% de plus que la quantité stœchiométrique afin que la réaction soit la plus complète possible :



Plusieurs paramètres peuvent influencer la taille et la morphologie des poudres de W comme la taille des billes en carbure de tungstène, la vitesse de rotation du broyeur (RPM), le Ball-to-Powder (BPR), la nature chimique du réducteur (Mg, Zn, NaN₃, NaBH₄,...), la nature chimique du modérateur (NaCl, KBr, CaCl₂, KCl,...), ainsi que la rapport masse réactif/modérateur.

Durant notre travail, nous avons choisi de faire varier les paramètres suivants :

- La vitesse de rotation du broyeur;
- La nature chimique du modérateur;
- Le rapport masse réactif/ masse modérateur.

3.2.2 SHS et MASHS

Une étude paramétrique a été effectuée sur les réactions SHS et SHS activées mécaniquement (MASHS). Dans cette partie, tous les broyages ont été réalisés avec une vitesse de rotation 500 RPM et un rapport masse réactifs/modérateur 1 : 1.

La synthèse par combustion (SHS) a été effectuée en utilisant le même mélange, c'est-à-dire un rapport molaire

$$\frac{n_{WO_3}}{n_{Mg}} = \frac{1}{3,3} \quad (3.2)$$

et un rapport de masse

$$\frac{m_{WO_3+Mg}}{m_{NaCl}} = \frac{1}{1} \quad (3.3)$$

Les poudres ont été compactées avec la presse SUPRA décrite au chapitre 2. Nous avons obtenu des pastilles avec un diamètre de 20 mm et une hauteur moyenne de 8,5 mm. Les densités des pièces obtenues ont été déterminées géométriquement et les résultats sont regroupés dans le tableau 3.1.

D'après les données représentées dans ce tableau, on peut noter des variations significatives de densité entre les compacts obtenus suivant le temps de broyage, qui ont tous été obtenus avec la même pression de compaction. En effet, plus on augmente le temps d'activation mécanique de la poudre, plus la densité du compact diminue. Ceci peut s'expliquer

Échantillon	Temps de broyage (min)	Masse (g)	Diamètre (mm)	Hauteur (mm)	Densité ($kg \cdot m^{-3}$)
1	0	6,465	20	8,21	2506
2	2,5	6,495	20	8,67	2384
3	5	6,496	20	8,80	2349
4	7,5	6,506	20	8,78	2358
5	10	6,501	20	8,90	2325
6	12,5	6,529	20	8,98	2314
7	15	6,502	20	9,10	2274

TABLE 3.1 – Densité des compacts obtenus après broyage et avant réaction SHS en fonction du temps de broyage.

par le fait que le broyage va rendre les poudres progressivement à la fois plus fines et plus dures, d'où il va résulter qu'elles seront de plus en plus difficiles à comprimer, et donc que leur densité sera de moins en moins élevée, tandis que leur porosité croîtra.

Les échantillons compactés sont ensuite placés dans la chambre du réacteur SHS [3], balayés avec de l'argon à la pression atmosphérique. La réaction a été suivie avec une caméra thermographique AVS-2000 mid-IR.

3.2.3 Lixiviation

Toutes les poudres synthétisées par les réactions de type magnésio-thermie (mécanosynthèse, SHS et MASHS) ont été lixiviées après la réaction pour dissoudre le chlorure de sodium NaCl et l'oxyde de magnésium MgO. L'acide chlorhydrique HCl à 2 M a été utilisé à 50°C sous agitation pendant 2 h. La solution est ensuite filtrée en utilisant des filtres en polyéthersulfone Millipore-MF de 220 nm. La poudre obtenue est rincée plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les dernières impuretés. Enfin, les poudres sont séchées dans une étuve avant toute caractérisation.

3.2.4 Caractérisations

En ce qui concerne les réactions de synthèse proprement dites, les synthèses effectuées par SHS et par MASHS sont analysées par thermographie infrarouge, avec une fréquence d'acquisition de 30 images par seconde. Pour le broyage, nous avons utilisé une jarre dotée d'un capteur de pression et température EasyGTM, mesurant ces deux valeurs toutes les secondes.

Après synthèse, les poudres ont été observées par microscopies électroniques (MEB, MET), et analysées par DRX, EDX, AFM et BET.

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Mécanosynthèse à partir de la poudre commerciale

La Figure 3.1 présente les diffractogrammes RX de la poudre de tungstène broyée à partir de tungstène commercial comparé à la poudre de W commercial. Sur le diffractogramme RX de la poudre broyée, on distingue aucune phase d'oxydes cristallisés, ni d'impuretés de carbure de tungstène dûes au milieu de broyage n'est détecté. Cependant, la spectroscopie de photoélectron RX (XPS) a révélé la présence de couches d'oxydes sur la surface des particules de W [4]. En utilisant l'affinement Rietveld, la taille moyenne des cristallites calculée est de 4 nm avec des micro-contraintes d'environ 0,3%. Une surface spécifique (SSA) de $15,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a été mesurée par la méthode BET décrite au chapitre 2.

Afin de préparer l'échantillon pour l'observation AFM, 50 μL d'eau de haute pureté contenant 14 μM de tungstène ont été mis sur un substrat en mica, puis séchés sous vide. Pendant le séchage, une ségrégation spontanée des différents types de particules se produit. L'observation AFM a révélé deux types de particules bien distincts (Figure 3.2). Le premier type de particules (Figure 3.2a) été caractérisé par une analyse d'image effectuée sur 178 particules, et est constitué de petites particules, avec une large polydispersité allant de 11 à 80 nm de diamètre. Ces particules ne sont pas sphériques, car leur hauteur a été mesurée dans la plage de 0,5 à 4,2 nm. Une observation plus détaillée a révélé, que sur une particule, cette hauteur peut varier de 1 à 4,2 nm, ce qui indique que les particules ont une forme ovoïde. Les particules de W commercial ayant un diamètre variant de 3 à 13 μm avant broyage, il semble donc que le tungstène a été soumis à une fracture inten-

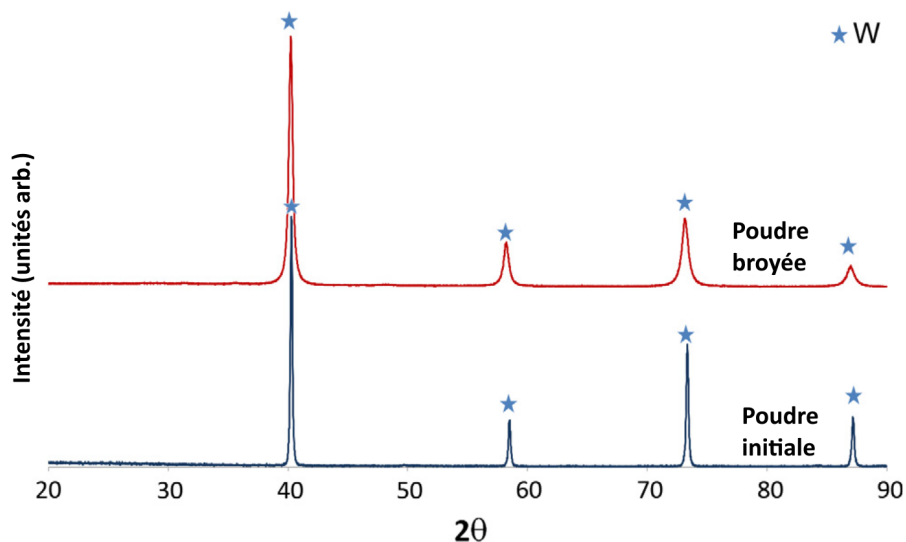


FIGURE 3.1 – Diffractogramme RX de la poudre broyée dans l'éthanol pendant 24 h (350 RPM, BPR 40 :1) comparée à la poudre commerciale.

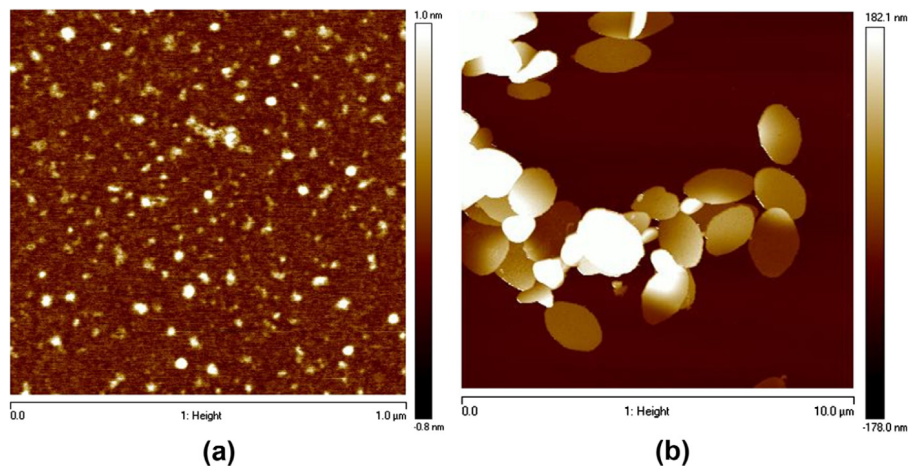


FIGURE 3.2 – Image AFM de la poudre de W broyée à partir du W commerciale; (a) petites particules; (b) : grosses particules sous forme de disques.

sive et répétée liée aux chocs, probablement suivi d'un "arrondissement" de leur forme. Le second type de particules est sous forme de disque ou ovale (Figure 3.2b). Une particule typique de cette famille a une longueur de $1,8 \mu\text{m}$, une largeur de $1,3 \mu\text{m}$ et une épaisseur de 80 à 90 nm. Ces particules possèdent donc un volume équivalent à celui d'une particule sphérique dont le diamètre initial est légèrement inférieur à 700 nm. Comme cette taille est significativement inférieure à la taille initiale des particules, une explication possible de l'existence de cette forme passe tout d'abord par une fracture des grains initiaux lorsqu'ils sont soumis au broyage à haute énergie, mais qui pourraient à un moment donné subir une déformation plastique importante au lieu d'une fracture.

Afin d'obtenir un ensemble de particules (plus au moins) monodisperse, le broyage planétaire ne semble donc pas adapté, car le W n'est pas assez fragile.

Afin de confirmer la seule présence du tungstène dans la poudre broyée, une analyse dispersive en énergie (EDX) a été réalisée sur la poudre. Cette analyse est présentée sur la Figure 3.3. Sur ce spectre, on observe nettement les signaux associés à la présence du tungstène (W) et de l'oxygène (O). Le pic de l'oxygène est probablement dû aux oxydes amorphes non détectés par l'analyse DRX. Les traces de carbone sont dues à l'utilisation du scotch graphite comme substrat (l'analyse témoin du scotch vierge a été réalisée et est présentée section 4.10, Figure 4.30). Un résultat similaire est observé pour la poudre de W commerciale dont le spectre est présenté en annexe de ce chapitre, Figure 3.30, section 3.7.

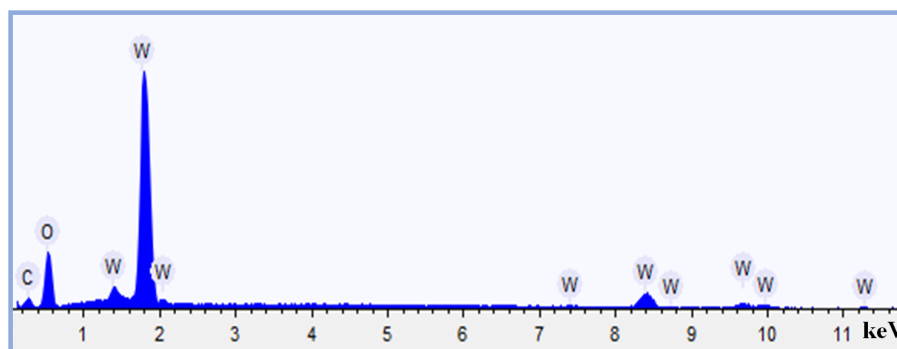


FIGURE 3.3 – Spectre EDX de la poudre de tungstène broyée à partir de la poudre commerciale dans l'éthanol.

3.3.2 Mécanosynthèse à partir du trioxyde de tungstène

L'évolution de la pression et de la température au cours d'une réaction ayant lieu durant le broyage est présentée sur la Figure 3.4. En raison de l'énergie dissipée par le broyage, la température augmente progressivement jusqu'à environ 55°C. Il convient de souligner que la température locale entre deux particules subissant un choc peut être significativement plus élevée (voir la référence [5] pour les modèles théoriques de broyage et les références de 9a à 11h de celle-ci). Après environ 23 minutes, une forte augmentation de la pression est mesurée, en raison de l'exothermicité élevée de la réaction et de la dilatation du gaz contenu dans la jarre. L'augmentation de la température lue est plus progressive, car la jauge de la température n'est pas en contact direct avec le milieu réactif. La température mesurée représente donc davantage la température du bol de broyage que celle du matériau broyé. Après l'observation du pic de pression, le broyage est immédiatement arrêté. La jarre est refroidie avant ouverture. Les poudres sont ensuite lixiviées, filtrées, rincées puis séchées.

Les mesures BET, effectuées sur deux appareils différents, ont révélé une surface spécifique de 12,38 et 15,30 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui correspond à des particules sphériques de diamètre équivalent de 25,18 nm et 20,37 nm respectivement. En ce qui concerne la DRX, l'affinement de Rietveld du diagramme de diffraction a été réalisé en utilisant le logiciel MAUD [6] et donne une taille des domaines diffractants de 50,9 nm. Des phases d'oxydes ont également été observées, représentant une fraction volumique de 17,17% (principalement sous forme de WO_2 et WO_3 mais aussi W_2O_7 , W_3O_{10} ,...).

La différence entre ces différentes valeurs peut s'expliquer par le fait que la mesure BET donne une moyenne en surface tandis que la DRX utilise une moyenne en volume. En effet, la mesure BET donne une valeur de la surface totale, et si les particules sont sphériques, la contribution de chaque particule est pondérée en fonction du carré de son diamètre; d'autre part, la DRX fournit une valeur du volume des domaines cohérents de diffraction. Par conséquent, ces deux méthodes n'ont pas la même sensibilité lorsqu'une polydispersité

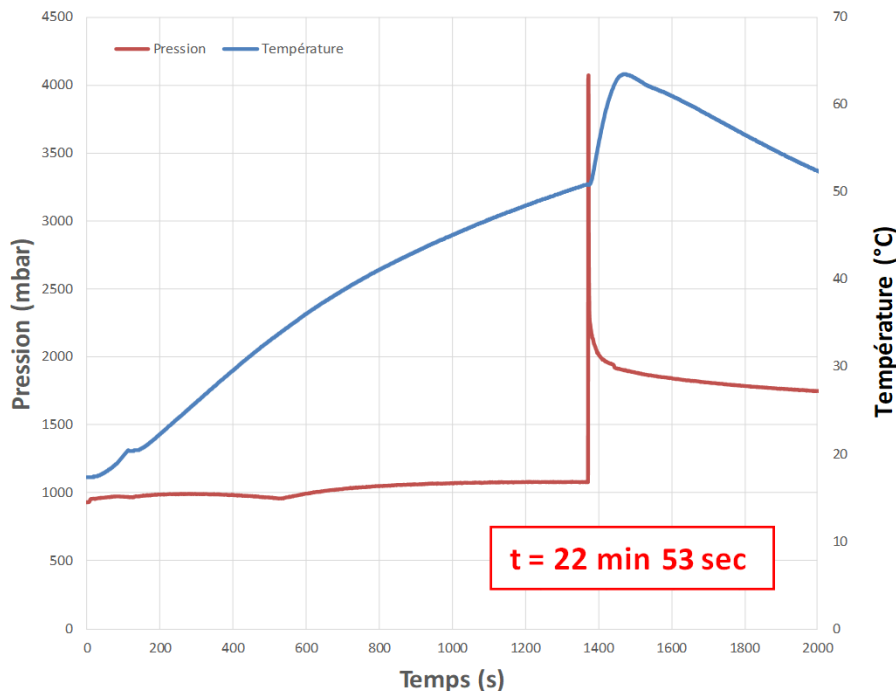


FIGURE 3.4 – Évolution de la température et de la pression en fonction du temps pour l'échantillon synthétisé par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : RPM 500 ; BPR 25 : 1 ; 100% NaCl)

large est rencontrée, ou lorsque l'approximation sphérique des particules est particulièrement inadaptée.

La Figure 3.5 présente l'image MEB de la poudre synthétisée par mécanosynthèse. Nous avons deux populations de particules, la première sous forme arrondie fortement agglomérées représentant une grande surface, et la deuxième sous forme de plaquettes (gros monocristaux).

L'analyse dispersive en énergie (ou EDX, Energy Dispersive X-ray spectrometry) a été réalisée sur la poudre de tungstène synthétisée par mécanosynthèse. La Figure 3.6 présente le spectre EDX de la poudre de tungstène. On observe nettement les signaux associés à la présence du tungstène (W) avec la raie caractéristique à 1,8 keV et d'oxygène (O) avec la raie caractéristique vers 0,52 keV. La raie caractéristique du carbone (C) vers 0,3 KeV est due à l'utilisation du scotch graphite comme substrat (une analyse du scotch vierge a été réalisée pour servir comme témoin et montre la présence de carbone, voir section 4.10, Figure 4.30). Ce scotch graphite contient également de l'oxygène, ce qui conduira toujours à une surestimation de la quantité de cet élément dans nos échantillons.

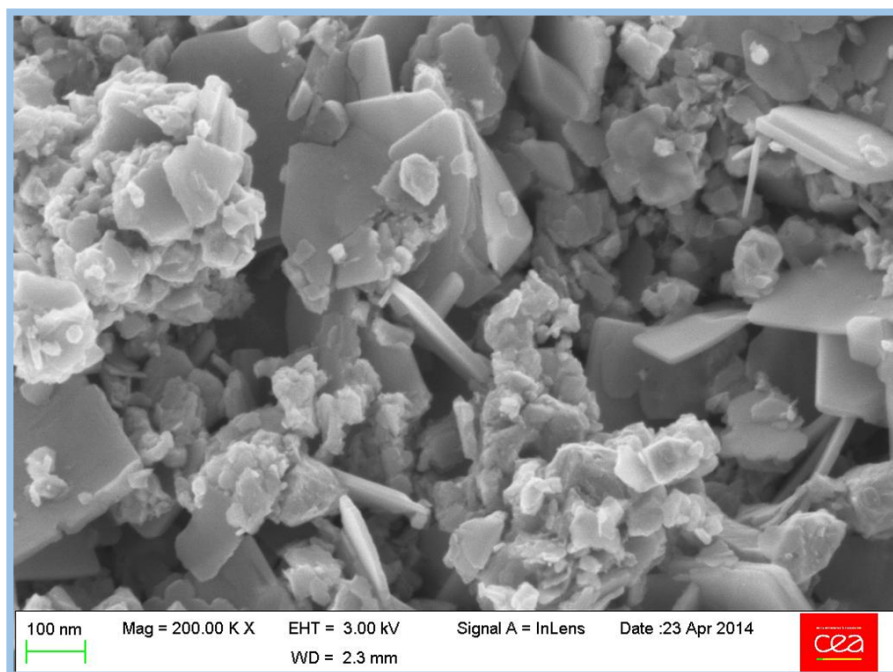


FIGURE 3.5 – Image MEB de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : RPM 500 ; BPR 25 :1 et 100% NaCl

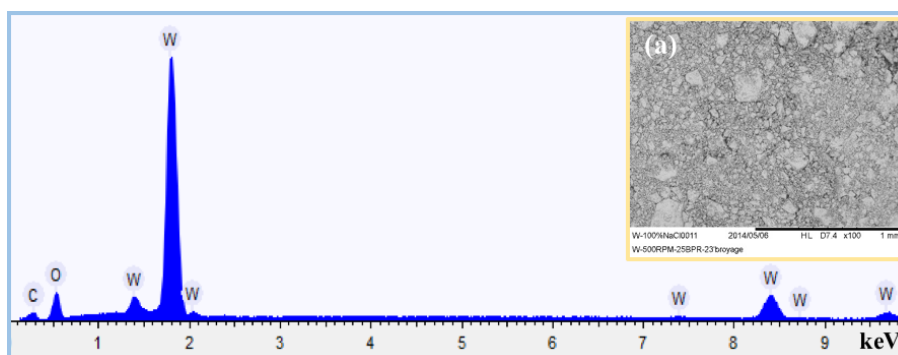


FIGURE 3.6 – Image MEB de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : RPM 500 ; BPR 25 :1 et 100% NaCl

3.3.2.1 Influence de la vitesse de rotation (RPM)

3.3.2.1.1 KBr utilisé comme modérateur Nous avons choisi d'utiliser trois vitesses de broyage, 400, 450 et 600 RPM. La Figure 3.7 présente les diffractogrammes RX de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse avec une masse de KBr représentant 75% de la masse des réactifs (qui sera simplement noté par la suite "75% KBr") et avec un BPR de 25 :1. La structure cubique centrée (BCC) est observée pour les 3 diffractogrammes, avec un groupe d'espace $Im-3m$. Néanmoins, on constate la présence de sous-produits, sous forme de phases d'oxydes (WO_3 et WO_2) sur les 3 diffractogrammes. Ceci est dû à la réduction incomplète du WO_3 , malgré l'excès de magnésium. La poudre synthétisée à 450 RPM semble avoir un meilleur diffractogramme, car elle présente moins de sous-produits comparés à celles synthétisées à 400 et 600 RPM. Le temps de réaction varie de 4 à 7 minutes pour les 3 vitesses 400, 450 et 600 RPM. La Figure 3.35, en Annexe, section 3.9, présente l'évolution de la température et de la pression au cours de la réaction de mécanosynthèse pour l'échantillon broyé à 450 RPM, où l'on peut constater un temps de réaction très court, de 4 minutes et 38 secondes.

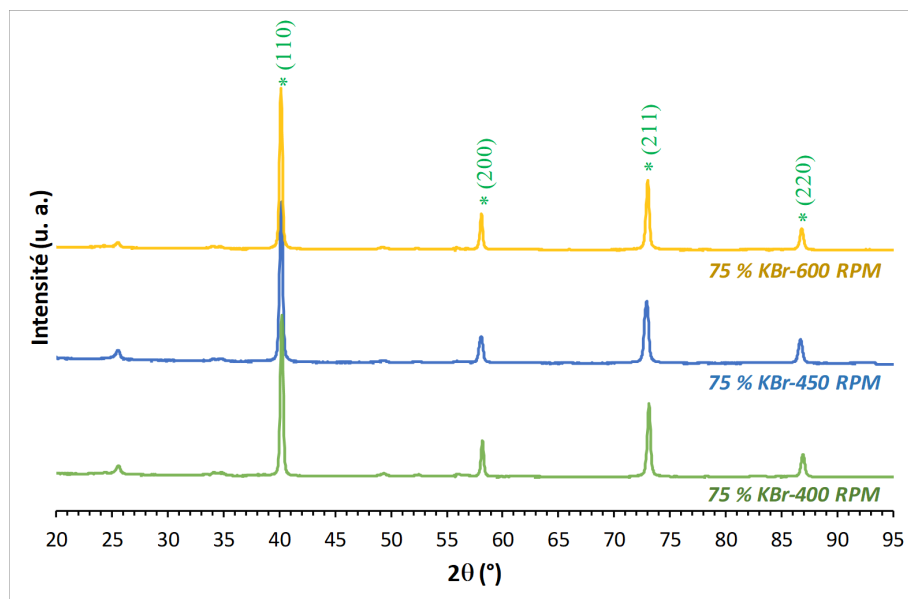


FIGURE 3.7 – Diffractogrammes RX de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : 75% KBr, BPR 25 : 1, vitesse de rotation 400, 450 et 600 RPM.

3.3.2.1.2 NaCl utilisé comme modérateur Deux vitesses de rotation ont été testées, 400 et 450 RPM. La Figure 3.8 présente les diffractogrammes RX de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : 75% NaCl et BPR 25 :1. On observe clairement les cinq raies caractéristiques de la phase cubique centrée sur l'ensemble des diffractogrammes, les sous-produits étant plus présents sur le diffractogramme de la poudre synthétisée à la vitesse 400 RPM que dans celle synthétisée à 450 RPM.

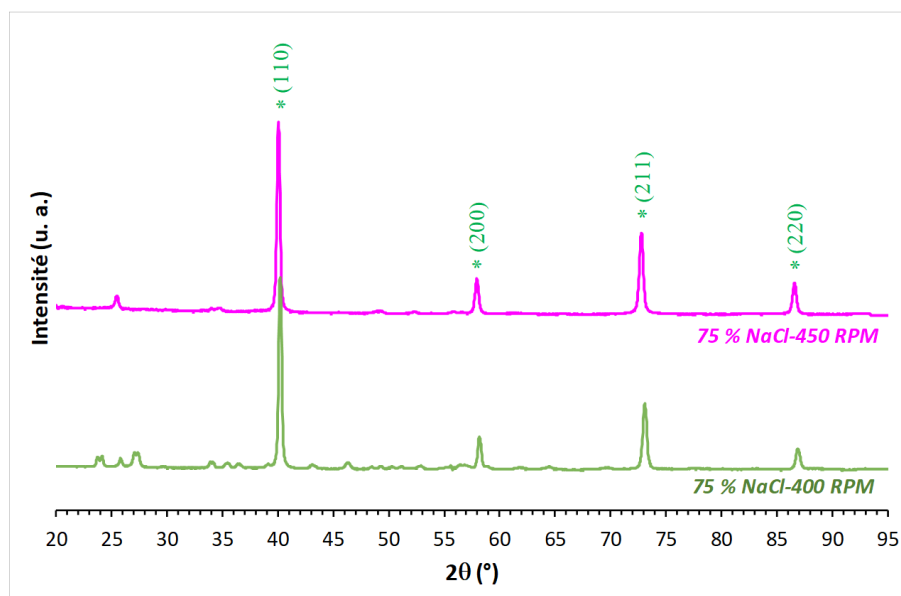


FIGURE 3.8 – Diffractogrammes RX de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : 75% NaCl, BPR 25 : 1, vitesse de rotation 400 et 450 RPM.

Pour une même vitesse de rotation, soit 450 RPM, la nature du sel utilisé comme modérateur ne semble pas significative, car lorsque l'on compare avec les résultats précédents, les deux diffractogrammes présentent des pics similaires au niveau des sous-produits (oxydes de tungstène), Figure 3.9.

L'évolution de la température et de la pression pour la poudre de W synthétisée à 450 RPM est présente sur la Figure 3.36, en Annexe, section 3.9. Le temps de réaction est de près de 13 minutes, soit deux fois plus que pour la poudre de W synthétisée à la même vitesse, soit 450 RPM, avec 75% KBr. L'utilisation du bromure de potassium KBr à la place du NaCl, s'il modifie peu les résultats obtenus sur les diffractogrammes, accélère donc significativement la réaction de mécanosynthèse. En effet, le KBr ayant une masse molaire plus de deux fois supérieure, l'ajout de masses identiques fait que le nombre de moles de KBr est beaucoup plus faible. Les deux sels ayant une capacité thermique proche, exprimée en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, le KBr a donc un effet de modulation thermique beaucoup plus faible (il n'y a pas de différence de densité suffisante entre les deux sels pour justifier un tel écart dans les temps de réaction par un effet de dilution volumique).

L'influence de la variation de la vitesse, de 450 à 500 RPM, a également été étudiée pour un rapport masse réactif/modérateur 1 : 1 (100%NaCl). On constate que la poudre synthétisée à 450 RPM présente moins de sous-produits que celle synthétisée à 500 RPM (Figure 3.10). L'évolution de la température et de la pression au cours de la réaction de mécanosynthèse pour l'échantillon broyé à 500 RPM est présentée sur la Figure 3.4, en Annexe, section 3.9. On constate un temps de réaction significativement augmenté, de 23 minutes.

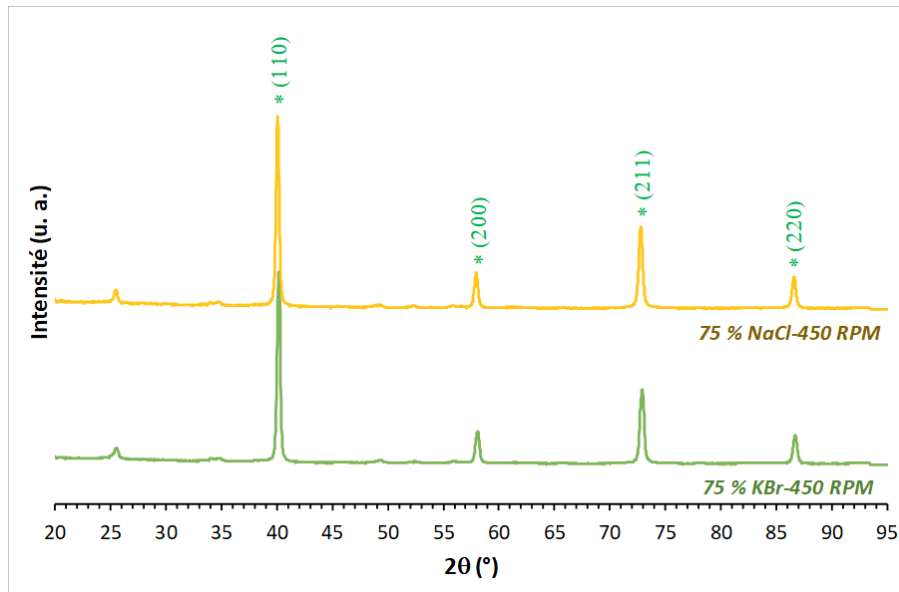


FIGURE 3.9 – Diffractogrammes RX de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : 450 RPM, BPR 25 : 1, 75% NaCl ou 75% KBr.

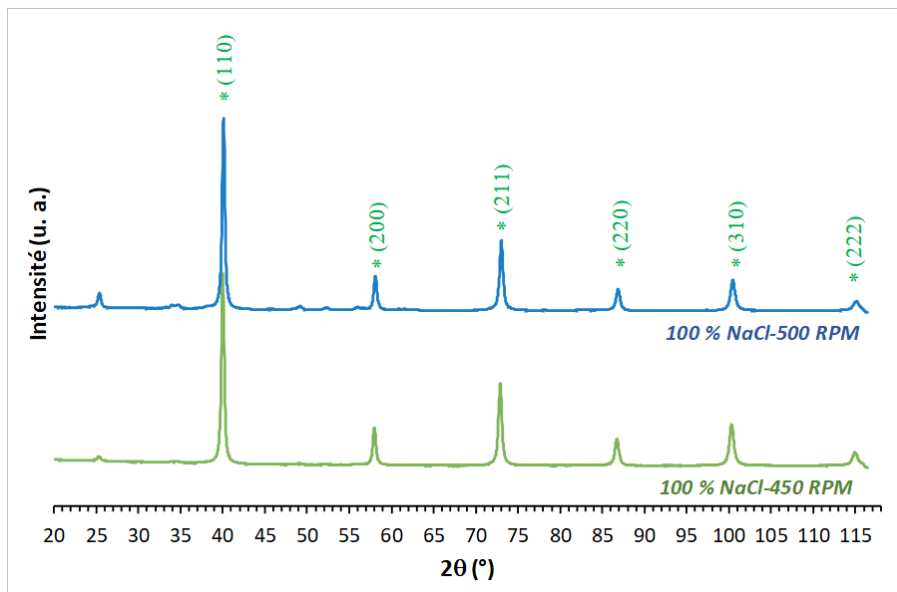


FIGURE 3.10 – Diffractogrammes RX de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : 100% NaCl, BPR 25 : 1, 450 et 500RPM.

Nous avons également testé un troisième sel comme modérateur, le CaCl_2 . Cependant, au cours du broyage, un collage très important avait lieu sur les parois de la jarre, et la réaction ne démarrait pas.

Par la suite, nous avons choisi d'utiliser le NaCl comme modérateur, car la réaction est alors moins violente et moins dommageable pour les parois internes de la jarre. La vitesse de rotation 450 RPM semblant donner moins de sous-produits au niveau des diffractogrammes RX a été choisie comme valeur de référence.

3.3.2.2 Influence du rapport masse réactif/modérateur

Pour une vitesse de rotation égale à 450 RPM, l'influence du rapport réactif / modérateur a été étudié. La Figure 3.11 présente les diffractogrammes RX du modérateur à 75 et 100% NaCl respectivement. On constate une diminution de quelques sous-produits pour l'échantillon broyé à 100% NaCl . Par contre un rapport masse 1 : 1 a naturellement tendance à augmenter le temps de la réaction, ce qui permet un mélange des réactifs plus long, pour une meilleure homogénéité. Comme nous l'avons vu, pour un rapport masse de 75% , nous avons un temps de réaction de 12 min et ce temps passe, pour un rapport de 100%, à 23 minutes.

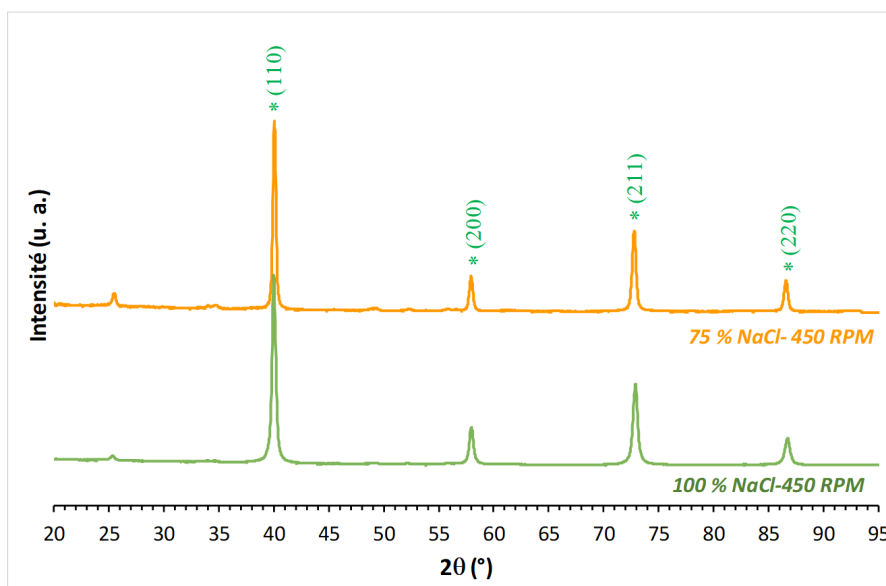


FIGURE 3.11 – Diffractogrammes RX de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : BPR 25 : 1, 450 RPM, modérateur : 100 et 75% NaCl .

3.3.3 SHS et MASHS

3.3.3.1 Déroulement de la réaction SHS

La Figure 3.12 présente les thermogrammes infrarouges des échantillons synthétisés par SHS. Ces images présentent les profils de température enregistrés toutes les 30 ms sur une ligne parallèle à la direction de propagation de l'onde de combustion. L'abscisse représentant la position sur cette ligne, l'ordonnée le temps. La température en chaque pixel est représentée par une valeur sur l'échelle de gris, avec les points les plus sombres correspondant à ceux les plus chauds. Au bas de l'image est représenté l'échantillon pendant la propagation de la réaction. La réaction a été amorcée à droite de l'image, l'onde de combustion se dirige donc vers la gauche et le temps s'écoule vers le haut de l'image. Ces images montrent de manière qualitative le mode de propagation de l'onde de combustion. Sur cette image, une ligne a été tracée, représentant l'axe principal de l'échantillon, le long ou la réaction se propage. Pour analyser cette propagation, la partie supérieure de l'image représente l'évolution du profil du température le long de cette ligne. La même approche a déjà été utilisée avec succès sur d'autres systèmes, y compris FeAl [3], TiC [7, 8], Ti (C,N) [9] ou TiN [10].

Au début de l'image analysant la propagation de la réaction dans l'échantillon non activé mécaniquement, Figure 3.12, seuls quelques pixels montrent une température significativement supérieure à la température ambiante; ils représentent l'endroit où se trouve la plaque de graphite, et pourraient être utilisés pour déterminer la température d'ignition et/ou le temps d'ignition. Lorsque la réaction commence, la zone chaude sur l'image augmente, et la vitesse de propagation peut être estimée à partir de la raideur de la pente

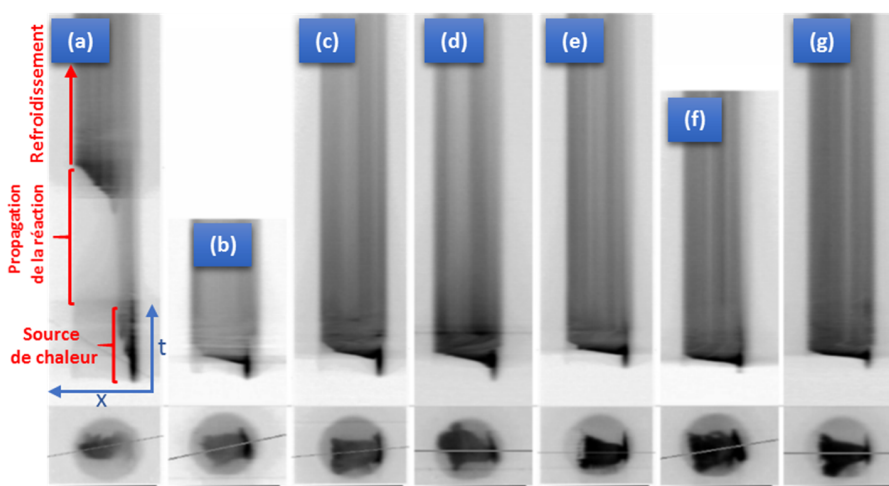


FIGURE 3.12 – Profils thermiques enregistrés le long d'une ligne pendant les réactions. De gauche à droite, échantillons : (a) non activé mécaniquement; (b, c, d, e, f, g) activé mécaniquement pendant 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5 et 15 minutes respectivement. Au bas de chaque figure est présentée une image infrarouge représentative de l'échantillon au cours de la réaction.

puisque l'axe vertical de l'image a une échelle de 30 pixels par seconde. La réaction est complète en environ 7 secondes, pour une vitesse de front de 1,99 mm/s.

On pourrait aussi mentionner que la pente présente quelques petites vagues, ce qui est typique d'une propagation instable [9].

En comparant les images des différentes conditions entre elles, on peut voir une nette variation de la vitesse de propagation.

Les Figures 3.12-b, -c, -d, -e et -f présentent les thermogrammes des échantillons MASHS, c'est-à-dire lorsque les poudres, avant compactage, ont été activées mécaniquement pendant 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5 et 15 minutes. On constate qu'il suffit d'un broyage de 2 minutes et 30 secondes pour que la vitesse de réaction soit significativement plus rapide. Pour les cinq autres échantillons, l'onde de combustion est à peine visible, ce qui indique que la vitesse de réaction est encore plus élevée. A partir de ces observations du comportement des différentes poudres ayant subi l'activation mécanique avant le processus de combustion, nous pouvons dire que l'activation mécanique augmente drastiquement la vitesse de front de combustion et, que plus le temps d'activation augmente, plus le temps de réaction diminue.

3.3.3.2 Analyse des profils thermiques obtenus par thermographie infrarouge

La Figure 3.13 représente une séquence d'images thermiques de l'échantillon activé mécaniquement pendant 5 minutes schématisant ainsi le phénomène observé lors de la combustion. A partir du fichier vidéo, il est possible d'obtenir la température sur chacun des pixels (la dimension d'un pixel est d'environ 0,17 mm de côté) et pour chaque image (1/30s par photo), ce qui va nous permettre d'analyser l'évolution de la température de nos échantillons en fonction du temps.

Ainsi, la Figure 3.14 présente le profil thermique enregistré pendant la réaction SHS. Ce profil a été obtenu sur deux points marqués sur une ligne parallèle à la direction de propagation, présentée sur l'image thermique et séparés de 5.031mm. A partir de ce profil thermique nous pouvons calculer la vitesse de propagation ainsi que la température maximale atteinte dans l'échantillon.

Sur cette figure, la température maximale atteinte est de 945,75°C et est, pour l'échantillon activé mécaniquement pendant 15 minutes, de 986,5 °C. Ces observations, constatées également pour les autres temps de broyage, nous conduisent à déduire que plus le temps de l'activation mécanique augmente, plus la température de combustion augmente. D'un autre côté, la réaction s'opérant plus rapidement, cette augmentation de température peut partiellement s'expliquer par le fait que moins de pertes thermiques auront lieu durant la réaction.

Par ailleurs, il est à noter que la température mesurée est nécessairement inférieure à la température réelle, non seulement parce que l'émissivité réelle du matériau est inférieure à

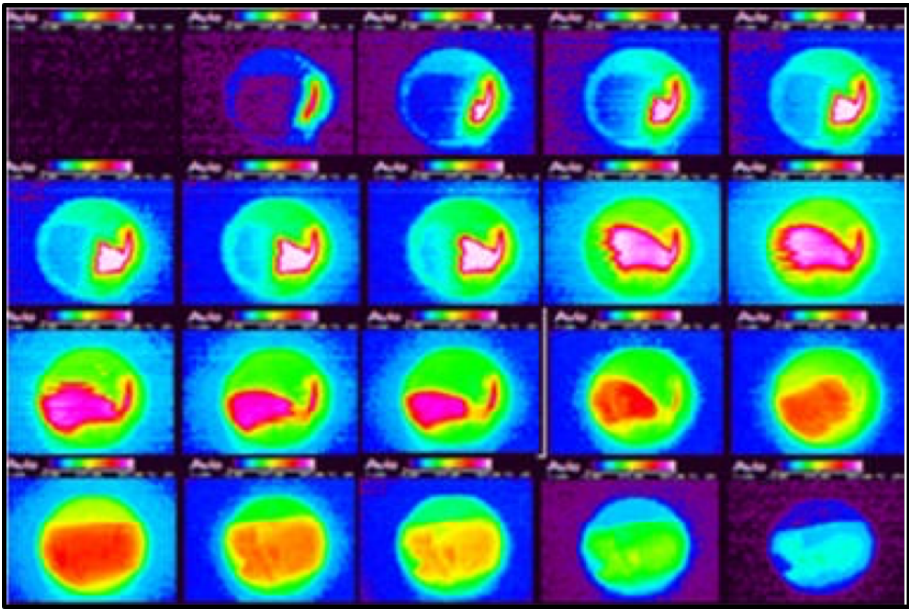


FIGURE 3.13 – Séquence d’images thermiques montrant l’évolution de la réaction SHS pour l’échantillon activé mécaniquement pendant 5 minutes.

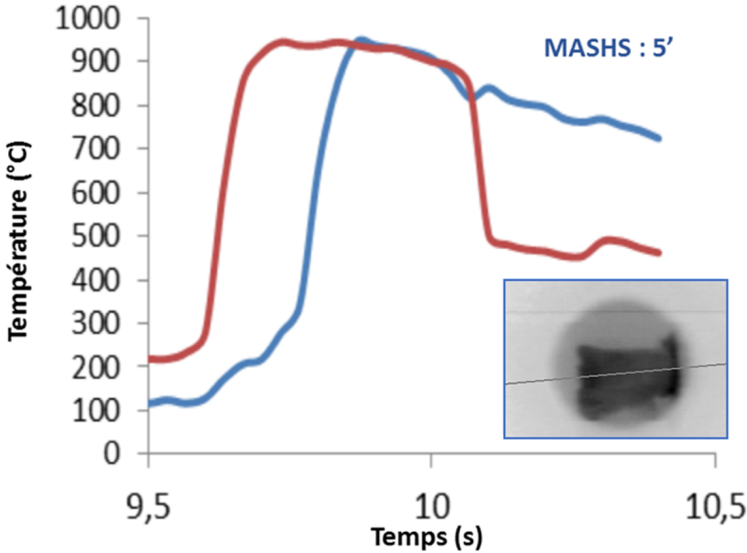


FIGURE 3.14 – Évolution temporelle de la température entre deux points (séparés de 5,031 mm) d’une même ligne perpendiculaire au front de propagation pour l’échantillon activé mécaniquement pendant 5 minutes.

Activation mécanique (min)	Δt (s)	Δx (mm)	V ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
0	2,53	5,031	1,99
2,5	0,257	5,031	19,57
5	0,17	5,031	29,59
7,5	0,194	5,031	25,87
10	0,134	5,031	37,54
12,5	0,122	5,031	41,38
15	0,1	5,031	50,31

TABLE 3.2 – Vitesse de propagation des échantillons synthétisés par SHS et MASHS.

1, valeur que la caméra thermique suppose par défaut, mais également parce que la fenêtre de mica à travers laquelle on observe la réaction n'est pas parfaitement transparente, et, enfin, parce que des fumées peuvent se dégager au cours de la réaction, absorbant une partie du rayonnement émis par l'échantillon.

Le Tableau 3.2 regroupe les valeurs de la vitesse de propagation en fonction du temps de l'activation mécanique. Plus on augmente le temps d'activation plus la vitesse de propagation au sein de l'échantillon augmente. Ces observations peuvent être expliquées par le fait que l'activation mécanique engendre une amélioration des contacts entre les différents réactifs ainsi que la réduction de la distance de diffusion induite par l'affinement des grains.

3.3.3.3 Caractérisation des poudres

La Figure 3.15 présente les diffractogrammes RX de la poudre de W synthétisée par SHS et MASHS. Sur l'ensemble des diffractogrammes, on distingue les pics caractéristiques de la phase cubique centrée du W. Néanmoins, malgré l'excès de magnésium, nous avons constaté la présence de phases d'oxydes (WO_3 , WO_2) avec différents pourcentages. Ceci indique que les différentes voies de synthèse SHS et MASHS n'ont pas conduit à des réactions complètes et que donc le WO_3 n'a pas été complètement consommé, ou que, suite à la présence de traces d'oxygène dans la chambre réactionnelle, le tungstène synthétisé s'est partiellement réoxydé.

Si on compare le pourcentage de W produit par SHS et celui produit par mécanosynthèse, on constate que le W est plus présent lorsqu'on réduit le WO_3 par mécanosynthèse (82,83%) que lorsqu'on fait la réduction par procédé SHS (75,26%), car la fraction volumique de WO_3 est plus faible (voir Tableau 3.3), une meilleure réactivité est donc ainsi obtenue. Ceci peut être expliqué par l'affinement des grains lors de la mécanosynthèse, l'amélioration de l'intimité des mélanges réactionnels induisant une amélioration du contact grain-grain entre les réactifs, facilitant ainsi leur transformation en produit. Une autre explication peut être liée au fait que lorsque la réaction s'effectue par broyage simple, le vo-

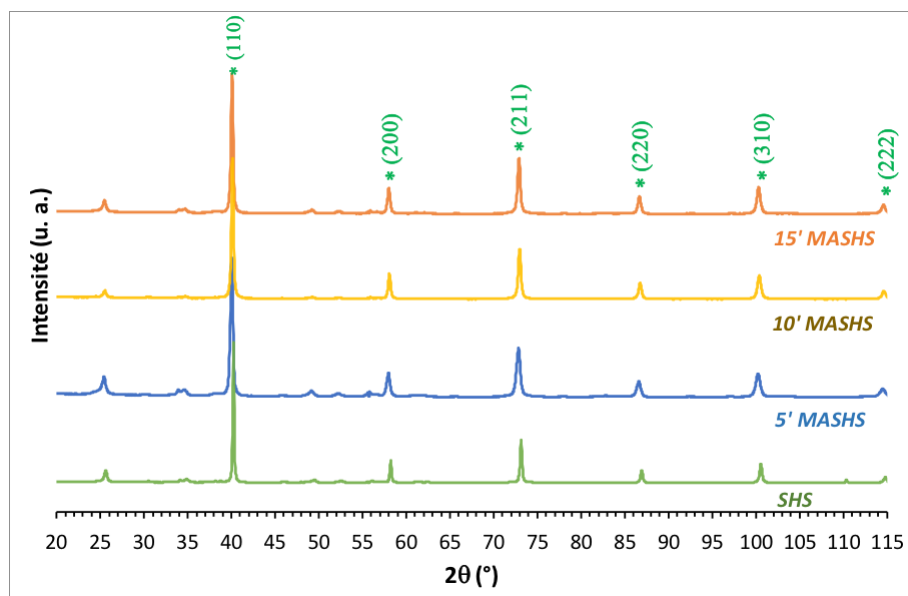


FIGURE 3.15 – Diffractogrammes RX de l'échantillon synthétisé par SHS, comparé à ceux synthétisés par MASHS à différents temps d'activation mécanique, 5, 10 et 15 minutes.

Méthodes de synthèse	SSA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diamètre SSA (nm)	Taille DRX des cristallites (nm)	% volumique des oxydes
SHS	11,84	26,32	177,3	24,74
MASHS 2,5'	14,95	20,85		
MASHS 5'	15,05	20,71	84,9	24,92
MASHS 7,5'	14,63	21,30		
MASHS 10'	12,09	25,78	119,4	11,40
MASHS 12,5'	12,95	24,07		
MASHS 15'	14,14	22,04	57,5	23,20
Mécanosynthèse	12,38	25,18	50,9	17,17

TABLE 3.3 – Principaux résultats sur les différentes méthodes de synthèse utilisées.

lume d'air accessible au tungstène est plus faible et qu'il est donc moins susceptible de se ré-oxyder. La même remarque est naturellement valable concernant la formation de WO_2 .

Cependant, il semble y avoir un résultat optimal pour l'échantillon activé mécaniquement à 10 minutes. En effet, la SHS a donné 24,74% de phases d'oxydes, les échantillons activés mécaniquement à 5, 10 et 15 minutes ont donné 24,92%, 11,4% et 23,2% de phases d'oxydes respectivement, exprimés en fraction de volume. Par conséquent, la poudre activée mécaniquement pendant 10 minutes semble avoir les meilleures conditions de synthèse, mêmes meilleures que celle synthétisée par mécanosynthèse.

Compte tenu des densités respectives du W ($19250 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et de WO_3 ($7200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), il est possible de calculer la teneur en oxygène en pourcentage atomique. L'échantillon MASHS-10', possédant une fraction volumique d'oxydes de 11,4%, possède alors une fraction de tungstène oxydé de 4,5%. Il est difficile de trouver une raison claire justifiant que la teneur en oxygène optimale est observée pour cet échantillon. On peut suggérer que lors du broyage, l'activation par la réduction de la taille de l'oxyde de tungstène croît continuellement, tandis que pour le magnésium, une oxydation de surface a lieu lors de l'exposition à l'air des poudres broyées, diminuant la réactivité de celui-ci. Le système peut alors trouver un optimum, lorsque les poudres sont suffisamment fines pour être efficacement réduites, et le magnésium suffisamment peu oxydé pour accomplir cette réduction. Notons qu'une réduction supplémentaire de ces oxydes est possible sans altérer la nanostructure des poudres, en utilisant une atmosphère d'hydrogène à $475 \text{ }^\circ\text{C}$ [4, 11].

Concernant, la taille des cristallites, le Tableau 3.3 établit clairement en premier lieu que la SHS produit des particules plus grosses que la mécanosynthèse, ce qui est logique car le broyage permet avant tout l'affinement des grains. Ce résultat était donc prévisible mais aurait pu être contredit par une forte réagglomération des poudres broyées au cours de leur synthèse.

D'autre part si on compare les produits des réactifs activés, on remarque que pour l'échantillon activé mécaniquement pendant 10 minutes, la taille des particules produites est plus élevée par rapport aux échantillons ayant été activés dans d'autres conditions. Ce résultat va dans le sens de l'explication introduite précédemment, particulièrement si l'on suppose que la taille des particules finales de W dépend non seulement de la taille de particules de WO_3 mais également de celle des particules de Mg.

Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus via l'analyse BET à ceux de la DRX, qui sont qualitativement confirmés, autrement dit la taille des particules produites par SHS sont plus grosses que celles produites par MASHS et l'échantillon broyé 10 minutes produit les particules avec la taille la plus importante de cette famille d'échantillons. La DRX donne cependant des résultats significativement plus importants que la méthode BET, ce qui ne peut provenir que du fait que le calcul du diamètre équivalent des particules est invalide, par exemple parce que les poudres synthétisées s'écartent notablement d'une géométrie sphérique, et/ou parce que les deux méthodes, opérant sur un mode de calcul différent (moyenne en volume et moyenne en surface respectivement) divergent du fait d'une répartition granulométrique particulière.

3.3.3.4 Microscopies électroniques

La Figure 3.16 montre l'image MEB de la poudre synthétisée par SHS. Les particules obtenues sont formées de plaquettes, dont la taille varie de 30 à 200 nm, et d'autres sous forme arrondie dont la taille varie de 10 à 50 nm. Ceci est confirmé par la microscopie électronique à transmission MET, où l'on distingue bien la forme de plaquettes, Figure 3.17 :

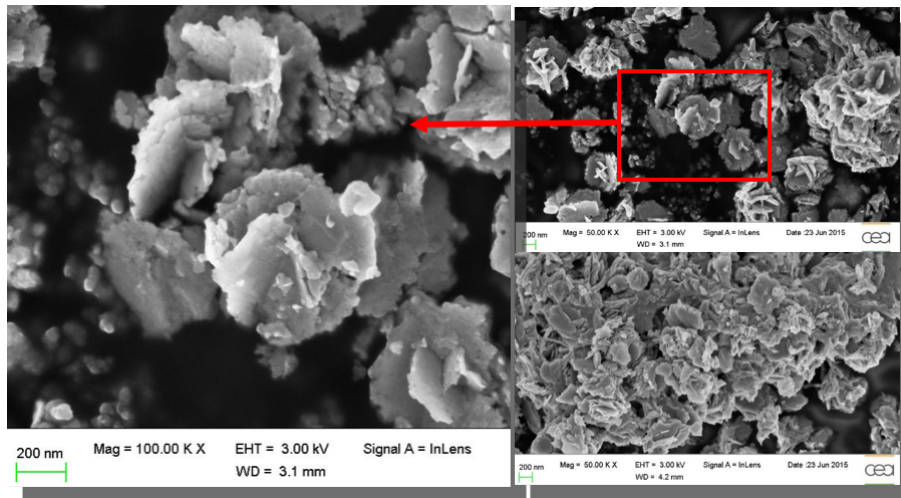


FIGURE 3.16 – Image MEB de la poudre de W synthétisée par SHS.

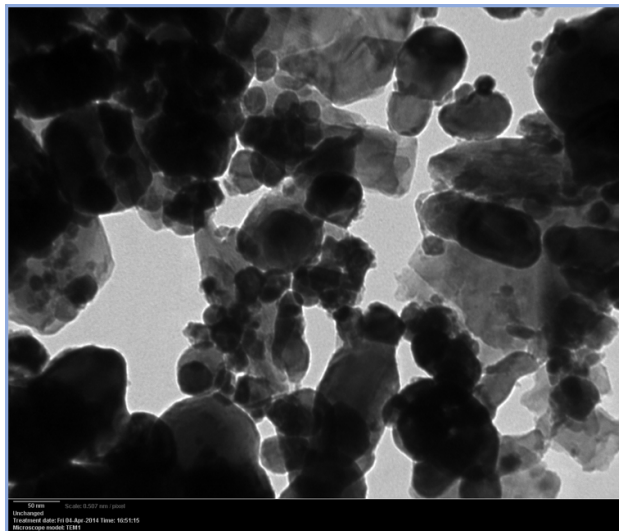


FIGURE 3.17 – Image MET de la poudre de W Synthétisée par SHS.

les grains y sont larges mais en dehors de zones d'empilement, suffisamment fins pour pouvoir être traversés par le faisceau d'électrons.

La Figure 3.18(a) présente le spectre de la poudre de réactifs activée mécaniquement par broyage pendant 10 minutes avant SHS. On constate, la présence des pics Na, Cl qui sont dûs à l'utilisation du sel comme modérateur, de même que celle du Mg qui est utilisé comme agent réducteur. En effet, la réaction n'a pas encore eu lieu (ou pas de manière significative) après l'activation mécanique. Outre les pics du tungstène, on distingue également sur ce spectre, vers 0,25 keV, la raie caractéristique du C due à l'utilisation de scotch

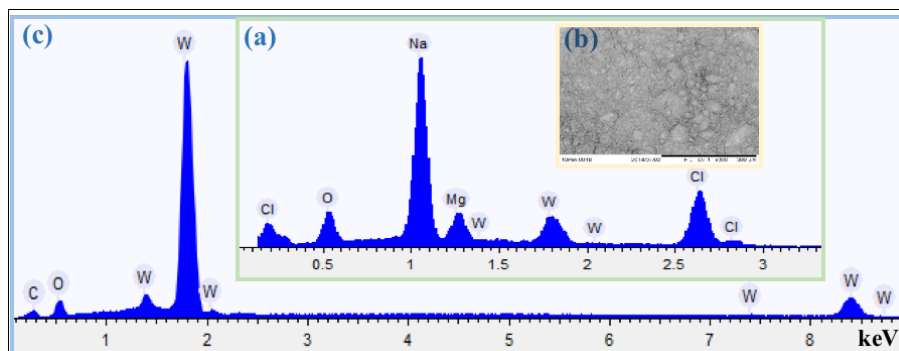


FIGURE 3.18 – Spectre EDX de la poudre de tungstène, (a) : spectre des réactifs après activation mécanique de 10 minutes; (b) : image MEB de la poudre analysée; (c) spectre de la poudre après réaction MASHS et lixiviation.

graphite comme support du dépôt. La raie de l'oxygène confirme la présence de phases d'oxyde observées par la DRX. Après réaction, on constate ici encore que, malgré l'excès de Mg, la réaction MASHS n'est pas totale. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DRX. L'ensemble des spectres EDX des poudres synthétisées par SHS, MASHS-5', MASHS-15' et mécanosynthèse sont regroupés en Annexe, section 3.8.

En ce qui concerne la mécanosynthèse, finalement, les images MEB sont présentées sur la Figure 3.19. Les nanoparticules de W formées lors de la réduction du WO_3 par Mg via une mécanosynthèse, sont agglomérées, de forme arrondies, avec un diamètre allant de 20 à 200 nm.

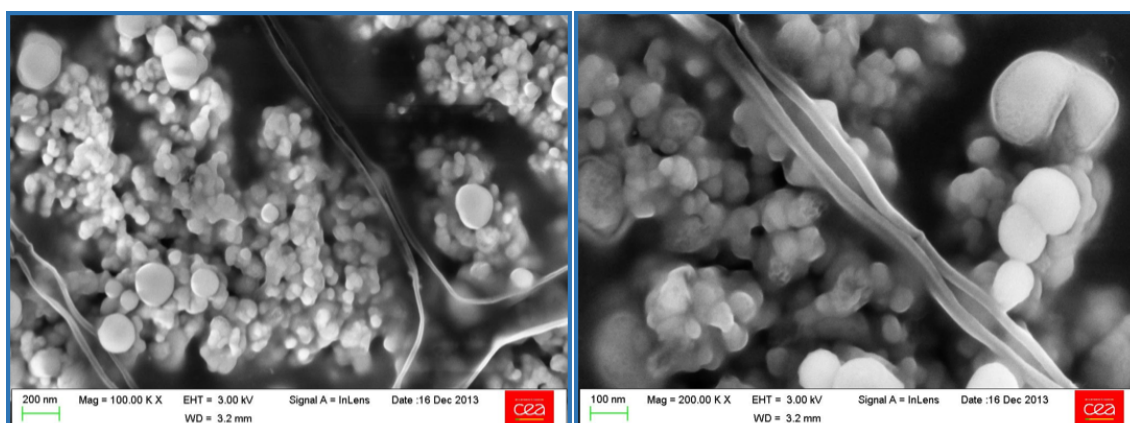


FIGURE 3.19 – Images MEB de la poudre de W Synthétisée par mécanosynthèse ; 500 RPM; BPR 25 :1 avec 75% NaCl.

La Figure 3.20 présente l'image MET de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : RPM 500; BPR 25 :1 et 75% NaCl. L'analyse MET a révélé l'existence de deux populations de particules, la première sous forme arrondie et l'autre sous forme de bâtonnets. La taille des particules varie de 20 à 200 nm pour les deux populations.

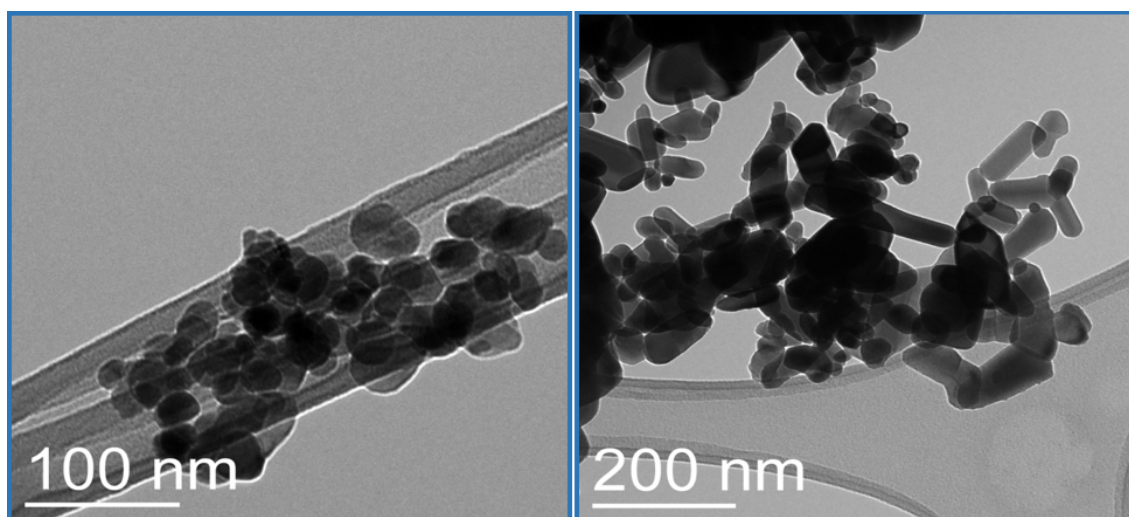


FIGURE 3.20 – Images MET de la poudre de W synthétisée par mécanosynthèse; 500 RPM; BPR 25 :1 avec 75% NaCl. A gauche, particules de forme arrondie; à droite, particules sous forme de bâtonnets.

3.4 Conclusion intermédiaire sur la synthèse des nanopoudres de tungstène

Nous avons présenté ci dessus les résultats concernant la synthèse des poudres de tungstène par les trois méthodes proposées : mécanosynthèse, SHS et SHS induite par une activation mécanique (MASHS).

Pour la réaction ayant lieu par mécanosynthèse entre le trioxyde de tungstène et le magnésium, les influences de la vitesse de rotation, de la nature chimique du modérateur ainsi que du rapport réactif/modérateur ont été étudiées afin de trouver les conditions optimales pour la synthèse des poudres de W. Le meilleur résultat est obtenu avec une vitesse de 450 RPM, et un rapport masse réactif /modérateur 1 :1 utilisant le NaCl comme modérateur. La caractérisation structurale par diffraction des rayons X montre que les nanopoudres obtenues ont une structure BCC, et l'analyse de la morphologie de la poudre par microscopie électronique à balayage MEB révèle des grains sphériques de diamètre variant de 30 à 200 nm, avec une surface spécifique de $15,91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Enfin, la microanalyse par énergie dispersive de rayon X (EDX) de la poudre du W montre nettement les signaux associés à la pré-

sence du W. Néanmoins, nous avons la présence d'un faible pourcentage de sous-produits représentant les oxydes de tungstène (WO_3 et WO_2).

Nous avons suivi l'évolution du front de propagation pour les sept échantillons ayant subi la SHS et MASHS, et nous avons constaté que l'activation mécanique influençait sur la vitesse de propagation et sur la température de combustion. En effet, plus on augmente le temps de broyage plus la température augmente, le front de propagation devient tellement rapide qu'il devient difficile à observer. L'analyse DRX a révélé la présence de la phase cubique centrée pour le W, de plus les phases d'oxydes (WO_2 et WO_3) pour les différents échantillons synthétisés par SHS et MASHS. Cependant, nous avons obtenu un résultat intrigant, et de manière reproductible, où l'échantillon activé mécaniquement pendant 10 minutes avant la SHS présente le pourcentage de W le plus élevé ainsi que les particules les plus grosses comparées à celles synthétisées par les autres échantillons activés mécaniquement. Ce résultat a été confirmé par la BET où on retrouve le même profil de variation de la taille des particules en fonction du temps d'activation des réactifs. Nous avons pu proposer une explication justifiant ce résultat, tenant lieu à un meilleur compromis entre le broyage du trioxyde de tungstène et celui du magnésium.

En ce qui concerne les différences obtenues entre la mécanosynthèse et la SHS, nous avons premièrement constaté que la mécanosynthèse améliorerait la réduction du WO_3 d'où la production d'un pourcentage plus élevé de W; en outre, le procédé SHS nous a permis d'obtenir des tailles nanométriques de l'ordre de 117,3 nm, des particules plus grosses que celles produites par broyage (50,9nm), ce qui paraît logique, le broyage affinant les particules avant réaction, et cet affinement se trouvant transmis aux produits.

3.5 Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'oxyde de tungstène

Dans l'optique d'une possible synthèse de mousses de tungstène par réduction d'oxyde de tungstène dans l'hydrogène, nous nous sommes par ailleurs intéressés à la synthèse de mousses de WO_3 .

Dans la littérature plusieurs méthodes existent pour synthétiser du trioxyde de tungstène avec différentes morphologies. Parmi toutes ces méthodes, chacune présente des avantages et des inconvénients. Durant notre travail de thèse, nous avons choisi d'utiliser le procédé sol-gel afin de synthétiser nos poudres de WO_3 , cette méthode étant facile à mettre en place, reproductible, et produisant des produits de grande pureté, en utilisant l'hexachlorure de tungstène comme précurseur et l'éthanol comme solvant.

3.5.1 Mode opératoire

En général, le procédé sol gel utilise des alcoxydes de métal ou des sels métalliques comme matières premières. La réaction sol-gel se déroule en deux étapes majeures. Tout

d'abord, le précurseur métallique, sous la forme d'un chlorure ou d'un alkoxyde, va être activé par une réaction d'alkoolyse avec le donneur d'oxygène organique, tel que l'alcool, l'éther, la cétone. Cette étape correspond à l'hydrolyse. Ensuite, une réaction de condensation permet la formation de ponts oxo entre deux atomes métalliques [12], donnant naissance à l'oxyde.

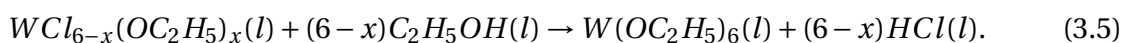
Environ un gramme d'hexachlorure de tungstène (WCl_6) est dissous dans 20 mL d'éthanol (C_2H_5OH). Ce mélange est effectué dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote N_2 , du fait que l'hexachlorure de tungstène réagit violemment avec l'oxygène et l'humidité.

Lors du mélange, un dégagement d'acide chlorhydrique se produit, et la solution vire du jaune au bleu dans un laps de temps très court (quelques secondes) [13]. Il se forme alors progressivement un alkoxyde, et la solution devient transparente au bout de 30 jours [13], donnant alors un alkoxyde de tungstène pur. A cette étape le pH de la solution, qui est devenue transparente, est égal à 1 et ne change plus. Notons cependant que cette réaction peut être accélérée par chauffage à $70^\circ C$ [14].

Les réactions, exothermiques, sont résumées comme suit [13] :



(solution bleue)



(solution transparente)

Une fois la solution transparente, l'éthanol a été évaporé à température ambiante, afin de récupérer la poudre de WO_3 de couleur jaune pour diverses caractérisations.

3.5.2 Analyse par DRX

Il est communément admis dans la littérature que le WO_3 existe sous différentes formes cristallographiques dans des domaines de température bien définis, avec une phase triclinique en dessous de $17^\circ C$, puis monoclinique jusqu'à $330^\circ C$, orthorhombique jusqu'à $740^\circ C$, et finalement tétragonale au delà [15].

La Figure 3.21 présente les diffractogrammes de la poudre de WO_3 brute ou traitée thermiquement pendant une heure aux températures de 200, 400, 600, 700, 750 et $800^\circ C$.

L'échantillon prélevé immédiatement après synthèse présente la structure cristalline de l'hydrotungstite, $WO_4 \cdot 2H_2O$. Un changement de structure est donc observé à $200^\circ C$. Cependant, une identification précise est difficile, le diffractogramme présentant des pics larges, mal définis, et il est donc difficile de déterminer précisément la structure, d'autant que l'oxyde de tungstène possède de nombreuses structures cristallographiques proches [14]. Nous attribuons cependant au diffractogramme de la poudre traitée à $200^\circ C$ la structure pseudo-cubique d'un oxyde de tungstène partiellement hydraté. A $400^\circ C$ la poudre

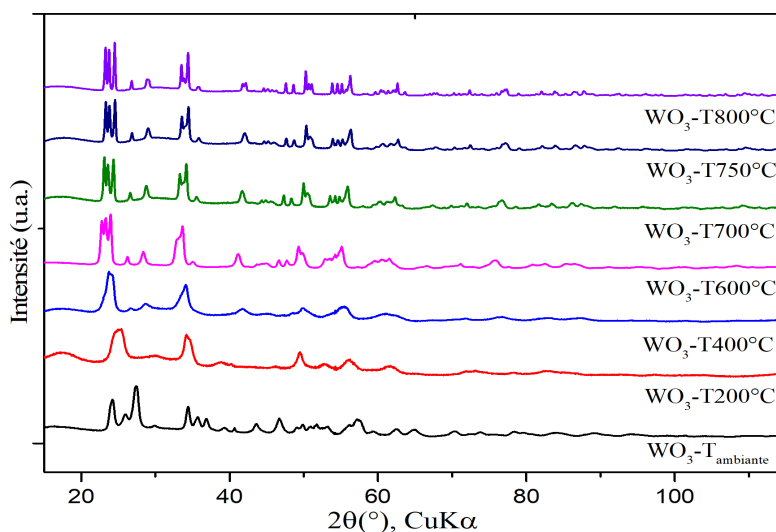


FIGURE 3.21 – Diffractogrammes RX des poudres WO_3 en fonction de la température de traitement thermique.

semble constituée de deux phases, pseudo-cubique et monoclinique. Au delà de cette température, les diffractogrammes des poudres de WO_3 traitées à 600, 700, 750 et 800°C correspondent à une structure monoclinique [16], bien que la littérature prévoit deux changements de phase dans ce domaine de température. L'analyse DRX ne montre aucun effet observable correspondant au changement de phase de monoclinique à orthorhombique qui devrait se manifester vers 300 °C. Sur ce point, nos résultats sont similaires à ceux obtenus par H.W. Ryo *et al.* [14].

La Figure 3.22 présente, finalement, les diffractogrammes des poudres en fonction du temps laissé à la réaction sol-gel pour s'accomplir. On perçoit une nette différence si seulement 15 jours sont utilisés, et la poudre ainsi produite ne permet pas d'obtenir du WO_3 pur.

3.5.3 Observations au MEB

L'observation au MEB des poudres du WO_3 synthétisées à température ambiante, sans traitement thermique, est présentée sur la Figure 3.23. Les poudres semblent être formées d'un assemblage de particules sphériques agglomérées, d'une trentaine de nanomètre de diamètre, et de bâtonnets, également agglomérés, de 200 à 300 nm de longs, pour un diamètre de l'ordre de 20nm.

La Figure 3.24 montre l'image MEB de la poudre de WO_3 traitée thermiquement à 400°C pendant une heure. On observe deux populations de particules, la première sphérique et homogène de taille variant de 10 à 50 nm, l'autre sous forme de plaquettes agglomérées ressemblent fortement aux « roses des sables », et de taille variant de 100 à 500nm. L'aug-

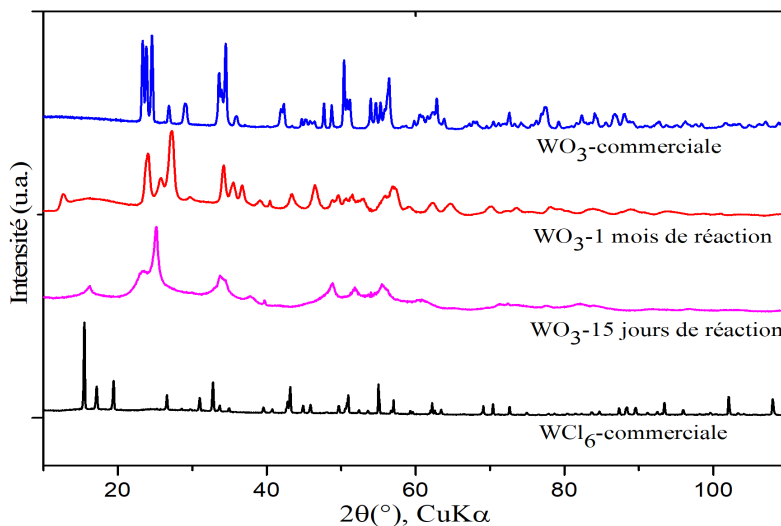


FIGURE 3.22 – Diffractogrammes RX des poudres WO_3 en fonction du temps de réaction.

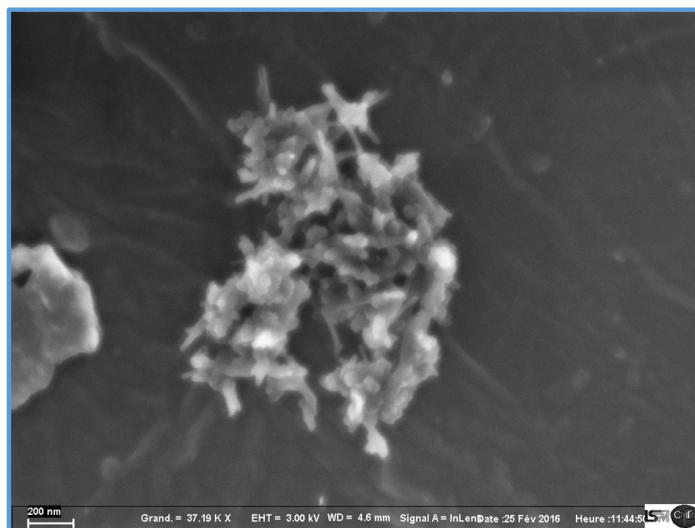


FIGURE 3.23 – Image MEB de la poudre de WO_3 Synthétisée par Sol-Gel non traitée thermiquement.

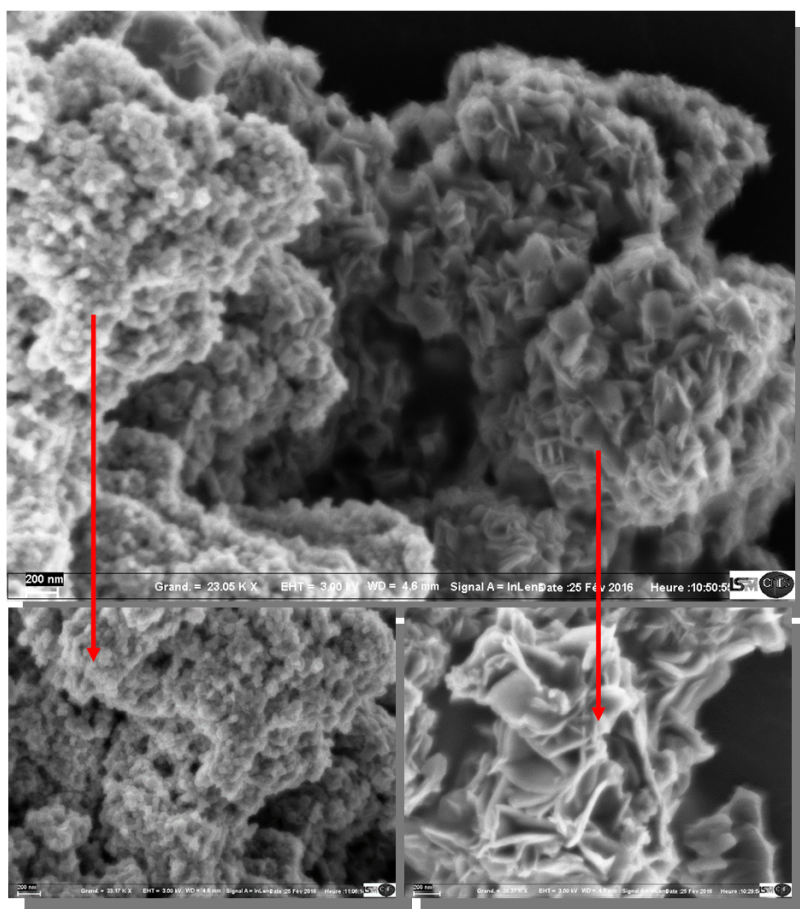


FIGURE 3.24 – Image MEB de la poudre de WO_3 synthétisée par le procédé Sol-Gel traitée thermiquement à 400°C pendant une heure.

mentation de la température de traitement thermique de 200 à 800°C , ne montre pas de variations de la structure ou de l'agglomération des poudres.

3.5.4 Analyse thermique ATG/ATD

Les études thermiques ont été effectuées dans le domaine de température allant de 20°C à 700°C en utilisant une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, en effectuant simultanément l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). L'échantillon étudié est constitué d'une petite quantité de poudre de WO_3 , synthétisée par sol-gel, non traitée thermiquement. Le résultat de ces analyses est présenté sur la Figure 3.25.

On observe sur la courbe ATG une perte importante de masse environ 70% . Pour justifier cette observation, il est nécessaire de prendre en compte la perte de masse due à l'évaporation ou à la décomposition des résidus organiques. Vers 125°C , un pic intense endothermique correspond à l'évaporation de l'eau et du solvant physiquement adsorbé.

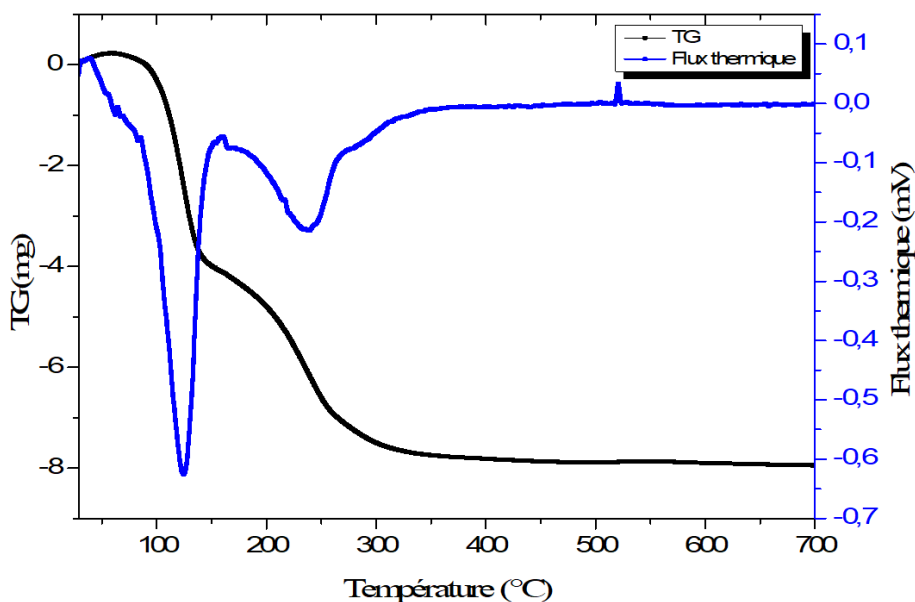


FIGURE 3.25 – ATG/ATD de la poudre de WO_3 synthétisée par sol-gel.

Les deux faibles pics exothermiques qui apparaissent vers 161°C et 217 °C peuvent correspondre à la transition de phase cristalline du WO_3 , conformément aux résultats de DRX. Un autre pic endothermique vers 239°C correspond à la décomposition thermique des résidus organiques. Vers 520°C, un pic exothermique correspond à la transition de la structure cristalline du WO_3 (ce pic est attribué à la cristallisation de la phase monoclinique). Ce phénomène ne conduit à aucune perte de masse sur la courbe ATG et corrobore les résultats obtenus par DRX.

Cette étude nous permet donc de déterminer la température à laquelle se produit le changement de structure cristalline du WO_3 . Sur la courbe ATD, l'effet qui correspondrait à la transition de phase monoclinique à orthorhombique n'est pas observable, toujours conformément à nos résultats DRX, puisque la transition de la phase monoclinique à orthorhombique n'y était pas détectée.

Finalement, signalons que les faibles pics observés en deçà de 100°C sont accompagnés de changements de couleur.

3.5.5 Étude vibrationnelle par spectroscopie Raman

Le Raman a été utilisé en raison de la facilité d'identification des bandes caractéristiques, permettant de différencier le tungstate de sodium, l'oxyde de tungstène hydraté et l'oxyde de tungstène [17, 18, 19, 20, 21, 22]. La Figure 3.26 présente les spectres Raman de la poudre du WO_3 synthétisée par sol-gel à température ambiante, ainsi que la poudre traitée

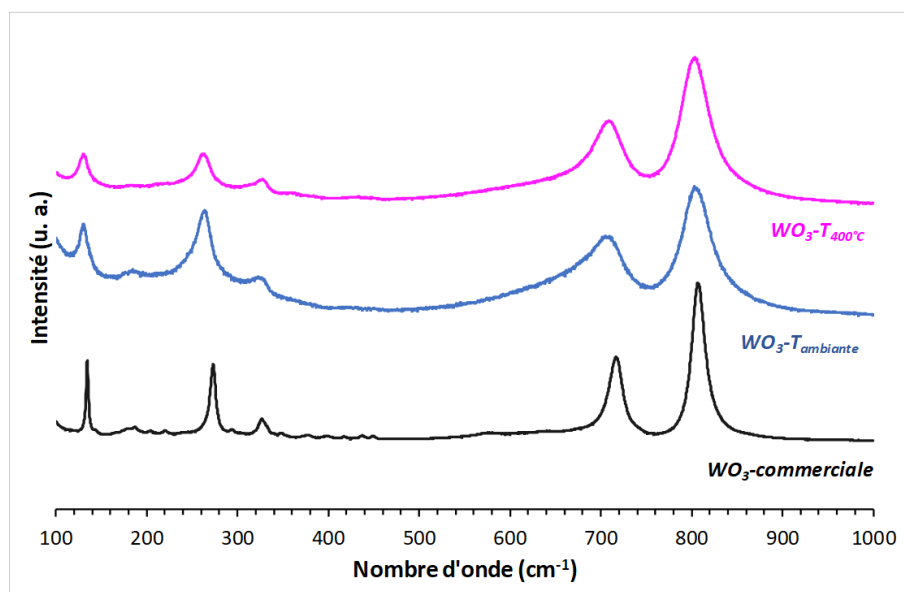


FIGURE 3.26 – Spectres Raman dans le domaine 100-1000 cm^{-1} des poudres de WO_3 .

thermiquement à 400°C. A titre de comparaison, nous avons également analysé la poudre du WO_3 commerciale.

Les spectres Raman sont recueillis dans la gamme 100-1000 cm^{-1} . Le spectre de la poudre de WO_3 commerciale est typique de la phase monoclinique selon la littérature [23, 24]. Les principales bandes Raman à 809 cm^{-1} et 718 cm^{-1} (modes d'élongation W-O) et 271 cm^{-1} et 131 cm^{-1} (mode de flexion des liaisons W-O) sont caractéristiques du WO_3 monoclinique [17, 22]. Ces principales bandes sont clairement identifiées sur la poudre commerciale. Concernant la poudre de WO_3 synthétisée par sol-gel, nous notons l'absence des pics à 943 cm^{-1} et 635 cm^{-1} , caractéristiques de l'oxyde de tungstène hydraté [22].

Par ailleurs, sur les deux spectres Raman, les modes d'élongation des liaisons W-O sont devenus plus large et le mode Raman du pic 718 cm^{-1} est décalé vers 708 cm^{-1} . Le décalage et la forme de ce pic sont principalement dûs à une distorsion du réseau cristallin [25], peut-être lié à la taille nanométrique des poudres et à leur très grande surface spécifique.

3.5.6 Analyse par EDX

L'analyse EDX révèle que la poudre produite à la température ambiante pendant 1 mois est composée de tungstène et d'oxygène, Figure 3.27. Sur l'ensemble des poudres traitées thermiquement à différentes températures, ainsi que la poudre synthétisée pendant 15 jours, on observe nettement les signaux associés à la présence du tungstène et d'oxygène. L'ensemble des spectres EDX des poudres traitées thermiquement à différentes tempéra-

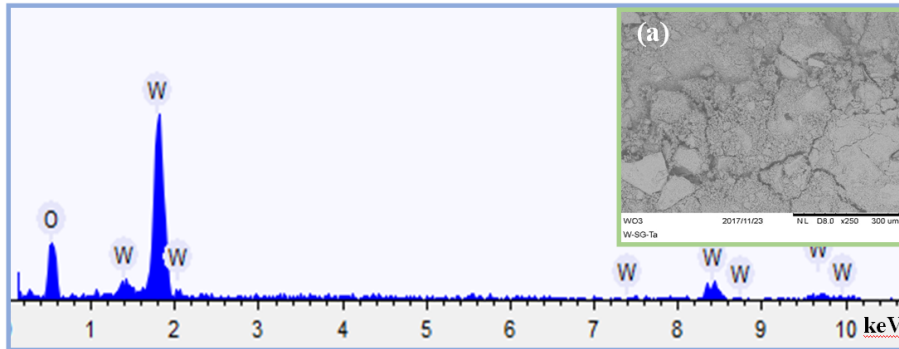


FIGURE 3.27 – Spectre EDX de la poudre de WO_3 synthétisée par le procédé Sol-Gel pendant 1 mois à la température ambiante; (a) : Image MEB de la poudre analysée.

tures 200, 400, 700 et 800 °C ainsi que la poudre synthétisée pendant 15 jours sont regroupés sur la Figure 3.37 en Annexe, section 3.10.

3.5.7 Analyse par MET

Les caractéristiques structurales de la poudre de WO_3 ont été examinées par MET. La Figure 3.28 présente des images MET de la poudre synthétisée à la température ambiante pendant un mois. Sur la première image, on peut observer des particules de différentes morphologies, et notamment des plaquettes et des particules sphéroïdales plus petites. La deuxième image, effectuée à plus fort grandissement, montre que les particules produites sont partiellement cristallines, mais essentiellement amorphes.

La figure 3.29 présente une image de la même poudre après traitement thermique à 400°C où l'on peut observer de nombreux domaines cristallisés d'orientations cristallines différentes. Chacun de ces domaine a une taille comprise typiquement entre 2 et 5 nm. Néanmoins, malgré le traitement thermique, subsistent des zones amorphes.

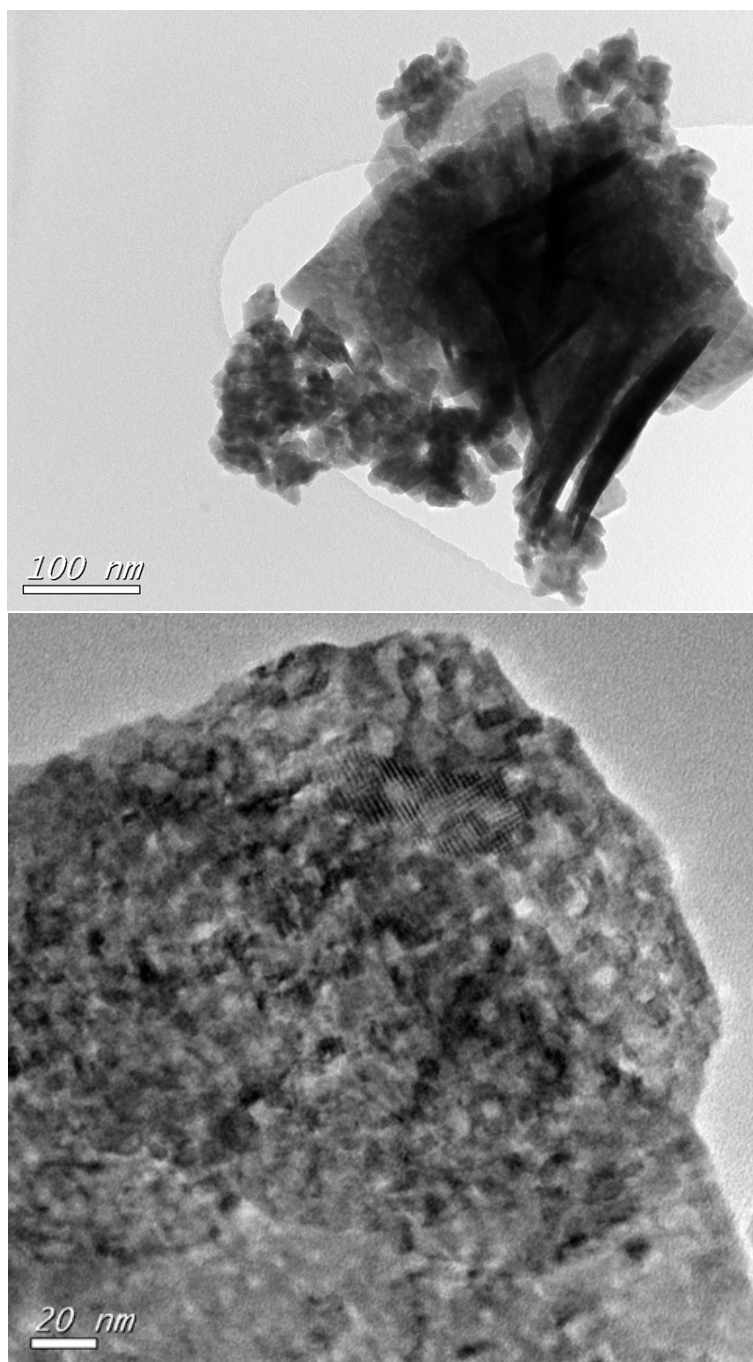


FIGURE 3.28 – Images MET de la poudre de WO₃ synthétisée par sol-gel et non traitée thermiquement.

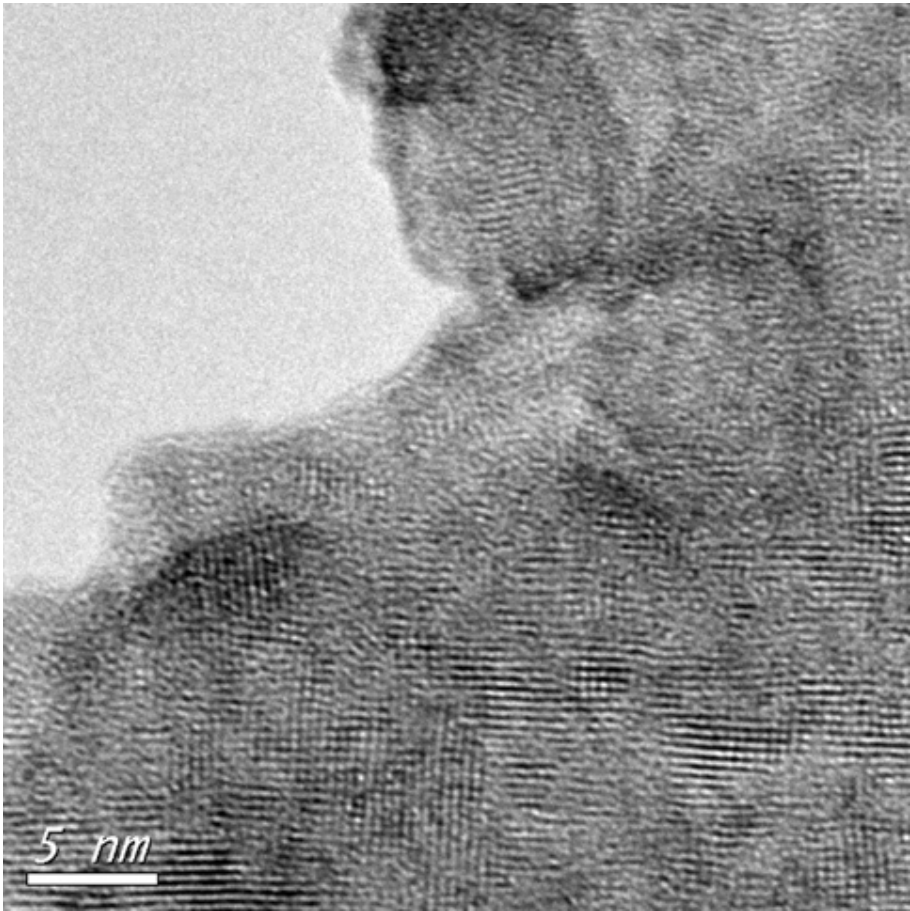


FIGURE 3.29 – Image MET de la poudre de WO_3 synthétisée par sol-gel et traitée thermiquement à $400^\circ C$ pendant une heure.

3.6 Bibliographie

- [1] K. Ouaras, S. Dine, D. Vrel, X. Bonnin, M. Redolfi, G. Lombardi, and K. Hassouni. Synthesis and hydrogen plasma interaction of model mixed materials for fusion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30) :17422–17428, 2014. [2](#), [84](#), [237](#)
- [2] R. Ricceri and P. Matteazzi. A study of formation of nanometric W by room temperature mechanosynthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 358 :71–75, 2003. [11](#), [85](#), [127](#), [173](#)
- [3] D. Vrel, N. Girodon-Boulandet, S. Paris, J.-F. Mazue, E. Couqueberg, M. Gailhanou, D. Thiaudiere, E. Gaffet, and F. Bernard. A new experimental setup for the time resolved X-ray diffraction study of self-propagating high-temperature synthesis. *Review of Scientific Instruments*, 73(2) :422–428, 2002. [9](#), [10](#), [13](#), [86](#), [96](#)
- [4] A. El-Kharbachi, J. Chene, S. Garcia-Argote, L. Marchetti, F. Martin, F. Miserque, D. Vrel, M. Redolfi, V. Malard, C. Grisolia, and B. Rousseau. Tritium absorption/desorption in ITER-like tungsten particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(20) :10525–10536, 2014. [2](#), [5](#), [6](#), [87](#), [101](#), [123](#)
- [5] Peter Balaz, Marcela Achimovicova, Matej Balaz, Peter Billik, Zara Cherkezova-Zheleva, Jose Manuel Criado, Francesco Delogu, Erika Dutkova, Eric Gaffet, Francisco Jose Gotor, Rakesh Kumar, Ivan Mitov, Tadej Rojac, Mamoru Senna, Andrey Streltskii, and Krystyna Wieczorek-Ciurowa. Hallmarks of mechanochemistry : from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.*, 42 :7571–7637, 2013. [89](#)
- [6] <http://www.ing.unitn.it/maud/>, accédé le 24 mai 2015. [89](#)
- [7] N. Karnatak, S. Dubois, M.F. Beaufort, and D. Vrel. Kinetics and mechanisms of titanium carbide formation by SHS using time-resolved X-ray diffraction and infrared thermography. *International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis*, 12(3) :197–209, 2003. [96](#)
- [8] D. Vrel, S. Dubois, E.M. Heian, N. Karnatak, and M.-F. Beaufort. In situ measurement of high-temperature thermal diffusivity in a combustion-synthesized ceramic. *European Physical Journal B*, 33 :31–39, 2003. [96](#)
- [9] D. Carole, N. Frety, S. Paris, D. Vrel, F. Bernard, and R.-M. Marin-Ayral. Microstructural study of titanium carbonitride produced by combustion synthesis. *Ceramics International*, 33 :1525–1534, 2007. [96](#), [97](#)
- [10] N. Frety, D. Carole, S. Paris, D. Vrel, F. Bernard, and R.M. Marin-Ayral. Investigation of the SHS mechanisms of titanium nitride by in situ time-resolved diffraction and infrared thermography. *Journal of Alloys and Compounds*, 436(1-2) :181–186, 2007. [96](#)
- [11] C. Grisolia, E. Hodille, J. Chene, S. Garcia-Argote, G. Pieters, A. El-Kharbachi, L. Marchetti, F. Martin, F. Miserque, D. Vrel, M. Redolfi, V. Malard, G. Dinescu, T. Acsente,

- F. Gensdarmes, S. Peillon, B. Pegourie, and B. Rousseau. Tritium absorption and desorption in ITER relevant materials : comparative study of tungsten dust and massive samples. *Journal of Nuclear Materials*, 463 :885–888, 2015. [2](#), [6](#), [101](#), [123](#)
- [12] A. Vioux. Nonhydrolytic Sol-Gel Routes to Oxides. *Chemistry of Materials*, 9(11) :2292–2299, 1997. [106](#)
- [13] K. Nishio, T. Sei, and T. Tsuchiya. Preparation of electrochromic tungsten oxide thin film by sol-gel process. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 107(1243) :199–203, 1999. [106](#)
- [14] H.W. Ryo and K. H. Park. Synthesis and characterization of WO₃ Nanopowders and Their Electrical Properties. *Journal of the Korean Physical Society*, 42(6) :727–730, 2003. [106](#), [107](#)
- [15] Gianguido Ramis, Cinzia Cristiani, Ahmed S. Elmi, Pierluigi Villa, and Guido Busca. Characterization of the surface properties of polycrystalline WO₃. *Journal of Molecular Catalysis*, 61(3) :319–331, 1990. [106](#)
- [16] Wei Cheng, Emmanuel Baudrin, Bruce Dunn, and Jeffrey I. Zink. Synthesis and electrochromic properties of mesoporous tungsten oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 11(1) :92–97, 2001. [107](#)
- [17] K. Nonaka, A. Takase, and K. Miyakawa. Raman spectra of sol-gel-derived tungsten oxides. *Journal of Materials Science Letters*, 12(5) :274–277, 1993. [110](#), [111](#)
- [18] Toshikazu Nishide and Fujio Mizukami. Crystal structures and optical properties of tungsten oxide films prepared by a complexing-agent-assisted sol-gel process. *Thin Solid Films*, 259(2) :212–217, 1995. [110](#)
- [19] M Gotic, M Ivanda, S Popovic, and S Music. Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties. *Materials Science and Engineering : B*, 77(2) :193–201, 2000. [110](#)
- [20] E. Salje and K. Viswanathan. Physical properties and phase transitions in WO₃. *Acta Crystallographica Section A*, A31(3) :356–359, 1975. [110](#)
- [21] E. Salje. Lattice dynamics of WO₃. *Acta Crystallographica Section A*, A31(3) :360–363, 1975. [110](#)
- [22] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, and M. Figlarz. Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃·xH₂O tungsten trioxide hydrates. *Journal of Solid State Chemistry*, 67(2) :235–247, 1987. [110](#), [111](#)
- [23] U.O. Krasovec, A.S. Vuk, and B. Orel. IR spectroscopic studies of charged-discharged crystalline WO₃ films. *Electrochimica Acta*, 46 :1921–1929, 2001. [111](#)
- [24] J. Gabrusenoks, A. Veispals, A. Czarnowski, and K.H. Meiwes-Broer. Infrared and Raman spectroscopy of WO₃ and CdWO₄. *Electrochimica Acta*, 46 :2229–2231, 2001. [111](#)
- [25] Y. Shigesato, A. Murayama, T. Kamimori, and K. Matsuhira. Characterization of evaporated amorphous WO₃ films by Raman and FTIR spectroscopies. *Applied Surface Science*, 33-34 :804–811, 1988. [111](#)

3.7 Annexe 1 : Spectre EDX de la poudre commerciale de W.

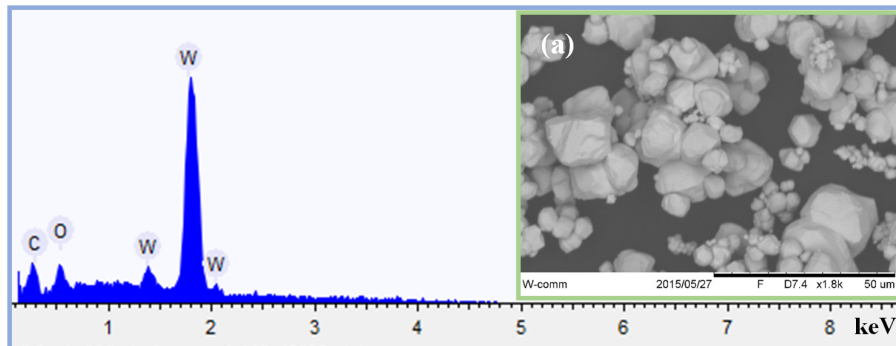


FIGURE 3.30 – Spectre EDX de la poudre de tungstène commerciale; (a) : Image MEB de la poudre analysée

3.8 Annexe 2 : Spectres EDX des poudres de W obtenues par SHS, mécanosynthèse et MASHS.

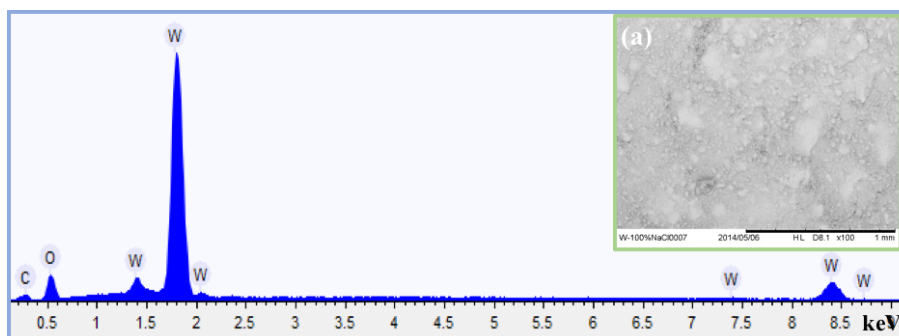


FIGURE 3.31 – Spectre EDX de la poudre de tungstène synthétisée par SHS; (a) : Image MEB de la poudre analysée

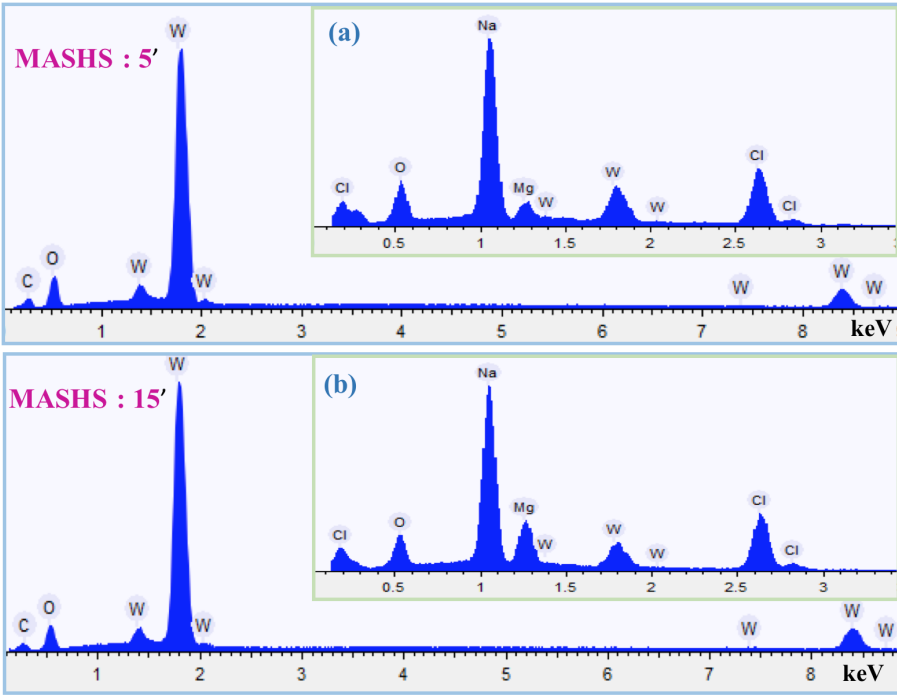


FIGURE 3.32 – Spectres EDX des poudres de tungstène synthétisées par MASHS, après 5 et 15 minutes de broyage; (a) et (b) : spectres des poudres avant réaction.

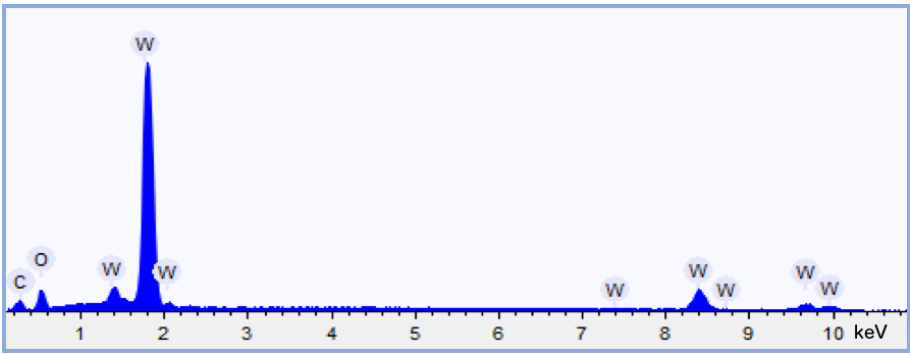


FIGURE 3.33 – Spectre EDX de la poudre de tungstène synthétisée par mécanosynthèse (RPM 500 tr/min, 75% NaCl, BPR 25 :1).

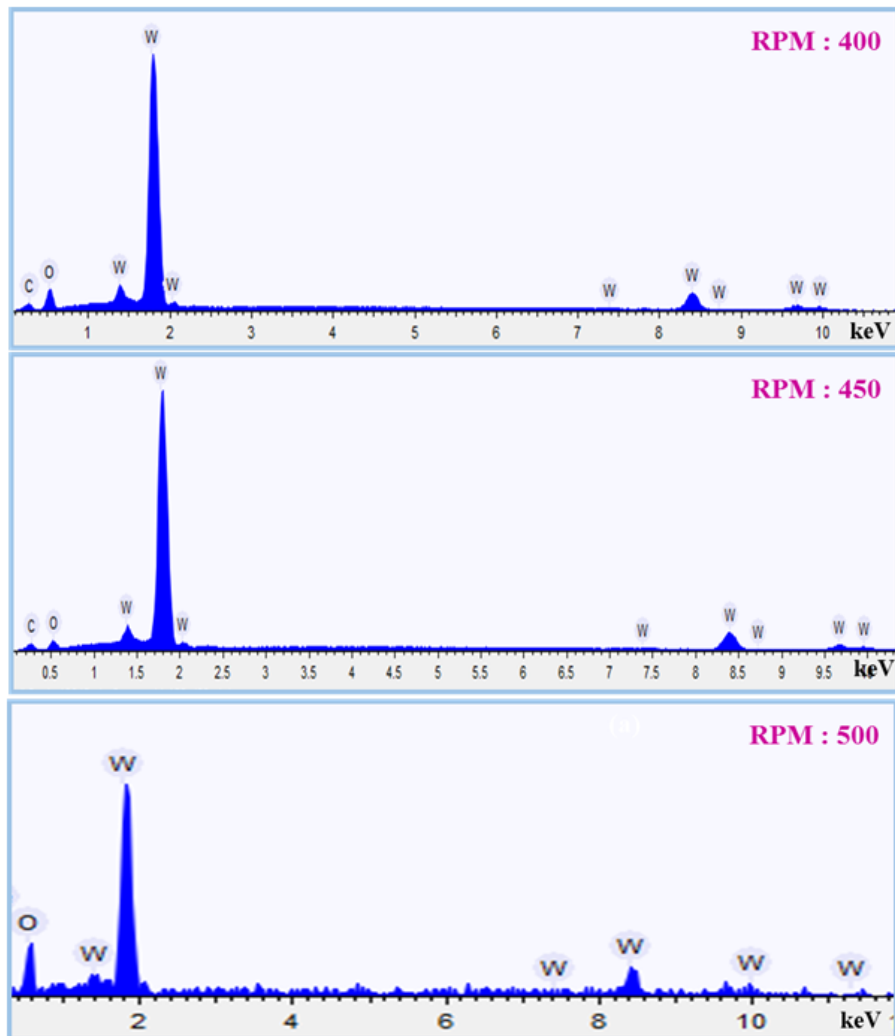


FIGURE 3.34 – Spectres EDX des poudres de tungstène synthétisées par mécanosynthèse (RPM 400, 450 et 500 tr/min, 100% NaCl, BPR 25 :1).

3.9 Annexe 3 : Courbes P-T obtenues lors de la mécanosynthèse.

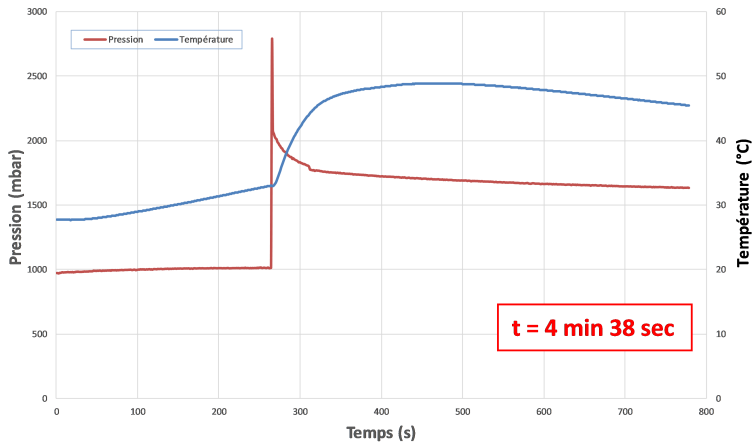


FIGURE 3.35 – Évolution de la température et de la pression en fonction du temps pour l'échantillon synthétisé par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : RPM 450; BPR 25 : 1; 75% KBr

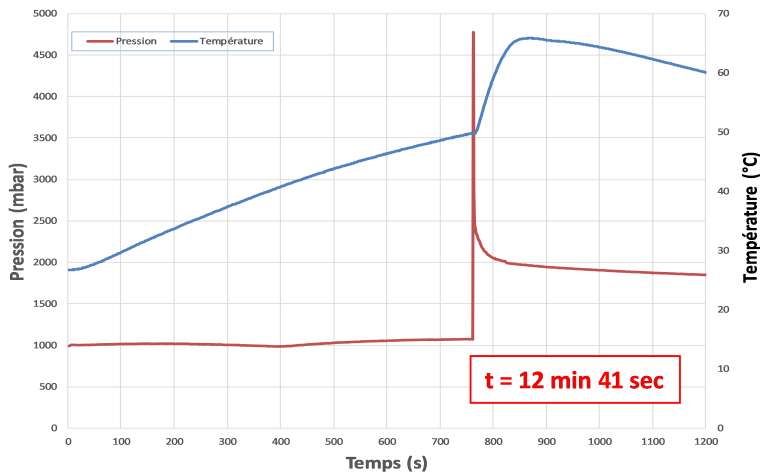


FIGURE 3.36 – Évolution de la température et de la pression en fonction du temps pour l'échantillon synthétisé par mécanosynthèse dans les conditions suivantes : RPM 450; BPR 25 : 1; 75% NaCl)

3.10 Annexe 4 : Spectres EDX des poudres de WO_3 obtenues par Sol-Gel.

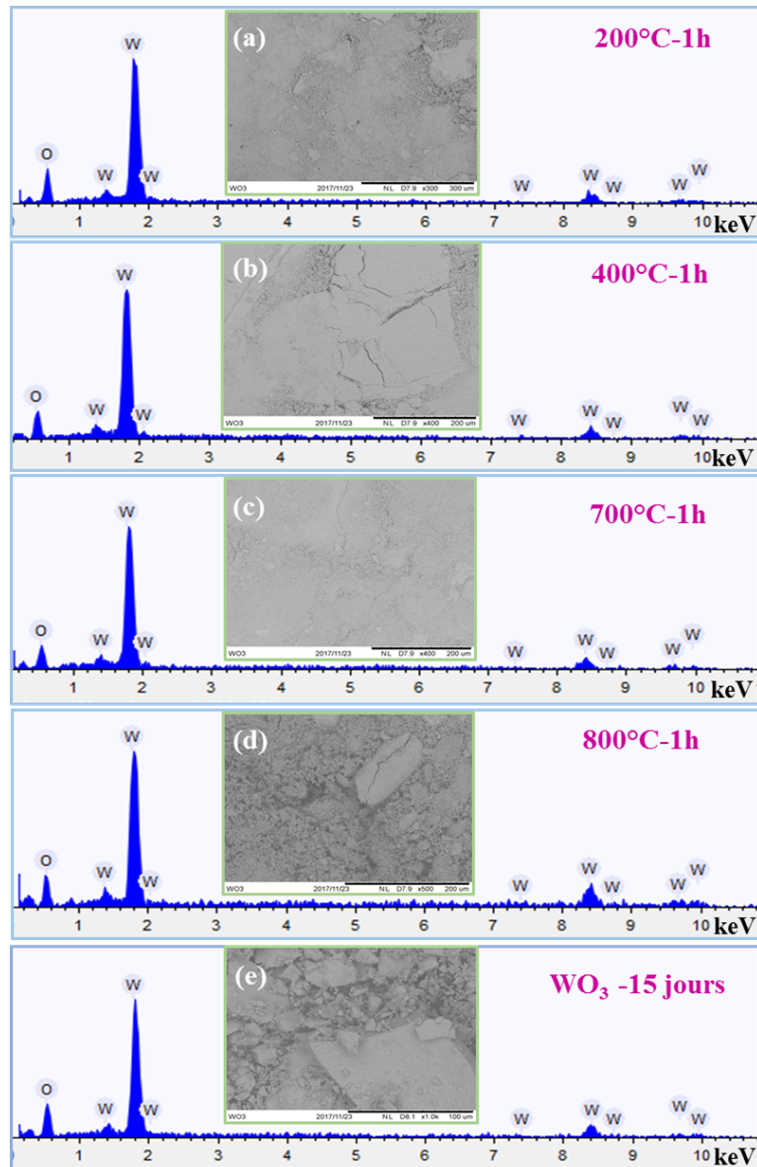


FIGURE 3.37 – Spectres EDX de la poudre de trioxyde de tungstène synthétisée par sol-gel; (a-e) : Images MEB de la poudre analysée

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES DE W ET DES ALLIAGES À BASE DE TUNGSTÈNE W-V, W-CR, W-V-CR PAR SHS.

4.1 Introduction

En raison de son point de fusion élevé, de sa bonne conductivité thermique, de sa résistance aux hautes températures et de sa faible activation sous l'irradiation neutronique, le tungstène (W) est considéré comme le matériau candidat pour les composants face au plasma [1, 2, 3, 4, 5]. Cependant, la fragilité du W, qui peut être accrue par la présence d'impuretés aux joints de grains [6], est un inconvénient critique pour les applications structurales. Sa température de transition fragile-ductile (acronyme anglo-saxon BDTT) varie de 473 à 673K, selon la voie de fabrication. Par conséquent, les alliages avec des éléments tels que Ta, V, Cr, Ti, Re ou des particules d'oxyde renforçant le matériau par dispersion comme Y_2O_3 ou LaO_3 sont utilisées pour en améliorer le comportement mécanique.

Notre objectif est de développer des alliages à base de tungstène à haute résistance mécanique, avec une ductilité améliorée et des meilleures propriétés structurales pour l'environnement de la fusion, plus précisément, pour les applications des matériaux face au plasma. Beaucoup de recherches sont en cours pour développer et caractériser des matériaux à base de tungstène avec des propriétés et microstructures améliorées, qui peuvent résister à l'environnement intense du réacteur de fusion. Ta, V, Nb, Mo ont une solubilité totale dans le tungstène, alors que le Ti et Re ont une solubilité limitée et des teneurs maximales d'environ 12 et 27% massique respectivement en raison de la formation de phases intermétalliques [7, 8]. Re est le seul élément d'alliage connu pour induire une ductilité du

W par solution solide [9]. Pour les matériaux face au plasma, il faut éviter de rajouter du Re au W en raison de son activation et de la formation de phases fragiles suite à la transmutation de Re en Os [10]. De même l'addition de Nb et Mo pour les applications de fusion est à proscrire parce qu'ils se transmutent en isotopes radioactifs à très longues durées de vie [11]; cela laisse le Ta, V et Ti comme éléments d'alliages possibles pour les matériaux à base de W. Des études récentes sur les alliages W-Ti élaborés par différents procédés, n'ont pas permis d'obtenir de résultats prometteurs [12, 13]. La formation de phases métastables est en outre responsable de mauvaises propriétés mécaniques des alliages W-Ti [14, 15].

L'ajout du vanadium dans le tungstène améliore les propriétés mécaniques et réduit les endommagements causés par l'irradiation. Cependant, cela n'a été vérifié que par simulations et non expérimentalement [16]. En raison de la capacité unique du vanadium à supporter une irradiation neutronique intense, des alliages de vanadium sont considérés comme de très bons matériaux structurels pour les réacteurs nucléaires [17].

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus concernant l'élaboration des poudres de W et alliages à base de tungstène par le procédé SHS (particulièrement en grande quantité, 20g de produit), lequel a été décrit précédemment dans le chapitre II « Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation ». Pour la synthèse des alliages à base de tungstène, notre choix s'est porté sur le vanadium (V) et le chrome (Cr), qui possèdent un diagramme de phase isomorphe avec une gamme continue de solution solide, ainsi que pour leurs diverses propriétés comme la résistance aux neutrons et à la corrosion et, ainsi, améliorer les propriétés mécaniques.

Dans la plupart des études précédentes, des alliages W-V ont été synthétisés par fusion et par broyage mécanique à partir des éléments purs [18, 19, 20, 21]. Nous avons ainsi synthétisé des alliages tungstène-vanadium, W-V, tungstène-chrome, W-Cr et tungstène-vanadium-chrome, W-V-Cr avec différents pourcentages massiques, de 2 à 6%. Il faut souligner que les nombreux travaux effectués au cours de cette dernière décennie principalement par l'équipe HPHT, ont permis de montrer que le procédé SHS constitue une voie alternative originale et prometteuse. Nous discuterons ensuite les résultats obtenus par l'analyse structurale par diffraction des rayons (DRX), par l'analyse morphologique en microscopie électronique à balayage (MEB) et, finalement l'analyse chimique élémentaire par EDX.

4.2 Protocole expérimental

4.2.1 Préparation des réactifs

L'élaboration des échantillons à base de tungstène passe par 3 étapes principales :

- tout d'abord, la préparation des mélanges qui consiste à peser les poudres;
- l'homogénéisation du mélange;
- enfin la synthèse par combustion SHS qui a été décrite dans le chapitre II.

Afin d'assurer le maintien de la pureté chimique, de la répartition granulométrique, de la forme des grains et du taux d'agglomération, les poudres utilisées proviennent toujours d'un même lot. Le Tableau 4.1 présente les données commerciales des principales caractéristiques des poudres utilisées pour la synthèse de tous alliages à base de tungstène présentés dans ce chapitre.

Produits chimiques	Fournisseur
Oxyde de tungstène (VI), WO_3 , pureté 99,8% (base métallique), masse molaire : $231,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité : $7,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Alfa Aesar GMBH
Magnésium Mg, pureté 99,8%, masse molaire : $24,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité : $1,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Alfa Aesar
Chlorure de sodium NaCl, pureté 99,5%, masse molaire : $58,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité : $2,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	VWR Chemicals Prolabo®
Oxyde de vanadium (V), V_2O_5 , pureté 99,2%, masse molaire : $181,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité : $3,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Alfa Aesar
Oxyde de chrome (III), Cr_2O_3 , pureté 99% (base métallique), masse molaire : $151,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité : $5,22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Alfa Aesar

TABLE 4.1 – Produits chimiques, leur propriétés physico-chimiques et leur provenance.

Comme nous le verrons par la suite, la composition des mélanges présentera un écart à la stœchiométrie. En effet, le Mg sera introduit en quantité excédentaire, et nous mentionnerons la quantité de cet élément en indiquant l'excédent. Par exemple, « +50%Mg » signifiera que la quantité pesée est 1,5 fois plus importante que la quantité stœchiométrique calculée. De même, du NaCl sera introduit comme modérateur. La masse de ce modérateur sera représentée comme un pourcentage de la masse des réactifs. Une référence « +100%NaCl » indiquera que la masse de NaCl introduite dans le mélange de poudres est égale à la masse des réactifs.

4.2.2 Caractérisation des réactifs

Les observations en microscopie électronique à balayage MEB ont été réalisées sur les poudres de réactifs. La Figure 4.1 présente les micrographies réalisées sur les poudres WO_3 , Mg, NaCl, V_2O_5 et Cr_2O_3 .

Les images de microscopie présentent des morphologies cubiques pour le chlorure de sodium et rhomboédrique pour le trioxyde de tungstène. Cependant, les particules de WO_3 semblent être recouvertes de particules de taille nanométrique, l'hypothèse que les particules micrométriques observées soient uniquement des amas de particules nanométriques étant peu vraisemblable. La distribution de taille varie de 10 à 20 μm pour le WO_3 , sans tenir compte des particules nanométriques observées, et de 150 à 500 μm pour le NaCl. Il est plus difficile de se prononcer pour le magnésium (Mg) et l'oxyde de vanadium V (V_2O_5), au vu de l'agglomération importante. Le fournisseur indique une taille moyenne de 44 μm

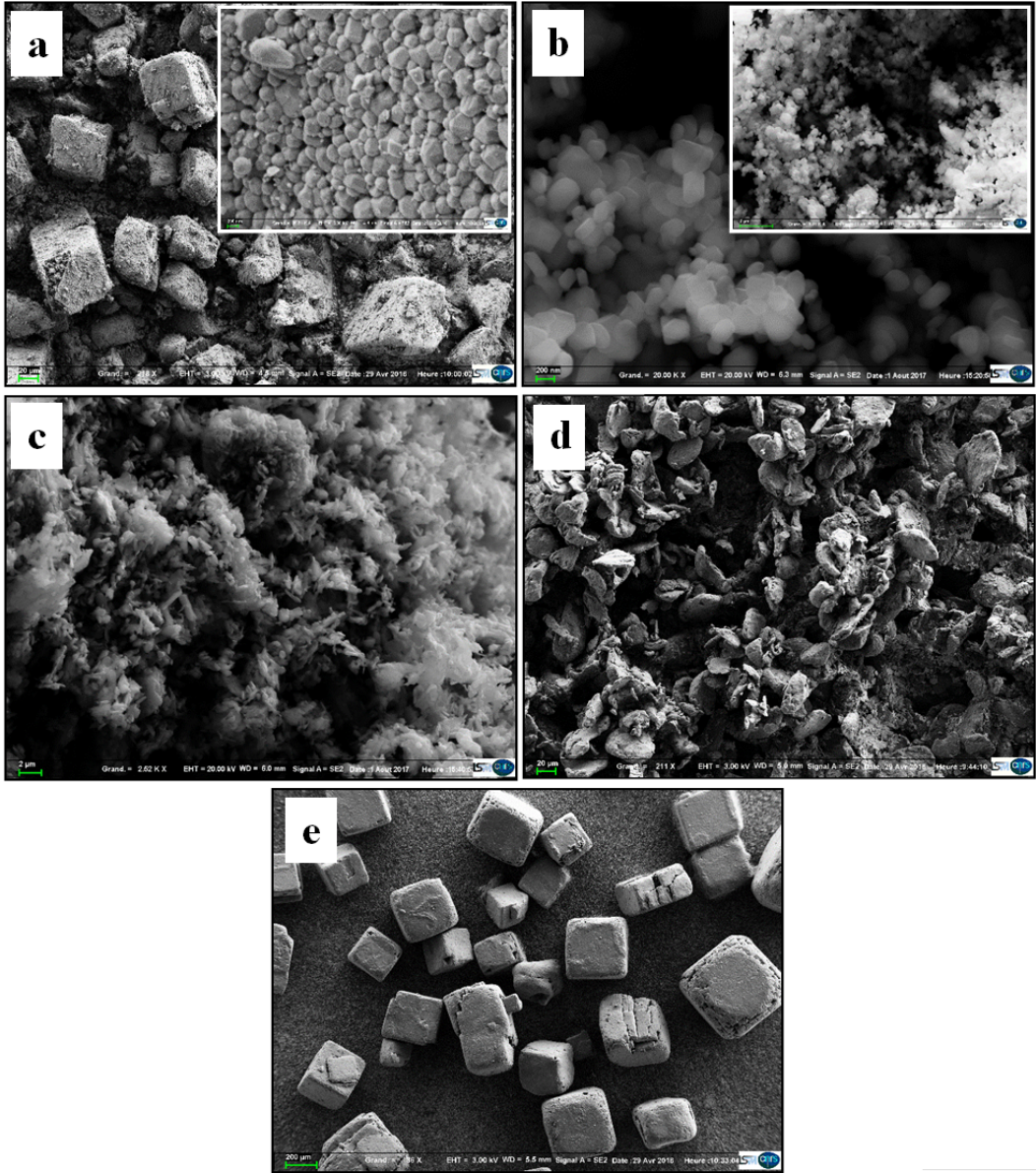


FIGURE 4.1 – Micrographies des trois oxydes métalliques, WO₃ (a), Cr₂O₃ (b) et V₂O₅ (c), du réducteur Mg (d), et du modérateur NaCl (e).

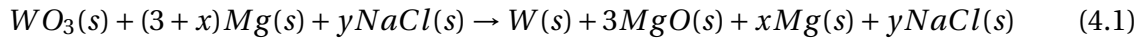
pour le Mg et ne précise rien pour l'oxyde de vanadium. Pour l'oxyde de chrome III (Cr_2O_3), il se présente sous la forme de particules agglomérées présentant une forme plutôt arrondie de taille nanométrique, qui varie de 150 à 500 nm.

L'ensemble des poudres des réactifs a été soigneusement pesé sur une balance électronique OHAUS Adventurer Pro, avec une précision de 1 mg, puis mélangé pendant 24 heures en utilisant un mélangeur tridimensionnel TURBULA afin d'homogénéiser la poudre. Ceci est valable pour toutes les synthèses qui suivent.

4.3 Synthèse des poudres de tungstène par SHS

Pour la synthèse des poudres de tungstène, nous avons utilisé le réacteur SHS grand volume, ouvert ou fermé, décrit au chapitre II. Les poudres de tungstène ont été synthétisées à partir du trioxyde de tungstène (WO_3) utilisé comme précurseur. Plusieurs agents réducteurs peuvent être utilisés tels le magnésium (Mg), le borohydrure de sodium (NaBH_4), l'azoture de sodium (NaN_3), le zinc (Zn) [22, 23, 24]. Durant notre étude nous avons choisi d'utiliser le magnésium comme agent réducteur [24, 25]. Ce type de réaction est extrêmement exothermique, avec une température finale qui peut dépasser les 3500 K. Le tungstène et l'oxyde de magnésium pourraient être à l'état liquide et, par conséquent, être soumis à une agglomération considérable. Pour éviter cela du chlorure de sodium (NaCl) a été utilisé comme modérateur pour diminuer la température adiabatique globale, à une valeur prédéterminée, et calculée pour fixer la température adiabatique (voir section 4.12, page 163). En outre, la NaCl peut avoir une forte influence sur la microstructure finale du produit, en empêchant la croissance des cristaux, dans le but de produire des poudres nanométriques. Des expériences similaires sur des métaux purs ont été rapportées dans la littérature concernant le tungstène [23], sans qu'il ait pu être déterminé si le caractère nanométrique des poudres provenait d'une augmentation de la germination ou d'une inhibition de la croissance cristalline. Enfin, afin d'assurer l'intégralité de la réduction des oxydes tout en bénéficiant de la forte chaleur latente de fusion et d'ébullition du magnésium pour réduire davantage la température adiabatique [26], le magnésium est mis en excès. La composition chimique des différents mélanges de départ et la température de combustion adiabatique estimée, T_{ad} , sont calculées à l'aide du logiciel THERMO [27]. THERMO a été développé pour calculer l'équilibre thermodynamique des systèmes complexes de phase hétérogène à plusieurs composants, et la température de combustion adiabatique d'un système. Le calcul des caractéristiques d'équilibre repose sur la minimisation du potentiel thermodynamique du système, dont l'expression explicite les contributions des potentiels thermodynamiques pour tous les composants présents dans le système, en fournissant leurs concentrations, bien que la combustion puisse ne pas suivre les prédictions d'équilibre thermodynamique. Les calculs thermodynamiques ne peuvent cependant servir que de point de départ dans l'interprétation des résultats expérimentaux [24]. Dans la section 4.12, la masse et la température adiabatique estimée des différents mélanges sont présentées dans le tableau 4.3.

La réaction de synthèse des poudres de tungstène par SHS grand volume est la suivante :



Par la suite et, particulièrement, pour les alliages dont la composition variera, nous n'équilibrerons pas les équations de réaction, notamment pour éviter la confusion entre pourcentages massiques et atomiques.

Pour que la réaction soit aussi complète que possible, environ 50% supplémentaire de Mg ont été ajoutées à la quantité stœchiométrique calculée.

L'ensemble des poudres synthétisées par SHS a été lixivié à l'acide chlorhydrique 2M sous agitation (300 RPM), chauffé à 50°C pendant 2 heures pour dissoudre (éliminer) l'oxyde de magnésium MgO et le chlorure de sodium NaCl. Le volume de la solution a été fixé à 1200 mL. La solution est ensuite filtrée sous vide en utilisant une membrane de 0,22 μm de polyéthersulfone MB Express Millipore®, choisie notamment pour sa résistance à l'acide chlorhydrique. Des lavages successifs à l'eau distillée sont ensuite réalisés afin d'éliminer les résidus présents à la surface des nanopoudres. Ces dernières sont alors séchées dans un dessiccateur automatisé pendant 24 heures.

Le schéma présenté sur la Figure 4.2 explique simplement le mécanisme réactionnel pour former la poudre métallique. La poudre d'oxyde métallique (Me_xO_y) est réduite par un agent réducteur, dans notre cas, le magnésium (Mg), dissous dans le sel (NaCl). Il en résulte que des particules métalliques incorporées dans le sel sont formées. Pendant la lixiviation, de fines couches d'oxyde se reforment à la surface des poudres du fait d'une exposition à l'air, les protégeant d'une oxydation ultérieure [24]. Toutes les synthèses d'alliages de tungstène présentées ci-dessous suivent le même protocole.

4.3.1 Analyse structurale (DRX)

La structure cristalline des poudres de tungstène est étudiée par diffraction des rayons X. La Figure 4.3 présente le diffractogramme des poudres de W synthétisées dans le réacteur SHS fermé. On observe clairement sur le diagramme du tungstène les cinq raies caractéristiques de la phase cubique centrée situées à $2\theta = 39,83^\circ; 57,73^\circ; 72,57^\circ; 100,06^\circ$ et $114,88^\circ$. Ces pics correspondent aux familles de plans (110), (200), (211), (220) et (310) respectivement de la structure cubique centrée du tungstène [28]. On remarque également la présence des phases d'oxydes (WO_2 , WO_3), malgré l'excès du magnésium. Ceci est dû à la réduction incomplète du WO_3 , conduisant à une présence d'oxygène résiduel dans les produits finaux. Le pourcentage de phases d'oxydes étant inférieur à 10%, une réduction supplémentaire de ces oxydes est possible sans altérer la microstructure des poudres, en utilisant une atmosphère d'hydrogène à 475°C [28, 29].

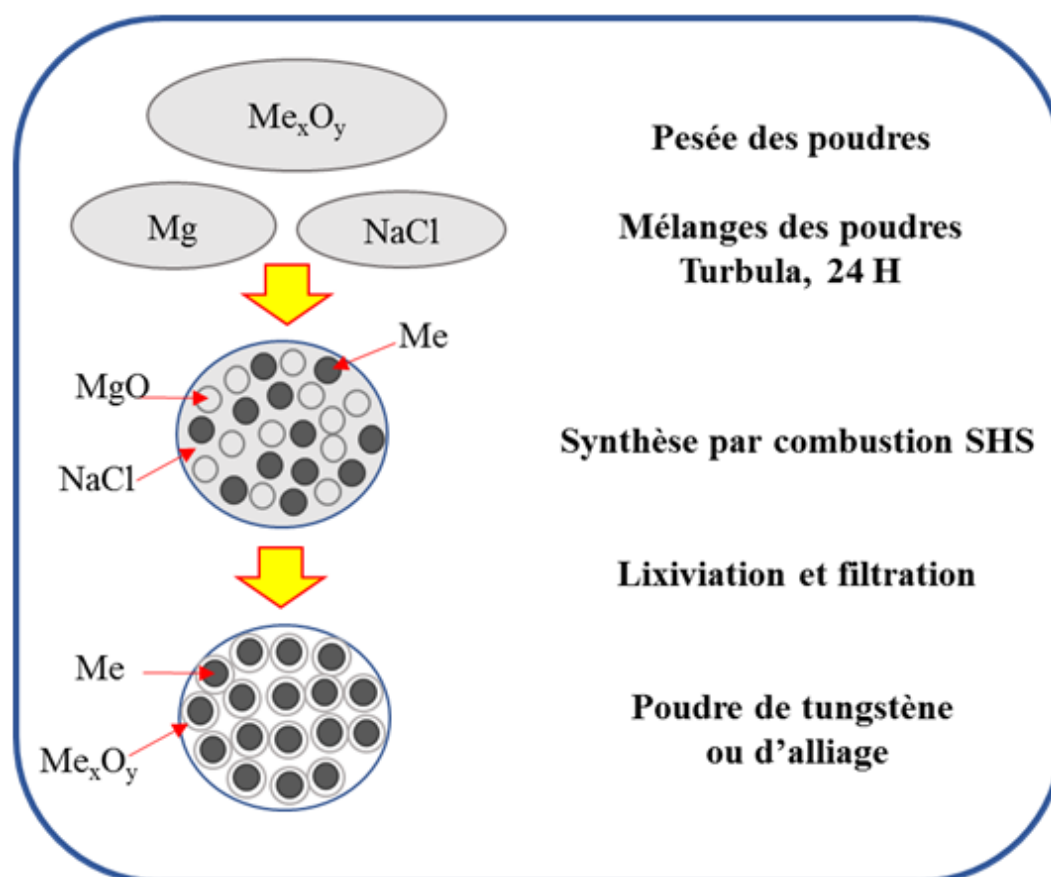


FIGURE 4.2 – Schéma du mécanisme réactionnel pour former la poudre métallique.

4.3.2 Analyse morphologique (MEB)

La Figure 4.4 montre l'image MEB de la poudre de tungstène élaborée par SHS dans un réacteur fermé. Les particules obtenues sont formées de plaquettes, de taille qui varie de 150 nm à des tailles submicroniques.

4.3.3 Analyse chimique élémentaire (EDX)

L'analyse dispersive en énergie ou EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) a été réalisée sur la poudre de tungstène élaborée par SHS en réacteur fermé. La Figure 4.5 présente le spectre de la poudre de tungstène. On observe nettement les signaux associés à la présence du tungstène (W) et d'oxygène (O). Sur le spectre, on distingue vers 1,8 keV la raie caractéristique du W et celle de l'O vers 0,52 keV. La raie caractéristique du carbone (C) vers 0,3 keV est due à l'utilisation du scotch graphite comme substrat (une analyse du scotch vierge a été réalisé pour servir comme témoin et montre la présence de carbone, voir section 4.10, Figure 4.30 page 158). Ce scotch graphite contient également de l'oxy-

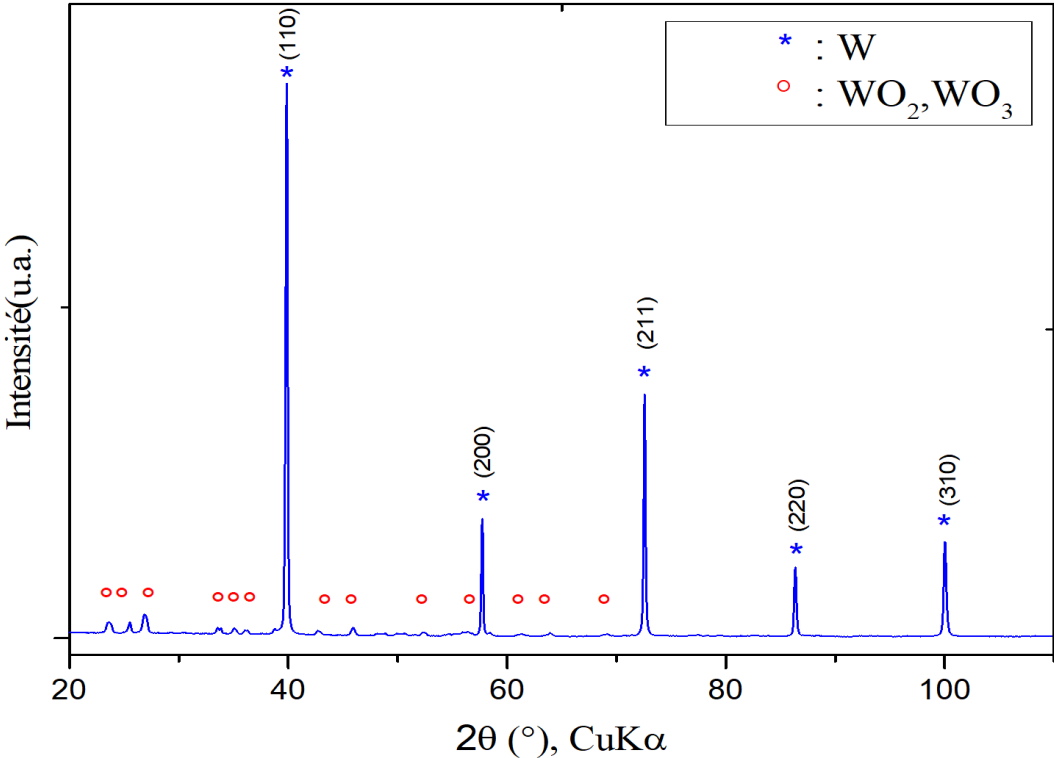


FIGURE 4.3 – Diffractogramme de rayons X de poudre de tungstène synthétisée par SHS grand volume réacteur fermé : (*) : W; (°) : WO₂, WO₃.

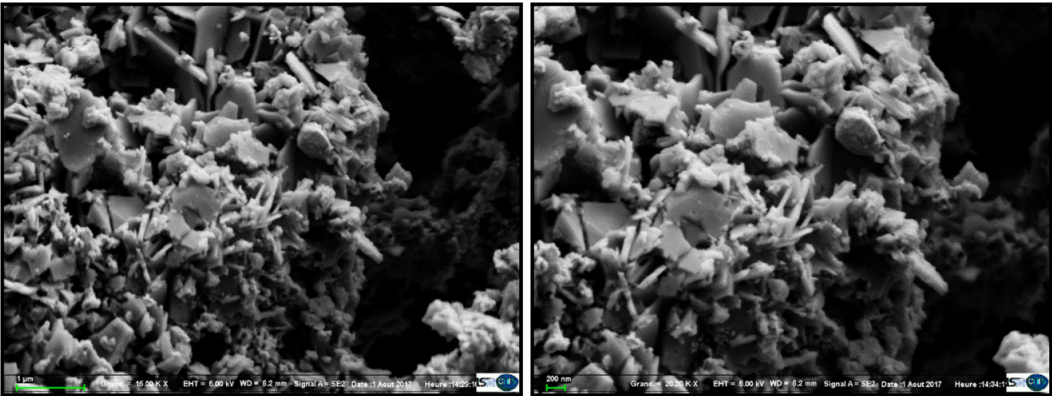


FIGURE 4.4 – Image MEB des poudres de tungstène élaborées par SHS grand volume, réacteur fermé.

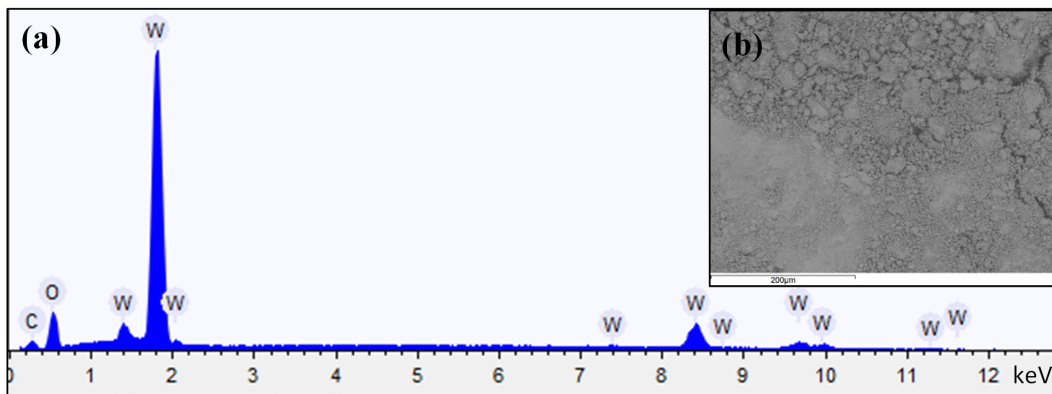


FIGURE 4.5 – (a) Spectre de la poudre du tungstène élaborée dans le réacteur SHS fermé; (b) : Image MEB de la poudre de W analysée.

gène, ce qui conduira toujours à une surestimation de la quantité de cet élément dans nos échantillons.

Les cartographies élémentaires de la poudre de W élaborée par SHS sont illustrées sur la Figure 4.6. Elles révèlent une distribution élémentaire assez homogène. Ainsi, ces résultats confirment la présence du tungstène et de l'oxygène et appuient les résultats de la DRX qui indiquent la présence de phases d'oxydes.

4.4 Synthèse des poudres d'alliages W-V

4.4.1 Mécanosynthèse (broyage planétaire)

Les premières expériences ont été effectuées par mécanosynthèse dans un broyeur planétaire de type Fritsh Pulverisette 7 Premium Line décrit au chapitre II. Le broyeur utilisé lors de notre étude est équipé de jarres et billes en carbure de tungstène, dont la dureté et la forte densité permettent d'accroître l'efficacité du broyage. Le broyage de nos échantillons a été effectué à une vitesse de 500 RPM avec un rapport de masse de 30:1 (BPR, Ball-to-Powder-Ratio, c'est-à-dire, que la masse des billes de carbure de tungstène est 30 fois plus importante que la masse des poudres broyées). Pour éviter toute contamination avec le milieu extérieur, la jarre contenant la poudre a été fermée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Par cette méthode, nous avons synthétisé des poudres qui, dans les conditions idéales, devraient contenir 4, 8 ou 12% massique de vanadium. Ces échantillons seront référencés par la suite sous la forme WV4, WV8 et WV12, respectivement. Nous avons pu observer un amorçage de la réaction uniquement dû à l'énergie des chocs après 4, 6 et 7 minutes de broyage pour le WV4, WV8 et WV12 respectivement. Les poudres issues du broyage vont subir le même protocole de lixiviation et de filtration.

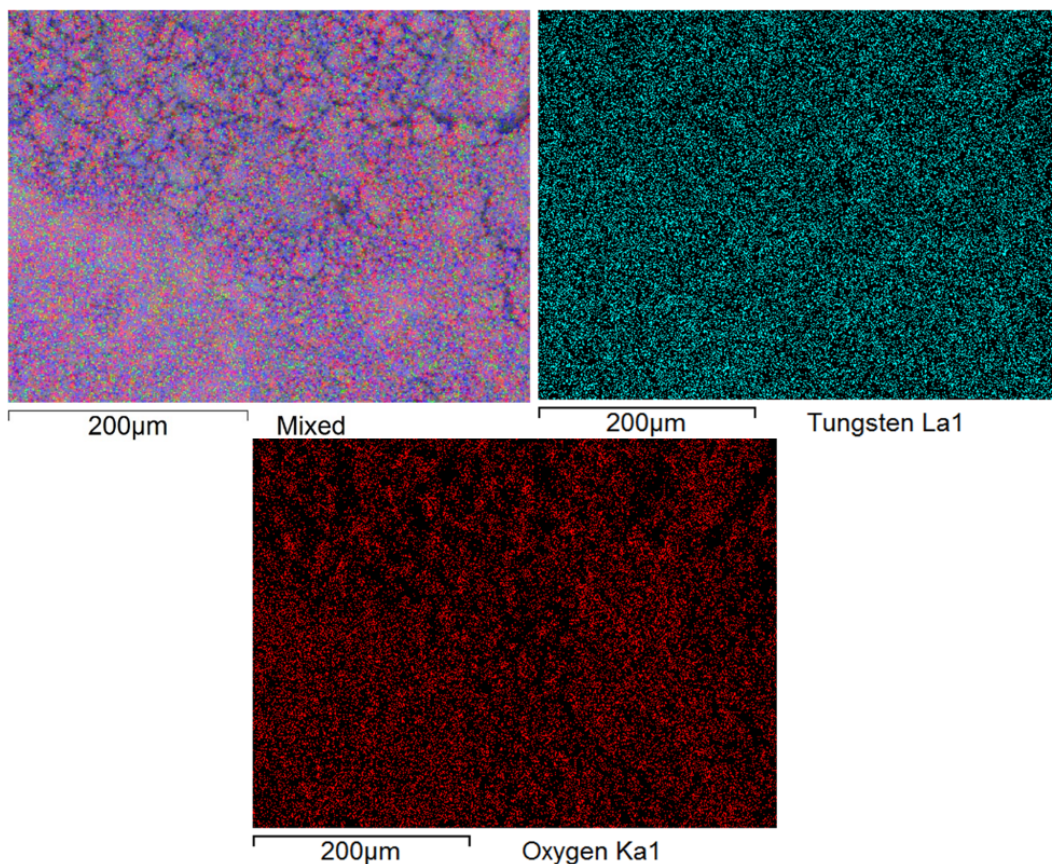


FIGURE 4.6 – Cartographies chimiques élémentaires de la poudre de W élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en rouge l’oxygène.

L’élaboration des poudres de tungstène-vanadium a été effectuée à partir du trioxyde de tungstène (WO_3) et l’oxyde de vanadium (V_2O_5) utilisés comme précurseurs, le magnésium (Mg) comme agent réducteur. Dans le but de baisser la température de la réaction, afin d’éviter que les poudres synthétisées ne s’agglomèrent, on ajoute du chlorure de sodium (NaCl) comme modérateur pour obtenir une T_{ad} de 1800°C (Tableau 4.3). Le Mg est, comme précédemment, mis en excès pour que la réaction soit complète.

4.4.1.1 Analyse structurale (DRX)

Les structures des phases des poudres d’alliages W-V ont été examinées par la technique de diffraction des rayons X. La Figure 4.7 montre le diffractogramme RX des poudres élaborées par broyage WV4, WV8 et WV12 dans les conditions décrites précédemment (500 RPM, BPR 30:1). La structure cubique centrée est observée pour les trois poudres d’alliages WV4, WV8 et WV12. La seule différence est que les pics sont légèrement décalés vers la position des pics caractéristiques du vanadium. Les positions des pics de DRX du tungstène (W) et vanadium (V) sont spécifiées par une ligne pointillée grise et verte respective-

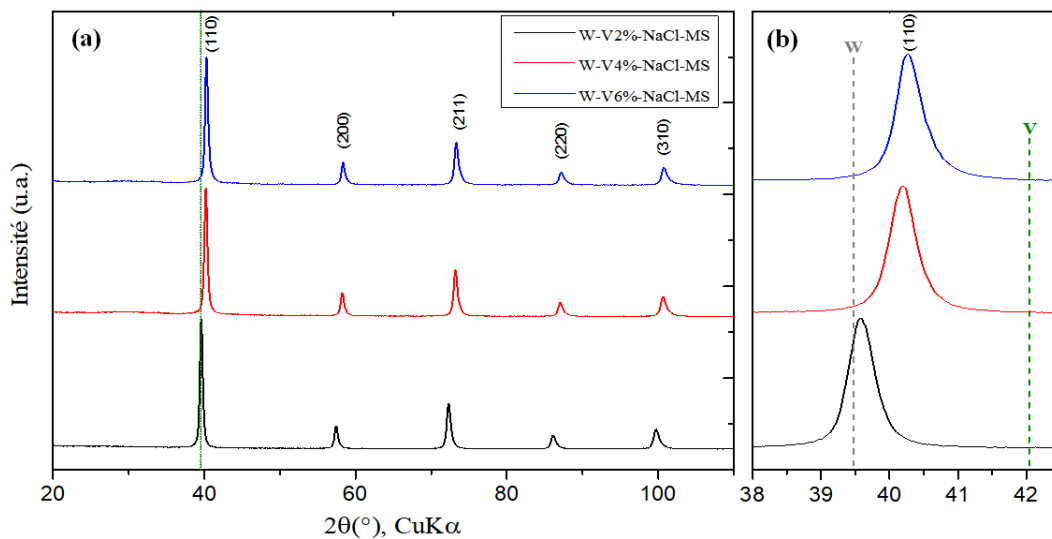


FIGURE 4.7 – (a) Diffractogrammes RX des poudres d’alliages WV4, WV8, WV12 massiques élaborées par broyage planétaire (mécanosynthèse) dans les conditions suivantes : vitesse=500 RPM, BPR 30:1, +50%Mg, 100% NaCl; (b) pic (110) zoomé (agrandi) de ces échantillons respectivement.

ment sur la Figure 4.7-(b), la position du pic de DRX du tungstène étant choisie en utilisant comme référence celle obtenue lors de la synthèse du tungstène pur dans les mêmes conditions. La déviation de ces pics vers le vanadium est approximativement proportionnelle au pourcentage massique du V ajoutée. Les résultats présentés sont similaires à ceux de K. Arshad et al. [14] qui, dans leur étude, ont utilisé du W et V purs comme réactifs de départ, avec un broyage de 30h et une vitesse de 380 RPM, BPR 5:1 [14]. Munoz et al., au contraire, observent le pic (110) du vanadium, de faible intensité, pour WV4 [19]. Les conditions de broyage dans cette étude étaient cependant moins sévères, 10h, BPR 4:3 [19]. La vitesse et le BPR utilisés sont donc faibles comparées à nos conditions de travail.

4.4.1.2 Analyse morphologique (MEB)

La Figure 4.8 présente l’image MEB de la poudre d’alliage synthétisée par mécanosynthèse. On observe des particules arrondies, avec une taille qui varie de 20 à 150 nm, agglomérées et, dans certaines régions, fortement liées à ce qui ressemble à une fusion locale du produit. Ceci est indiqué par une flèche rouge. Les images MEB des différents pourcentages massiques WV4, WV8 et WV12 sont similaires. Les images MEB de WV8 et WV12 sont présentées en section 4.9, Figure 4.29 page 158. K. Arshad et al. [30, 31] rapportent qu’il est assez difficile de réduire la taille des particules par le broyage, puisque le vanadium possède une ductilité élevée.

Dans ces conditions expérimentales, l’ajout du vanadium réduit donc considérablement la quantité d’oxydes mesurée par DRX et favorise la forme arrondie. La taille des

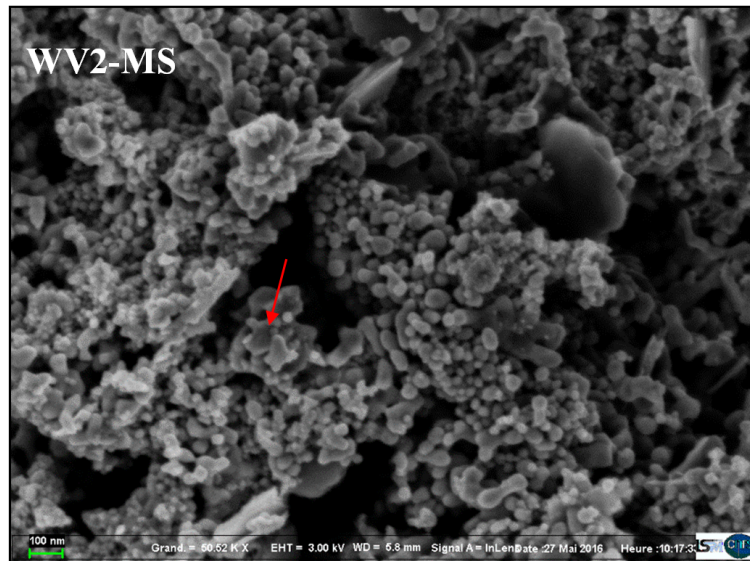


FIGURE 4.8 – Image MEB de la poudre d’alliage du WV4, élaborée par mécanosynthèse, 500 RPM; BPR 30:1, avec NaCl. La flèche rouge pointe une région de fusion locale.

particules, observées par MEB est considérablement réduite par rapport au tungstène pur obtenu par mécanosynthèse (chapitre 3), mais l’augmentation de ce pourcentage de vanadium (de 4 à 8 ou à 12) ne réduit que de peu la taille des particules.

4.4.2 Mécanosynthèse sans NaCl

Nous avons élaboré du WV4 sans l’ajout du chlorure de Sodium (NaCl), la température adiabatique étant alors uniquement régulée par un ajout supplémentaire de magnésium. La réaction sans sel est très violente. Elle a eu lieu dans un laps de temps très court, moins d’une dizaine de secondes après démarrage du broyage. La Figure 4.9 présente les diffractogrammes des poudres d’alliage de WV4 élaborées par mécanosynthèse avec et sans NaCl, dans les conditions suivantes : 500 RPM; BPR 30:1. Il n’y a pas de différence significative entre les diffractogrammes de ces deux échantillons. On observe les pics caractéristiques de la phase cubique centrée pour les deux poudres d’alliages WV4 avec NaCl et WV4 sans NaCl, avec cependant un décalage des pics plus important que par mécanosynthèse avec NaCl vers les grands angles (i.e. vers la position des pics du vanadium). On suppose donc que le mélange est meilleur sans l’ajout du sel. Il faut noter également, qu’à la fin de la réaction, la jarre et les billes en carbure de tungstène étaient détériorées. Cela est dû à la violence de la réaction qui induit un choc thermique, le rôle du NaCl étant important pour abaisser la température de ces réactions très exothermiques.

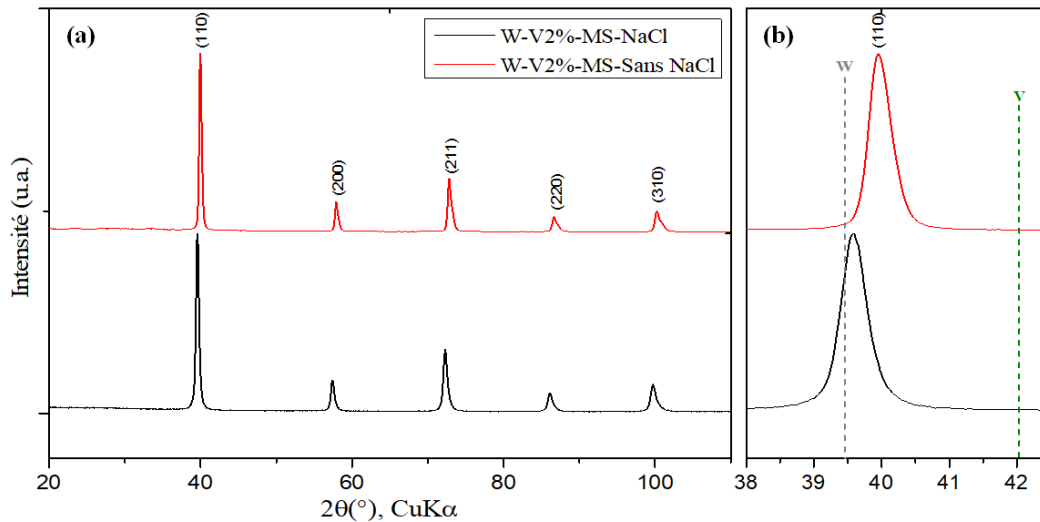


FIGURE 4.9 – (a) Diffractogrammes de rayons X des poudres de WV4 élaborées par méca-synthèse avec NaCl et sans NaCl dans les conditions suivantes : vitesse = 500RPM; BPR 30:1, +50% Mg; (b) le pic (110) zoomé de ces échantillons respectivement.

4.4.3 SHS grand volume en réacteur ouvert

Les premières expériences de production de poudres d'alliages à base de tungstène par SHS grand volume ont été faites dans un réacteur ouvert (Figure 4.10 (a)), le mélange étant placé dans l'enceinte du réacteur, la réaction amorcée par un apport local de chaleur par un chalumeau oxy-acétylénique, et la réaction se propage tout au long de l'échantillon jusqu'à consommation complète des réactifs (Figure 4.10 (b)).

Une fois le mélange pesé et homogénéisé, les poudres ont ensuite été pressées dans des pastilles cylindriques de 49 mm de diamètre en utilisant une force de 15 tonnes, les échantillons ayant une hauteur moyenne d'environ 15 mm pour une masse de 50g. L'échantillon est ensuite placé dans un tube en acier inoxydable rempli d'argon, sur un lit de chlorure

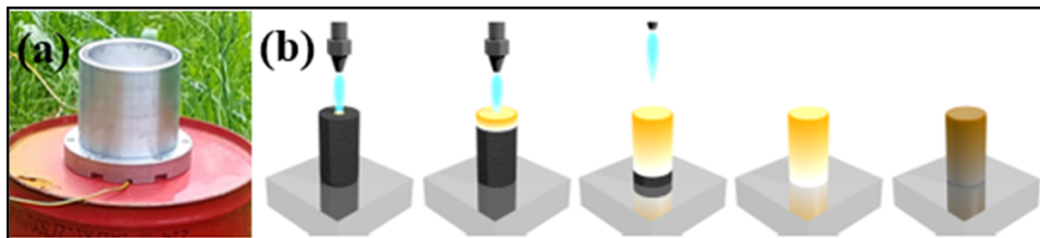
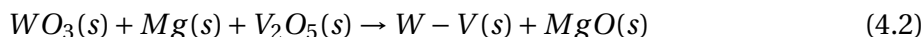


FIGURE 4.10 – (a) Réacteur SHS grand volume ouvert, (b) propagation de la réaction SHS.

de sodium. La réaction est amorcée en utilisant un filament de tungstène chauffé par effet joule, ou un chalumeau oxy-acétylénique.

La synthèse de l'alliage de tungstène-vanadium a été effectuée en induisant la réduction de leurs oxydes WO_3 , V_2O_5 par le Mg en excès, la réaction est amorcée à l'aide d'une source de chaleur selon la réaction suivante



Comme précédemment, dans le but de baisser la température de la réaction et afin d'éviter que les poudres ne s'agglomèrent ou ne fondent, on ajoute du chlorure de sodium NaCl comme modérateur. Enfin, afin d'assurer l'intégralité de la réduction des oxydes et réduire la température adiabatique, un excès de Mg a été ajouté au mélange. La composition des différents mélanges et la température adiabatique calculée à l'aide du programme Thermo se trouvent en en section 4.12, dans le Tableau 4.3. Une fois la réaction a eu lieu, la poudre récupérée suit la même procédure de lixiviation et de filtration que pour la poudre de W synthétisée par SHS.

La poudre obtenue a été caractérisée par RX (Figure 4.11), dont le diffractogramme RX est représenté conjointement à ceux du W (Figure 4.3) et WV2 élaborés dans un réacteur fermé dans les mêmes conditions (paragraphe suivant).

La Figure 4.11 présente les diffractogramme RX des poudres de tungstène et des alliages WV2 obtenus dans les deux configurations du réacteur. Sur les trois diffractogrammes, on observe les pics caractéristiques de la phase cubique centrée; néanmoins le diffrac-

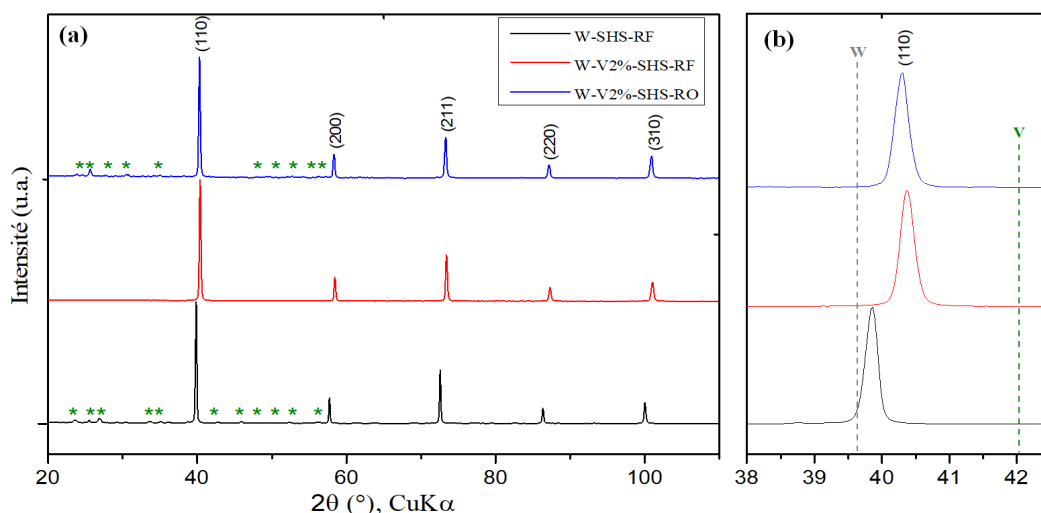


FIGURE 4.11 – Diffractogrammes de rayons X des poudres de WV2 élaborées par SHS réacteur ouvert. Les diagrammes de W et WV2 élaborés dans un réacteur fermé sont tracés pour comparaison.

togramme WV2 élaboré dans le réacteur ouvert présente quelques sous-produits dont des phases d'oxydes. En effet, dans cette configuration la volatilité du Mg est trop importante pour que la réaction soit complète. Dans le réacteur fermé, les sous-produits disparaissent ou diminuent considérablement. La Figure 4.11 (b) présente le zoom du premier pic pour les 3 diffractogrammes. On constate un petit décalage vers le pic du vanadium des deux diffractogrammes WV2 par rapport au tungstène pur.

4.4.4 SHS grand volume en réacteur fermé

Le même mélange réactionnel a été utilisé, mais l'amorçage de la réaction se fait à l'aide d'un filament de tungstène. Trois compositions massiques ont été étudiées, WV2, WV4 et WV6. Les calculs des masses des différents composants ont été établis afin d'obtenir une température adiabatique $T_{ad} = 1800^{\circ}\text{C}$ et sont présentés section 4.12, dans le Tableau 4.3. L'aspect macroscopique de la poudre, avant et après réaction SHS grand volume, réacteur fermé, est présenté sur la Figure 4.12.



FIGURE 4.12 – Photographie de la poudre de WV4. (a) : mélange avant la réaction SHS; (b) : poudre après réaction SHS; et enfin (c) : poudre obtenue après le protocole de lixiviation, de filtration et de séchage.

4.4.4.1 Analyse structurale (DRX)

Les diffractogrammes RX des différents échantillons en fonction de la concentration en vanadium sont présentés sur la Figure 4.13. Le tungstène et le vanadium ont la même structure cristalline (BCC), avec un groupe d'espace Im-3m . Selon le diagramme de phase du système binaire W-V (Figure 4.14), les alliages W-V forment un système isomorphe. Les analyses obtenues par DRX indiquent qu'une seule phase cubique centrée (BCC) existe pour les 3 échantillons, ce qui indique que le W et le V ont bien formé un alliage pendant le processus de combustion. Grâce à l'excès de magnésium et à l'utilisation du réacteur fermé, aucun pic d'oxyde de tungstène (WO_2 , WO_3) n'a été détecté dans les diffractogrammes RX. Il semble que soit l'oxygène n'est pas chimiquement lié, soit les phases d'oxyde de tungstène sont amorphes et ne peuvent pas être détectées par la technique de DRX [23].

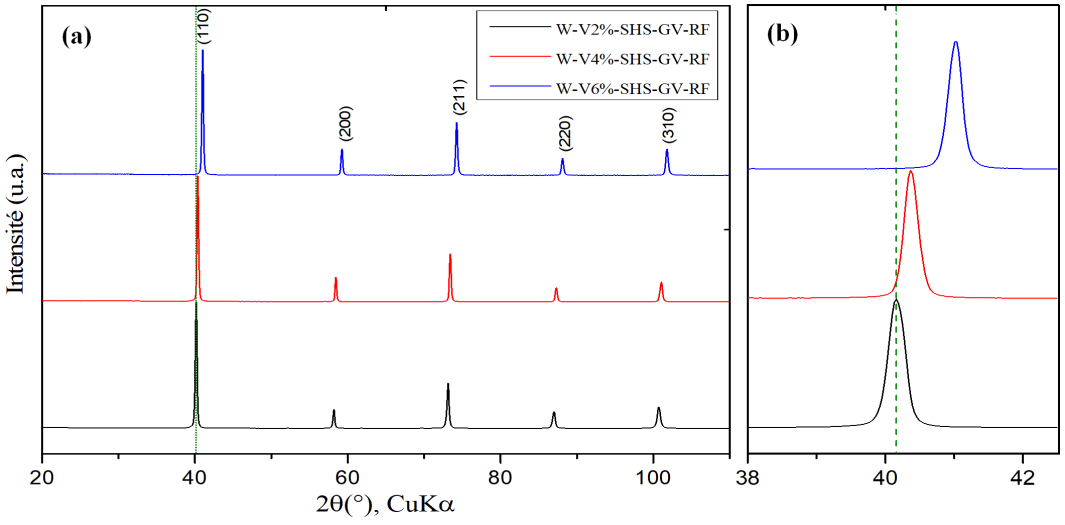


FIGURE 4.13 – Diffractogrammes RX des poudres d’alliages W-V à différents pourcentages massiques : (a) diffractogrammes DRX des poudres WV2, WV4 et WV6 élaborées par SHS dans un réacteur fermé; (b) zoom du premier pic.

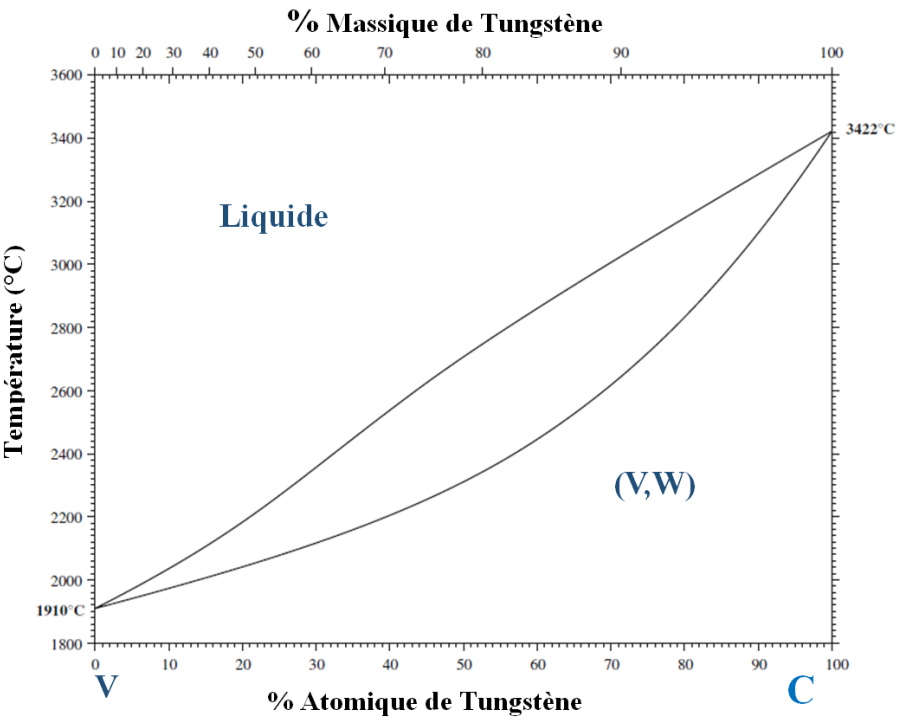


FIGURE 4.14 – Diagramme de phase binaire du système V-W. (Référence JPEDAV (2010) 31 :324, H. Okamoto).

4.4.4.2 Analyse morphologique (MEB)

Les images MEB montrent (Figure 4.15) que les particules sont plutôt arrondies et agglomérées avec l'existence de zones de fusion locale indiquées par une flèche rouge. Pour la poudre d'alliage WV6, les particules sont sphériques et homogènes. En analysant les images MEB, on constate que les particules de WV6 sont plus grosses par rapport au WV2 et WV4, avec une taille de particule qui varie de 100 à 400 nm. La présence du vanadium favorise la formation d'une morphologie « sphérique », par opposition notamment aux résultats de la synthèse de la poudre de W pur (Figure 4.4). Durant notre étude, seuls des grains nanométriques sont observés.

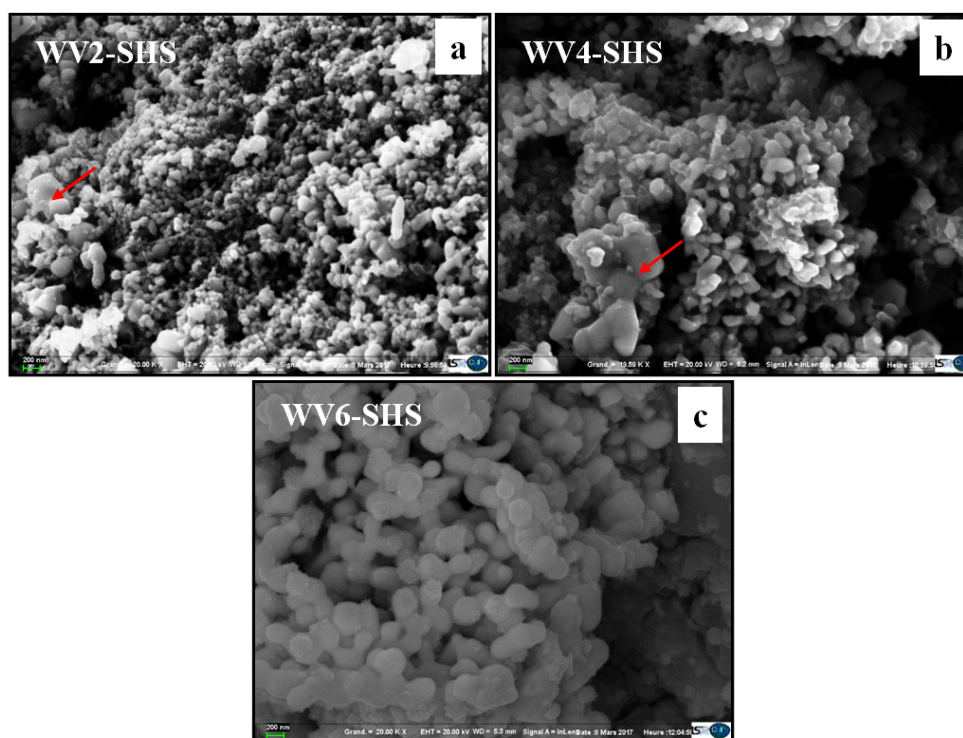


FIGURE 4.15 – Images MEB de poudres d'alliages W-V à différents pourcentages massiques élaborées par SHS dans un réacteur fermé, (a) : WV2; (b) : WV4; (c) : WV6; ($T_{ad}=1800^{\circ}\text{C}$; +50%Mg, NaCl).

La taille calculée par affinement de Rietveld varie de 100 à 170 nm. L'alliage W-V à différents pourcentages massiques ne suit cependant pas la loi de Vegard [32]. Plus on augmente la concentration en vanadium, plus le paramètre de maille diminue en se rapprochant du paramètre de maille du vanadium, mais de manière non linéaire. Le tracé est présenté sur la Figure 4.39 en section 4.13, page 167.

4.4.4.3 Analyse chimique élémentaire (EDX)

Afin de confirmer la présence du tungstène et du vanadium dans l'alliage et d'en estimer la répartition (homogénéité de l'alliage), une analyse dispersive en énergie (EDX), a été effectuée sur les poudres d'alliages W-V. Cette analyse est présentée sur la Figure 4.16.

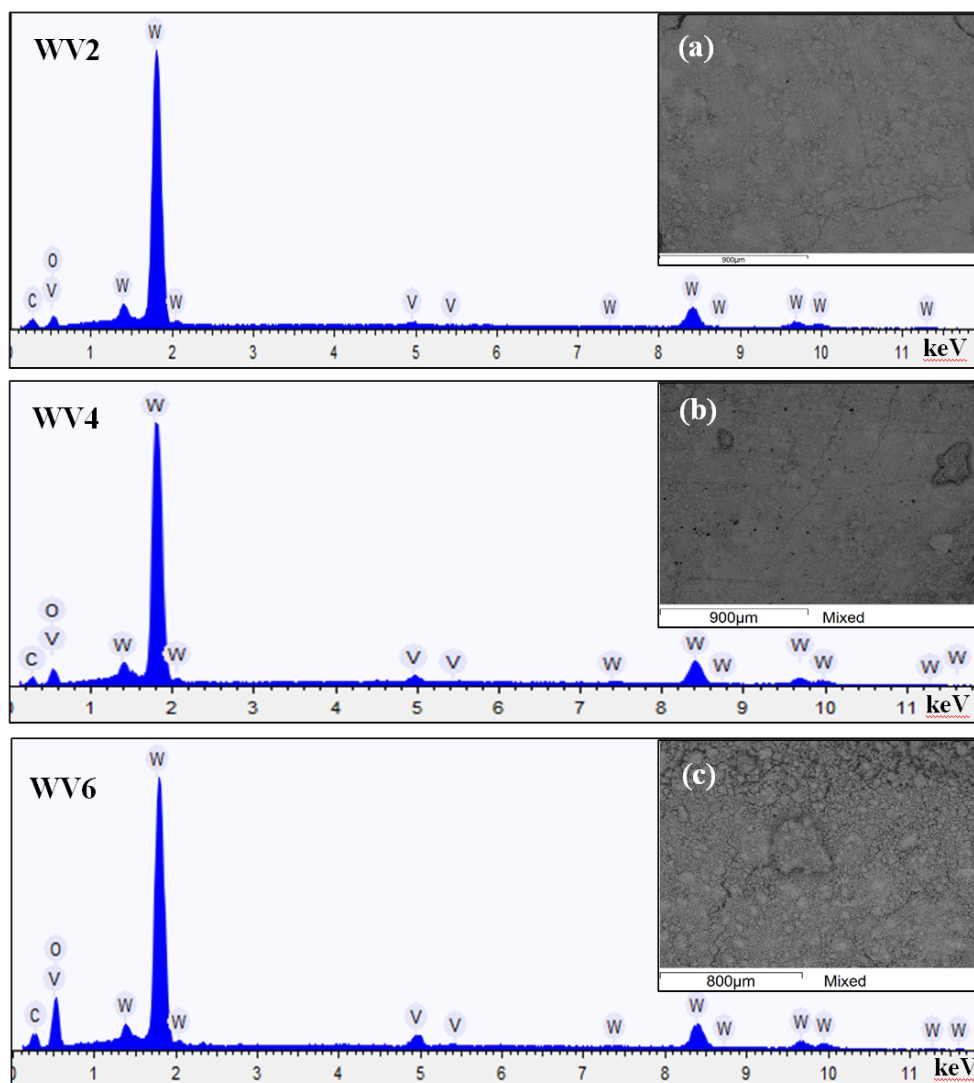


FIGURE 4.16 – Spectres EDX des poudres d'alliages W-V à différents pourcentages massiques : WV2, WV4 et WV6 élaborés dans le réacteur SHS fermé; (a), (b) et (c) : Images MEB des poudres WV2, WV4 et WV6 respectivement.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que les trois spectres de WV2, WV4 et WV6 montrent clairement les signaux associés à la présence du tungstène et du vanadium. Vers 0,52 keV et 4,95 keV, on distingue les raies caractéristiques du vanadium (V). Cette dernière est beaucoup plus faible dans la poudre de l'alliage WV2 par rapport aux deux

autres, WV4 et surtout WV6. Cela confirme que le pourcentage massique du vanadium varie bien conformément à ce que nous attendions.

Concernant la raie caractéristique de l'oxygène, elle est due aux oxydes amorphes, non détectés par la DRX. Cependant, il faut noter qu'un dosage correct de l'oxygène par cette technique n'est pas possible dans notre cas, de par un recouvrement partiel du pic de l'oxygène avec celui du vanadium. Pour la synthèse des alliages W-V à différents pourcentages massiques, 2, 4 et 6, les résultats obtenus par EDX sont en parfait accord avec ceux obtenus par DRX, sauf toujours pour l'oxygène, non détecté par diffraction des rayons X.

Les distributions élémentaires de la poudre d'alliage WV4 élaborée par SHS fermé, sont présentées sur la Figure 4.17. La distribution du vanadium dans le tungstène est plutôt régulière ou homogène. L'ensemble des cartographies EDX pour WV2 et WV6 est illustré sur les Figures 4.31 et 4.32 respectivement.

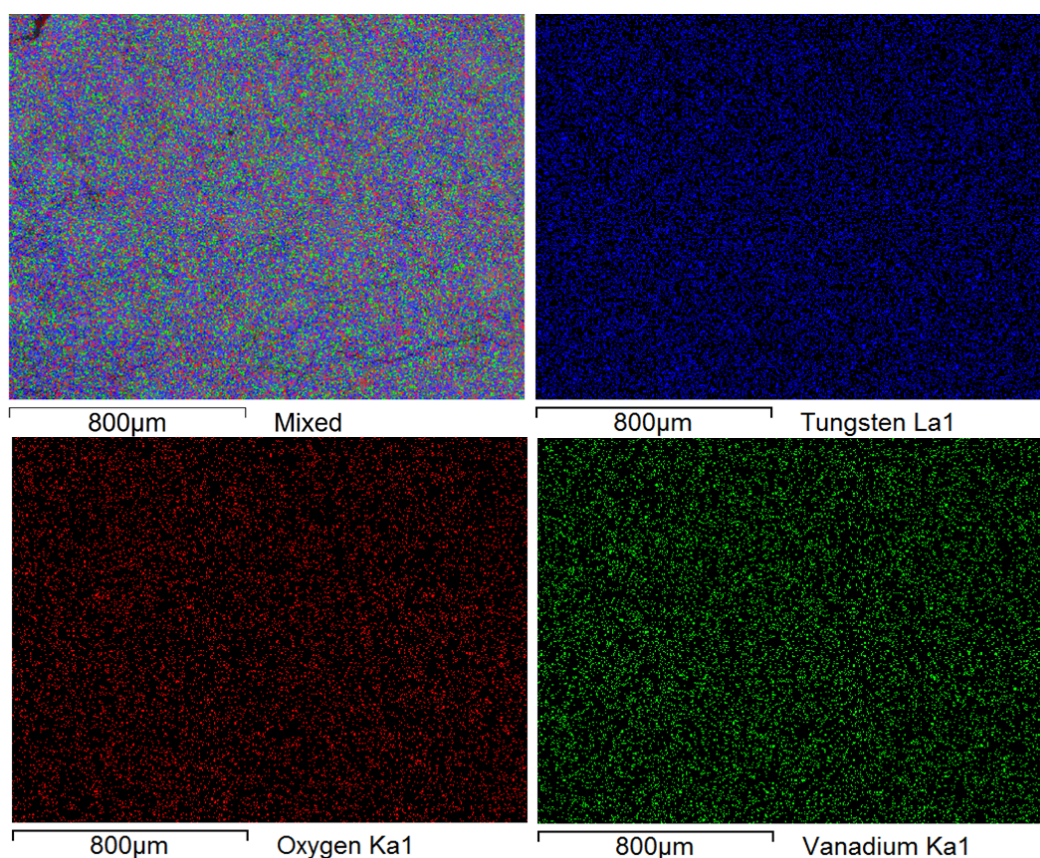
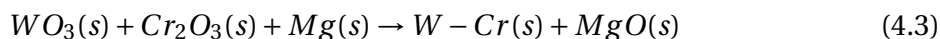


FIGURE 4.17 – les Cartographies élémentaire EDX de la poudre d'alliage WV4% élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, l'oxygène.

4.5 Synthèse des poudres d'alliages W-Cr par SHS grand volume

Les alliages à base de tungstène à 2, 4 et 6% massiques de chrome (WCr₂, WCr₄ et WCr₆, respectivement) ont été synthétisés par SHS. Les premières expériences ont été effectuées dans un réacteur ouvert. Les réactifs de départ ont été préparés en mélangeant des poudres commerciales de trioxyde de tungstène (WO₃), d'oxyde de chrome (III) (Cr₂O₃) et de magnésium (Mg), en utilisant le chlorure de sodium (NaCl) comme modérateur, dans un TURBULA pendant 24 heures afin d'homogénéiser le mélange. Le mélange est ensuite placé dans le même réacteur que précédemment, toujours sur un lit de sel pour éviter toute contamination avec les parois du réacteur. La réaction est amorcée en faisant passer un courant électrique de 15 A pendant 2 à 3 secondes dans un filament de W. La réaction continue à se propager tout au long de l'échantillon jusqu'à consommation complète des réactifs (Figure 4.10), selon la réaction suivante :



La température adiabatique a été fixée à 1800°C en ajustant le pourcentage de NaCl, la quantité de magnésium étant fixée à +50%.

La réaction a lieu pendant quelques secondes, le temps de combustion dépendant de la composition des poudres des réactifs, de 3 à 5 secondes. Après réaction, les produits subissent le même protocole de lixiviation et de filtration décrits précédemment.

4.5.1 SHS dans le réacteur ouvert

Pour la réaction de combustion dans l'air, des éclaboussures ont été observées, l'exothermicité de la réaction provoquant la fusion et l'ébullition du magnésium. De ce fait, la réaction n'étant pas complète, on observe des sous-produits sur le diffractogramme RX (Figure 4.18). Le tungstène et le chrome appartiennent au même groupe dans le tableau périodique, et ont la même structure cristalline cubique centrée (BCC), avec un groupe d'espace Im-3m. Selon le diagramme de phase du système binaire W-Cr (Figure 4.19), l'alliage W-Cr est un système isomorphe. Cependant, à basse température le système à l'équilibre se divise en deux sous-réseaux BCC de paramètres de maille différents.

4.5.1.1 Analyse structurale (DRX)

La Figure 4.18 présente les diffractogrammes RX obtenus pour l'alliage de WCr₂, élaboré dans un réacteur ouvert en premier lieu, en comparaison avec le W élaboré dans le réacteur fermé. Les principaux pics caractéristiques de la phase cubique centrée (BCC) (hkl) = (110), (200), (211), (220), (310) sont identifiés sur les trois diffractogrammes. Les étoiles indiquent les pics des sous-produits non identifiés de la réaction, dûs au fait que dans le

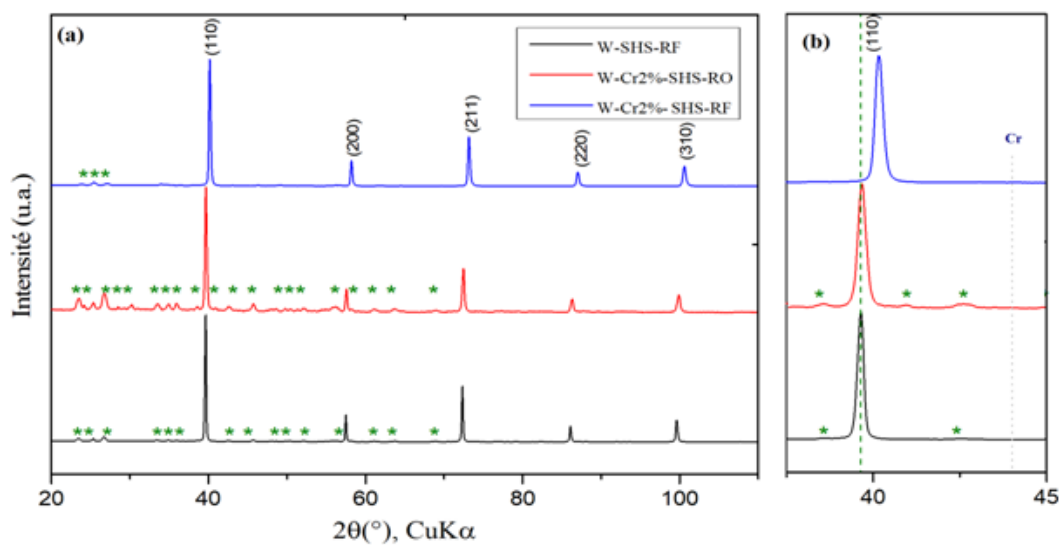


FIGURE 4.18 – Diffractogrammes RX des poudres d'alliages WCr₂. (a) : diffractogrammes RX du WCr₂ élaboré dans le réacteur ouvert, dans le réacteur fermé, et de la poudre du W comme référence; (b) zoom du premier pic (110).

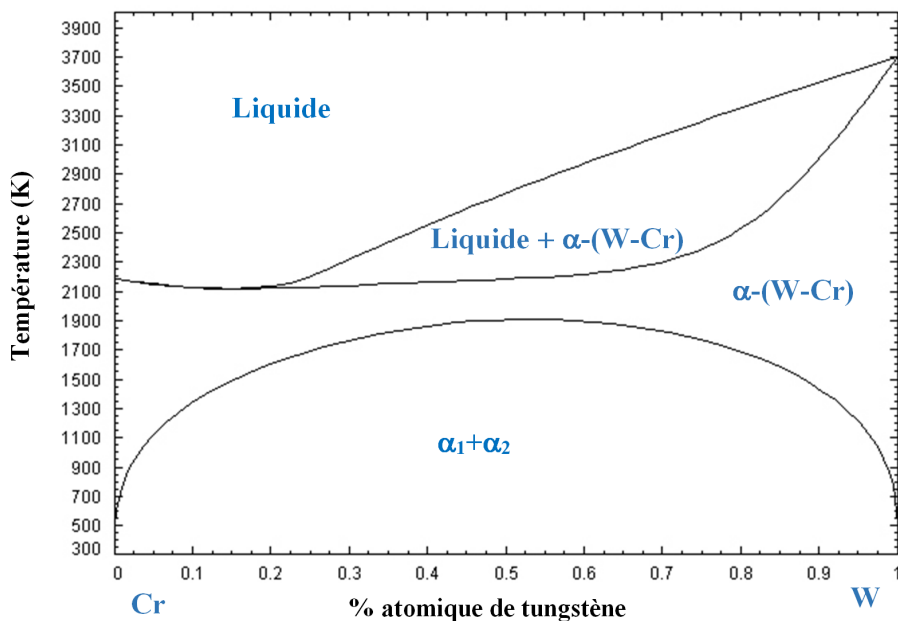


FIGURE 4.19 – Diagramme de phase binaire du système W-Cr. (Reference Data from SGTE alloy database)[33].

réacteur ouvert le Mg se volatilise, induisant une réaction incomplète. Par contre, l'élaboration de l'alliage WCr2 dans le réacteur fermé améliore considérablement la pureté des produits, puisque les pics attribués aux sous-produits disparaissent ou diminuent nettement. L'élaboration dans le réacteur fermé permet donc l'obtention d'un produit plus pur. En comparant le diffractogramme du WCr2 élaboré dans le réacteur fermé par rapport au W, on observe un léger déplacement du pic vers la position des raies caractéristiques du chrome, ce qui était beaucoup moins sensible dans le réacteur ouvert, probablement parce que le chrome y est moins oxydé, et peut donc se trouver davantage allié au tungstène.

4.5.2 SHS dans le réacteur fermé

La même procédure expérimentale a été utilisée pour élaborer dans un réacteur fermé des alliages de W-Cr à différents pourcentages massiques, WCr2, WCr4 et WCr6.

4.5.2.1 Analyse structurale (DRX)

L'analyse DRX (Figure 4.20) révèle que les alliages W-Cr sont des solutions solides entre le W et le Cr, et le déplacement des pics vers les raies caractéristiques du chrome augmente avec l'augmentation du pourcentage massique du chrome, le paramètre de maille des alliages W-Cr diminuant avec l'augmentation du pourcentage massique du chrome (Cr), le rayon atomique du chrome étant plus faible que celui du tungstène (128 pm contre 139 pm). Les flèches rouges indiquent des épaulements sur les pics, caractéristiques d'une hétérogénéité (voire d'une démixtion partielle de l'alliage, à des angles de diffraction proches de $2\theta \approx 41; 60, 75$ et 89°).

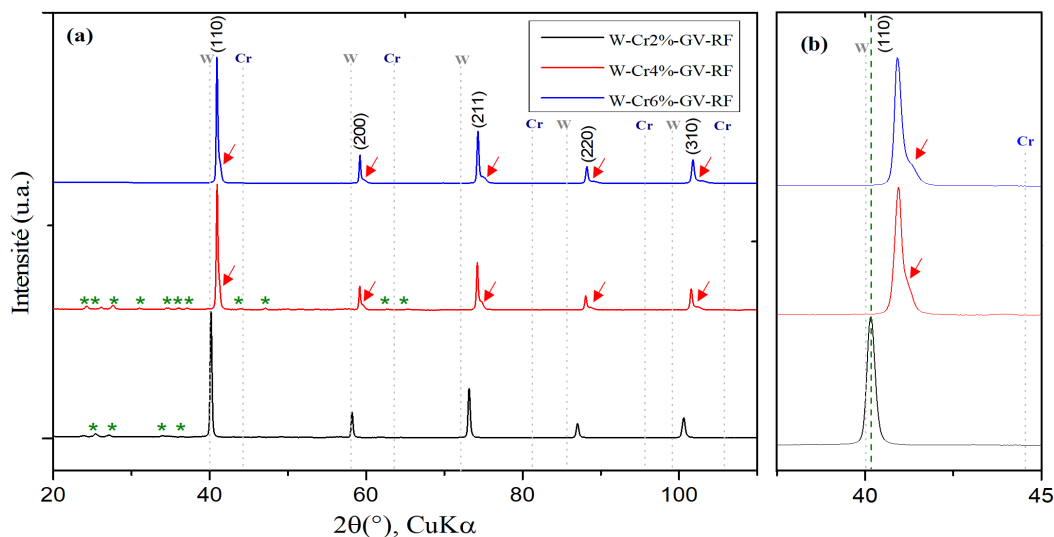


FIGURE 4.20 – Diffractogrammes RX des poudres des alliages W-Cr à différents pourcentages massiques; (a) diffractogramme RX du WCr2, WCr4 et WCr6 élaborées par SHS dans un réacteur fermé; (b) zoom du premier pic (110) des trois diffractogrammes.

Cet effet d'épaulement augmente avec le pourcentage de chrome, ce que l'on observe en comparant les diffractogrammes de WCr4 et WCr6. Il peut être causé par l'hétérogénéité de la composition chimique de l'alliage, la réaction se faisant dans un laps de temps très court, et le système peut ne pas avoir assez de temps pour atteindre la composition d'équilibre par diffusion. Cet épaulement peut aussi indiquer la coexistence de deux phases plus ou moins riches en Cr. On peut suggérer que les deux phases sont produites par décomposition spinodale car le diagramme de phase binaire du W-Cr montre un écart de miscibilité en deçà de 1677°C (Figure 4.18). Ce résultat est similaire aux résultats obtenus par G. Liu et al [34]. On constate également une diminution de la quantité des sous-produits (WO_3 , Cr_2O_3 , WO_2 ...) en comparant les deux diffractogrammes de WCr4 et WCr6. Il semble que la présence du chrome (Cr) diminue donc quelque peu la quantité de phases d'oxydes [34, 35, 36].

4.5.2.2 Analyse morphologique (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage, présentée sur la Figure 4.21, montre que les poudres des alliages WCr2, WCr4 et WCr6 sont fortement agglomérées, les agglomérats semblant former des particules assez denses, avec par endroits des signes caractéristiques d'une fusion locale indiquée par une flèche rouge.

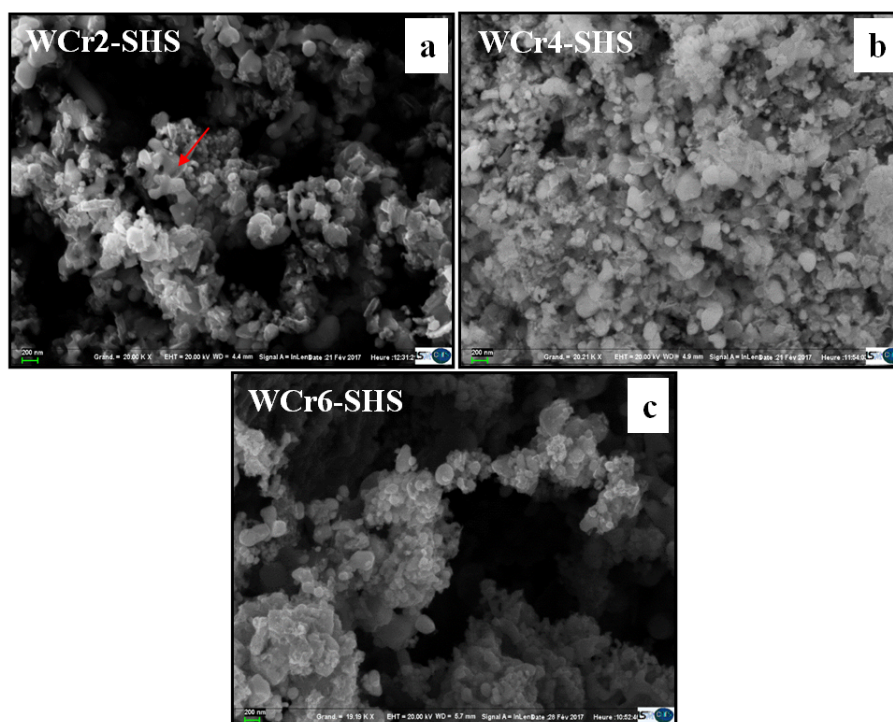


FIGURE 4.21 – Images MEB des poudres d'alliages W-Cr à différents pourcentages massiques élaborées par SHS dans un réacteur fermé : (a) WCr2; (b) WCr4; (c) WCr6.

Les particules individuelles présentent différentes morphologies : la première sphérique et la seconde sous forme de plaquettes. L'agglomération est plus importante comparée aux alliages W-V. Par conséquent, il est difficile de calculer la taille moyenne des particules. On estime qu'elle varie de 10 à 300 nm.

4.5.2.3 Analyse chimique élémentaire (EDX)

La Figure 4.22 illustre l'ensemble des analyses EDX effectuées sur les poudres d'alliages W-Cr à différents pourcentages massiques.

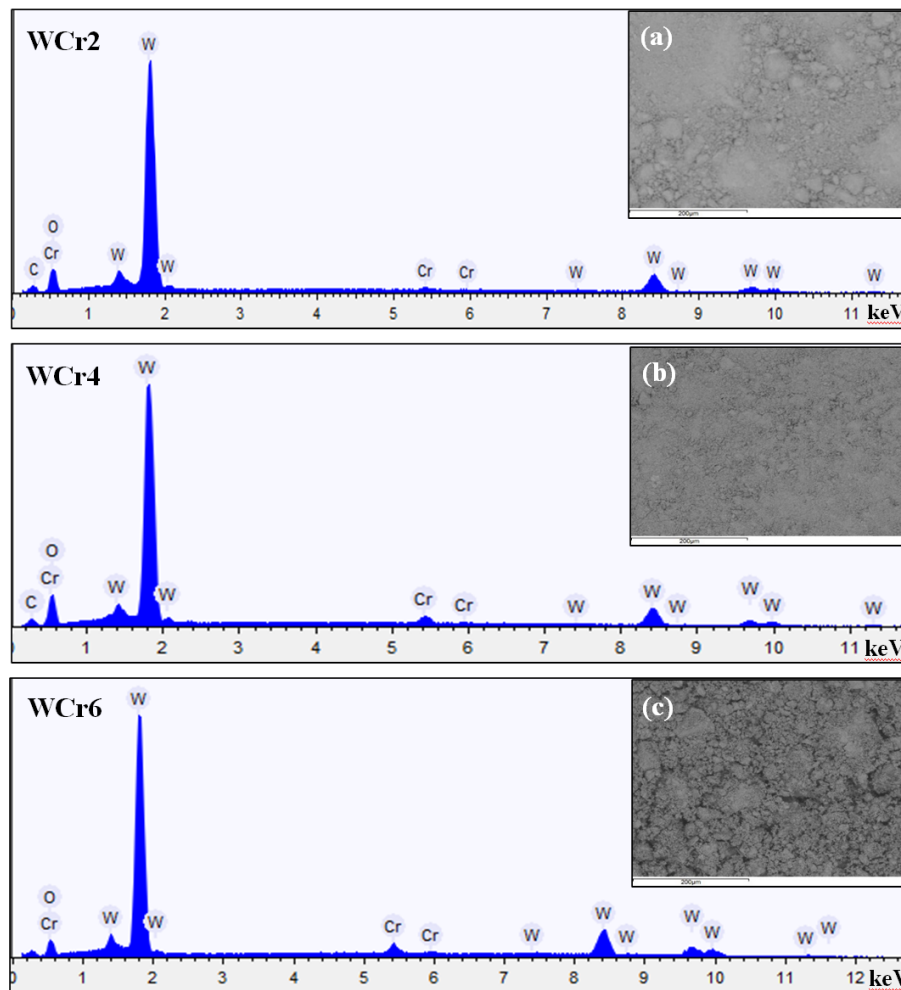


FIGURE 4.22 – Spectres EDX des poudres des alliages W-Cr à différents pourcentages massiques : WCr2, WCr4 et WCr6 élaborés dans le réacteur SHS fermé; (a), (b) et (c) : Images MEB des poudres WCr2, WCr4 et WCr6 analysées.

On observe nettement les signaux associés aux raies du W et Cr sur les trois spectres des poudres WCr2, WCr4 et WCr6. En outre, sur les 3 spectres, l'intensité des pics du chrome augmente avec le pourcentage massique. Ces résultats corroborent ceux reportés par [37,

38]. Les résultats obtenus par EDX sont en parfait accord aux ceux obtenus par DRX. A nouveau, concernant l'analyse quantitative, de même qu'avec le vanadium, la quantité d'oxygène ne pourra pas être correctement estimée du fait d'un recouvrement partiel du pic de l'oxygène avec l'un de ceux du chrome.

Les distributions élémentaires de la poudre d'alliage WCr4 élaborée par SHS en réacteur fermé, sont présentées sur la Figure 4.23. La distribution du chrome dans le tungstène est plutôt homogène. Cependant, dans certaines régions, des particules plus riches en Cr sont observées. Ceci est dû, à nouveau, à la rapidité de la réaction qui ne permet pas au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique. L'ensemble des cartographies EDX pour WCr2 et WCr6 est regroupé en section 4.10 sur les Figures 4.33 et 4.34, respectivement, page 160.

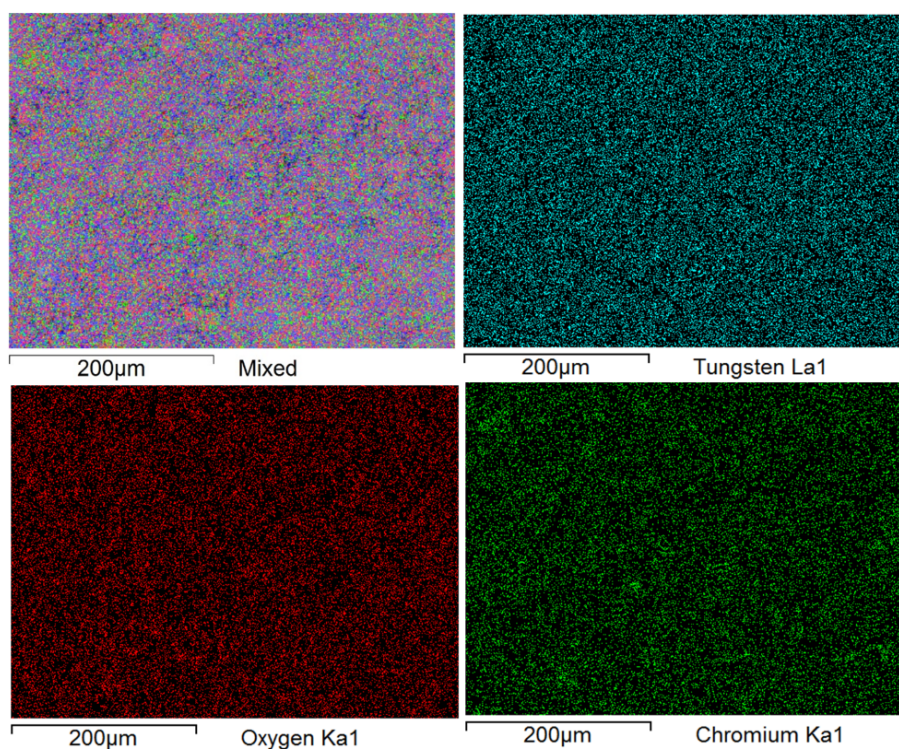


FIGURE 4.23 – Cartographies élémentaires EDX de la poudre d'alliage WCr4 élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le chrome; et en rouge l'oxygène.

4.6 Synthèse des poudres d'alliages W-V-Cr par SHS grand volume, réacteur fermé

4.6.1 Analyse structurale (DRX)

La Figure 4.24 présente les diffractogrammes RX des poudres d'alliages W-V-Cr à différents pourcentages massiques WV2Cr2, WV4Cr2 et WV2Cr4. Les diffractogrammes de WV2Cr2 et WV4Cr2 présentent une seule phase cubique centrée. A l'inverse, le diffractogramme de WV2Cr4 présente le même type d'épaulements, indiqués par des flèches rouges, que ceux qui avaient été observés dans les alliages W-Cr. Il semble donc que le chrome ne diffuse pas assez dans le W. On constate aussi une disparition totale des sous-produits. On peut donc supposer que l'ajout de vanadium et de chrome comme éléments d'alliage diminuent la quantité des phases d'oxydes.

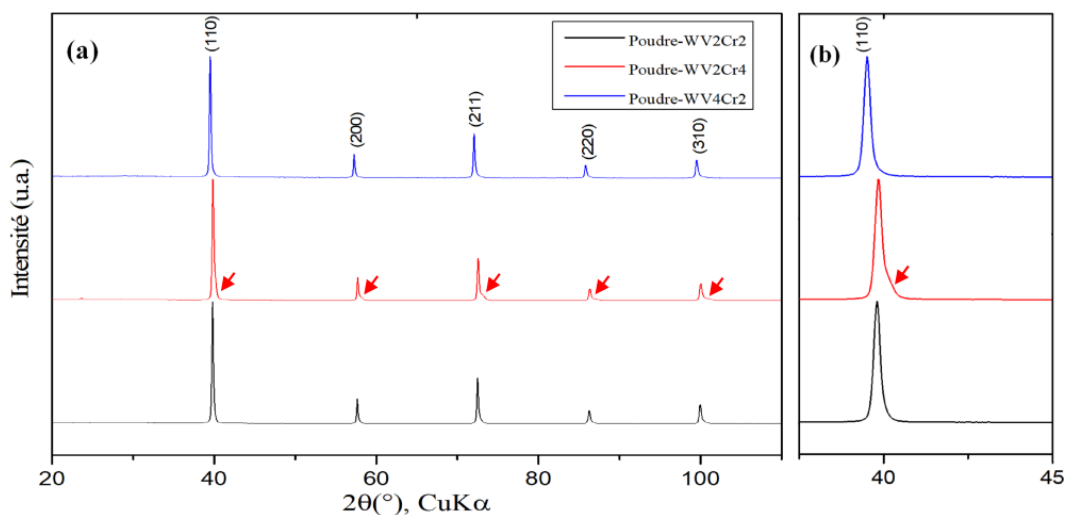


FIGURE 4.24 – Diffractogrammes RX des poudres des alliages W-V-Cr à différents pourcentages massiques; (a) diffractogrammes RX du W-V-Cr2, 4 et 6% élaborées par SHS dans un recteur fermé; (b) zoom du premier pic (110) des trois diffractogrammes.

4.6.2 Analyse morphologique (MEB)

Les images MEB des trois poudres d'alliages WV2Cr2, WV2Cr4 et WV4Cr2 sont regroupées sur la Figure 4.25. L'examen de ces images montre que les deux échantillons sur la Figure 4.25 (a) et (c) sont composés de particules agglomérées polydisperses. Les deux images (a) et (c) présentent des morphologies similaires, elles se différencient peu. A l'inverse, sur la Figure 4.25(b) (WV2Cr4), les particules sont plutôt sphériques et homogènes avec une taille comprise entre 10 et 300 nm. Cette dernière composition permettrait donc l'obtention de poudres plus fines et plus homogènes en termes de morphologie.

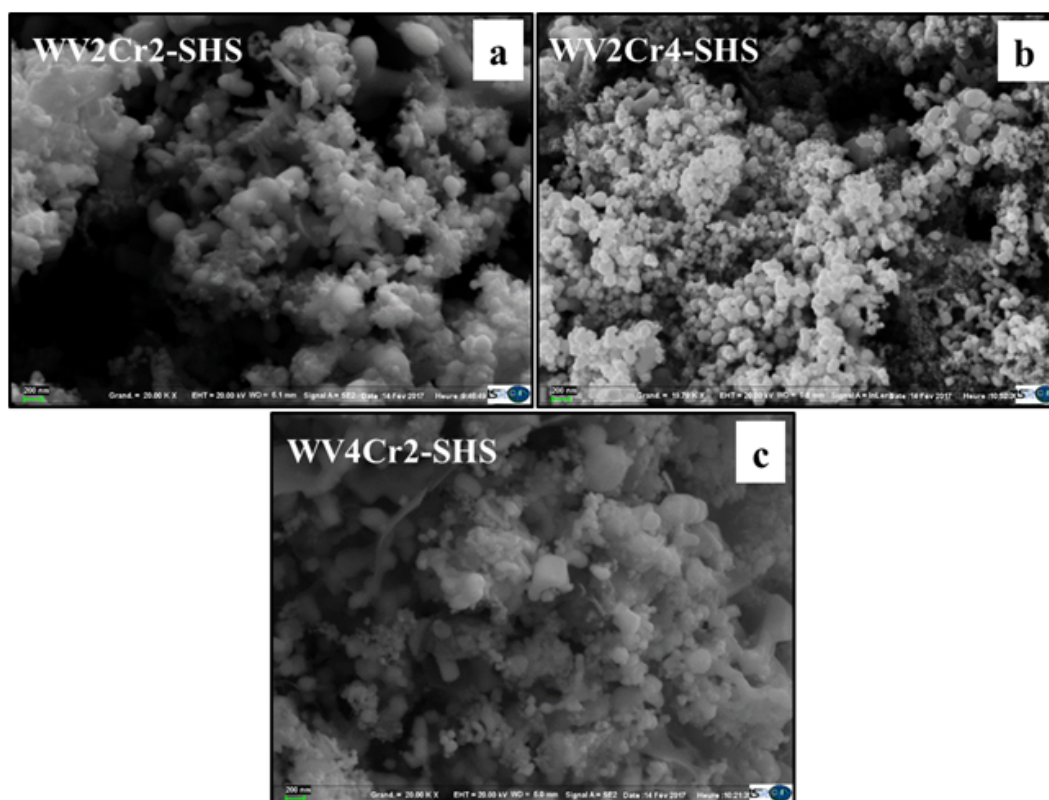


FIGURE 4.25 – Images MEB des poudres d'alliages W-V-Cr à différents pourcentages massiques élaborées par SHS dans un réacteur fermé : (a) WV2Cr2; (b) WV2Cr4; (c) : WV4Cr2; (T_{ad} = 1800°C; +50% Mg; NaCl).

4.6.3 Analyse chimique élémentaire (EDX)

Les résultats de l'analyse EDX effectuée sur ces poudres d'alliages W-V-Cr, sont présentés sur La Figure 4.26. Sur les spectres des échantillons WV2Cr2, WV2Cr4 et WV4Cr2, on distingue les principaux pics associés à W, V et Cr. Les pourcentages atomiques et massiques trouvés sont similaires à ceux calculés avant la réaction (Tableau 4.2). Le pic d'oxygène est dû aux oxydes amorphes présents sur la surface des particules, non détecté par la diffraction des rayons X. Ainsi, ces résultats confirment la présence du W, V et Cr dans ces poudres et indiquent des quantités pour chacun de ces éléments comparables à ceux attendus.

Les cartographies de la distribution des éléments présents sur la poudre d'alliage WV2Cr4 sont données sur la Figure 4.27. Il s'avère que ces trois éléments W, V et Cr sont repartis de manière plutôt homogène. Cependant, dans certaines régions, des particules avec de plus fortes concentrations en Cr et en V sont observées et des hétérogénéités de composition sont donc présentes dans la poudre. L'ensemble des cartographies EDX pour WV2Cr2 et WV4Cr2 est présenté sur la Figure A.7 et la Figure A.8, respectivement, en section 4.10 ,

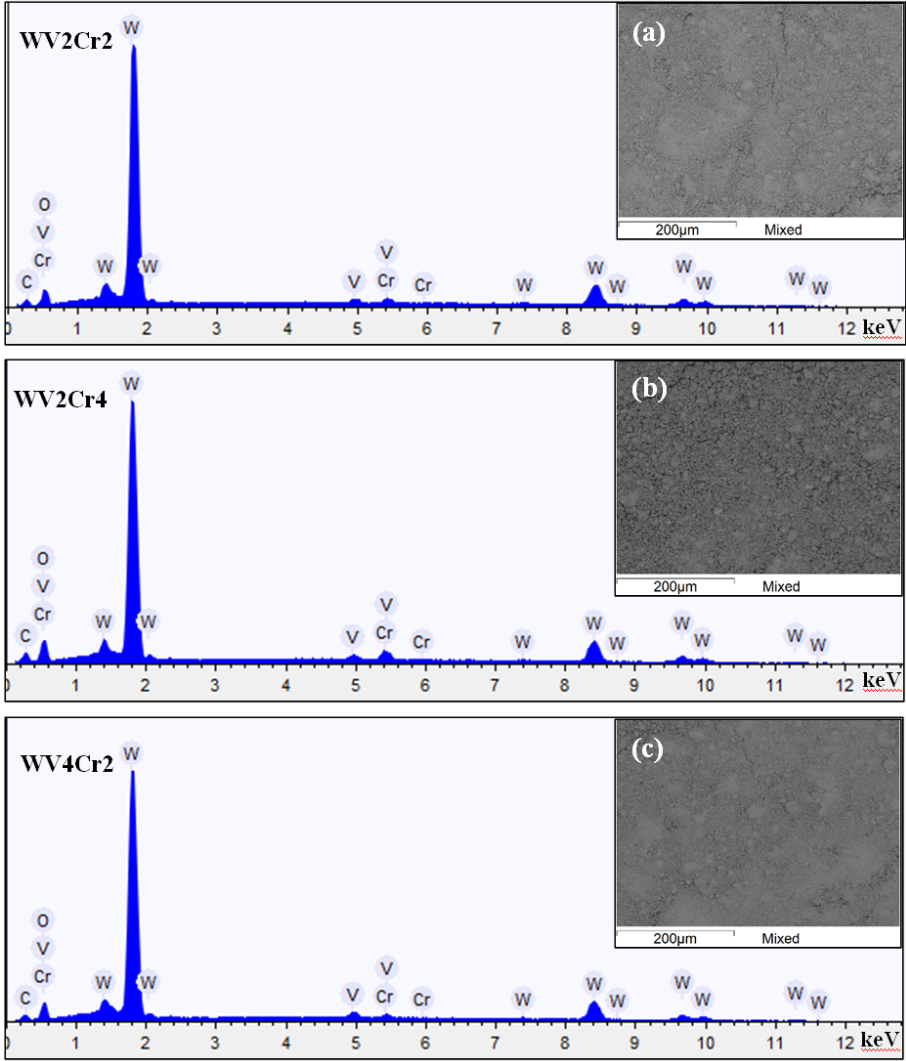


FIGURE 4.26 – Spectres EDX des poudres d’alliages W-V-Cr à différents pourcentages massiques : WV2Cr2, WV2Cr4 et WV4Cr2 élaborés dans le réacteur SHS fermé; (a), (b) et (c) : Images MEB des poudres WV2Cr2, WV2Cr4 et WV4Cr2, respectivement.

Alliages	Eléments	% Massique	% Atomique	% Massique (métaux)
WV2Cr2	carbone	6,054	30,928	–
	oxygène	9,896	37,975	–
	vanadium	1,744	2,101	2,075
	chrome	1,822	2,151	2,168
	tungstène	80,484	26,863	95,757
WV2Cr4	carbone	8,012	34,876	–
	oxygène	11,754	38,410	–
	vanadium	1,498	1,538	1,871
	chrome	3,683	3,885	4,601
	tungstène	74,873	21,292	93,528
WV4Cr2	carbone	5,912	29,237	–
	oxygène	10,976	40,753	–
	vanadium	2,196	2,560	2,642
	chrome	1,593	1,820	1,917
	tungstène	79,324	25,630	95,441

TABLE 4.2 – Pourcentages atomiques et massiques déterminés expérimentalement des éléments chimiques présents dans les poudres d'alliage W-V-Cr.

page 158. L'ensemble de nos résultats confirme la présence du tungstène, du vanadium et du chrome et sont en bon accord avec les résultats de la DRX.

Remarque Les réactions SHS sont fortement exothermiques. Nous avons constaté, lors de la réaction SHS dans le réacteur fermé un dépôt de poudre grise sur les parois du réacteur que nous avons caractérisé par EDX. Le spectre EDX est présenté sur la Figure 4.28. Sur la Figure 4.28(a), l'analyse EDX été effectuée sur une zone sombre, encadrée sur l'insert, où l'on constate que les pics caractéristiques du Mg et O sont plus intenses. Au contraire, sur la Figure 4.28(b), l'analyse été effectuée sur une tache blanche, plus riche en NaCl. Ce dépôt est donc constitué d'un mélange de MgO-NaCl (ou Mg-MgO-NaCl), ce qui prouve que le Mg se volatilise (et s'oxyde) au cours de la réaction. Il est également probable que l'on ait une volatilisation du NaCl utilisé en tant que modérateur.

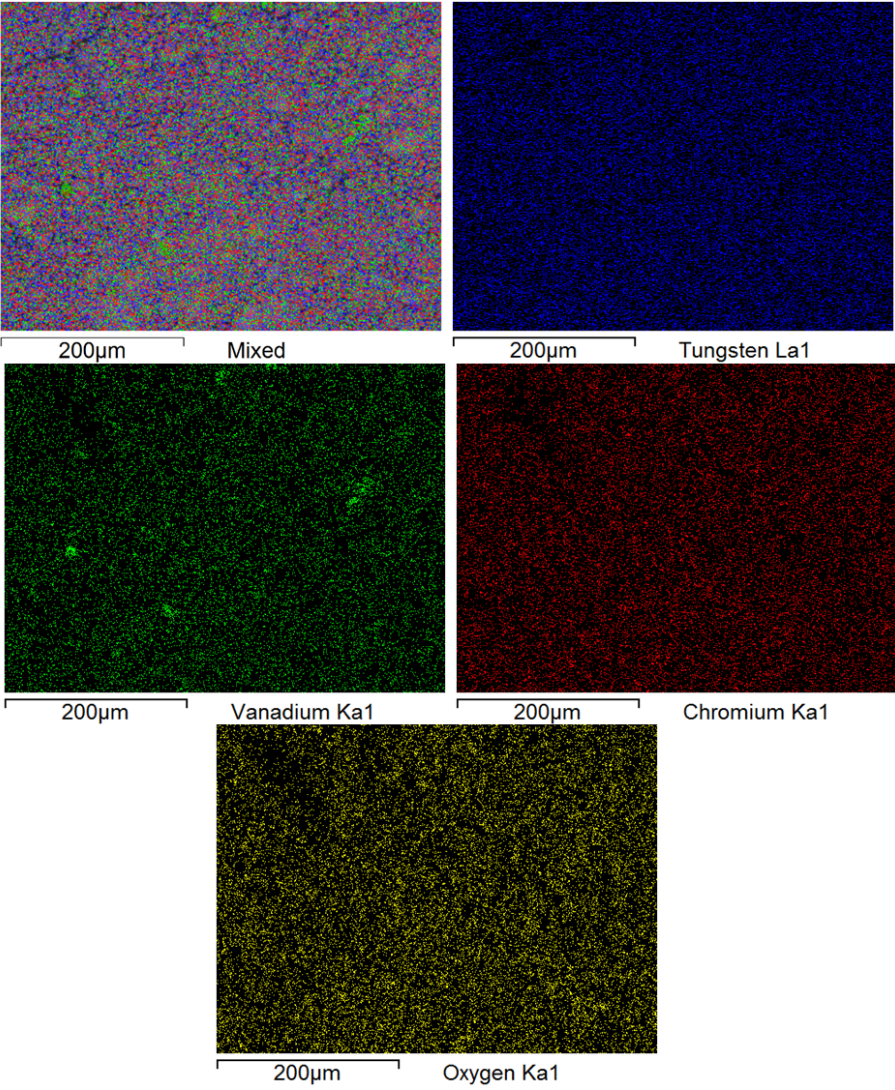


FIGURE 4.27 – Cartographies chimiques élémentaires EDX de la poudre d’alliage WV_2Cr_4 élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, le chrome et en jaune l’oxygène.

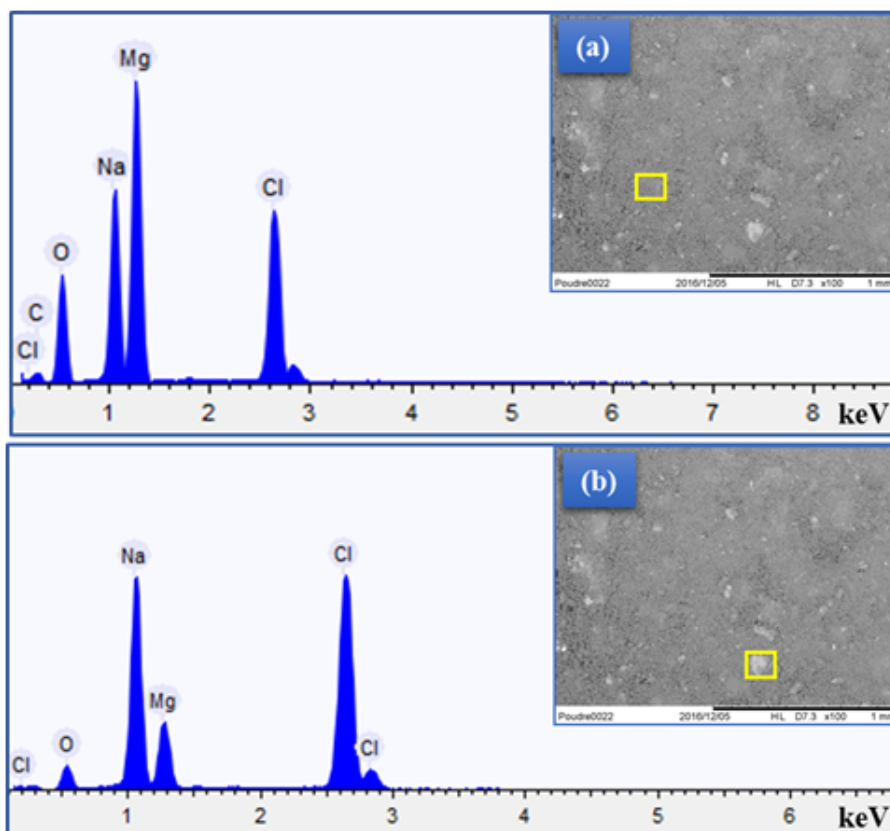


FIGURE 4.28 – Les spectres EDX de la poudre grise récupérée sur les parois du réacteur SHS fermé. (a) : analyse sur la zone grise; (b) : analyse sur la tache blanche.

4.7 Conclusion

Le présent chapitre avait pour but d'obtenir des informations importantes sur la synthèse des alliages W-V-Cr. Différentes compositions d'alliages ont été synthétisées, afin de pouvoir trouver par la suite la meilleure combinaison pour optimiser les propriétés mécaniques, la résistance aux dégâts causés par l'irradiation du réacteur à fusion. Pour cela, le réacteur SHS grand volume développé durant notre étude utilise des matières premières peu coûteuses, nécessite une mise en place simple, et, par conséquent, convient à la production de grandes quantités de poudre de tungstène et d'alliages à base de tungstène.

Les conclusions suivantes ont été tirées :

Les premières expériences effectuées par mécanosynthèse étaient excellentes pour le système binaire W-V, ce qui nous a encouragés à développer un réacteur SHS fermé, plus adapté à la possibilité d'un changement d'échelle. Ainsi, d'une masse de poudres produites de 2,4 g par mécanosynthèse, nous venons de terminer une étude permettant la synthèse d'échantillons de 20 g de poudres de métal de manière reproductible, masse qui pour-

rait être doublée sans modification du procédé. Des études permettant des changements d'échelle de un et de deux ordres de grandeur sont par ailleurs en cours.

Pour la synthèse par SHS des poudres d'alliages binaires à base de tungstène, l'ajout de vanadium à différents pourcentages massique (2, 4 et 6 %) réduit les quantités de phases d'oxydes observées sur le diffractogramme de la poudre. Par ailleurs, le vanadium a un effet important sur la teneur en oxygène et sur la morphologie des grains comparé au chrome. En outre, le vanadium forme facilement l'alliage W-V, comparativement au W-Cr qui montre une certaine tendance à la démixtion.

L'addition des deux éléments d'alliages V et Cr a un effet marqué sur la teneur en oxygène. Ce résultat est confirmé par l'analyse DRX des ternaires W-V-Cr à différents pourcentages massiques.

Les résultats DRX et MEB indiquent que la croissance des grains du tungstène (W) est fortement limitée par l'addition de vanadium et de chrome, l'ajout de vanadium permettant non seulement d'obtenir une microstructure plus fine mais également plus homogène. De plus, l'ajout du vanadium réduit considérablement la taille des cristallites, en comparaison avec le W pur produit par la même voie SHS.

L'ensemble des analyses EDX pour le W, W-V, W-Cr et W-V-Cr confirme la présence des raies caractéristiques de chaque élément présent dans la poudre. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats DRX, sauf pour l'oxygène contenu dans les phases d'oxydes, non détectées par DRX, probablement du fait qu'elles soient amorphes. La distribution élémentaire des poudres d'alliages à base de W est plutôt homogène sur l'ensemble.

La morphologie, la taille des particules ainsi que la structure cristalline, peuvent fortement influencer la densification par le procédé Frittage Flash (SPS) et les propriétés mécaniques, qui seront étudiées dans le chapitre qui suit.

4.8 Bibliographie

- [1] R. Joachim and S. Klaus. Hydrogen in tungsten as plasma-facing material. *Phys. Scr.*, 2011(014031), 2011. 4, 123
- [2] H. Bolt, V. Barabash, W. Krauss, J. Linke, R. Neu, S. Suzuki, N. Yoshida, and A.U. Team. Materials for the plasma-facing components of fusion reactors. *J. Nucl. Mater.*, 329-333(Part A) :66–73, 2004. 4, 123
- [3] M. Rieth, J.L. Boutard, S.L. Dudarev, T. Ahlgren, S. Antusch, N. Baluc, M.F. Barthe, C.S. Becquart, L. Ciupinski, J.B. Correia, C. Domain, J. Fikar, E. Fortuna, C.C. Fu, E. Gaganidze, T.L. Galán, C. García-Rosales, B. Gludovatz, H. Greuner, K. Heinola, N. Holstein, N. Juslin, F. Koch, W. Krauss, K.J. Kurzydowski, J. Linke, C. Linsmeier, N. Luzginova, H. Maier, M.S. Martínez, J.M. Missiaen, M. Muhammed, A. Muñoz, M. Muzyk,

- K. Nordlund, D. Nguyen-Manh, P. Norajitra, J. Opschoor, G. Pintsuk, R. Pippan, G. Ritz, L. Romaner, D. Rupp, R. Schäublin, J. Schlosser, I. Uytendhouwen, J.G. van der Laan, L. Veleva, L. Ventelon, S. Wahlberg, F. Willaime, S. Wurster, and M.A. Yar. Review on the EFDA programme on tungsten materials technology and science. *J. Nucl. Mater.*, 417 :463–467, 2011. [123](#)
- [4] Z. Zhou, Y. Ma, J. Du, and J. Linke. Fabrication and characterization of ultra-fine grained tungsten by resistance sintering under ultra-high pressure. *Mater. Sci. Eng. A*, 505 :131–135, 2009. [4](#), [123](#)
- [5] G.A. Cottrell. Sigma phase formation in irradiated tungsten, tantalum and molybdenum in a fusion power plant. *J. Nucl. Mater.*, 334 :166–168, 2004. [4](#), [123](#)
- [6] A. El-Kharbachi, J. Chene, S. Garcia-Argote, L. Marchetti, F. Martin, F. Miserque, D. Vrel, M. Redolfi, V. Malard, C. Grisolia, and B. Rousseau. Tritium absorption/desorption in ITER-like tungsten particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(20) :10525–10536, 2014. [2](#), [5](#), [6](#), [87](#), [101](#), [123](#)
- [7] C. Grisolia, E. Hodille, J. Chene, S. Garcia-Argote, G. Pieters, A. El-Kharbachi, L. Marchetti, F. Martin, F. Miserque, D. Vrel, M. Redolfi, V. Malard, G. Dinescu, T. Acsente, F. Gensdarmes, S. Peillon, B. Pegourie, and B. Rousseau. Tritium absorption and desorption in ITER relevant materials : comparative study of tungsten dust and massive samples. *Journal of Nuclear Materials*, 463 :885–888, 2015. [2](#), [6](#), [101](#), [123](#)
- [8] J.W. Coenen, V. Philipps, S. Brezinsek, G. Pintsuk, I. Uytendhouwen, M. Wirtz and A. Kreter, K. Sugiyama, H. Kurishita, Y. Torikai, Y. Ueda, U. Samm, and TheTEXTOR-Team. Melt-layer ejection and material changes of three different tungsten materials under high heat-flux conditions in the tokamak edge plasma of TEXTOR. *Nucl. Fusion*, 51(113020), 2011. [123](#)
- [9] Y. Mutoh, K. Ichikawa, K. Nagata, and M. Takeuchi. Effect of rhenium addition on fracture toughness of tungsten at elevated temperatures. *J. Mater. Sci.*, 30 :770–775, 1995. [124](#)
- [10] L. El-Guebaly, R. Kurtz, M. Rieth, H. Kurishita, A. Robinson, and A. Team. W-based alloys for advanced divertor designs : options and environmental impact of state-of-the-art alloys. *Fusion Sci. Technol.*, 60 :185–189, 2011. [124](#)
- [11] S. Wurster, N. Baluc, M. Battabyal, T. Crosby, J. Du, C. García-Rosales, A. Hasegawa, A. Hoffmann, A. Kimura, H. Kurishita, R.J. Kurtz, H. Li, S. Noh, J. Reiser, J. Riesch, M. Rieth, W. Setyawan, M. Walter, J.H. You, and R. Pippan. Recent progress in R&D on tungsten alloys for divertor structural and plasma facing materials. *J. Nucl. Mater.*, 442 :S181–S189, 2013. [124](#)
- [12] M.V. Aguirre, A. Martín, J.Y. Pastor, J. Llorca, M.A. Monge, and R. Pareja. Mechanical behavior of W-Y₂O₃ and W-Ti alloys from 25°C to 1000°C. *Metall. Mater. Trans. A*, 40 :2283–2290, 2009. [124](#)
- [13] M.V. Aguirre, A. Martín, J.Y. Pastor, J. Llorca, M.A. Monge, and R. Pareja. Mechanical properties of Y₂O₃-doped W-Ti alloys. *J. Nucl. Mater.*, 404 :203–209, 2010. [124](#)

- [14] Kameel Arshad, Wei Guo, Jun Wang, Ming-Yue Zhao, Yue Yuan, Ying Zhang, Bo Wang and Zhang Jian Zhou, and Guang-Hong Lu. Influence of vanadium precursor powder size on microstructures and properties of W-V alloy. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 50 :59–64, 2015. [124](#), [133](#)
- [15] Kameel Arshad, Yue Yuan, Long Cheng, Jun Wang, Zhang-Jian Zhou, Gregory De Temmerman, and Guang-Hong Lu. Deuterium blistering in tungsten and tungsten vanadium alloys. *Fusion Engineering and Design*, 107 :25–31, 2016. [124](#), [188](#)
- [16] Jörg Hohe and Peter Gumbsch. On the potential of tungsten–vanadium composites for high temperature application with wide-range thermal operation window. *Journal of Nuclear Materials*, 400(3) :218–231, 2010. [124](#)
- [17] JM Chen, VM Chernov, Richard J Kurtz, and Takeo Muroga. Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 417(1-3) :289–294, 2011. [124](#)
- [18] B.M. Savoini, J. Martínez, A. Muñoz, M.A. Monge, and R. Pareja. Microstructure and temperature dependence of the microhardness of W-4V-1La₂O₃ and W-4Ti-1La₂O₃. *J. Nucl. Mater.*, 442 :S229–S232, 2013. [124](#)
- [19] A. Muñoz, M.A. Monge, B. Savoini, M.E. Rabanal, G. Garces, and R. Pareja. La₂O₃-reinforced W and W-V alloys produced by hot isostatic pressing. *J. Nucl. Mater.*, 417 :508–511, 2011. [124](#), [133](#)
- [20] T. Palacios, J.Y. Pastor, M.V. Aguirre, A. Martín, M.A. Monge, A. Muñoz, and R. Pareja. Mechanical behavior of tungsten-vanadium-lanthana alloys as function of temperature. *J. Nucl. Mater.*, 442 :S277–S281, 2013. [124](#)
- [21] J. Martínez, B. Savoini, M.A. Monge, A. Muñoz, D.E.J. Armstrong, and R. Pareja. Thermal stability of the grain structure in the W-2V and W-2V-0.5Y₂O₃ alloys produced by hot isostatic pressing. *Fusion Eng. Des.*, 88 :2636–2640, 2013. [124](#)
- [22] H. H. Nersisyan, Hyng I Won, Chang Whan Won, and Kyu. C. Cho. Combustion synthesis of nanostructured tungsten and its morphological study. *Powder technology*, 189 :422–425, 2009. [11](#), [127](#)
- [23] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, and C.W. Won. A study of tungsten nanopowder formation by self-propagating high-temperature synthesis. *Combust. Flame*, 142 :241–248, 2005. [xii](#), [11](#), [12](#), [127](#), [137](#)
- [24] C.W Won, H.H. Nersisyan, H.I. Won, and J.H. Lee. Refractory metal nanopowders : Synthesis and characterization. *Current opinion in Solid State and materials Science*, 14 :53–68, 2010. [11](#), [127](#), [128](#)
- [25] R. Ricceri and P. Matteazzi. A study of formation of nanometric W by room temperature mechanosynthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 358 :71–75, 2003. [11](#), [85](#), [127](#), [173](#)

- [26] Sarah Dine, Vasuki Kentheswaran, Dominique Vrel, Jean-Philippe Couzinié, and Guy Dirras. Synthesis of nanometric MoNbW alloy using self-propagating high-temperature synthesis. *Advanced Powder Technology*, 25 :1739–1744, 2017. [127](#), [237](#)
- [27] A.A. Shiryaev. Thermodynamics of SHS processes : an advanced approach. *Int. J. SHS*, 4(4) :351–362, 1995. [127](#)
- [28] A.S. Argon and S.R. Maloof. Plastic deformation of tungsten single crystals at low temperatures. *Acta Metall.*, 14(11) :1446–1461, 1966. [128](#)
- [29] Th. Loewenhoff, A. Bürger, J. Linke, G. Pintsuk, A. Schmidt, L. Singheiser, and C. Thomser. Evolution of tungsten degradation under combined high cycle edge-localized mode and steady-state heat loads. *Physica Scripta*, T145(014057), 2011. [128](#)
- [30] K. Arshad, M.-Y. Zhao, Y. Yuan, Y. Zhang, Z.-H. Zhao, B.Wang, Z.-J. Zhou, and G.-H. Lu. Effects of vanadium concentration on the densification, microstructures and mechanical properties of tungsten vanadium alloys. *J. Nucl. Mater.*, 455 :96–100, 2014. [133](#)
- [31] K. Arshad, Z. Ming-Yue, Y. Yue, Z. Ying, Z. Zhen-Hua, W. Bo, Z. Zhang-Jian, and L. Guang-Hong. Effects of consolidation conditions on microstructures and properties of tungsten-vanadium alloy. *11th International Bhurban Conference on Applied Sciences and Technology (IBCAST)*, pages 12–17, 2014. [133](#)
- [32] L. Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Z. Phys.*, 5(1) :17–26, 1921. [139](#)
- [33] S. Naidu, A. Sriramamurthy, and P.Rao. The Cr-W (Chromium-Tungsten) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5(3) :289–292, 1984. [xvi](#), [xvii](#), [143](#), [163](#)
- [34] G.Liu, F.Dingdong, J. Li, K. Chen, G. He, Z. Yang, and S. Guo. Combustion synthesis of W-Cr alloys with hierarchical microstructure and improved hardness. *Materials Letters*, 166 :43–45, 2016. [145](#)
- [35] S. Telu, R. Mitra, and Shyamal Kumal Pabi. High temperature oxidation behavior of W-Cr Nb Alloys in the Temperature Range of 800-1200 °C. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 38 :47–59, 2013. [4](#), [145](#)
- [36] S. Telu, A. Patra, M. Sankaranarayana, R.Mitra, and S.K. Pabi. Microstructure and cyclic oxidation behavior of W-Cr alloys prepared by sintering of mechanically alloyed nanocrystalline powders. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 36 :191–203, 2013. [145](#)
- [37] Suresh Telu, A. Patra, M. Sankaranarayana, R. Mitra, and S.K. Pabi. Microstructure and cyclic oxidation behavior of W-Cr alloys prepared by sintering of mechanically alloyed nanocrystalline powders. *International journal of refractory metals and hard materials*, 36 :191–203, 2013. [147](#), [196](#)
- [38] G. Liu, F. Dingdong, K. Chen J. Li, G. He, Z. Yang, and S. Guo. Combustion synthesis of W-Cr alloys with hierarchical microstructure and improved hardness. *Materials Letters*, 166 :43–45, 2016. [147](#), [200](#), [201](#)

4.9 Annexe 1 : Analyse morphologique des alliages WV8 et WV12 (MEB)

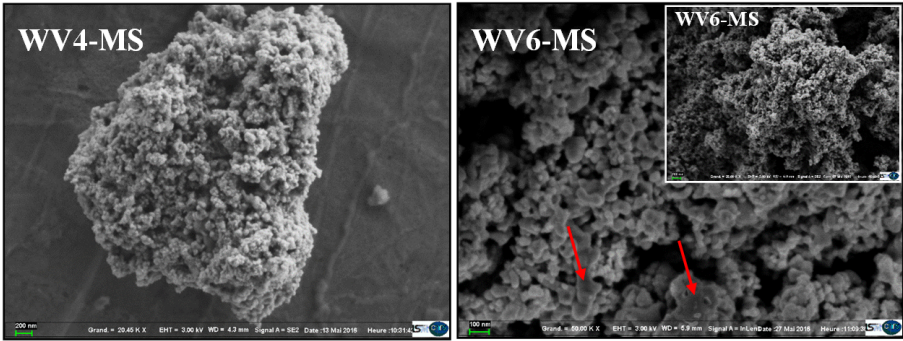


FIGURE 4.29 – Images MEB des poudres d’alliages WV8 et WV12, élaborées par mécano-synthèse, dans les conditions suivantes : vitesse : 500 RPM; BPR 30:1, 100%NaCl. La flèche rouge pointe une région de fusion locale.

4.10 Annexe 2 : Analyse élémentaire (EDX)

Analyse élémentaire du scotch graphite par EDX

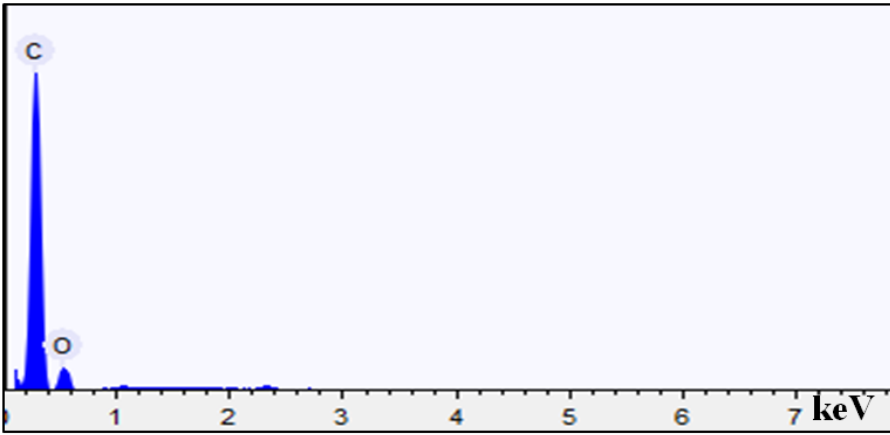


FIGURE 4.30 – Spectre EDX de la pastille de carbone (scotch graphite).

4.10.1 Analyse élémentaire de la poudre d'alliages WV2 par EDX

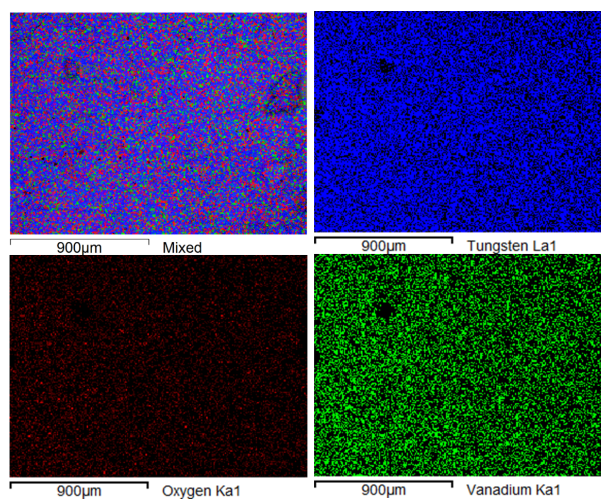


FIGURE 4.31 – Cartographies élémentaires EDX de la poudre d'alliage WV2 élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, l'oxygène.

4.10.2 Analyse élémentaire de la poudre d'alliages WV6 par EDX

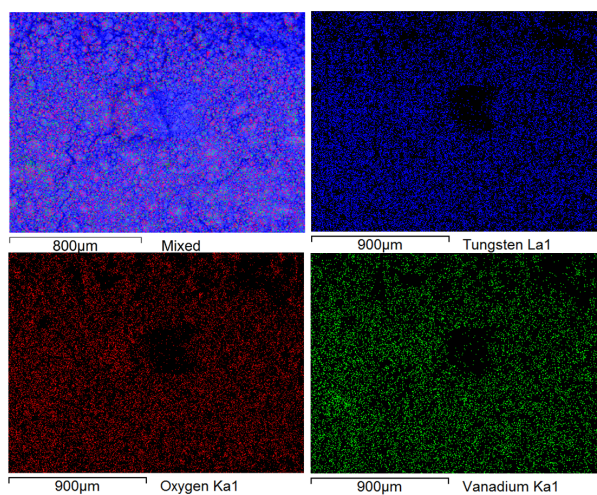


FIGURE 4.32 – Cartographies élémentaires EDX de la poudre d'alliage WV6 élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, l'oxygène.

4.10.3 Analyse élémentaire de la poudre d'alliages WCr2 par EDX

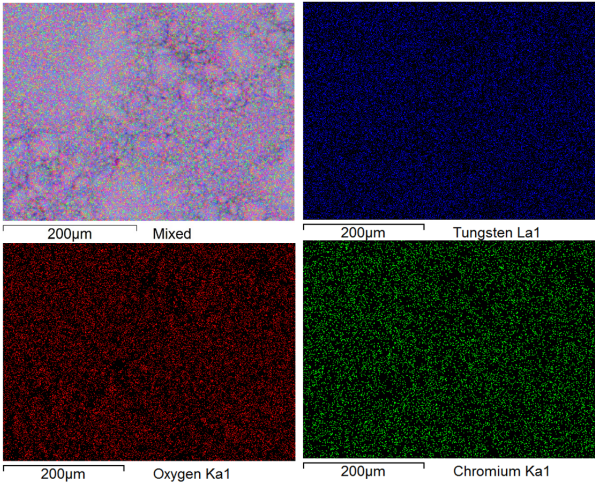


FIGURE 4.33 – Cartographies élémentaires EDX de la poudre d’alliage WCr2 élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le chrome; en rouge, l’oxygène.

4.10.4 Analyse élémentaire de la poudre d'alliages WCr6 par EDX

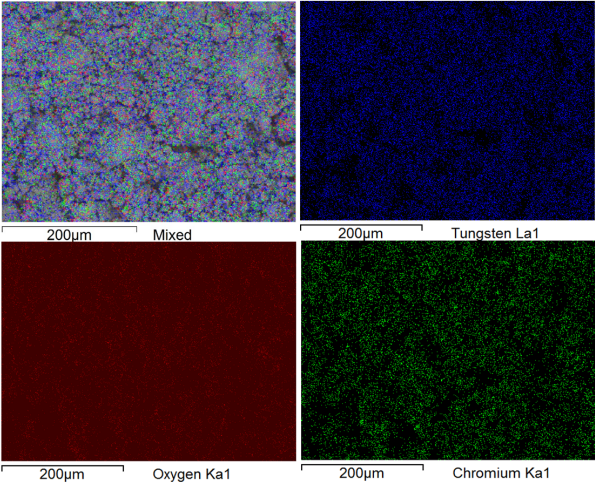


FIGURE 4.34 – Cartographies élémentaires EDX de la poudre d’alliage WCr6 élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le chrome; en rouge, l’oxygène.

4.10.5 Analyse élémentaire de la poudre d'alliages WV2Cr2 par EDX

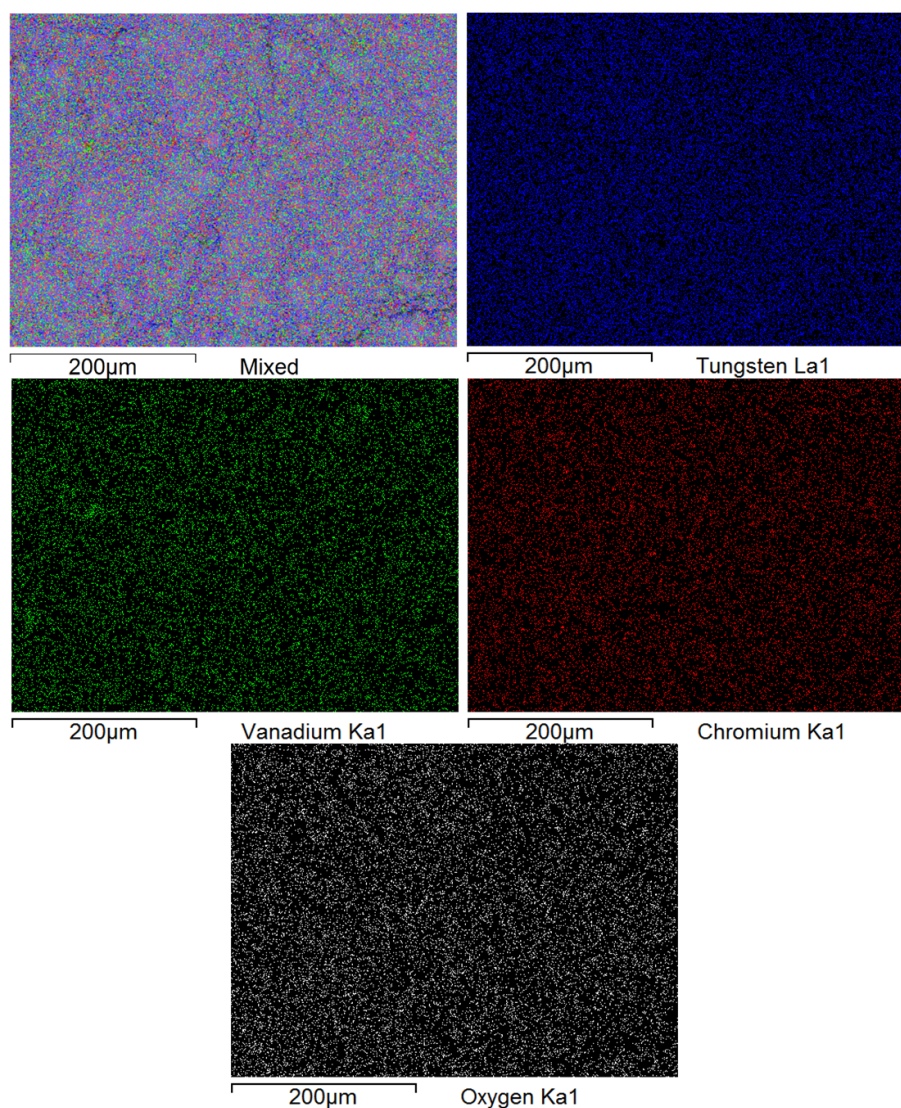


FIGURE 4.35 – Cartographies élémentaires EDX de la poudre d'alliage WV2Cr2 élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, le chrome et en blanc, l'oxygène.

4.10.6 Analyse élémentaire de la poudre d'alliages WV4Cr2 par EDX

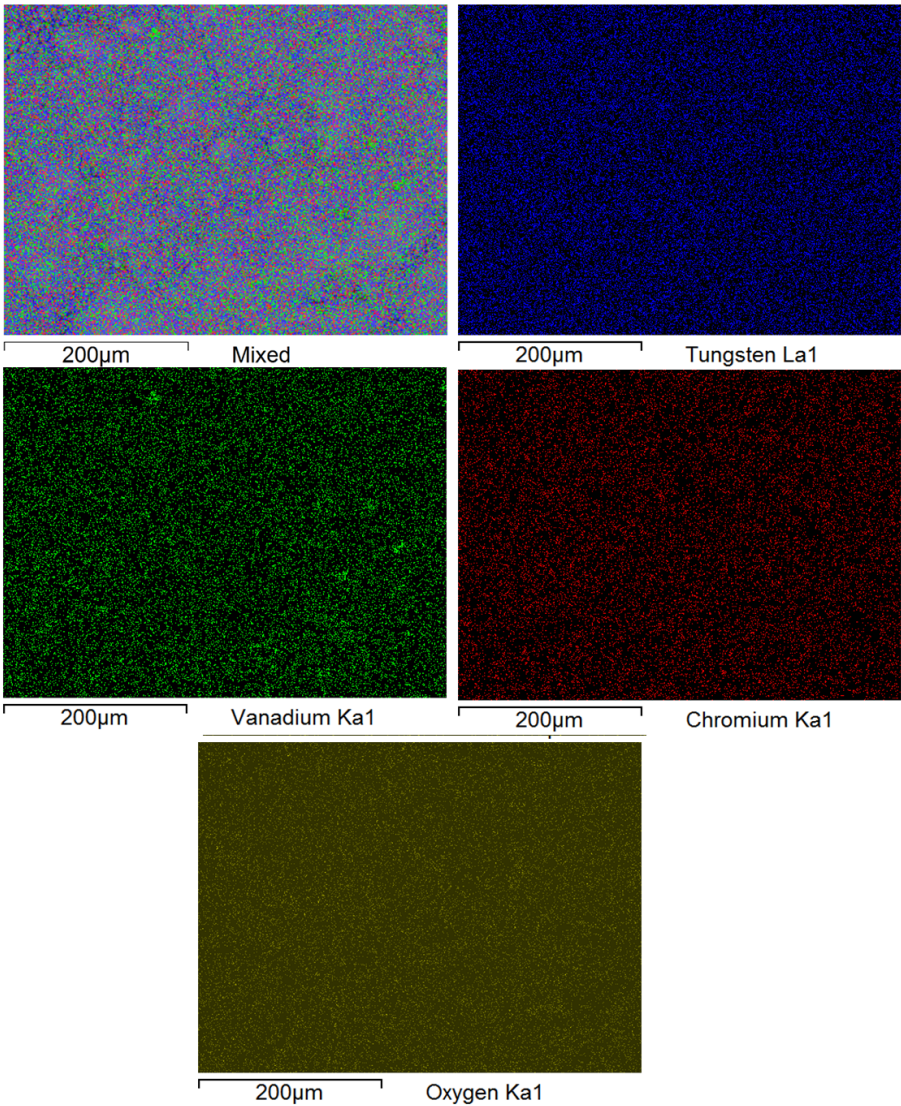


FIGURE 4.36 – Cartographies élémentaires EDX de la poudre d’alliage WV4Cr2 élaborée par SHS grand volume, réacteur fermé. En bleu, le tungstène ; en vert, le vanadium ; en rouge le chrome, et en jaune l’oxygène.

4.11 Annexe 3 : Diagramme de phase V-Cr

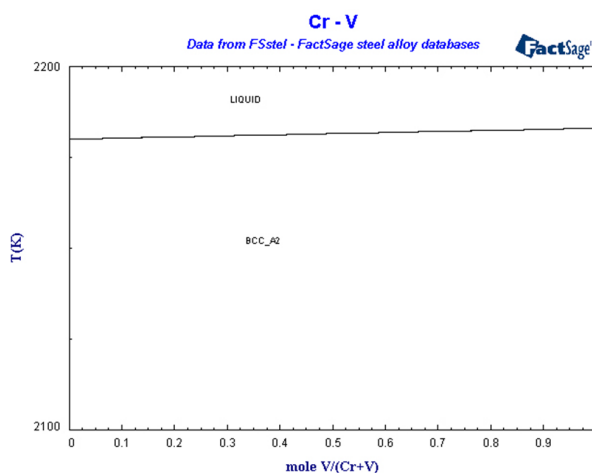


FIGURE 4.37 – Diagramme de phase V-Cr. (Reference Data from SGTE alloy database)[33].

4.12 Annexe 4 : Calcul des quantités de matière pour les différents échantillons

L'un des paramètres clés des réactions SHS est la température adiabatique, notée T_{ad} . Cette température se calcule à partir des différents paramètres thermodynamiques comme suit.

Considérons la réaction :



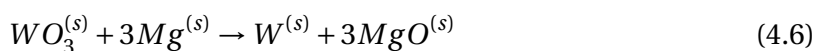
où deux réactifs A et B réagissent pour former un produit solide, AB. La température adiabatique peut être calculée à partir de la formule suivante :

$$-\Delta_f H^0 = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(AB) dT \quad (4.5)$$

où T_0 est la température ambiante, $\Delta_f H^0$ l'enthalpie de formation du produit $AB^{(s)}$ et $C_p(AB)$ sa capacité thermique à pression constante, dépendante de la température.

Dans le cas qui nous intéresse, cette équation est légèrement plus compliquée, pour plusieurs raisons.

- Tout d'abord, considérant la plus simple de nos réactions :



l'enthalpie de formation d'une mole de tungstène est égale à :

$$-\Delta_f H_W^0 = -3 \cdot \Delta_f H_{MgO}^0 + \Delta_f H_{WO_3}^0 \quad (4.7)$$

- Naturellement, la même complication s'applique également au C_p du produit. Cependant, il faut de plus tenir compte des C_p du Mg excédentaire et du NaCl utilisé comme modérateur. C'est ainsi que fonctionne thermodynamiquement le rôle du modérateur, en ajoutant une C_p « parasite » qui permettra de diminuer la température adiabatique T_{ad} .

$$C_p = C_p(W) + 3C_p(MgO) + x \cdot C_p(Mg) + y \cdot C_p(NaCl) \quad (4.8)$$

- Enfin, il faut tenir compte des chaleurs latentes de changement de phase. Les réactions sont généralement faites avec des quantités suffisantes de modérateur pour que l'on ne soit pas dans l'obligation de tenir compte de la fusion des métaux réfractaires considérés ni de celle de la magnésie. Restent à prendre en considération la fusion du magnésium excédentaire, la fusion du NaCl et l'ébullition du magnésium excédentaire. Ainsi, outre l'augmentation de la capacité thermique du système global, l'ajout d'un modérateur contribue également à la diminution de T_{ad} par l'introduction d'une chaleur latente supplémentaire :

$$\begin{aligned} -\Delta_f H^0 = & \int_{T_0}^{T_f^{Mg}} C_p dT + x \cdot L_f^0(Mg) + \int_{T_f^{Mg}}^{T_f^{NaCl}} C_p dT + y \cdot L_f^0(NaCl) \\ & + \int_{T_f^{NaCl}}^{T_{eb}^{Mg}} C_p dT + x \cdot L_{eb}^0(Mg) + \int_{T_{eb}^{Mg}}^{T_{ad}} C_p dT \end{aligned} \quad (4.9)$$

en utilisant naturellement les valeurs de C_p données par l'équation 4.8 et l'enthalpie de formation donnée par l'équation 4.7.

Les valeurs des différentes enthalpies de formation et des C_p sont données par la base de donnée du logiciel Thermo®, en fonction de la température; compte tenu des changements de phase apparaissant sur certains éléments ou composés, les valeurs des C_p peuvent présenter des discontinuités. Pour la synthèse de tungstène pur, avec un excédent de magnésium de 50% et une quantité de sel égale à celle de la masse des réactifs (ce qui est référencé dans le texte par NaCl+100%) ou une quantité de sel égale à la moitié de cette masse (NaCl+50%), nous obtiendrions les courbes de l'enthalpie du système en fonction de la température données par la figure 4.38.

Dans le premier cas, la température adiabatique T_{ad} sera égale à la température d'ébullition du magnésium. Cette température peut être ajustée en modifiant les quantités de NaCl (voire de Mg) introduites dans le système : par exemple, en augmentant ces quantités, on augmenterait non seulement le « saut » observé aux températures de changement de phase, mais également la pente de la courbe sur l'ensemble du domaine de température, conduisant à une diminution de T_{ad} , l'ordonnée à température ambiante restant constante. Le contraire découlerait naturellement d'une diminution de ces quantités. C'est ce que l'on observe sur la deuxième courbe de la figure 4.38, où la discontinuité de l'enthalpie au point de fusion du NaCl est deux fois plus faible, puisque la quantité de cet additif est deux fois plus faible. La pente est également plus faible, d'environ 35%, les autres quantités

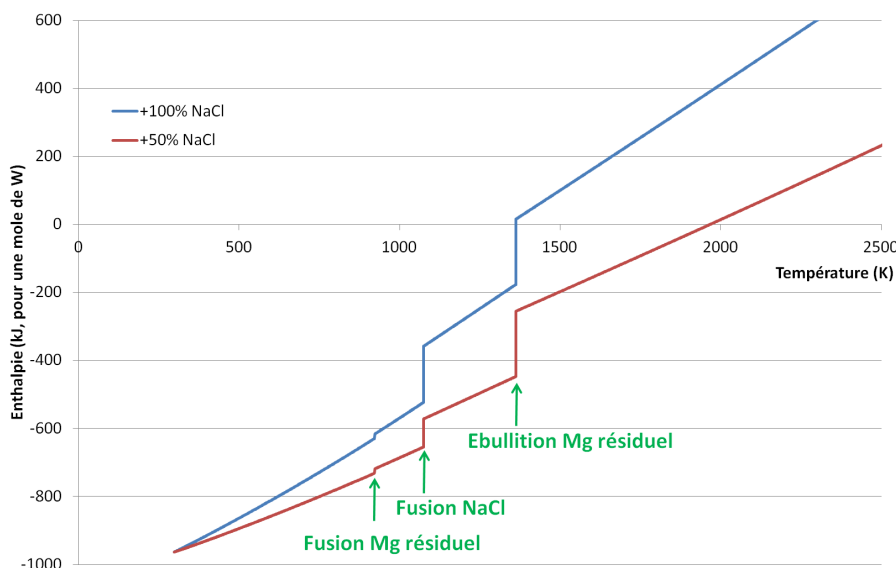


FIGURE 4.38 – Diagramme température – enthalpie pour la réaction de synthèse du tungstène. +50%Mg; +100%NaCl ou +50%NaCl.

de matière (W, MgO, Mg) n'ayant pas varié. En conséquence, T_{ad} passe de 1090°C (1363K) à 1644°C (1967K). Notons que l'enthalpie de formation du NaCl ne rentre pas dans notre calcul de l'enthalpie, celui-ci étant déjà formé avant la réaction et n'étant pas supposé se décomposer au cours de la réaction.

4.13 Annexe 5 : Loi de Vegard

La loi de Vegard suppose que le paramètre de maille d'une solution solide est directement proportionnel aux fractions atomiques de chacun des éléments. Dans le cas d'une solution W-V, nous devrions avoir

$$a_{W-V} = x_W \cdot a_W + x_V \cdot a_V \quad (4.10)$$

où a_W est le paramètre de maille du tungstène, a_V celui du vanadium, x_W et x_V les fractions atomiques du tungstène et du vanadium, respectivement, avec $x_W + x_V = 1$.

Le tableau 4.4 donne les valeurs des paramètres de maille obtenus par affinement de Rietveld pour le tungstène pur et pour les alliages W-V synthétisés par SHS grand volume. Compte tenu des masses molaires respectives du tungstène et du vanadium, les pourcentages atomiques ont été recalculés à partir des pourcentages massiques incorporés.

La figure 4.39 représente l'évolution du paramètre de maille avec le pourcentage de vanadium incorporé. On constate une diminution de ce paramètre plus rapide que ce que prévoirait la loi de Vegard, qui n'est donc pas respectée dans le cas de nos alliages.

Alliage	$T_{ad} = 1800^{\circ}\text{C}$, masse (g)										
	Mécanosynthèse					SHS - réacteur ouvert / fermé					
	WO_3	V_2O_5	Mg	NaCl	%NaCl	WO_3	V_2O_5	Cr_2O_3	Mg	NaCl	%NaCl
W			–			25,222	–	–	11,899	16,520	44,50
WV2			–			24,717	0,714	–	12,376	16,880	44,65
WV4	3,262	0,189	1,728	2,321	44,82	24,211	1,429	–	12,855	17,25	44,81
WV4	4,134	0,239	3,127 ^(*)		–				–		
WV8	3,026	0,357	1,786	2,331	45,10				–		
WV12	2,814	0,508	1,837	2,341	45,38				–		
WCr2						24,717	–	0,585	12,081	16,14	43,17
WCr4			–			24,213	–	1,169	12,264	15,46	41,07
WCr6						23,708	–	1,754	12,447	15,39	40,60
WV2Cr2						24,213	0,714	0,585	12,559	16,50	43,34
WV4Cr2			–			23,708	1,428	0,584	13,037	16,87	43,53
WV2Cr4						23,708	0,714	1,169	12,742	16,14	42,10

TABLE 4.3 – Masses introduites pour la préparation de 20g des différents alliages. Tous les échantillons ont un excédent de magnésium de 50% sauf ^(*), +114,2%. Les pourcentages de NaCl sont ajustés pour obtenir la température adiabatique $T_{ad} = 1800^{\circ}\text{C}$.

Alliage	W	WV2	WV4	WV6	V
Pourcentage atomique	0	4,86	13,07	18,72	100
Paramètre de maille (nm)	0,31912	0,31645	0,31231	0,31189	0,30300
Taille des cristallites (nm)		150,35	101,90	170,78	

TABLE 4.4 – Caractéristiques des poudres synthétisées par SHS grand volume, obtenues par affinement de Rietveld. Seul le paramètre de maille du vanadium est tiré de la littérature.

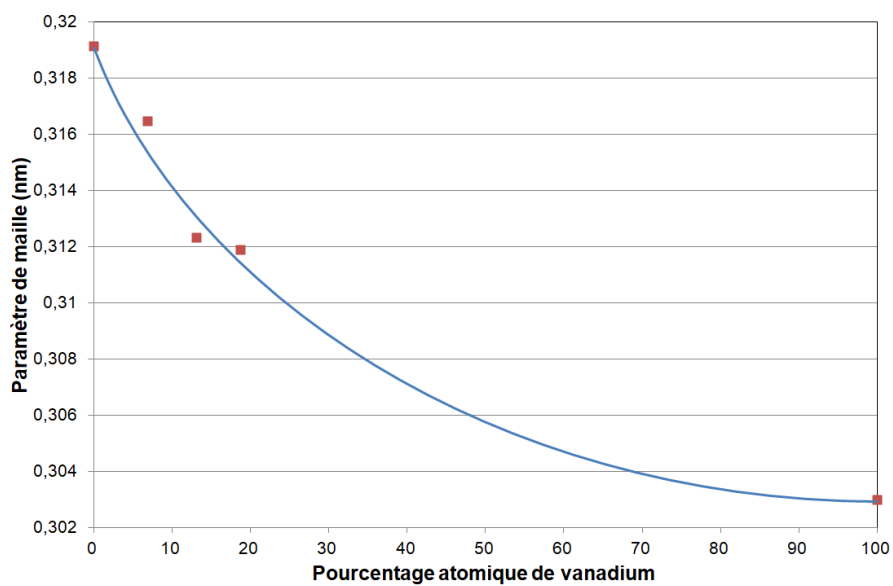


FIGURE 4.39 – Evolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage de vanadium.

ÉLABORATION PAR LE PROCÉDÉ SPARK PLASMA SINTERING SPS, ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES.

5.1 Introduction

Ainsi que nous l'avons vu au début de ce manuscrit, l'obtention de tungstène ou d'alliage de tungstène dense et nanostructuré pourrait avoir un intérêt crucial dans le contexte de la fusion. En effet, les matériaux nanostructurés présentent une meilleure résistance à l'irradiation du fait de l'importance de la fraction volumique des joints de grains et des interfaces dans la nanostructure, qui peuvent servir de puits pour les défauts induits par l'irradiation. Plusieurs études expérimentales sur les effets de l'irradiation dans les matériaux nanostructurés ont été rapportées [1, 2, 3, 4, 5]. Par exemple Kilmametov *et al.* [1] ont indiqué qu'à la même dose d'irradiation, l'alliage TiNi nanocristallin se conserve à long terme, tandis qu'un alliage microcristallin était amorphisé. Ces résultats ont également été corroborés par des études de simulation [6, 7, 8, 9].

Ces alliages sont cependant difficiles à élaborer en raison de leur température de fusion élevée et de l'instabilité des nanostructures aux températures élevées [10]. Récemment, des tentatives ont été faites pour élaborer du W et des alliages à base de W nanostructurés par déformation plastique sévère [11, 12, 13]. Par exemple, Wei *et al.* [11] ont obtenu du W nanocristallin dense avec une résistance extrêmement élevée en appliquant la torsion à haute pression. Une autre approche prometteuse pour obtenir du W nanostructuré est la métallurgie des poudres [10, 14, 15], mais les résultats ainsi rapportés dans la littérature utilisent tous des techniques difficilement transposables à des échantillons de grand volume.

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à l'optimisation du procédé SHS pour l'obtention de quantités relativement importantes (20 g) de poudres de tungstène et d'alliages de tungstène. Nous abordons, dans ce chapitre, la densification par compaction de ces nanopoudres, dans le but d'aboutir à un matériau dense nanostructuré. Pour ce faire, nous avons fait appel au procédé de Frittage Flash (Spark Plasma Sintering, SPS). Comme nous l'avons clairement montré au Chapitre 1, un tel procédé opère via des cinétiques de frittage rapides permettant ainsi de limiter la croissance des grains tout en obtenant une densification élevée, proche de 100%.

L'étude bibliographique développée au Chapitre 1 a révélé l'importance des différents paramètres du frittage sur la cinétique (densification, et croissance granulaire) et les microstructures. Après une description du protocole expérimental du Procédé SPS réalisé sur les poudres d'alliages à base de Tungstène, nous étudierons l'influence des paramètres de frittage tels que la température et le temps de palier sur la densité, la taille et la microstructure des grains.

L'ensemble des matériaux élaborés est caractérisé par diverses techniques, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), EDX et l'EBSD, la microdureté et les essais de compression.

5.2 **Élaboration de tungstène massif par SPS**

Nous avons principalement fait varier deux paramètres au cours de la compaction des échantillons : la température (T) et la durée de palier (t). Après l'établissement d'un vide primaire contrôlé et le passage d'un flux d'argon (Ar) dans l'appareil, les poudres ont été frittées en utilisant un cycle thermique (Figure 5.1) constitué d'une montée en température avec une vitesse de $50^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à une température finale du palier qui a été fixée respectivement à 1200°C , 1500°C et 2000°C . Afin de limiter un possible dépassement de température en fin de rampe, la vitesse de chauffe est diminuée à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ lorsque l'on est à moins de 50°C du palier. Le temps du palier de frittage varie d'une minute à 5 minutes. Tous les autres paramètres restent constants.

5.2.1 **Influence de la température et du temps de palier**

Dans le but de déterminer l'effet de la température de frittage sur la pureté et la densité des matériaux consolidés, des expériences ont été réalisées à 1200°C , 1500°C et 2000°C avec un temps de palier d'une minute et une pression de 100 MPa. Les vitesses de chauffage et de refroidissement ont été fixées à $50^\circ\text{C}/\text{min}$ et $100^\circ\text{C}/\text{min}$ respectivement. Ces températures de frittage se trouvent dans un domaine légèrement plus large que le domaine $0,3T_f < T < 0,5T_f$, T_f étant le point de fusion du tungstène (W), 3422°C . En effet, il est généralement admis que les phénomènes de diffusion atomiques dans le solide sont favorisés dans ce domaine de température. Le Tableau 5.1 regroupe les paramètres des différents essais de densification des échantillons de tungstène.

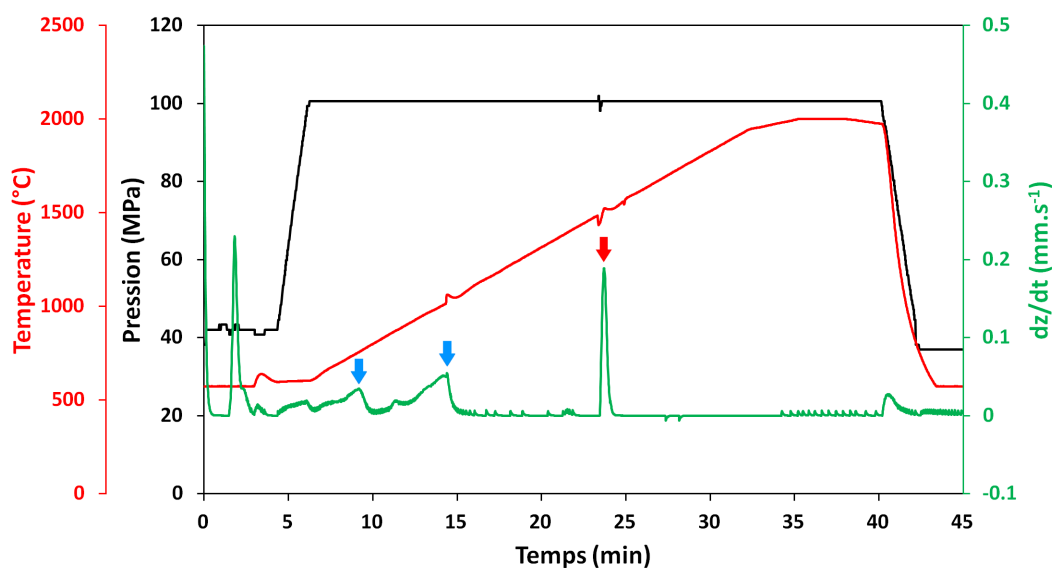


FIGURE 5.1 – Cycle de température et de pression, et comportement du déplacement le long de l'axe z des pistons. Massif de W élaboré par SPS à 2000°C, palier de 5 min, P=100MPa.

Échantillon	Température de Frittage T (°C)	Temps de palier t (min)	Pression (MPa)
	1200	1	100
Tungstène	1500	1	100
(W)	2000	1	100
	2000	5	100

TABLE 5.1 – Paramètres de densification des échantillons de W.

La Figure 5.1 montre la variation de la température et de la pression en fonction du temps de frittage, ainsi que le déplacement du piston selon l'axe z de l'échantillon de W au cours de l'essai de frittage SPS à 2000 °C avec un palier de 5 minutes. Par la suite, afin de ne pas alourdir le texte, un tel échantillon sera référencé sous la forme *W-2000°C-5'*.

Le profil de déplacement révèle un pic intense en deçà de 600°C, ce qui correspond probablement au dégazage de l'eau physiquement adsorbée. Un second pic de déplacement apparaît à l'application de la pression 100 MPa, dû probablement à la compression des poudres. Les larges pics indiqués par les flèches bleues sont dûs au frittage du W; ils apparaissent à des températures particulièrement basses, de l'ordre de 1000°C, et on peut donc supposer que la taille nanométrique des grains accélère considérablement le processus de frittage. Le pic indiqué par la flèche rouge à la température de ~1500 °C correspond à la température de fusion des oxydes amorphes de W (WO_3 , WO_2). On suppose que la fusion de ces oxydes favorise et finalise la densification du W. Lorsque la température est relâchée

simultanément avec la pression, un dernier pic apparaît correspondant à la contraction thermique de l'échantillon au cours du refroidissement.

A noter que pratiquement tous les cycles des alliages à base de W présentent les mêmes pics de déplacement selon l'axe z. Le profil de déplacement révèle donc que la densification du matériau commence lors de l'augmentation de la pression par une simple densification des poudres indiquée par la diminution de l'épaisseur de la pastille selon l'axe z. Sous l'effet combiné de pression et de température, le processus de frittage semble être terminé pour une température de l'ordre de 1500°C à la fusion des oxydes. Ce dernier point est confirmé par le fait qu'il n'y a pas de variation de la courbe de déplacement ni pendant le reste de la montée en température, ni pendant le temps de palier du frittage. Après le processus de frittage, lors de l'extraction de la pastille, nous avons constaté une perte de masse d'environ 20% de la masse initiale (pesée après extraction de la pastille et avant tout polissage, des restes de Papyex peuvent donc perturber cette pesée et minimiser la perte de masse), ce qui peut être expliqué par la fusion des oxydes amorphes au cours de la compaction. Par ailleurs, cette matière coulant le long du piston, endommage la paroi interne du moule en graphite.

Des pastilles de 10 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur enrobés de Papyex ont été obtenues en fin de frittage SPS. Avant toute caractérisation, les couches indésirables (graphite du Papyex, carbure de tungstène à l'interface tungstène-Papyex) ont été supprimées des échantillons frittés par polissage (protocole détaillé dans le chapitre 2).

5.2.2 Mesure de la densité

Pour étudier l'influence de la température de frittage et du temps de palier sur la densification, une mesure de la densité a été effectuée par la méthode de la poussée d'Archimède pour chaque massif élaboré. Les résultats obtenus sont illustrés dans le Tableau 5.2.

Dans la cadre de ce travail, l'ortho-xylène est le liquide utilisé à cet effet, il présente une masse volumique (ρ_0) de 0,878 g.cm⁻³. Le principe de la mesure est détaillé dans le chapitre 2.

Échantillon	Température de Frittage T (°C)	Temps de palier t (min)	Densité relative (%)
W	1500	1	70,22
W	2000	1	99,99
W	2000	5	98,78

TABLE 5.2 – Densité des échantillons de W en fonction de la température de frittage et du temps de palier.

Les densités relatives mesurées sont comprises entre 70 et 99%. L'échantillon W-1500°C-1' min présente un niveau relativement élevé de porosité de 30%. La densité de l'échantillon W-2000°C-1' présente une forte densité de 99,99%. Nous avons cependant constaté que l'utilisation d'un temps de palier plus long ne semble pas être favorable, la densité étant plus faible pour l'échantillon W-2000°C-5'.

D'après les résultats présentés dans le tableau 5.2, la densité augmente donc fortement avec la température de frittage. Des expériences similaires de densification par frittage flash de nanopoudres de W ont été effectuées par Yao *et al.* [16] en utilisant du W commercial (99,5%) avec une taille moyenne de particule de 50 nm. Une densité de 97,8% est obtenue dans les conditions suivantes : T = 1600°C, P = 50 MPa. Yao *et al.* ont également fritté la poudre de W par RSUHP (de l'anglais Résistance Sintering Under Ultra High Pressure), le massif obtenu présente une densité relativement faible, 90,7% (conditions de frittage : courant alternatif de 50 Hz, P= 9 GPa). Ce n'est qu'en combinant les deux méthodes, SPS et RSUHP, que le massif qu'ils obtiennent présente une densité relative supérieure à 99%. De même, des expériences sur le W commercial micrométrique fritté par SPS [17], ont donné une densité relative de 84,3% et une dureté Vickers égale à 205,9 Hv. Par ailleurs, Guo *et al.* [18] ont élaboré du W par le Pressage à Chaud HP (1800 °C pendant 2 heures, P= 20 MPa), avec une densité de 92,16%. Toutes ces expériences montrent que la température et le temps de frittage jouent un rôle important dans la densification du matériau [19]. Néanmoins, les valeurs très importantes de densité obtenues lors de la densification de nos poudres montrent qu'elles possèdent une excellente capacité de frittage que la taille nanométrique ne peut à elle seule expliquer.

5.2.3 Analyse structurale (DRX)

L'analyse DRX des massifs de tungstène élaborés par métallurgie des poudres SPS est présentée sur la Figure 5.2. Les massifs frittés W-1200°C-1' et W-1500°C-1' présentent énormément de sous-produits associés aux phases d'oxydes (WO_2 , WO_3). Ce résultat confirme la présence de phases d'oxydes amorphes sur la poudre de tungstène synthétisée par SHS, observés par EDX, et non détectés par la DRX avant leur cristallisation lors du frittage. Sur les deux diffractogrammes des massifs frittés W-2000°C-1' et W-2000°C-5', au contraire, on n'observe que les pics caractéristiques de la phase cubique centrée (BCC, groupe d'espace Im-3m [20]). Les pics en dehors de ceux indiqués par des étoiles sur la figure, associés aux phases d'oxydes, disparaissent en effet après le frittage SPS à 2000°C pour les deux temps de palier. Ce phénomène de disparition de phases d'oxydes est dû au fait que la température de fusion des oxydes de tungstène est de 1473°C et 1700°C pour WO_3 , WO_2 respectivement, soit significativement en dessous de la température de frittage. L'élaboration par métallurgie des poudres SPS améliore nettement la qualité du diffractogramme, en comparaison avec la poudre de W synthétisée par SHS.

Ces résultats DRX des massifs frittés W-2000°C-1' et W-2000°C-5' sont en accord avec ceux obtenus par Arshad *et al.* [17].

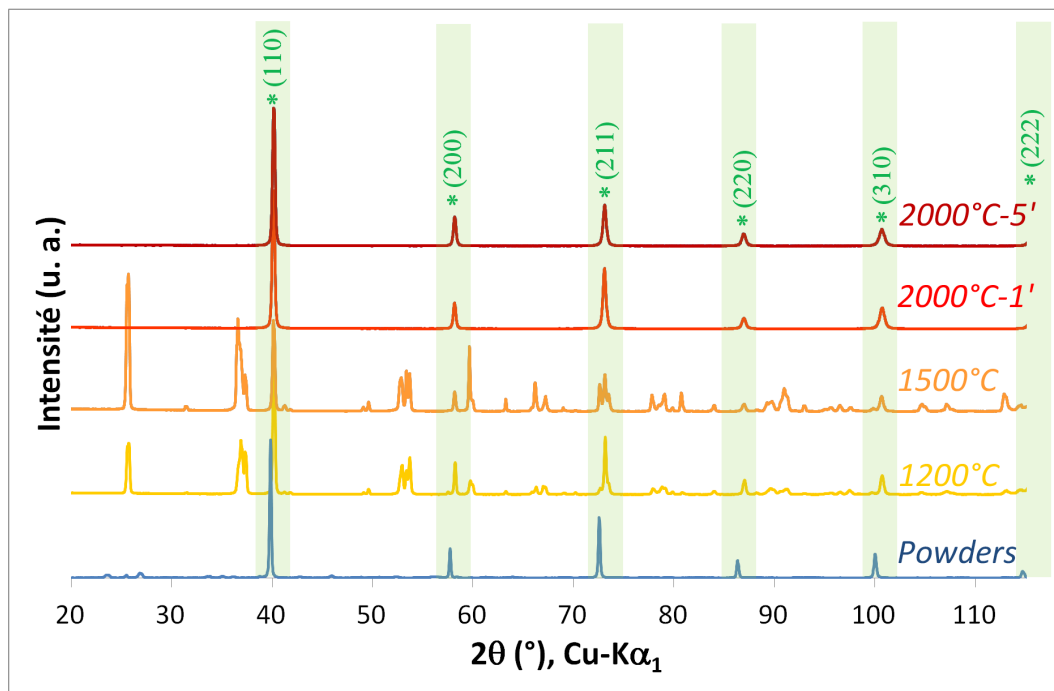


FIGURE 5.2 – Diffractogrammes de rayon X des massifs de W élaborés par SPS à différentes températures de Frittage ($T = 1200^{\circ}\text{C}$, 1500°C pendant $t = 1$ minute et 2000°C pendant $t = 1$ et 5 minutes) comparés à la poudre de W élaboré par SHS; (*) : pics du W, structure BCC avec leurs indices de Miller; autres pics : phases d'oxydes (WO_2 , WO_3).

5.2.4 Analyse chimique élémentaire (EDX)

Afin de confirmer la seule présence du tungstène dans le massif, une analyse dispersive en énergie (EDX) a été effectuée sur le massif du W. la Figure 5.3 présente le spectre EDX du massif W- 2000°C -5'. Sur ce spectre, on observe nettement les pics associés au W. Les traces de carbone sont dues soit aux impuretés présentes sur la surface du massif, soit aux pores présents sur le massif qui peuvent contenir du carbone issu de la diffusion du carbone provenant du Papyex, lors du processus de frittage SPS. Un résultat similaire est observé pour les massifs W- 2000°C -1' et W- 1500°C -1'. Néanmoins, pour le massif W- 1500°C -1', on observe un pic d'oxygène dû à la présence de phases d'oxydes (WO_2 et WO_3). Les spectres EDX des massifs de W consolidés à 1500°C et 2000°C pendant 1 minute sont présentés sur la Figure 5.41 en Annexe, section 5.8 .

Les cartographies élémentaires des massifs W- 2000°C -1' (Figure 5.4) et W- 2000°C -5' révèlent une distribution chimique élémentaire homogène en tungstène et en carbone, qui est la seule impureté détectable. L'élaboration par frittage Flash SPS au-delà de 1500°C présente donc un "effet de nettoyage", qui peut être dû au plasma [21] qui réduit et élimine la couche oxydée de la surface des particules de tungstène. Par conséquent, l'état de surface

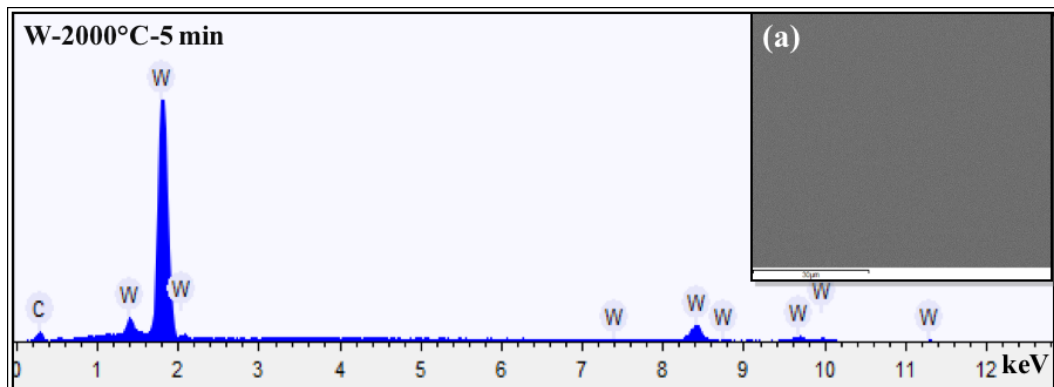


FIGURE 5.3 – Spectre EDX du massif W-2000°C-5' ; (a) Image MEB du massif de W analysé.

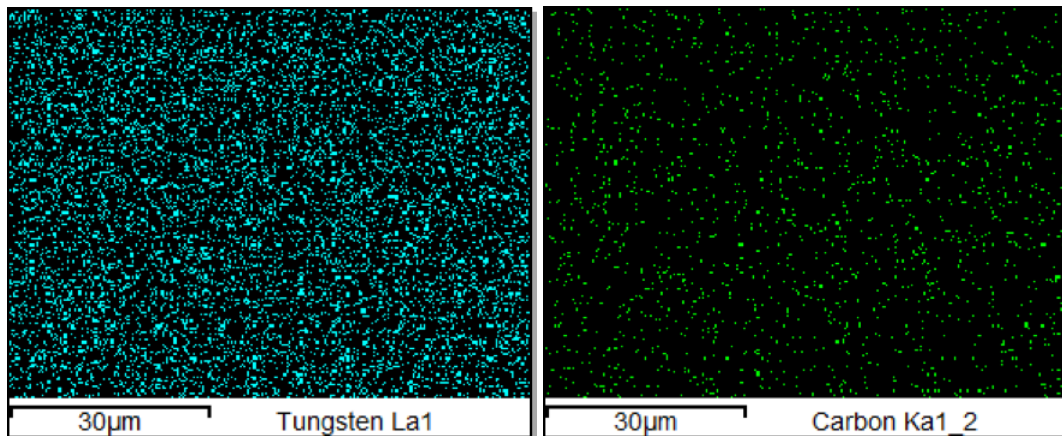


FIGURE 5.4 – Cartographies chimiques élémentaires EDX du massif W-2000°C-1'. En bleu, le tungstène ; en vert, le carbone.

des massifs préparés par Frittage Flash SPS est meilleur que celui préparé par la méthode de compression à froid [16].

5.2.5 Analyse microstructurale (EBSD)

Afin d'effectuer une analyse microstructurale fine de nos échantillons, nous avons choisi d'effectuer des cartographies EBSD, Figure 5.5. Sur cette figure, on distingue des grains micrométriques mais ne possédant pas une orientation cristalline homogène. Certains de ces grains semblent avoir une structure de fibre parallèle à la surface (dans la diagonale de la figure), mais cette particularité de la figure pourrait être due à un écrasement de surface, malgré le grand soin que nous avons pris lors du polissage. Cependant, le reste de la surface est constitué de grains nanométriques mais qui se rassemblent en amas assez clairement identifiables, parfois d'orientations cristallines voisines, de taille micrométrique (5

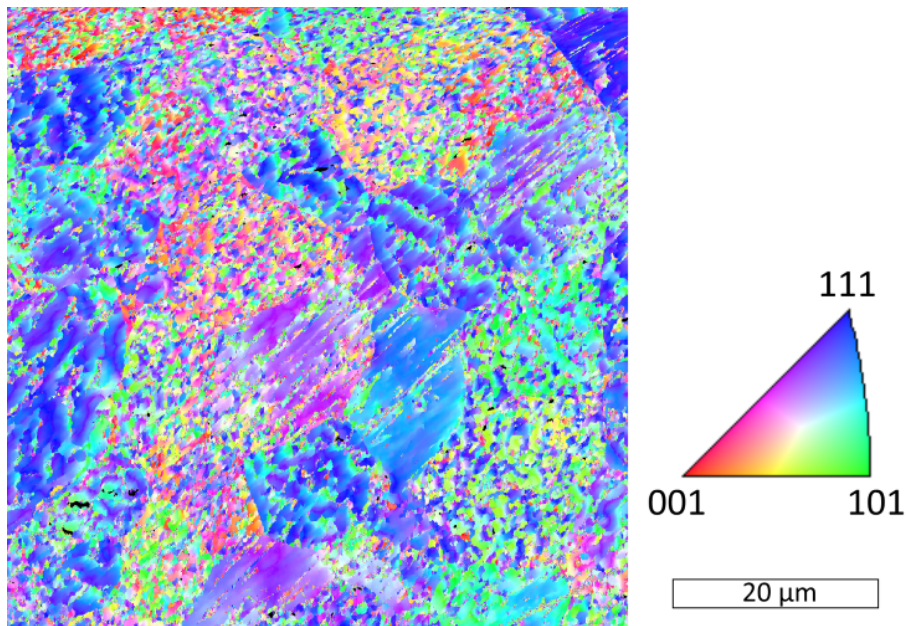


FIGURE 5.5 – Cartographie EBSD donnant l'orientation cristallographique des grains sur l'échantillon W-2000°C-5'.

à $10\ \mu\text{m}$ typiquement). Chaque grain étant identifié par son orientation cristallographique (mais nous ne ferons pas ici l'analyse de la nature des joints de grains), nous pouvons tirer d'une telle figure une idée sur la texture, l'orientation cristallographique préférentielle macroscopique de notre échantillon. Cette idée sera partielle, voire partielle, la taille de la zone observée étant très petite ($3600\ \mu\text{m}^2$). Nous avons ainsi obtenu les figures de pôle 110, 200 et 211 de nos échantillons, la Figure 5.6 représentant ces données pour l'échantillon W-2000°C-5'. De ces figures de pôles, nous avons calculé la figure de pôle inverse (Figure 5.6, en bas à droite) qui indique une texture de fibre assez marquée dans la direction cristallographique [111]. Notons au passage qu'il n'est pas possible d'obtenir la figure de pôle 111, cette raie étant éteinte dans le système cubique centré.

Cette orientation cristallographique qui, rappelons-le, peut être remise en question en raison de la petitesse de la zone analysée, peut partiellement s'expliquer du fait de la morphologie initiale des poudres de tungstène, Figure 4.4. En effet, l'essentiel des grains se présentait sous forme de plaquettes qui résultaient vraisemblablement de directions de croissance préférentielle. Lors de la densification, l'échantillon ayant subi une compression uniaxiale, il est vraisemblable que l'ensemble des plaquettes se soient "couchées", donnant ainsi à l'échantillon finale une texture particulière. Néanmoins, pour être réellement affirmatif quant à cette interprétation, une mesure de texture par diffraction des rayons X, voire une mesure de l'orientation cristalline des plaquettes seraient nécessaires.

Ainsi, cette analyse nous permet de démontrer que nous avons pu synthétiser des échantillons massifs de tungstène tout en préservant la nanostructure initiale des poudres, ce qui

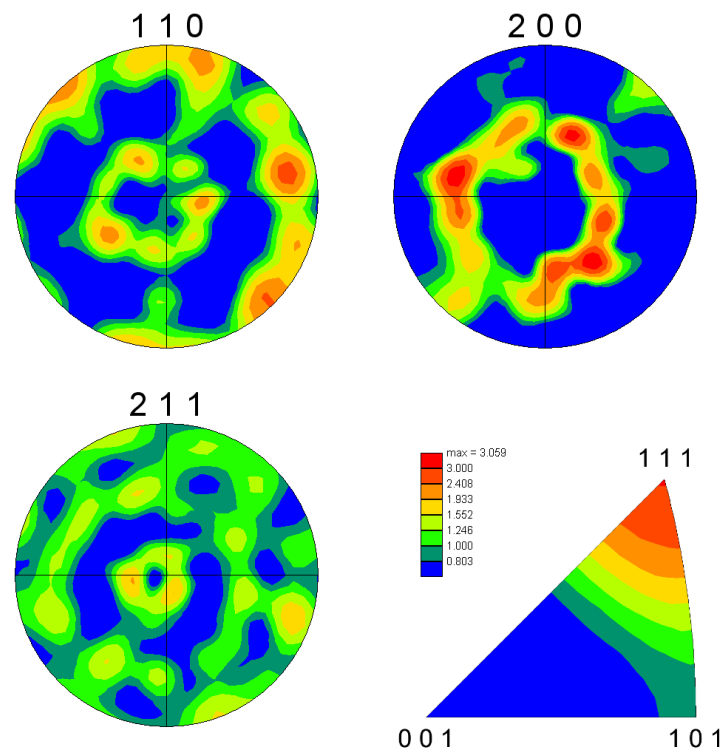


FIGURE 5.6 – Figures de pôle 110, 200 et 211 de l'échantillon W-2000°C-5'; en bas à droite, figure de pôle inverse de l'échantillon.

ouvre la voie à l'élaboration d'échantillons massifs de tungstène nanométrique de larges dimensions.

5.2.6 Étude des propriétés mécaniques

Les essais mécaniques sont l'étape indispensable pour accéder aux grandeurs caractéristiques des matériaux, en particulier, la dureté et la résistance mécanique, et ce pour différentes conditions de frittage, comme la pression, la température et le temps de palier.

5.2.6.1 Essai de Microdureté

Les mesures de microdureté ont été réalisées sur le plan perpendiculaire à la direction de pressage en utilisant le dispositif Duramin 20 Vickers détaillé au Chapitre 2 pour les échantillons W-2000°C-1' et W-2000°C-5' en utilisant une charge de 200 g ($F= 1,96$ N) pendant 10 secondes. La valeur retenue pour la dureté Vickers résulte d'une moyenne de dix mesures. La Figure 5.7 montre le type d'empreinte que nous avons obtenu lors de nos essais; notons que, contrairement à ce qui est généralement observé sur les matériaux fragiles, nous n'observons pas de fissures aux angles de l'empreinte de la pyramide.

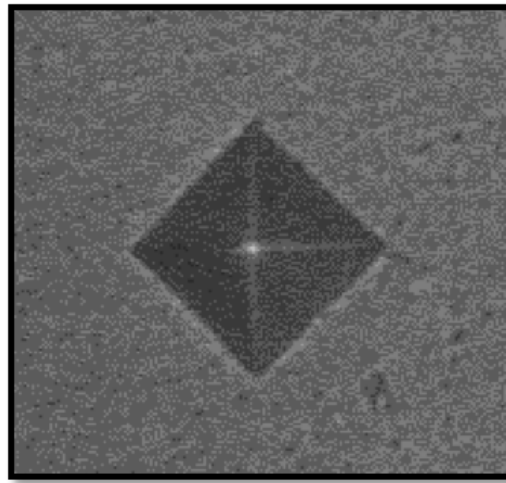


FIGURE 5.7 – Empreinte de dureté Vickers sur la surface du massif W-2000°C-5'.

Echantillons	Microdureté Vickers (HV)	Densité relative (%)	Taille des cristallites (nm)	Paramètre de maille (Å)
W-2000°C-1'	330,7 ±	99,99	65,30	3,1665
W-2000°C-5'	428,7 ±	98,78	68,90	3,1668

TABLE 5.3 – Valeurs de la Microdureté Vickers (Hv), de la densité relative (%) et de la taille des cristallites (nm) des massifs W-2000°C-1' et W-2000°C-5'.

Le Tableau 5.3 regroupe les valeurs de microdureté (Hv) et de la densité relative (%)

Les matériaux nanostructurés sont connus pour posséder une dureté accrue [16], la dureté des massifs dépendant de la taille des grains. Plus ceux-ci sont petits, plus la dureté des massifs est élevée. Les valeurs de microdureté obtenues ici sont proches de celle observées pour le W commercial (50 nm) élaboré par procédé SPS [16]. Avec une dureté Vickers égale à 337 Hv, des valeurs de microdureté similaires ont été obtenues par Palacios et Pastor concernant le W fritté par HIP [22].

5.2.6.2 Essai de compression

Bien que les essais de traction soient plus significatifs en termes de caractérisation mécanique, les essais de compression permettent lorsque les échantillons sont trop petits pour en tirer une éprouvette de traction, d'accéder en principe à un ensemble de caractéristiques mécaniques du matériau grâce à l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation et, particulièrement, la limite élastique et le taux de déformation à la rupture; le tungstène étant réputé fragile à température ambiante, il aurait été important de pouvoir obtenir ces informations, sachant que la limite élastique et la dureté ont tendance à

augmenter avec le caractère nanostructuré des échantillons, ce que nous avons pu vérifier pour la dureté, d'une part, et que le caractère fragile des massifs nanostructurés accompagne généralement ces observations pour la grande majorité des matériaux, mais que, d'autre part, des études récentes semblent indiquer au contraire une diminution de la DBTT avec la nanostructuration. Malheureusement, la faible épaisseur des échantillons obtenus, liée à la perte de matière dont l'origine provient certainement de la fusion des oxydes (WO_3 et WO_2), ne nous a pas permis d'effectuer ces tests.

5.3 Elaboration de tungstène-vanadium massif par SPS

Récemment les propriétés mécaniques des alliages de W-V ont été étudiées [23, 24, 25]. Palacios *et al.* [26] ont produit des alliages de W et W-V par compaction isostatique à chaud (HIP de l'anglais Hot Isostatique Pressing), et ont constaté que l'addition du vanadium conduit à une densité relative des alliages plus élevée et une augmentation remarquable à la fois de la résistance à la flexion et de la résistance à la rupture. Arshad *et al.* [25] ont synthétisé des alliages de W-V par Frittage Flash (SPS) avec une teneur en vanadium qui varie de 1 à 10% massique, et en ont conclu que l'augmentation de la teneur en vanadium non seulement limite la croissance des grains de W, mais améliore également leur densification et leurs propriétés mécaniques. Cependant, en raison du point de fusion élevé du W et du V, ces alliages nécessitent une température de frittage élevée pour obtenir de hautes densités. La température de fonctionnement limitée de leur HIP (<1600°C) entraîne toujours une densité relative faible pour les alliages W-V [27]. Il est difficile d'obtenir un alliage par SPS sans utiliser de poudres pré-alliées en raison du court temps de frittage (de quelques minutes) [25].

Les poudres de départ ont été synthétisées par SHS dans un réacteur fermé grand volume, en cherchant à produire des poudres pré-alliées, la réaction de magnésio-réduction s'effectuant sur un mélange de poudres d'oxyde de tungstène et de vanadium. Par la suite, ces poudres ont été consolidées par SPS à différentes températures et temps de frittage, sous une pression de 100 MPa, afin d'obtenir des massifs de tungstène-vanadium ($\phi=10$ mm et $h = 3$ à 4 mm) à différents pourcentages massiques 2, 4 et 6% (nommés WV2, WV4 et WV6 respectivement). La densité des échantillons frittés a été mesurée par la méthode d'Archimède détaillée précédemment. La dureté Vickers a été déterminée par une moyenne de dix mesures faites en utilisant une charge de 200 g pendant 10 secondes. Les caractéristiques microstructurales ont été étudiées par DRX, MEB, EDX et EBSD, et le comportement mécanique a été caractérisé par des essais de compression.

Pour les alliages de tungstène-vanadium, nous avons fait varier deux paramètres : la température (T) et le temps de palier (t). Le Tableau 5.4 présente un récapitulatif des paramètres de densification appliqués aux échantillons de tungstène-vanadium en utilisant une pression de 100 MPa.

La Figure 5.8 montre la variation de température et de la pression en fonction du temps au cours du frittage, ainsi que le déplacement du piston selon l'axe z lors de la densification

Echantillons	Température de frittage (°C)	Temps de palier (min)	Pression (MPa)
WV2	1200	5	100
	1400	5	100
	1600	5	100
	1800	5	100
WV4	2000	5	100
	1800	1	100
	2000	15	100
WV6	2000	5	100
	2000	15	100

TABLE 5.4 – Paramètres de densification des échantillons de W-V.

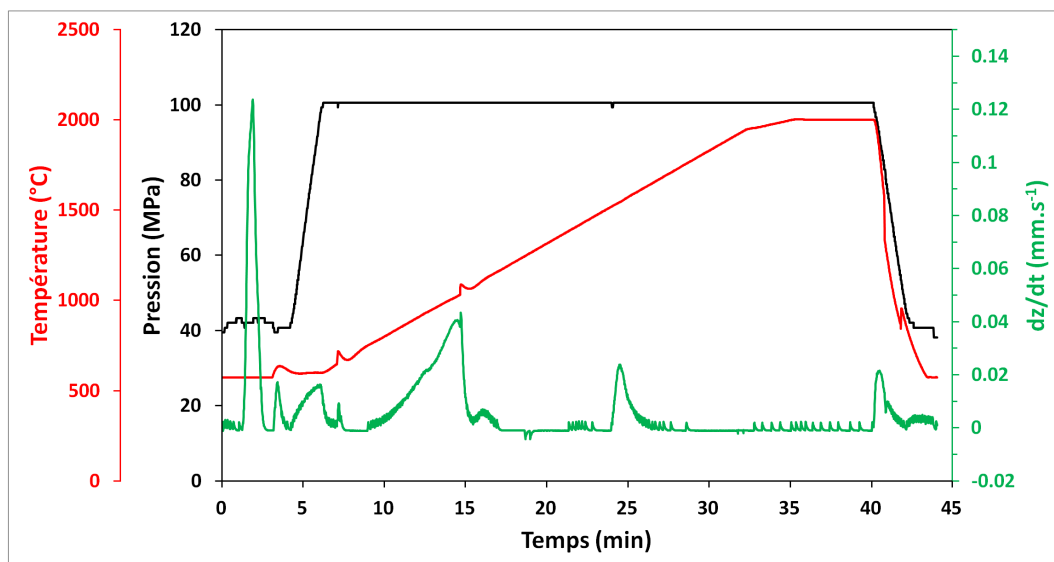


FIGURE 5.8 – Cycle de température et de pression, et comportement du déplacement de l'axe z. Massif WV2-2000°C-5', 100MPa.

d'un échantillon. Nous rapportons ici l'exemple de l'échantillon WV2-2000°C-5'. Le profil de déplacement présente les mêmes phénomènes que ceux observés pour l'échantillon W-2000°C-5' (Figure 5.2). En revanche, le pic indiqué par la flèche bleue à la $T=1500^{\circ}\text{C}$, correspondant à la température de fusion des oxydes amorphes (WO_2 , WO_3) présents dans la poudre de départ, est moins intense que ce que nous avons alors observé. Ceci est probablement dû à l'ajout du vanadium qui réduirait considérablement l'oxydation des nanopoudres de tungstène [28]. En conséquence, nous avons beaucoup moins de fluage au

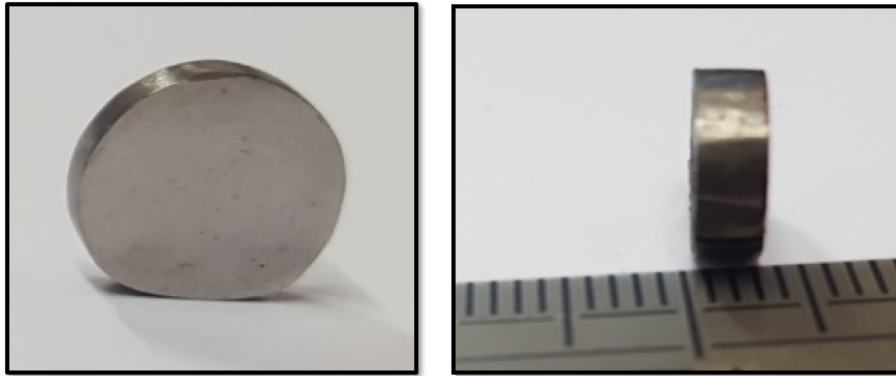


FIGURE 5.9 – Photographies d'une pastille de WV4, frittée par SPS à une $T = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 5\text{ min}$ et une $P = 100\text{ MPa}$ (WV4-2000°C-5').

cours du frittage, et l'épaisseur des pastilles obtenues varie entre 3 et 4 mm. La Figure 5.9 présente la photographie de l'échantillon WV4 poli.

Les cycles SPS des échantillons W-V frittés à différentes températures (1200°C , 1400°C , 1600°C , 1800°C et 2000°C) et avec différents temps de palier (1, 5 et 15 minutes) présentent tous les mêmes pics sur le profil du déplacement selon l'axe z. On suppose que lorsque le profil de déplacement ne présente plus aucun pic, ceci signifie que le frittage est terminé [29].

Nous avons tenté de varier la pression à 200 MPa. Pour cela, nous avons utilisé des moules spéciaux, toujours à base de graphite, qui résistent à une pression de 200 MPa. A la fin du processus de frittage SPS, du fait de la pression appliquée, le retrait de la pastille est rendu plus difficile, une perte de plus de 70% de la masse initiale est observée.

Avant toute caractérisation, les massifs à base de W-V ont subi le protocole de polissage détaillé dans le chapitre 2.

5.3.1 Mesure de la densité

Les valeurs de la densité relative des échantillons frittés par SPS sont reportées dans le Tableau 5.5 et illustrées sur la figure 5.10. La densité relative dépend fortement de la teneur en V, augmentant avec le pourcentage massique du V. Une densité relative maximale de 99,15% est atteinte pour l'alliage WV4, tandis que le minimum, 80%, est naturellement observé pour la température de frittage la plus basse, pour le massif WV2- 1400°C -1'. Une telle température n'est en effet pas suffisante pour consolider cet alliage, les données recueillies au cours du cycle SPS et, plus précisément, le profil de déplacement selon l'axe z (Figure 5.8), montre que les poudres d'alliages tungstène-vanadium n'atteignent leur compacité maximale que pour des températures supérieures à 1600°C .

Échantillons	Conditions de frittage	Densité relative
WV2	1400°C-1'	79,89
	1800°C-1'	94,01
	2000°C-5'	97,93
WV4	1800°C-1'	95,26
	2000°C-5'	99,42
	2000°C-15'	99,16
WV6	2000°C-5'	98,97
	2000°C-15'	98,98

TABLE 5.5 – Valeurs de densité relative (%) des massifs de tungstène-vanadium en fonction de la température de frittage et du temps de palier.

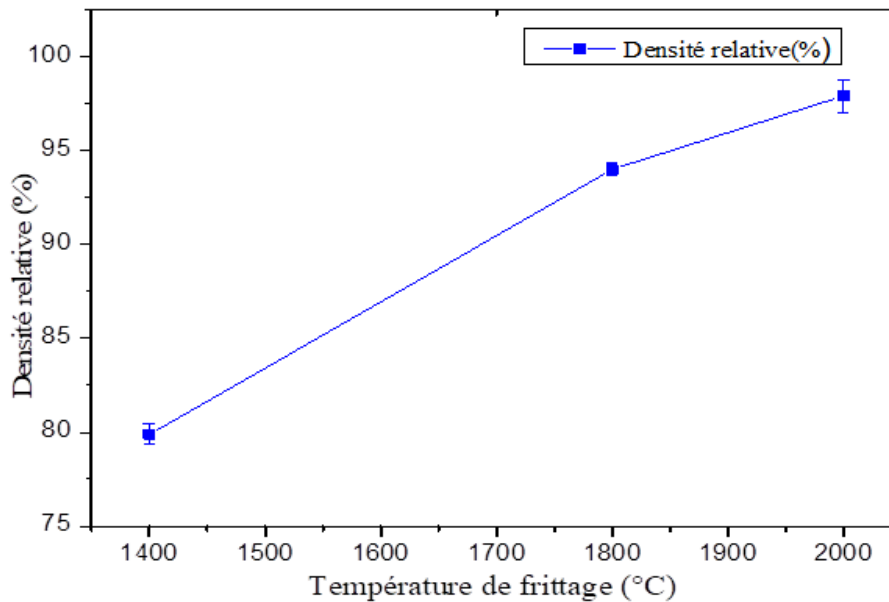


FIGURE 5.10 – Variation de la densité relative (%) de l'échantillon de WV2 consolidé par SPS en fonction de la température de frittage (°C).

Une amélioration similaire de la densité due à l'augmentation de la teneur en V a également été reportée pour le W-V fritté par SPS [25] et par HP (pressage à chaud) [18], ainsi que par HIP [26, 28, 30]. Des valeurs similaires ont également été reportées dans la littérature pour les basses températures de frittage SPS [31]. La densité relative dépend donc fortement de la température de frittage SPS. Sur la Figure 5.10, on constate que la densité relative augmente régulièrement avec la température de frittage.

Les barres d'incertitudes correspondent aux valeurs maximum et minimum de densité, et correspondent typiquement à des incertitudes de 0,5 à 1%.

5.3.2 Analyse structurale (DRX)

Les diffractogrammes rayon X des massifs de WV2-1200°C-5', WV2-1400°C-5', WV2-1600°C-5' et WV2-1800°C-5' sont présentés sur la Figure 5.11. Sur le diffractogramme de l'échantillon fritté à 1200°C, on observe les pics caractéristiques de la phase cubique centrée, sans la présence des pics de phases d'oxydes. Ces pics apparaissant à plus haute température, ceci peut s'expliquer par le fait que les oxydes sont encore amorphes lors de cette étape de frittage, et ne sont donc pas détectés par DRX. A l'inverse, pour le massif fritté à 1400°C, la présence des pics associés aux oxydes est bien observée. On constate que les hauteurs de ces pics diminuent légèrement avec le massif fritté à 1600°C, confirmant la fusion des oxydes (WO_2 et WO_3). Rappelons que les températures de fusion de WO_3 et WO_2 sont de 1473°C et 1700°C, respectivement. Enfin, pour le diffractogramme WV2 fritté à 1800°C, les pics associés aux oxydes à base de tungstène disparaissent totalement. En revanche, à cette température de frittage, le massif reste moins dense qu'après un frittage à 2000°C. Nous avons donc choisi par la suite de fritter nos échantillons à 2000°C, afin d'obtenir une meilleure densité.

La Figure 5.12 présente les diffractogrammes RX des massifs WV2, WV4 et WV6 élaborés par SPS à 2000°C pendant 5 minutes. On observe la structure cristalline cubique centrée (BCC), avec un groupe d'espace $Im-3m$ pour les trois massifs. Les positions des pics du tungstène (W) et vanadium (V) sont spécifiés par une ligne pointillée grise et verte respectivement (Figure 5.12(a)). La Figure 5.12(b) présente le zoom du premier pic pour les 3 diffractogrammes. Les pics de diffraction des trois alliages sont très similaires. D'autres études ont été reportées dans la littérature sur les diffractogrammes RX des poudres W-V mélangés, montrant les pics du W et V séparés [27].

Nous avons ensuite effectué l'affinement de Rietveld de ces diffractogrammes, en utilisant le logiciel MAUD, afin de calculer le paramètre de maille et la taille moyenne des cristallites. Le Tableau 5.6 regroupe les valeurs obtenues pour ces paramètres pour les massifs WV2, WV4 et WV6. Les paramètres de maille sont similaires, à peu près égaux à 3,167 Å pour les 3 massifs. Pour les échantillons frittés à 2000°C, on constate que le WV2 a la plus petite taille de cristallites, qui par ailleurs varie assez peu lorsqu'on augmente le pourcentage massique du V. D'après la littérature, lors d'une étude de ces mêmes alliages par mécanosynthèse, il a été montré que l'ajout d'un métal ductile au tungstène (qui est un métal

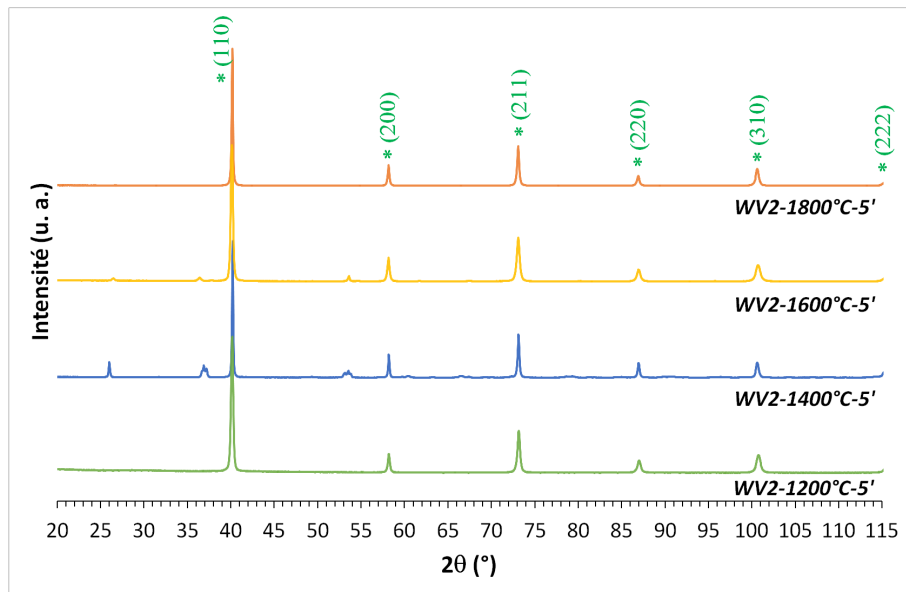


FIGURE 5.11 – Diffractogrammes des rayons X des massifs WV2 élaborés par SPS à différentes température de frittage ($T = 1200^{\circ}\text{C}$, 1400°C , 1600°C et 1800°C pendant $t = 5$ minutes); (*) : pics de la structure BCC, avec les indices de Miller correspondant. Les autres pics proviennent des oxydes de tungstène (WO_2 , WO_3).

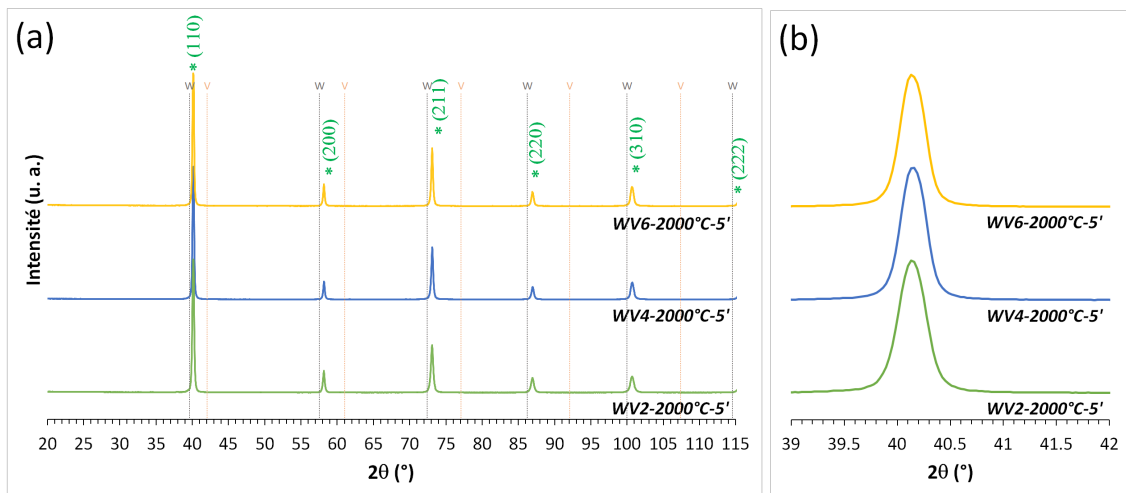


FIGURE 5.12 – Diffractogrammes des rayons X des massifs de tungstène-vanadium élaborés par SPS, $P=100\text{MPa}$. (a) Diffractogrammes RX des échantillons WV2-2000°C-5', WV4-2000°C-5' et WV6-2000°C-5'; (b) zoom du premier pic.

Echantillons	Conditions de frittage	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)
WV2	1800°C-1'	3,1678	58,9
	2000°C-5'	3,1671	64,0
WV4	1800°C-1'	3,1660	57,7
	2000°C-5'	3,1661	73,3
	2000°C-15'	3,1687	80,1
WV6	2000°C-5'	3,1666	74,3
	2000°C-15'	3,1663	78,5

TABLE 5.6 – Paramètre de maille et taille des cristallites des massifs WV2, WV4 et WV6.

fragile) peut retarder le raffinement de grain liée au broyage[32], dont la taille varie peu avec l'augmentation de la teneur en vanadium (V). A l'inverse, l'ajout d'oxyde d'yttrium III (Y_2O_3) a une forte influence sur la taille finale des cristallites, suite à des différences significatives des propriétés intrinsèques du V et de Y_2O_3 , mais également liées à la taille initiale des particules ajoutées [33].

La Figure 5.13 présente les diffractogrammes de la poudre de WV4 frittée à 1800°C avec un plateau d'une minute et à 2000°C pour des plateaux de 5 et 15 minutes, afin d'étudier l'influence de la température et de la durée de palier sur la densité du massif. Les trois massifs présentent une structure cristalline cubique centrée (BCC), avec un résultat proche de celui obtenu pour WV2 fritté aux mêmes températures. En ce qui concerne la densité finale, elle ne s'améliore que faiblement lorsqu'on augmente la température de frittage à 2000°C (temps de palier de 5 minutes). Pour la même température de frittage de 2000°C, il semble que le temps de palier favorise un décalage des pics vers les positions caractéristiques du vanadium (Figure 5.13(b)). Néanmoins, avec un temps de palier plus long, 15 minutes, la densité du massif ne s'améliore pas, et a même tendance à diminuer. Sur l'ensemble de nos échantillons, nous avons constaté une perte de masse de l'ordre de 50% de la masse initiale.

L'influence du temps de palier a également été étudiée sur la poudre d'alliage WV6 en effectuant deux densifications à 2000°C, pendant 5 et 15 minutes respectivement. Les deux diffractogrammes indiquent la seule présence de la structure cristalline cubique centrée (BCC).

Quant à la masse de la pastille, nous obtenons un résultat similaire à celui de WV4-2000°C-15', avec une perte de masse supérieure à 50%. Les diffractogrammes RX des massifs WV6-2000°C-5' et WV6-2000°C-15' sont présentés sur la Figure 5.42 en Annexe, section 5.9.

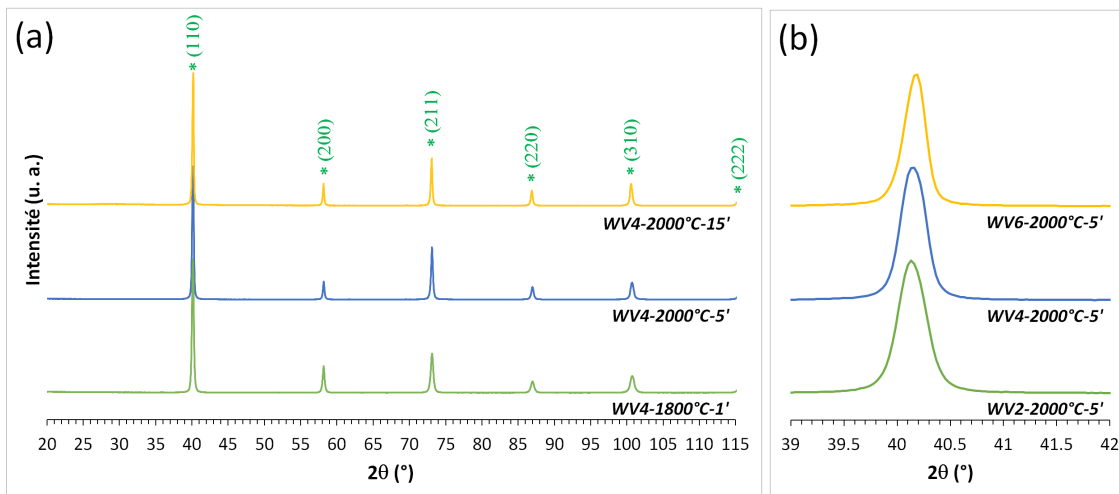


FIGURE 5.13 – Diffractogrammes des rayons X des massifs WV4 élaborés par SPS, $P=100\text{MPa}$. (a) Diffractogrammes RX des échantillons WV4-1800°C-1', WV4-2000°C-5' et WV4-2000°C-15'; (b) zoom du premier pic.

5.3.3 Analyse chimique élémentaire (EDX)

Pour vérifier la répartition des deux éléments dans les différentes régions, l'analyse dispersive en énergie EDX a été effectuée sur la surface du massif WV6-2000°C-5', Figure 5.14, où les régions A et B représentent respectivement les régions appauvries et enrichies en V. Néanmoins, le vanadium est bien détectable sur l'ensemble de l'échantillon. De même, pour la région riche en V, nous avons bien la présence des raies caractéristiques du W, ce qui confirme la formation d'alliages W-V, avec des zones plus au moins riches en W et V. Des observations similaires avaient été obtenues dans la littérature pour des échantillons W-V frittés par SPS et HP [18, 25]. La présence du pic de carbone est quant à elle due soit aux impuretés présentes à la surface du massif, soit à la diffusion du carbone contenu dans le Papyex lors du processus de frittage SPS.

Afin de confirmer la présence de phases d'oxydes observées en DRX sur les échantillons frittés à basse température, une analyse EDX a été effectuée sur le massif WV2-1400°C-5' où l'on observe nettement le pic caractéristique de l'oxygène. L'ensemble des spectres EDX des massifs WV2 et WV4 2000°C-5' sont illustrés sur la Figure 5.43 et Figure 5.44, respectivement, en Annexe, section 5.10. Des résultats similaires sont observés pour l'ensemble des massifs de WVx-2000°C-5' (WV2, WV4 et WV6), avec la présence de zones plus au moins riches en V. Des résultats semblables, également obtenus par SPS, présentant des zones plus au moins riches en W et V, sont rapportés dans les références [25, 31].

De même, Munoz *et al.* [27] ont développé des alliages de tungstène-vanadium synthétisés par broyage et frittés par HIP, avec une taille moyenne de grains $20\ \mu\text{m}$. Ils obtiennent des résultats similaires au niveau de l'analyse EDX, et constatent la présence de zones plus

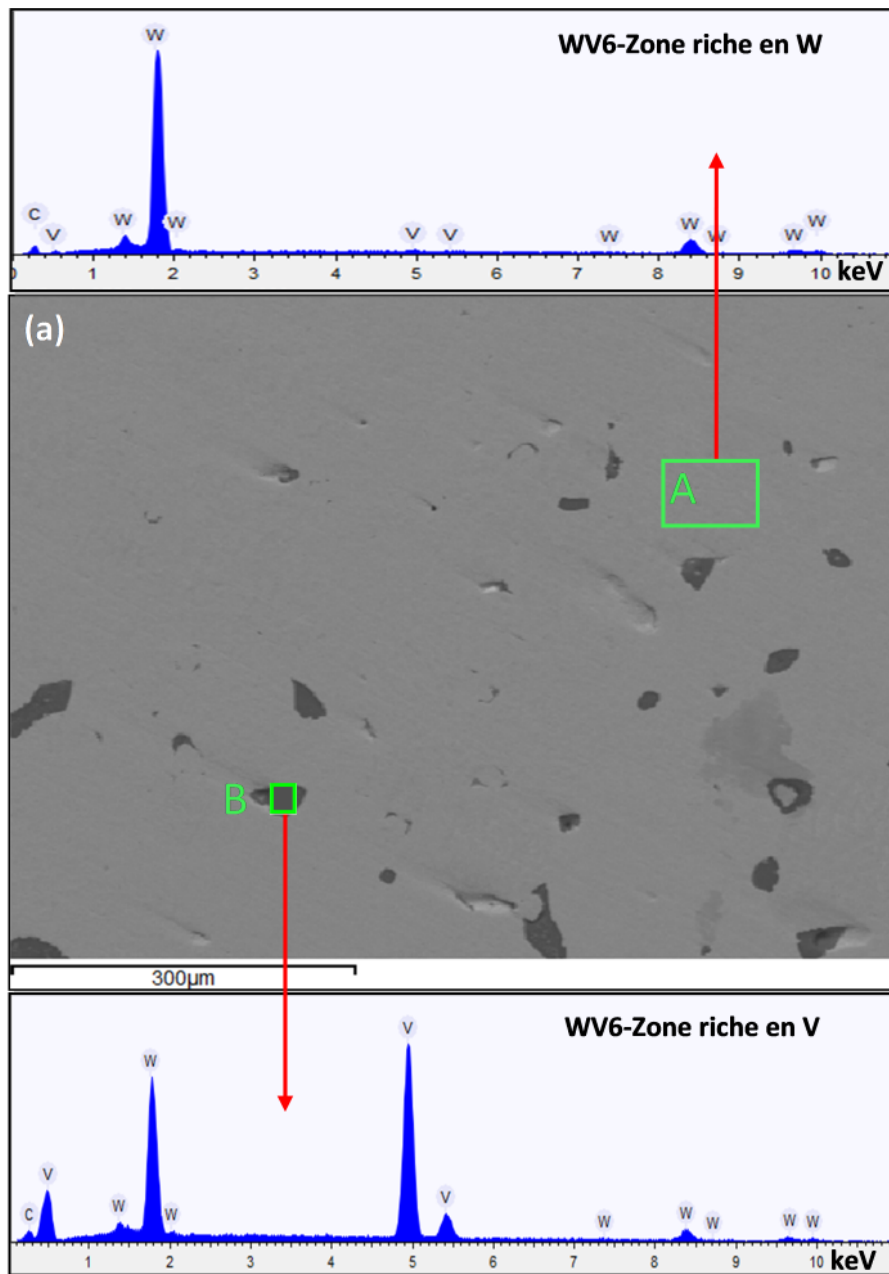


FIGURE 5.14 – Spectres EDX du massif WV6-2000°C5'; (a) Image MEB du massif analysée, où A et B sont des zones riches en W et V respectivement.

riches en vanadium et d'autres plus riches en tungstène. Le même phénomène de ségrégation partielle de particules de V a été rapporté dans l'alliage W-V fritté par HIP [23].

La distribution chimique élémentaire du massif de WV6-2000°C-5' est présentée sur la Figure 5.15. La surface du massif est composée de zones riches en W, majoritaires, apparaissant en gris clair, et de zones riches en vanadium, de couleur plus foncée. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Kameel Arshad *et al.* [25, 34]. Comme nous l'avons vu précédemment, à cette température de frittage, la plupart des impuretés contenant de l'oxygène sur la surface de la poudre est évaporée et éliminée de l'échantillon au cours du processus de Frittage SPS [16].

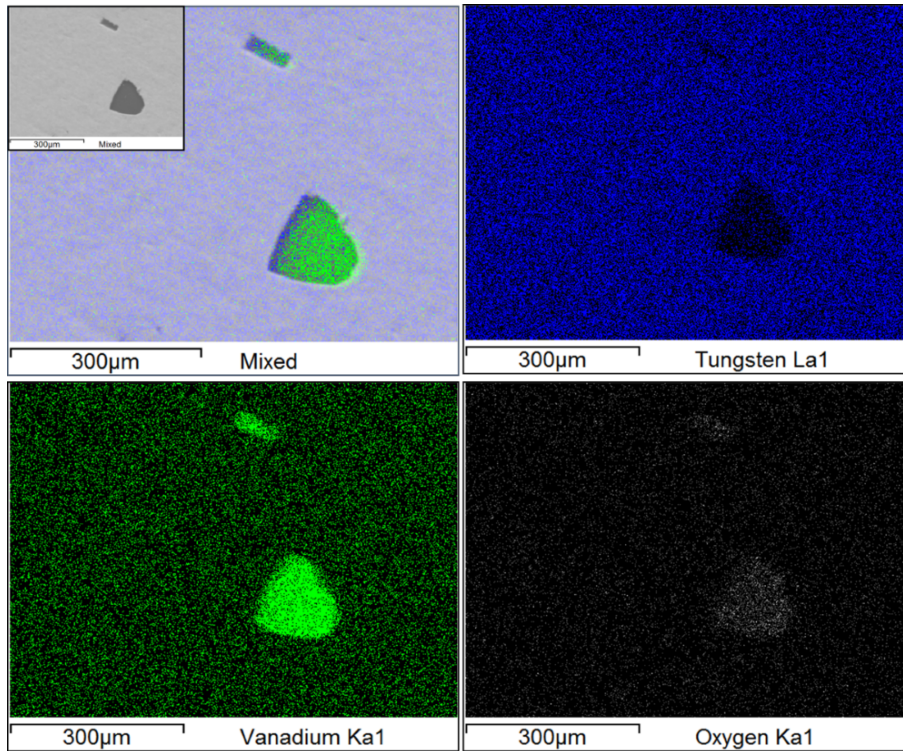


FIGURE 5.15 – Cartographies chimiques élémentaires du massif WV6-2000°C-5'. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en blanc, le carbone.

Notons que l'oxygène semble avoir une affinité particulière pour les zones riches en vanadium, ce qui peut s'expliquer du fait de l'existence d'une solubilité à l'état solide de l'oxygène dans le vanadium (jusqu'à 15 at% selon la température), alors que rien de tel n'existe dans le tungstène. Contrairement à ce qui avait été rapporté en [16], nous n'observons pas de précipitation d'oxydes aux joints de grain.

5.3.4 Analyse microstructurale (EBSD)

De même que pour le tungstène pur, la Figure 5.16 présente les cartographies EBSD des échantillons WV2-2000°C-5', WV4-2000°C-5' et WV6-2000°C-5'. Ces trois échantillons ayant été obtenus avec les mêmes conditions de frittage, nous pouvons déduire de cette figure l'influence directe du taux de vanadium sur la microstructure finale, sachant que les différences observées résultent non seulement des paramètres du frittage, mais aussi de l'ensemble des autres étapes de la chaîne d'élaboration, le comportement des différents échantillons pouvant être différent dès l'étape de la synthèse des poudres.

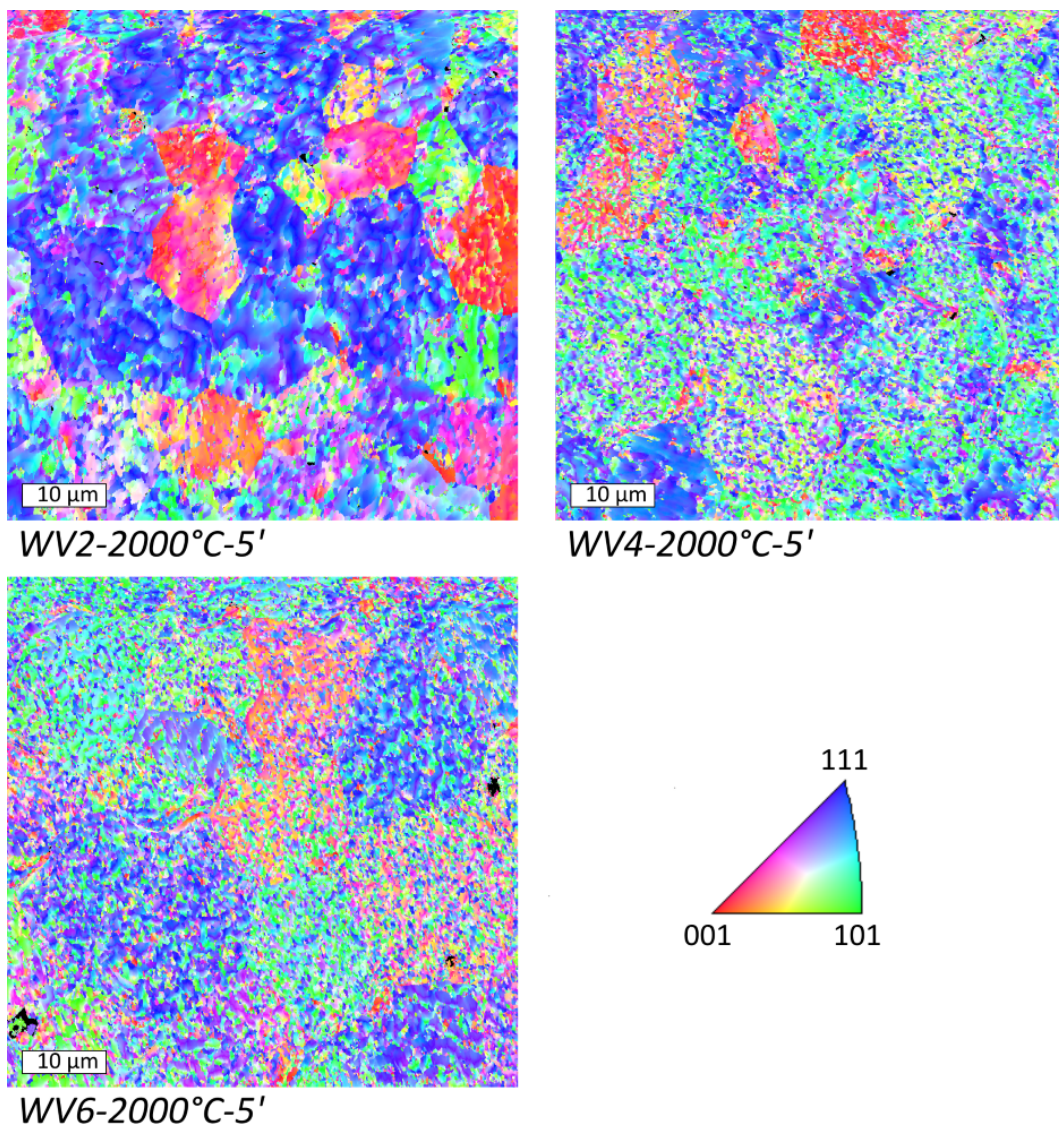


FIGURE 5.16 – Cartographie EBSD donnant l'orientation cristallographique des grains des échantillons WV2-2000°C-5', WV4-2000°C-5' et WV6-2000°C-5'.

Comme précédemment, nous pouvons observer sur cette figure des structures micro-métriques divisées en structures plus fines. Dans le cas de l'échantillon WV2-2000°C-5', cette sous-structure est composée de ce qui apparaît non pas comme une nanostructure vraie, mais plutôt comme des gradients progressifs d'orientation cristalline. Il semble donc que nous n'avons pas, dans la sous-structure, de vrais joints de grains mais plutôt ce qu'il est classique d'appeler des "sous-joints", ou joints de grains à faible désorientation (LAGB, *Low Angle Grain Boundaries*). Néanmoins, une telle sous-structure ne signifie pas un "échec", car il reste à ce stade possible qu'elle soit suffisante pour apporter l'amélioration recherchée en termes de propriétés mécaniques.

Pour l'échantillon WV6-2000°C-5', au contraire, nous retrouvons une microstructure beaucoup plus fine, très régulière, avec des gradients d'orientation cristalline apparemment absents, mais il reste possible qu'au sein de ce que nous avons qualifié de sous-structure nanométrique, les angles de désorientation d'un grain à l'autre restent suffisamment petits pour que l'on ne puisse pas les sortir de la catégorie des LAGB. Néanmoins, une différence drastique est nettement visible entre cet échantillon et l'échantillon WV2. Nous observons également sur cette micrographie EBSD quelques zones noires, ce qui signifie que le logiciel n'a pas réussi à indexer les lignes de Kikuchi. Il ne s'agit cependant pas de pores, mais plutôt de défauts de polissage, correspondant à des grains qui se sont fait arrachés, comme nous pouvions en voir la trace sur la figure 5.14, obtenue sur le même échantillon. Notons finalement que l'analyse EBSD ne distingue pas les zones riches en W ou riches en V, car la structure cristallographique de ces deux types de zones est identique.

Dans le cas de l'échantillon WV4-2000°C-5', finalement, il semble que nous nous trouvions dans une situation intermédiaire, comparable à ce que nous avons pour le W pur, Figure 5.5, avec deux types de sous-structure, l'une nanométrique sur l'essentiel de la surface, l'autre apparemment constituée de gradients d'orientations cristallines (en bas à gauche notamment).

De même que précédemment, et avec les mêmes précautions, on peut tirer de ces cartographies une idée sur la texture. Afin de minimiser la partialité du résultat, l'analyse a été faite sur une surface plus large, $275 \times 275 \mu m$, soit une surface 21 fois plus grande environ pour l'échantillon WV6-2000°C-5'. Cette analyse étant plus longue, le pas d'analyse ne pouvant être trop réduit du fait de la nanostructure, elle n'a pas été répétée sur les autres échantillons.

La figure 5.17 présente les résultats ainsi obtenus, sur laquelle nous pouvons observer des couronnes bien définies qui pourraient indiquer que l'apparente texture de l'échantillon est bien réelle. Néanmoins, en l'absence de mesure de texture par diffraction des rayons X, il nous semble plus prudent de laisser ce résultat au conditionnel.

Finalement, la Figure 5.18 présente les figures de pôle inverse des trois échantillons de tungstène-vanadium, qui semblent indiquer une texture d'autant plus forte que le taux de

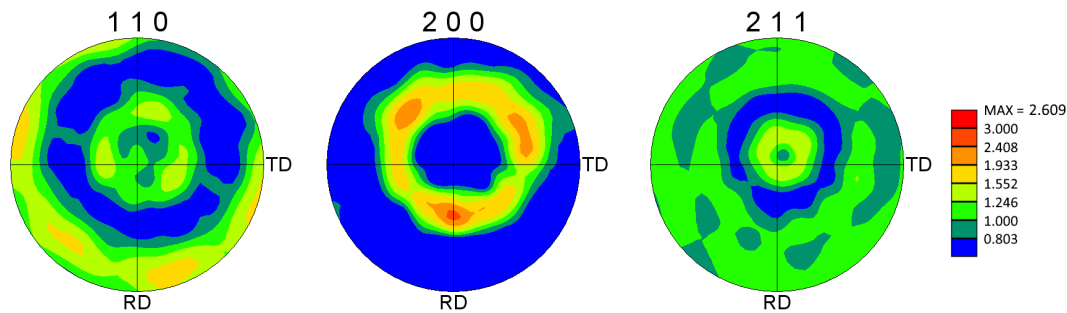


FIGURE 5.17 – Figures de pôle 110, 200 et 211 de l'échantillon WV6-2000°C-5'.

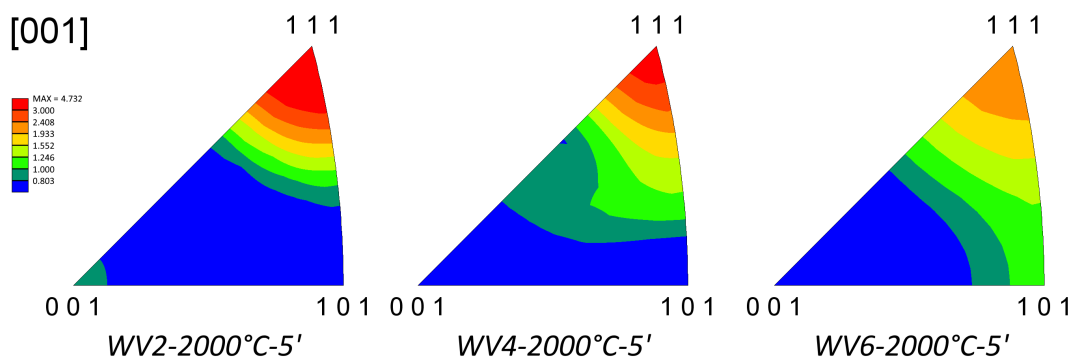


FIGURE 5.18 – Figures de pôle inverse des échantillons WV2-2000°C-5', WV4-2000°C-5' et WV6-2000°C-5'.

vanadium est faible. Ce résultat est cependant plus difficile à expliquer que dans le cas du tungstène pur, les poudres d'alliage WV présentant une structure sphéroïdale, Figure 4.15.

5.3.5 Propriétés mécaniques

5.3.5.1 Essai de Microdureté

Des essais de microdureté ont été effectués pour quantifier l'influence du V sur la dureté des alliages à base de W. La Figure 5.19 illustre l'empreinte de dureté laissée par l'indenteur à la surface du massif WV4-2000°C-5'. Il s'agit de l'empreinte typique d'un matériau ductile, du fait de l'absence de fissures aux coins de la pyramide. Les valeurs de la dureté Vickers retenues résultent d'une moyenne de dix mesures, avec une charge de 200 g (1,96 N) pendant 10 s et sont regroupées dans le Tableau 5.7. Les données obtenues pour les échantillons WV2 sont assez similaires à ce que nous avons obtenu pour le W pur. Toutefois, lorsque la teneur en V augmente à 4 ou à 6% massique, la valeur de la dureté augmente, à 410,9 HV et 460,3 HV respectivement. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'augmentation de la teneur en vanadium améliore la consolidation en augmentant la densité relative, sans augmenter la taille des grains (Tableau 5.6), ce qui entraîne une augmentation significative

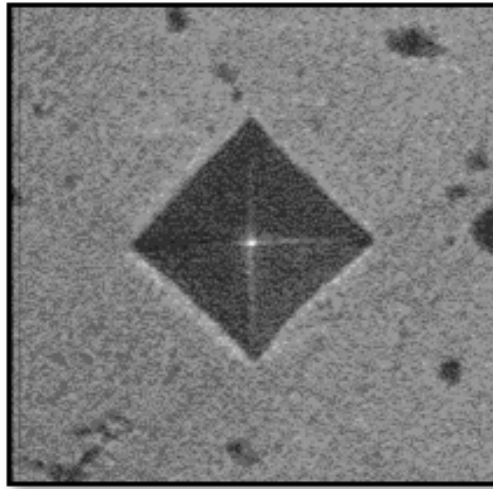


FIGURE 5.19 – Empreinte de dureté Vickers sur la surface du massif WV4-2000°C-5'.

Échantillons	Conditions de frittage	Dureté Vickers
WV2	1200°C-5'	383,5
	1400°C-5'	349,7
	1600°C-5'	375,7
	1800°C-5'	254,7
	2000°C-5'	370,2
WV4	1800°C-1'	352,8
	2000°C-5'	410,9
	2000°C-15'	310,3
WV6	2000°C-5'	460,3
	2000°C-15'	375,7

TABLE 5.7 – Valeurs de dureté Vickers (HV) des massifs de tungstène-vanadium en fonction de la température de frittage et du temps de palier.

de la dureté. Ces résultats sont assez semblables au travail effectué par Rieth et Dafferner [35], Arshad *et al.* [31] et Guo *et al.* [18], bien que la composition, la taille des particules des précurseurs W et V, le procédé d'élaboration (broyage) et la technique de frittage (HP) soient différents.

La Figure 5.20 résume les valeurs de microdureté Vickers des échantillons frittés à 2000°C-5' présentées ci-dessus, qui augmentent à peu près linéairement en fonction du pourcentage massique en vanadium. Cette linéarité s'explique par le fait que l'ajout du V dans l'al-

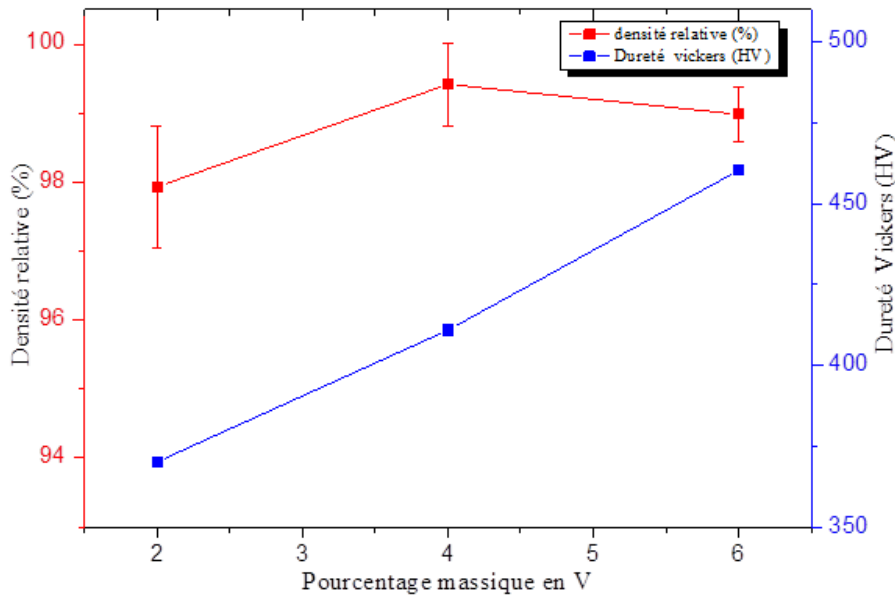


FIGURE 5.20 – Variation de la densité relative (%) et la dureté Vickers en fonction du pourcentage massique du Vanadium (WV2, WV4 et WV6), pour les échantillons frittés à 2000°C-5'.

liage favorise la densification, mais aussi par un effet de solution solide. En résumé, le vanadium participe à une forte augmentation de la microdureté par rapport au W pur.

5.3.5.2 Essai de compression

La figure 5.21 montre les résultats du test de compression effectué sur l'échantillon WV2-2000°C-5'. En insert, cette figure représente la contrainte (σ) nominale et la déformation (ϵ) nominale de l'échantillon, déduite directement à partir des paramètres enregistrés sur la machine de test. Etant donnée la déformation de l'échantillon, dont la longueur diminue au cours du test et, en supposant (ce qui est à peu près vrai) que le volume de l'échantillon reste constant, ces contraintes et déformations ne sont pas véritablement subies par l'échantillon. En effet, la contrainte est calculée en divisant la force par la section de l'échantillon :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (5.1)$$

et une estimation de la section réelle de l'échantillon, meilleure que de prendre simplement la section initiale, doit être prise en compte. Le même genre de considération doit être faite pour la déformation, à ceci près que l'ajustement se fait alors non sur la section mais sur la longueur de l'échantillon. Ainsi, en faisant l'approximation que l'échantillon demeure tout au long du test sous la forme d'un parallélépipède rectangle, avec

$$L \cdot S = C^{te} \quad (5.2)$$

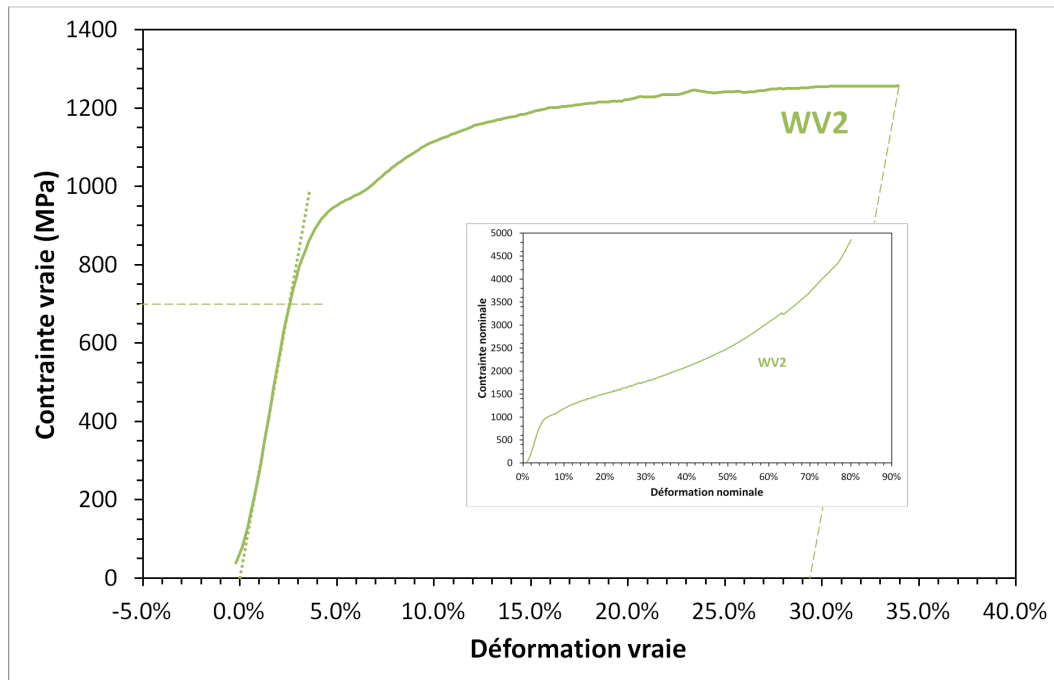


FIGURE 5.21 – Essai de compression sur l'échantillon WV2-2000°C-5'.

nous pouvons poser :

$$\sigma_{vrai} = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0} \cdot \frac{S_0}{S} = \sigma_{nominale} \cdot \frac{S_0}{S} \quad (5.3)$$

$$\epsilon_{vrai} = \ln\left(1 - \frac{h - h_0}{h_0}\right) = \ln(1 + \epsilon_{nominale}) \quad (5.4)$$

où S et S_0 représentent la section et la section initiale de l'échantillon, respectivement, h et h_0 représentent la hauteur et la hauteur initiale de l'échantillon, respectivement.

Ces calculs permettant de déterminer σ_{vrai} et ϵ_{vrai} ne restent cependant valides que dans la mesure où la courbe reste croissante; en effet, à partir du moment où la valeur de σ_{vrai} commence à diminuer, cela signifie que des processus d'endommagement ont pris place, et le calcul permettant de déterminer la contrainte et celui permettant de déterminer la déformation perdent leur sens.

Cet essai de compression a été arrêté avant que la machine n'enregistre une rupture franche, qui aurait été accompagnée d'une chute brutale de la contrainte nominale. Néanmoins, l'échantillon avait bien subi une fracture, et la courbe donnant σ_{vrai} a donc été arrêtée à une valeur de σ_{vrai} de 33,9%, valeur qui a été ramenée à une ductilité de 29,2%, compte tenu du module d'élasticité déterminé en début d'essai.

L'essai ayant été réalisé à température ambiante, alors que le tungstène est réputé fragile, avec une température de transition ductile-fragile (DBTT) de l'ordre de 600°C, ce ré-

sultat est extrêmement encourageant, et dépasse même les résultats habituellement enregistrés pour les plus ductiles des alliages de tungstène, à base de rhénium, élément d'alliage qui est, rappelons-le, interdit dans le cadre de la fusion.

Notons que ces résultats vont à l'encontre de ce qui avait été reporté par Rieth *et al.* [36], qui ont étudié la ductilité d'autres alliages à base de W, c'est-à-dire WTa5, WV5, WMo25, WMo50, et ont constaté que leur température de transition fragile-ductile (DBTT) est presque plus élevée que celle du W pur. L'un des alliages étudiés étant également à base de vanadium, cet élément d'alliage peut donc n'être bénéfique que dans un faible domaine de concentration, et une optimisation de la teneur en vanadium doit donc être effectuée, tout en tenant compte de la présence éventuelle d'autres éléments d'alliage.

5.3.6 Conclusion sur les alliages WV

L'influence de la teneur en vanadium des alliages W-V sur la densité relative, la microstructure et la dureté a été étudiée. Bien que la littérature suggère que la densité relative de ces alliages augmente avec la teneur en vanadium [19, 25, 26], nous avons obtenu des échantillons presque entièrement densifiés après consolidation par SPS, 2000°C-5'. De manière similaire à ce que nous avons observé pour le tungstène précédemment, il semble donc que les poudres synthétisées par SHS présentent une aptitude à la densification particulière, permettant ainsi d'obtenir des échantillons denses.

Quelle que soit la teneur en vanadium, nous n'observons pas de variation significative sur les tailles des particules calculées par affinement de Rietveld, avec une taille moyenne variant dans la gamme 60-80 nm, les tailles les plus petites étant cependant observées pour le taux de vanadium le plus faible. De même, nous n'observons qu'un faible grossissement de grains par l'augmentation de la température de frittage de 1800°C à 2000°C, ou par l'augmentation du temps de palier de 5 à 15 minutes.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, il est difficile de tirer des conclusions définitives quant aux résultats de dureté, du fait de variations importantes sur les valeurs mesurées, sans tendance particulière, lorsque l'on fait varier les conditions de frittage. Il est possible que ces variations importantes soient cependant liées à la présence d'oxydes dont la teneur change fortement lorsque l'on fait varier les conditions de frittage. Cependant, les trois compositions frittées dans les mêmes conditions semblent indiquer une augmentation de la dureté avec la teneur en vanadium.

Enfin, des résultats très prometteurs ont été obtenus lors de l'essai de compression mené sur l'échantillon WV2-2000°C-5', avec une ductilité de l'ordre de 30%.

5.4 Elaboration de tungstène-chrome massif par SPS

Une voie possible pour augmenter la résistance à l'oxydation du W est d'utiliser le chrome (Cr) comme élément d'alliage. En effet, cet élément s'oxyde préférentiellement et pas-

sive le matériau en formant un film protecteur Cr_2O_3 qui va protéger le W contre une oxydation ultérieure [37, 38, 39, 40]. Parce que les coefficients d'interdiffusion dans le système W-Cr sont faibles, il est difficile de préparer des alliages W-Cr denses par métallurgie des poudres, cette méthode nécessitant généralement l'ajout d'additifs de frittage [41]. Il a par exemple été rapporté que le Pd (Palladium) activait le système de diffusion dans le W-Cr en formant un eutectique Cr-Pd [41, 42]. Cependant, la formation de cette phase à bas point de fusion affecte les performances des alliages de W à haute température. De plus, le Pd est rare et onéreux, et augmente donc le coût de fabrication des matériaux. Comme pour le tungstène et les alliages W-V, le broyage mécanique à haute énergie, réduisant la taille des particules à l'échelle nanométrique, a été envisagé pour améliorer le frittage des poudres W-Cr [39, 43]. Simultanément, ce broyage permet également la synthèse de l'alliage à partir de poudres micrométriques. L'inconvénient de cette approche réside dans le fait que le broyage doit être de longue durée et nécessite donc une consommation d'énergie importante, entraînant inévitablement une contamination par le milieu de broyage. Durant notre travail, nous avons synthétisé des poudres d'alliage de W-Cr par SHS (Chapitre 4). Ce procédé nous a permis d'avoir des particules nanométriques, facilitant la densification par SPS.

Des pastilles d'alliages de tungstène-chrome de 10 mm de diamètre et ayant une épaisseur variant de 2 à 4 mm sont élaborées par métallurgie des poudres en utilisant le SPS, à partir des poudres synthétisées par SHS. Plusieurs températures et temps de Frittage ont été étudiés, dans le but d'obtenir la meilleure densification. La pression utilisée est toujours de 100 MPa. Le Tableau 5.8 présente les conditions SPS appliquées au frittage des poudres.

Échantillons	Température de frittage (°C)	Temps de palier (min)	Pression (MPa)
WCr2	1800	1	100
WCr4	1600	1	100
	1800	1	100
	1800	5	100
	2000	15	100
WCr6	1800	1	100

TABLE 5.8 – Paramètres de densification des échantillons de W-Cr.

L'ensemble des cycles SPS des échantillons de W-Cr frittés par SPS à différentes températures (1600°C, 1800°C et 2000°C) et temps de palier (1, 5 et 15 minutes) présentent les mêmes pics sur le profil du déplacement selon l'axe z. Nous rapportons ici l'exemple de l'échantillon WCr4-1800°C-1'-100 MPa (Figure 5.22).

Pratiquement, les phénomènes observés sont similaires à ceux que nous avons sur les poudres de W et d'alliages W-V (Figures 5.1 et 5.8, respectivement). Cependant, le pic indiqué par la flèche rouge à la $T=1475^\circ\text{C}$, correspondant à la température de fusion des oxydes amorphes (WO_2 , WO_3) présents dans la poudre de départ, est moins intense par rapport au

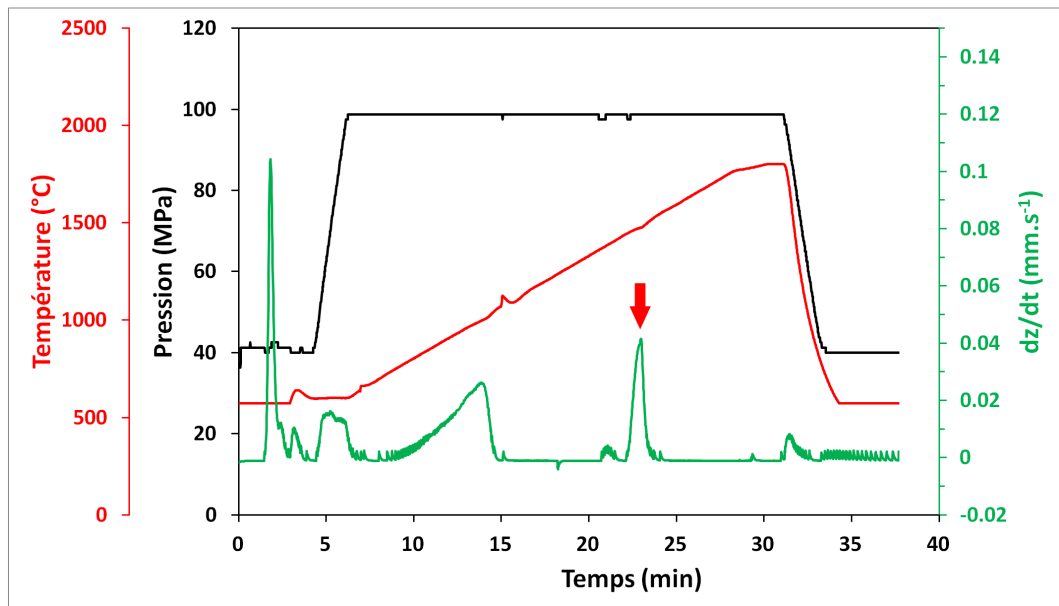


FIGURE 5.22 – Cycle de température et de pression, et comportement du déplacement de l'axe z lors de la densification de la poudre WCr4-1800°C-1', P=100MPa.

pic observé lors du frittage du W. Par contre, il est un peu plus intense que celui que nous avons observé au cours du frittage des alliages W-V. L'épaisseur des pastilles obtenues varie entre 3 et 4 mm (Figure 5.23). Notons finalement que lors du frittage des poudres de W-Cr, nous avons perdu peu de matière initiale comparée au massif de W.

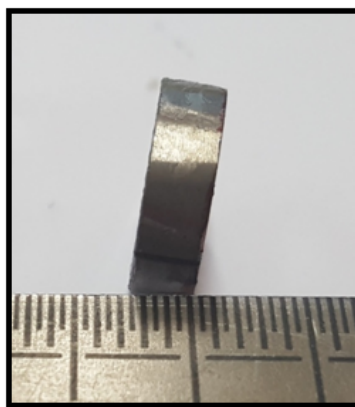


FIGURE 5.23 – Photographie d'une pastille obtenue après le frittage (SPS) de la poudre WCr4-2000°C-5', P = 100 MPa.

5.4.1 Mesure de la densité

La densité relative des massifs W-Cr a été mesurée selon le principe d'Archimède. Le Tableau 5.9 regroupe les valeurs de densité relative (%) des massifs de tungstène-chrome en fonction de la température de frittage et du temps de palier. La densité des massifs W-Cr augmente avec le pourcentage massique (Figure 5.32) et la température de frittage. Il a été rapporté par ailleurs [44] que la densité relative peut être améliorée par l'ajout de Fe, Cr et Ni à une teneur de 1% massique, ce qui est confirmé par nos résultats.

Échantillons	Conditions de frittage	Densité relative
WCr2	1800°C-1'	98,10
WCr4	1600°C-1'	90,86
	1800°C-1'	99,91
	1800°C-5'	99,78
	2000°C-15'	98,85
WCr6	1800°C-1'	99,12

TABLE 5.9 – Valeurs de densité relative (%) des massifs de tungstène-chrome en fonction de la température de frittage et du temps de palier.

5.4.2 Analyse structurale (DRX)

La Figure 5.24 présente les diffractogrammes RX obtenus pour les massifs de WCr4 à différentes températures de frittage (1600°C, 1800°C et 2000°C). Les principaux pics de la phase cubique centrée BCC (hkl) = (110), (200), (211), (220), (310) sont identifiés par des étoiles sur les 4 diffractogrammes. Le massif WCr4-1600°C-1' présente des sous-produits non identifiés (probablement des oxydes complexes à base de WO₂, WO₃, Cr₂O₃...). Par contre, dès que la température de densification atteint 1800°C, nous n'observons plus que les seuls pics de la phase BCC sur les diagrammes de diffraction. La seule différence entre les échantillons densifiés à 1800°C et 2000°C se situe au niveau des mesures de densité détaillées par la suite. Néanmoins, sur les 4 diffractogrammes, outre la disparition des pics des phases d'oxyde, on constate la disparition des épaulements observés sur la poudre d'alliage WCr4 synthétisé par SHS. Ainsi, la Figure 5.25 présente les diffractogrammes RX obtenus pour le massif de WCr4-1800°C-1' comparé à la poudre de WCr4 synthétisée par SHS. Les flèches rouges indiquent les épaulements sur le diffractogramme de la poudre, qui disparaissent une fois la poudre frittée par SPS. On constate aussi une nette diminution de la quantité des sous-produits. L'élaboration par SPS améliore donc nettement la qualité du diagramme de diffraction, en favorisant la diffusion du chrome dans le tungstène.

Pour les autres massifs à base de chrome et tungstène, nous avons choisi d'utiliser ces mêmes conditions de frittage SPS (T = 1800°C, t = 1 minute) pour une meilleure densité. Les diffractogrammes des massifs WCr2, WCr4 et WCr6 sont présentés sur la Figure 5.26. La structure cubique centrée BCC est observée sur les 3 diffractogrammes, qui présentent

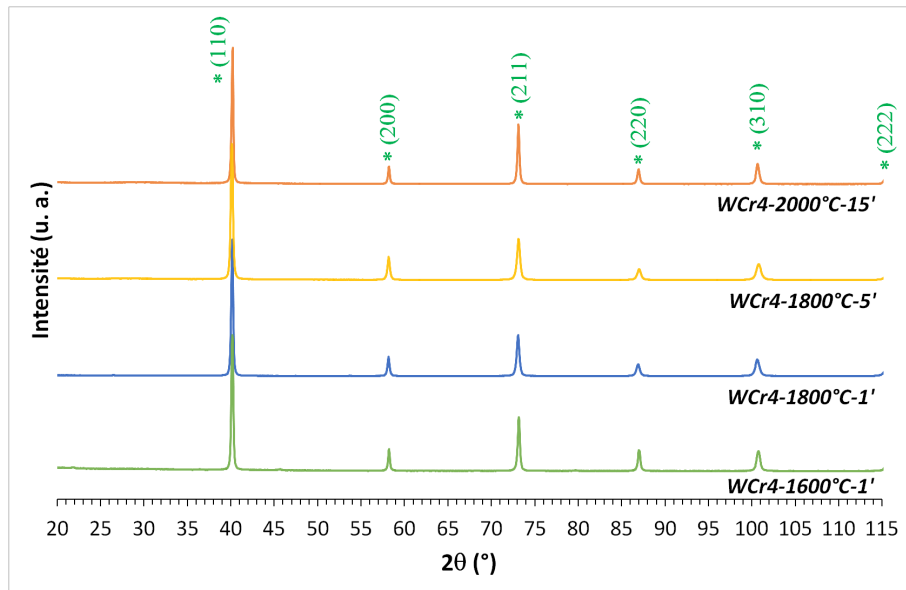


FIGURE 5.24 – Diffractogrammes des rayons X des massifs WCr4-1600°C-1', WCr4-1800°C-1', WCr4-1800°C-5' et WCr4-2000°C-15'; (*) Pics du tungstène, structure BCC avec les indices de Miller correspondant.

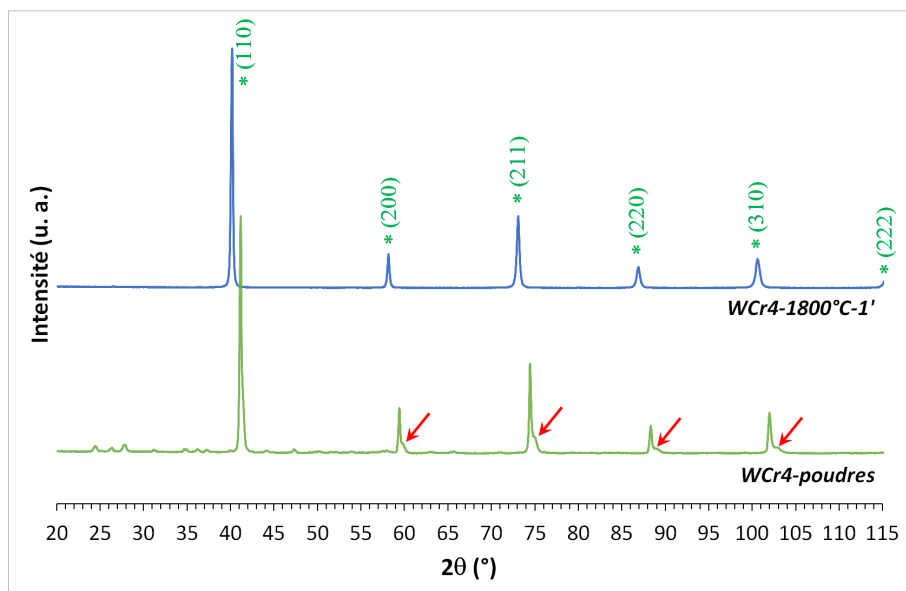


FIGURE 5.25 – Diffractogrammes des rayons X du massif WCr4-1800°C-1'; (*) Pics du tungstène, structure BCC avec les indices de Miller correspondant; autres pics : sous-produits (WO_2 , WO_3 , Cr_2O_3 ,...). Les flèches rouges indiquent les épaulements.

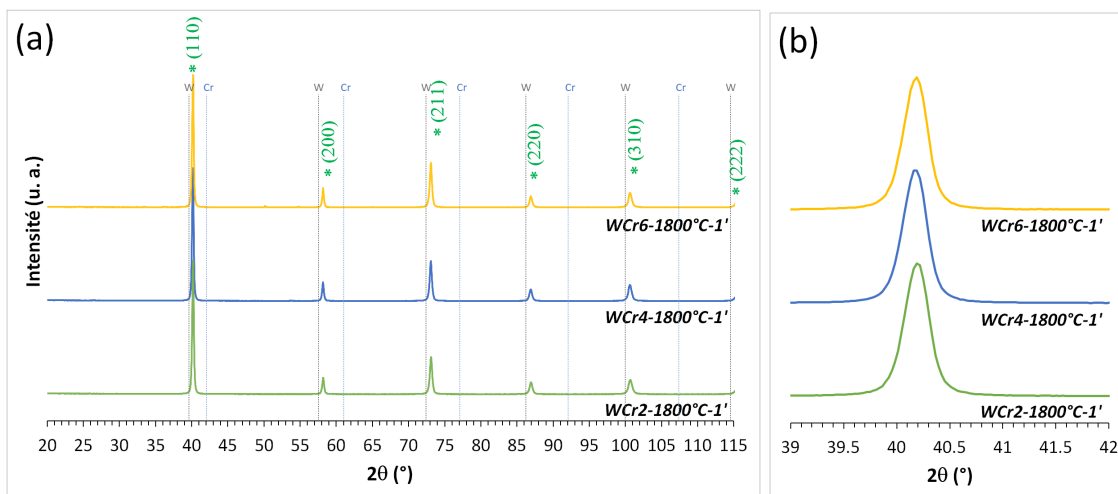


FIGURE 5.26 – Diffractogrammes des rayons X des massifs WCr élaborés par SPS à 1800°C, 1', P=100MPa. (a) Diffractogrammes RX des échantillons WCr2-1800°C-1', WCr4-1800°C-1' et WCr6-1800°C-1'; (b) zoom du premier pic.

peu de différences, conformément à ce qui avait été trouvé en [45]. Le Tableau 5.10 présente les valeurs des paramètres de maille ainsi que la taille des cristallites déterminés par affinement de Rietveld en utilisant le logiciel MAUD. Les positions théoriques des pics du W et du Cr purs, calculées à partir du paramètre de maille du chrome ($a=2.884 \text{ \AA}$, fiche PDF 06-694) et du paramètre de maille du W ($a=3,165 \text{ \AA}$, fiche PDF 04-086) sont représentées conjointement sur la même figure. Les valeurs des paramètres de maille pour les 3 massifs WCr2, WCr4 et WCr6 sont proches, la taille moyenne des cristallites pour les 2 massifs WCr2 et WCr4 est de 68 nm, légèrement plus, 79 nm, pour le WCr6.

Échantillons	Conditions de frittage	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)
WCr2	1800°C-1'	3,1672	68,4
WCr4	1600°C-1'	3.1645	76,0
	1800°C-1'	3,1682	68,5
	1800°C-5'	3,1669	78,0
	2000°C-15'	3,1666	78,3
WCr6	1800°C-1'	3,1676	79,6

TABLE 5.10 – Valeurs du paramètre de maille et de la taille des cristallites des massifs W-Cr.

5.4.3 Analyse chimique élémentaire (EDX)

La Figure 5.27 présente l'image MEB et les résultats de l'analyse dispersive en énergie EDX effectuée sur la surface du massif de WCr6-1800°C-1'.

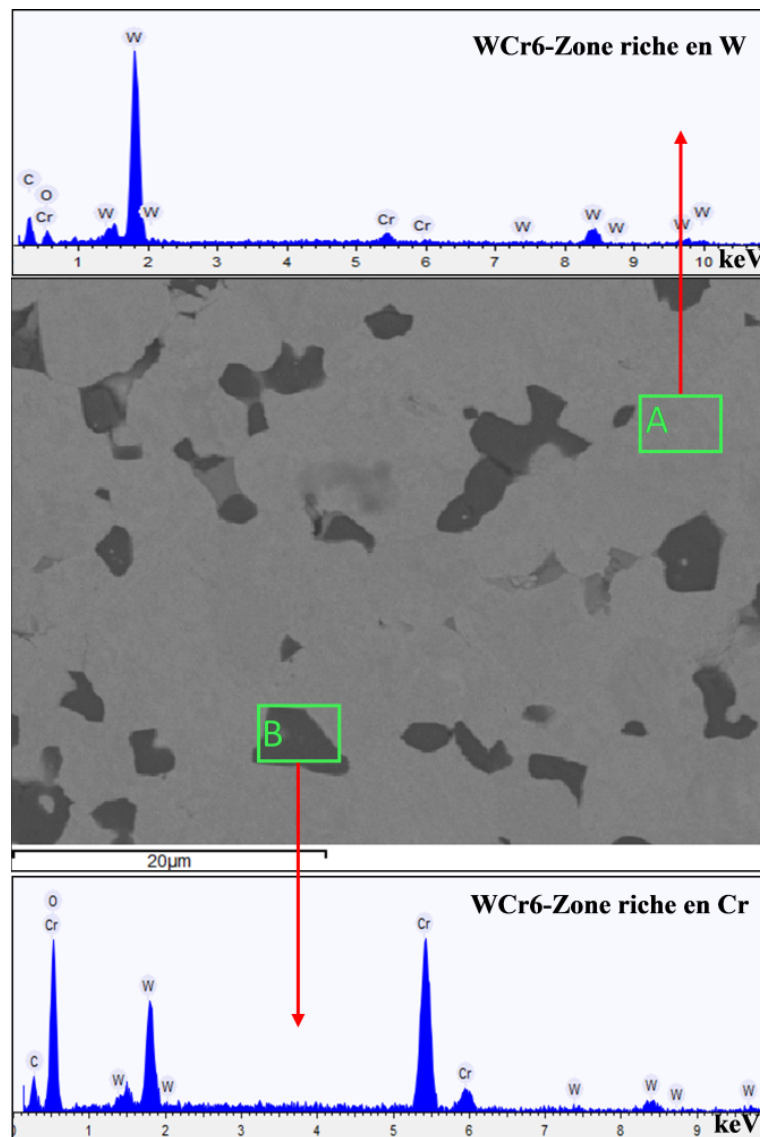


FIGURE 5.27 – Spectre EDX du massif WCr6 élaboré à 1800°C pendant 1 minute; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W et Cr respectivement

Le massif a une microstructure hétérogène composée de deux régions : A et B représentent respectivement les régions enrichies en W et Cr. Il s'agit bien cependant d'alliage dans les deux zones, et l'analyse révèle bien la présence de chrome dans la région enrichie en W, tout comme la présence de tungstène dans la région enrichie en Cr. Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature pour les massifs de W-Cr denses, présentant des zones plus au moins riches en W et Cr [45, 46]. La présence du pic de carbone est due soit aux impuretés présentes sur la surface du massif, soit à la diffusion du carbone contenu dans le Papyex lors du processus de frittage SPS. Afin de confirmer la présence de phases d'oxydes observées en DRX sur les échantillons frittés à basse température, une analyse

EDX a été effectuée sur le massif WCr4-1600°C-1' (Figure 5.45 en Annexe, section 5.11, où l'on observe nettement le pic caractéristique de l'oxygène). L'ensemble des spectres EDX des massifs WCr2 et WCr4 élaborés par SPS à 1800 °C pendant 1 minute est illustré sur les Figures 5.46 et 5.47, respectivement, en Annexe, section 5.11. Une similitude est observée pour l'ensemble des massifs de WCr2, WCr4 et WCr6 frittés à 1800°C pendant 1 minute, avec la présence de zones plus au moins riches en W et Cr.

La Figure 5.28 présente la distribution élémentaire du massif WCr6-1800°C-1'. On distingue deux zones sur la surface du massif de WCr, des zones riches en W de couleur gris clair, et d'autres zones riches en chrome, de couleur plus foncée. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Calvo *et al.* [47].

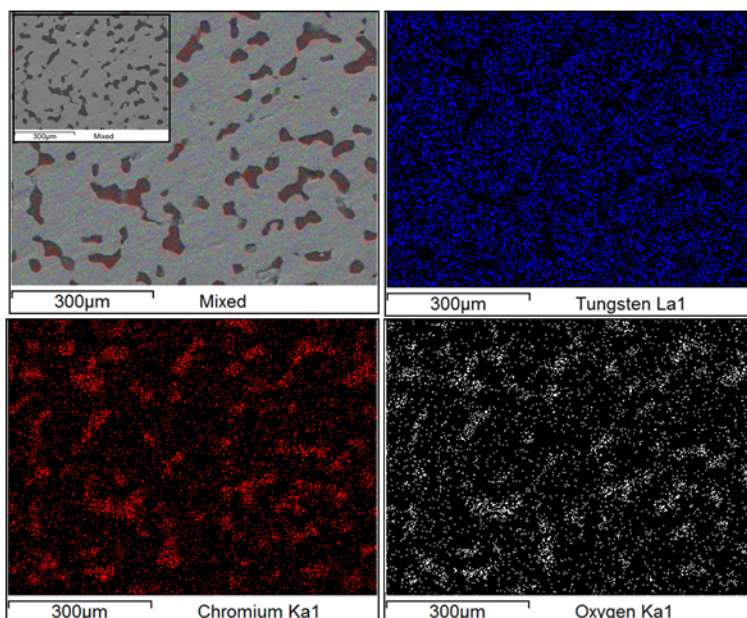


FIGURE 5.28 – Cartographies chimiques élémentaires du massif de WCr6-1800°C-1'. En bleu, le tungstène; en rouge, le chrome; en blanc, l'oxygène.

5.4.4 Analyse microstructurale (EBSD)

La Figure 5.29 présente les micrographies obtenues par EBSD pour les échantillons WCr2-1800°C-1', WCr4-1800°C-1' et WCr6-1800°C-1'. Des observations similaires à ce que nous avons pu obtenir pour les alliages WV peuvent être faites, puisque nous observons encore un mélange d'agglomérats de grains, certains d'entre eux étant constitués d'une sous-structure présentant des grains nanométriques, d'autres présentant des gradients d'orientations cristallines. Cependant, là où, pour les alliages WV, nous passons progressivement d'une structure à gradients d'orientations cristallines jusqu'à une structure à nanograins, la situation est plus complexe ici, puisque nous commençons avec une vraie struc-

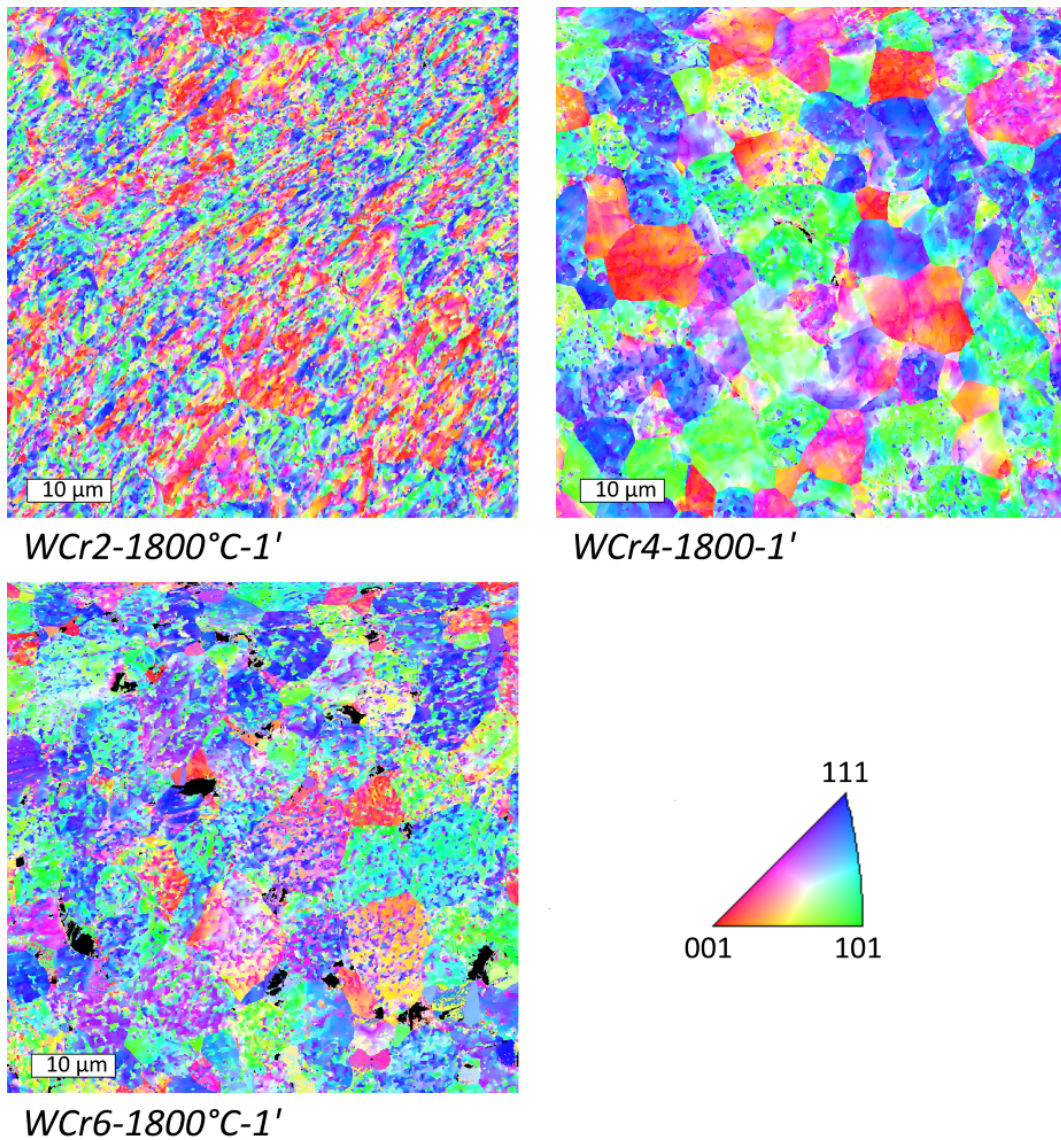


FIGURE 5.29 – Cartographies EBSD donnant l'orientation cristallographique des grains des échantillons $WCr2-2000^{\circ}C-5'$, $WCr4-2000^{\circ}C-5'$ et $WCr6-2000^{\circ}C-5'$.

ture à nanograins à 2% Cr, pour trouver une structure où les gradients d'orientations sont majoritaires à 4% Cr, et pour finalement retrouver une structure à nanograins à 6% Cr.

Tout comme pour les alliages WV, les échantillons les plus riches en éléments d'alliage présentent des zones non résolues, où les figures de Kikuchi n'ont pas permis de déterminer l'orientation cristalline. Une fois encore, ces zones ne correspondent ni à des pores ni à une structure cristalline différente, mais à des zones où la planéité de la surface est insuffisante pour la technique, et correspondent à des zones où des grains ont été arrachés lors du polissage. Ainsi, la figure 5.30 représente conjointement la micrographie MEB et la mi-

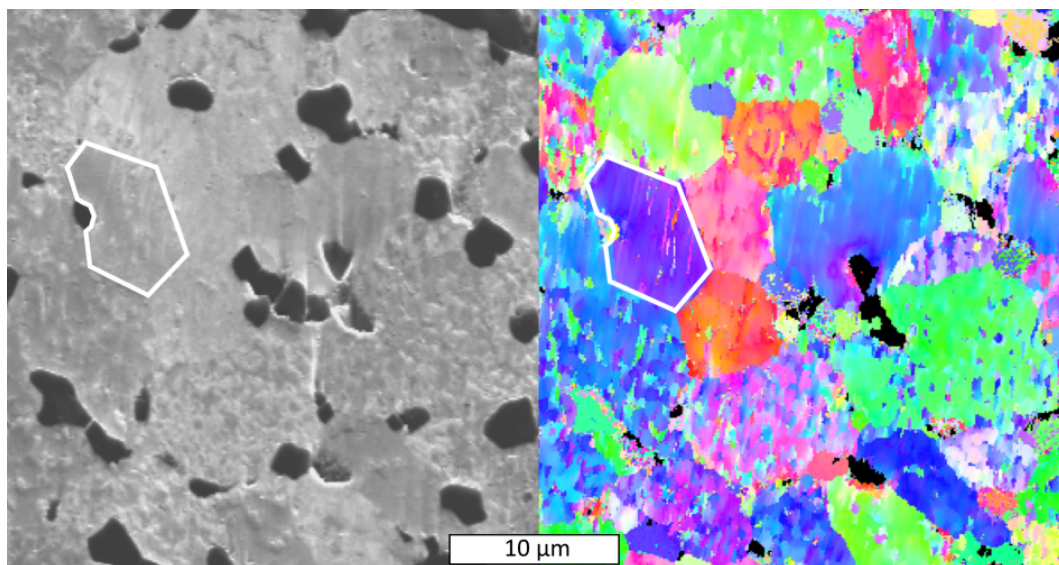


FIGURE 5.30 – Zoom sur la cartographie EBSD de l'échantillon WCr6-2000°C-5', à droite, et micrographie MEB correspondante, à gauche.

crographie EBSD de l'échantillon WCr6-1800°C-1'. On distingue sur la micrographie MEB de zones significativement plus sombres, qui correspondent à des zones riches en Cr, les zones claires étant appauvries en ce même élément. Une telle différence ne s'observe pas pour les échantillons à 2% Cr, mais commence à apparaître à 4%Cr, et correspond naturellement à ce que nous avons observé en EDX. Cependant, la technique EBSD ne permet pas de distinguer les deux types de zones, les deux structures cristallines étant identiques. Sur cette figure, finalement, on distingue clairement que les zones non résolues en EBSD sont en parfaite adéquation avec les zones où des irrégularités de surfaces apparaissent, et qui semblent être dues à l'arrachage de certains grains lors du polissage.

Selon le diagramme de phase du système W-Cr, Figure 4.19, une décomposition de la solution solide de structure cubique centrée BCC, a lieu en deçà de 1677°C, en deux solutions solides de même structure cristalline, l'une plus riche en W, l'autre plus riche en Cr. Ce type de décomposition est appelé décomposition spinodale et pourrait également exister pour les alliages WV, mais à une température significativement plus basse. Il a par ailleurs été démontré que la microstructure produite par la décomposition spinodale peut améliorer les propriétés mécaniques par un affinement de la structure [48], sans doute parce qu'elle participe à un affinement de la microstructure. Cependant, du fait des cinétiques de synthèse et de densification, il est possible qu'une telle décomposition n'apparaisse pas lors de l'élaboration de nos échantillons.

5.4.5 Propriétés mécaniques

5.4.5.1 Essai de Microdureté

Afin d'étudier l'influence de l'ajout de chrome sur la dureté des alliages à base de W, des essais de microdureté ont été effectués. L'empreinte de dureté laissée par l'indenteur sur la surface du massif WCr4-1800°C-1' est présentée sur la Figure 5.31. Il s'agit de l'empreinte typique d'un matériau ductile, du fait de l'absence de fissures aux coins de la pyramide. La dureté Vickers retenue est issue de la moyenne de dix mesures, avec une charge de 200 g (1,96 N) pendant 10 s. Les valeurs de la microdureté Vickers pour les différents massifs W-Cr sont regroupées dans le Tableau 5.11.

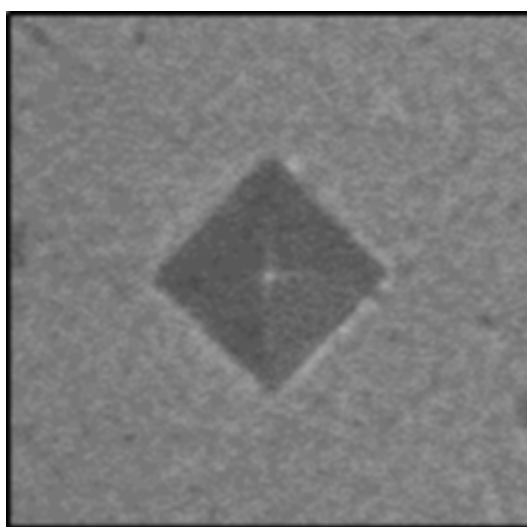


FIGURE 5.31 – Empreinte de la dureté Vickers sur la surface du massif WCr4-1800°C-1'.

Échantillons	Conditions de frittage	Dureté Vickers (HV)
WCr2	1800°C-1'	314,8
WCr4	1600°C-1'	335,7
	1800°C-1'	349,7
	1800°C-5'	277,1
	2000°C-15'	264,5
WCr6	1800°C-1'	420,6

TABLE 5.11 – Valeurs de la dureté Vickers (HV) des massifs de tungstène-chrome en fonction de la température de frittage et du temps de palier.

Les résultats sont assez similaires entre le W-2000°C-1' et WCr2, WCr4-1800°C-1'. Pour les massifs WCr4, nous constatons que l'augmentation de la température de frittage ou celle du temps de palier, a tendance à diminuer la valeur de la dureté de l'alliage.

La dureté Vickers dépend donc du pourcentage massique de chrome. Lorsqu'il augmente, la valeur de la dureté augmente. Notons par ailleurs qu'il a été rapporté qu'une teneur trop élevée en Cr entraînerait la fragilisation de l'alliage W-Cr [40].

La Figure 5.32 présente les valeurs de microdureté Vickers en fonction du pourcentage massique en chrome. La dureté Vickers augmente à peu près linéairement avec le pourcentage massique en chrome, et les alliages contenant du chrome présentent une nette amélioration de microdureté, comparé au W pur. La microdureté Vickers de nos massifs de W-Cr est plus élevée que les résultats rapportés dans d'autres alliages à base de W [44, 49, 50], tel que, W-0,9%La₂O₃ (327 ± 10 Hv), W-0,1%Ni (440 ± 22 Hv) et W-4%Ti-0,5%Y₂O₃ (355 ± 2 Hv). L'amélioration de la dureté doit donc être attribuée d'une part à un effet particulier de durcissement du W par le Cr en solution solide, et d'autre part à la microstructure particulière obtenue, avec des grains nanométriques. En effet, il a été rapporté que la dureté du W augmente à mesure que la taille des grains est réduite [51]. La relation de Hall-Petch indique la relation entre la dureté et la taille des grains, et peut être exprimée comme suit :

$$H = H_0 + K \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

où H est la dureté, d taille moyenne des grains, $H_0 = 350 \text{ kg/mm}^2$ (3,5 GPa), dureté intrinsèque du tungstène micrométrique, et $K \approx 10 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-3/2}$ (0,1 GPa mm^{1/2}), facteur de durcissement du tungstène [51, 11, 52, 53, 54].

Cette relation devrait être applicable à l'alliage de W-Cr, dans lequel la taille des grains à l'échelle nanométrique contribue à une dureté élevée; cependant, elle est insuffisante

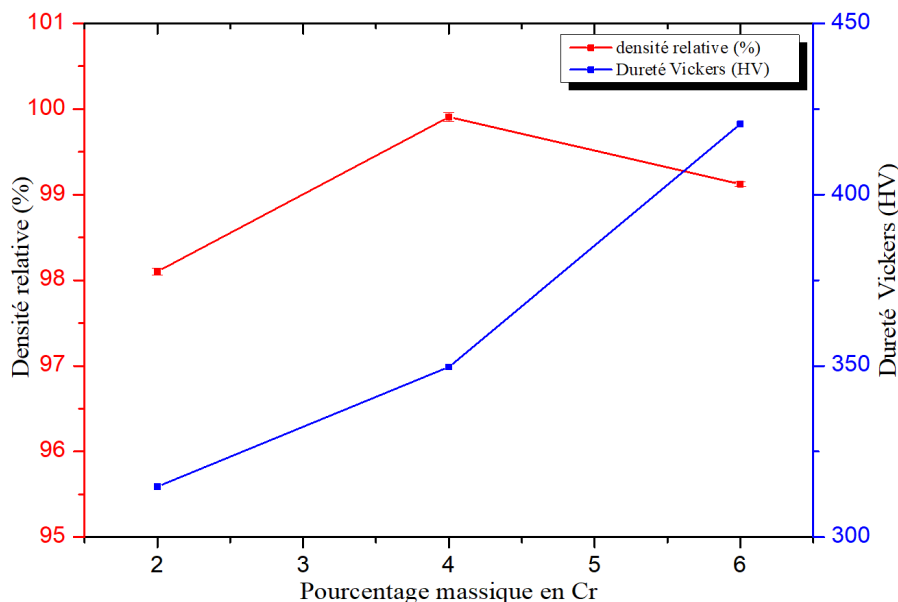


FIGURE 5.32 – Variation de la densité relative (%) et de la dureté Vickers en fonction du pourcentage massique du Chrome (WCr2-, WCr4- et WCr6-1800°C-1').

pour tenir compte simultanément du possible effet de durcissement lié à la solution solide W-Cr.

5.4.5.2 Essai de compression

La Figure 5.33 présente les courbes de compression en σ_{vrai} fonction de ϵ_{vrai} des échantillons WCr2-1800°C-1' et WCr6-1800°C-1', toujours avec en insert les courbes $\sigma_{nominale}$ fonction de $\epsilon_{nominale}$. Ces courbes montrent pour les deux alliages une ductilité voisine de l'ordre de 7,5%, le chrome permettant d'obtenir un alliage ductile, mais avec un allongement à la rupture moindre que lorsque le vanadium est utilisé. Néanmoins, le tungstène et le chrome étant réputés fragiles, et l'utilisation du chrome se justifiant essentiellement pour des raisons de résistance à l'oxydation [47], cette ductilité est tout à fait remarquable et va dans le sens de la littérature quant à l'intérêt des nanomatériaux entraînant une forte diminution de la DBTT [55].

Par ailleurs, les contraintes mesurées augmentent significativement avec le taux de chrome, avec une limite élastique de l'ordre de 600 MPa pour le WCr2, et 950 MPa pour le WCr6. Les contraintes maximales, quant à elles, sont de l'ordre de 930 MPa pour le WCr2, et de 1200 MPa pour le WCr6.

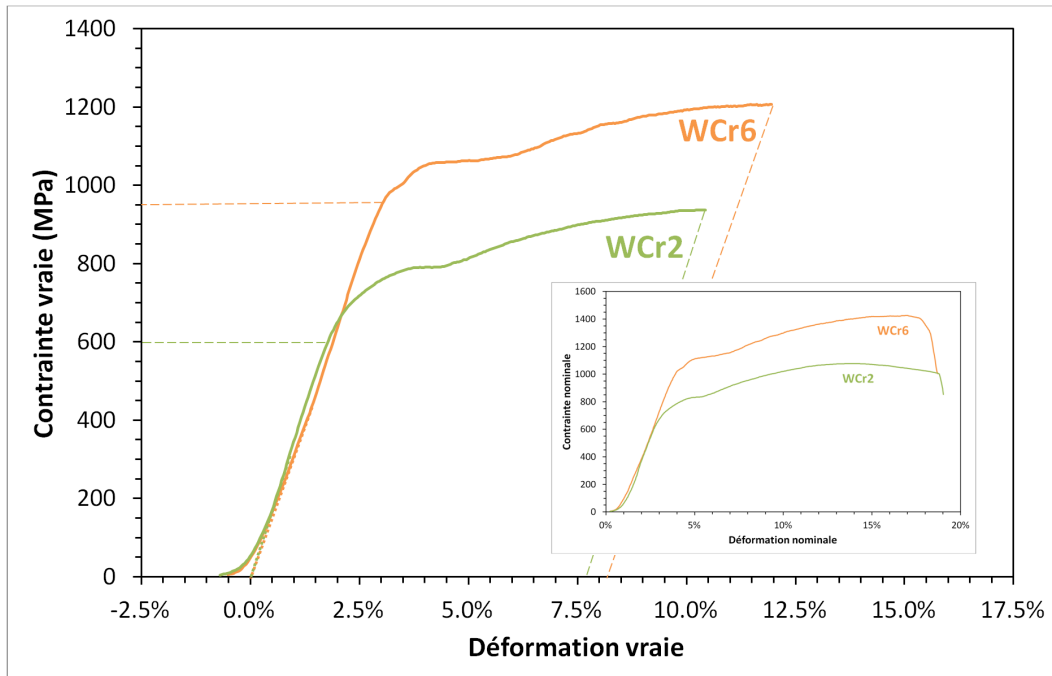


FIGURE 5.33 – Essai de compression sur les échantillons WCr2-1800°C-1' et WCr6-1800°C-1'.

5.4.6 Conclusion sur les alliages WCr

Le frittage SPS nous a permis de préparer des massifs de W-Cr denses, en réduisant les phases d'oxydes présentes dans la poudre de départ, et en améliorant la qualité des diffractogrammes RX, supprimant les épaulements qui étaient observés sur les diffractogrammes des poudres. Les massifs obtenus présentent une microstructure hétérogène avec la présence de phases plus au moins riches en W et Cr. Les analyses EBSD révèlent une structure composée de grains micrométriques avec de forts gradients d'orientation cristalline et de grains nanométriques. Cette nanostructure, compte tenu du diagramme de phase W-Cr peut provenir d'une décomposition spinodale mais est peut-être directement héritée de la taille nanométrique des poudres de départ.

Quelle que soit l'origine de cette structure nanométrique qui devrait être bénéfique pour la résistance à l'irradiation, l'analyse EBSD révèle qu'elle est plus marquée pour les alliages WCr2 et WCr6 que pour l'alliage WCr4. Sur ces deux alliages, les essais de compression ont révélé une ductilité proche, de l'ordre de 7,5%, mais une limite élastique et une contrainte maximale augmentant fortement avec le pourcentage en chrome. Les mesures de dureté vont du reste dans le même sens, croissant significativement avec la teneur en chrome, et ce bien que les tailles de cristallites, obtenues par affinement de Rietveld sur les diffractogrammes de rayons X, aient tendance à augmenter.

Cependant, l'utilisation du chrome trouve l'essentiel de sa justification dans l'élaboration d'alliages de tungstène auto-passivants, et l'étude de la résistance à l'oxydation, devant être testée dans des conditions particulièrement sévères (à chaud, en atmosphère humide), sort du cadre de cette étude. Néanmoins, le pic de densification qui avait été observé lors du frittage à la température de fusion des oxydes, est significativement plus faible que celui de l'échantillon de tungstène pur, mais, de manière surprenante, supérieur à celui observé lors du frittage des échantillons WV. Il est donc possible que les alliages WV soient également auto-passivants, et nous verrons dans la section suivante si un effet synergétique peut exister entre ces deux éléments d'alliage.

5.5 **Élaboration de tungstène-vanadium-chrome massif par SPS**

Parmi les alliages plus complexes, divers alliages ternaires de W ont été étudiés dans la littérature, dans le but d'en améliorer les propriétés mécaniques [37, 56, 57, 58]. Par exemple, W-Cr-Si, W-Cr-Y et W-Cr-Ti ont été élaborés par broyage mécanique et consolidés par HIP. L'addition du Cr et Si ou Ti comme éléments d'alliages, entraîne une réduction de la vitesse d'oxydation de plusieurs ordres de grandeur à des températures allant jusqu'à 1000°C (1273 K) comparée à celle déterminée avec le W pur, en raison de la croissance d'une couche d'oxyde protectrice [37, 59, 60, 61]. Néanmoins, le Si tend à former des intermétalliques fragiles limitant la possibilité de réaliser de vraies solutions solides,

et le Ti contribue à augmenter la rétention du tritium [62]. Ces deux raisons ont motivé la recherche de systèmes alternatifs évitant le Si [57, 60] et Ti comme éléments d'alliage.

Nous avons consolidé les trois poudres d'alliages WV2Cr2, WV2Cr4 et WV4Cr2 par SPS à 2000°C-5'. En tirant parti des optimisations effectuées précédemment, le cycle SPS pour les 3 massifs a été établi en montant jusqu'à 600 °C en 5 minutes environ, température en deçà de laquelle le pyromètre ne peut effectuer de mesure. La montée continue alors avec une rampe de 100°C/min, jusqu'à la température maximale de 2000 °C, qui est alors maintenue pendant 5'. Quant à la pression, elle est fixée à 100 MPA tout au long du cycle. La Figure 5.34 donne en exemple le cycle de frittage SPS pour le massif WV2Cr2-2000°C-5' ; sur cette figure, le déplacement du piston d en fonction du temps est également représenté. Le profil de déplacement présente pratiquement les mêmes caractéristiques observées sur les poudres de W, W-V et W-Cr (Figures 5.1, 5.8 et 5.22, respectivement). Remarquons que le pic indiqué par la flèche rouge, aux alentours de 1600°C et correspondant à la température de fusion des oxydes amorphes (WO_2 , WO_3) présents dans la poudre de départ, est moins intense que celui observé lors du frittage du W et des alliages W-V et W-Cr. On peut donc supposer que la combinaison des deux éléments V et Cr permet de limiter la ré-oxydation des nanopoudres des alliages à base de W plus efficacement. Cela est par ailleurs confirmé par l'épaisseur des pastilles obtenues qui varie entre 3,5 et 4 mm, et ont donc subi une perte de masse moins importante suite à la fusion et à l'écoulement des oxydes.

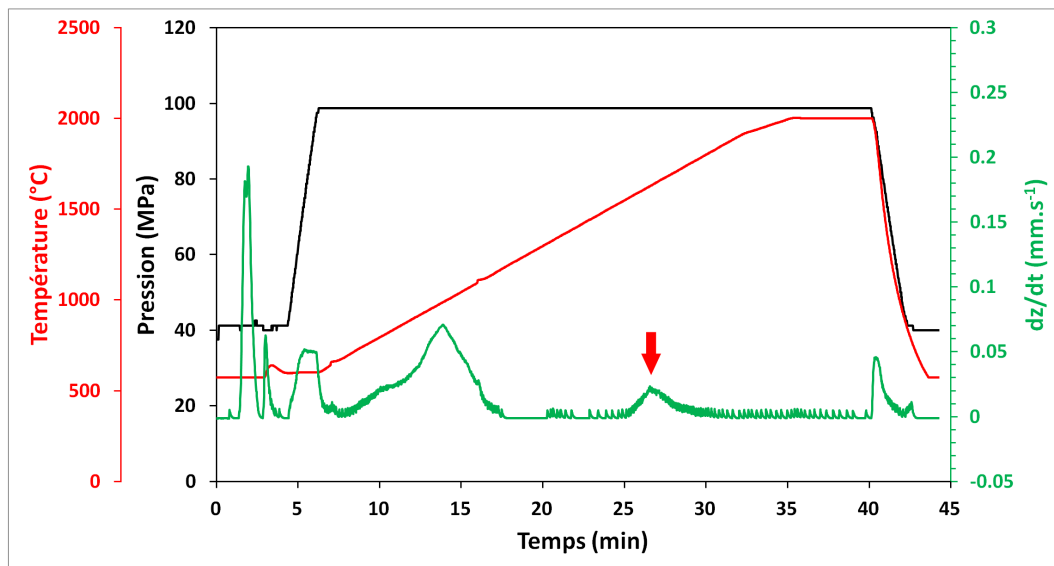


FIGURE 5.34 – Cycle de température et de pression, et comportement du déplacement du piston le long de l'axe z lors de l'élaboration par SPS du massif WV2Cr2-2000°C5', P=100MPa.

5.5.1 Mesure de la densité

Le Tableau 5.12 regroupe les valeurs de densité relative (%) des massifs de tungstène-vanadium-chrome en fonction de la température de frittage et du temps de palier. On constate que les valeurs de densité sont similaires pour les 3 massifs WV2Cr2, WV4Cr2 et WV2Cr4. La combinaison des deux éléments d'alliages V et Cr favorise donc la densification du massif à base de W, toutes les valeurs de densité étant à 100% (à 0,0002% près, ce dernier chiffre n'étant bien entendu pas significatif).

Échantillons	Conditions de frittage	Densité relative (%)
WV2Cr2	2000°C-5'	100
WV4Cr2	2000°C-5'	100
WV2Cr4	2000°C-5'	100

TABLE 5.12 – Valeurs de densité relative (%) des massifs de tungstène-vanadium-chrome en fonction de la température de frittage et du temps de palier.

5.5.2 Analyse structurale (DRX)

L'analyse DRX des massifs WV2Cr2, WV2Cr4 et WV4Cr2 élaborés par SPS à 2000°C-5' est présentée sur la Figure 5.35. Sur les 3 diffractogrammes, on ne distingue que les pics caractéristiques de la phase cubique centrée (BCC, groupe d'espace, $Im-3m$), indiqués par des étoiles et leurs indices de Miller. On constate donc une disparition totale de phases d'oxydes (WO_2 et WO_3). La Figure 5.35-(b) présente le zoom du pic (110) pour les 3 diffractogrammes. Il n'y a pas de différence significative au niveau de la position des pics, seul un très léger décalage est observé pour le WV2Cr4. Les 3 massifs présentent donc des diagrammes de diffraction similaires, ce qui se justifie par le fait que ces trois échantillons possèdent des taux en éléments d'alliages comparables, et que ces deux éléments d'alliages ont des paramètres de maille similaires.

Pour calculer le paramètre et la taille moyenne des cristallites, nous avons utilisé l'affinement de Rietveld, en utilisant le logiciel MAUD. Le tableau 5.13 regroupe les valeurs obtenues pour les 3 massifs WV2Cr2, WV4Cr2 et WV2Cr4. Les valeurs de paramètre de maille sont similaires pour les 3 massifs, et proches des valeurs obtenues pour les 2 systèmes binaires W-V et W-Cr.

Concernant la taille moyenne des cristallites les 2 massifs WV2Cr2 et WV4Cr2 ont des valeurs proches, la plus petite valeur étant obtenue pour le WV2Cr4. De ces résultats, en comparant avec ce que nous avons obtenu pour les alliages WV et WCr, il semble que l'utilisation conjointe du vanadium et du chrome favorise la formation d'une nanostructure fine, puisque à la même température de frittage, les plus petites tailles observées sur ces alliages binaires étaient de 64 et 78,3 nm, respectivement, les plus petites valeurs obtenues étant celles de l'alliage le plus riche en chrome.

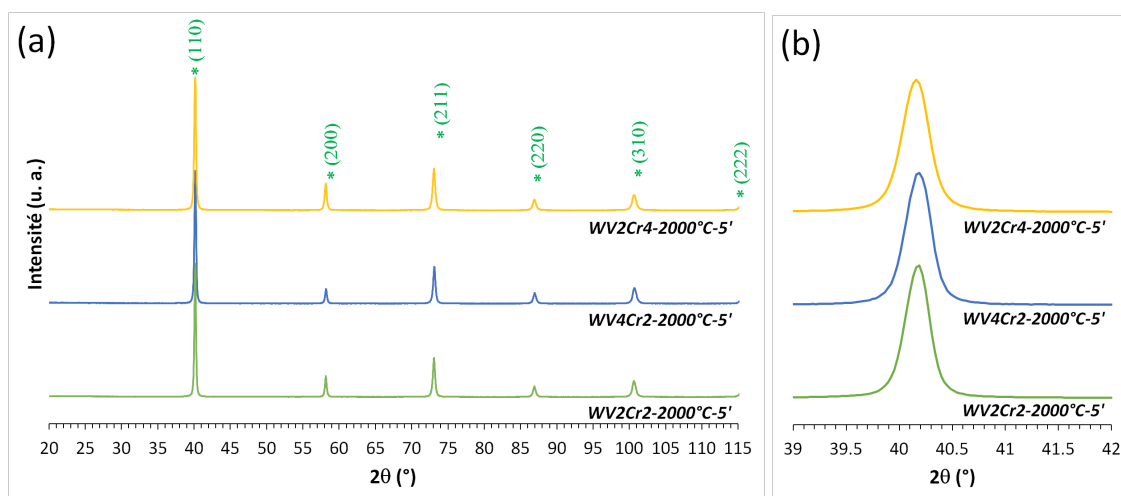


FIGURE 5.35 – Diffractogrammes des rayons X des massifs WVCr élaborés par SPS à 2000°C, 5', P=100MPa. (a) Diffractogrammes RX des échantillons WV2Cr2, WV4Cr2 et WV2Cr4; (b) zoom du premier pic.

Échantillons	Conditions de frittage	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)
WV2Cr2	2000°C-5'	3,1683	65,1
WV4Cr2	2000°C-5'	3,1665	61,6
WV2Cr4	2000°C-5'	3,1684	54,2

TABLE 5.13 – Valeurs de paramètre de maille et taille des cristallites des massifs W-V-Cr.

5.5.3 Analyse chimique élémentaire (EDX)

Les résultats de l'analyse dispersive en énergie EDX effectuée sur le massif WV2Cr4-2000°C-5', sont présentés sur la Figure 5.36.

Sur l'image MEB, on distingue deux zones A et B. La zone A, de couleur gris clair est plus riche en W, et les éléments d'alliages sont à peine détectables. Au contraire, dans la zone B, de couleur gris foncé, on observe les principaux pics du V, Cr et W. Cependant, sur ces zones foncées (zones B), certaines de ces zones sont plus riches en V qu'en Cr. En outre, l'oxygène semble avoir une affinité particulière avec les zones riches en V et Cr. Ce résultat est confirmé par les précédentes analyses EDX des systèmes binaires W-V et W-Cr, qui s'explique par l'existence d'une solubilité à l'état solide de l'oxygène dans le V et Cr respectivement. Les zones plus riches en Cr, sont plus sujettes à l'oxydation que les zones riches en W [37, 61], ce qui devrait améliorer la résistance à l'oxydation de l'alliage, l'oxyde de chrome étant passivant. La présence du pic de carbone est due soit aux impuretés présentes sur la surface du massif, soit à la diffusion du carbone contenu dans le Papyex lors du processus

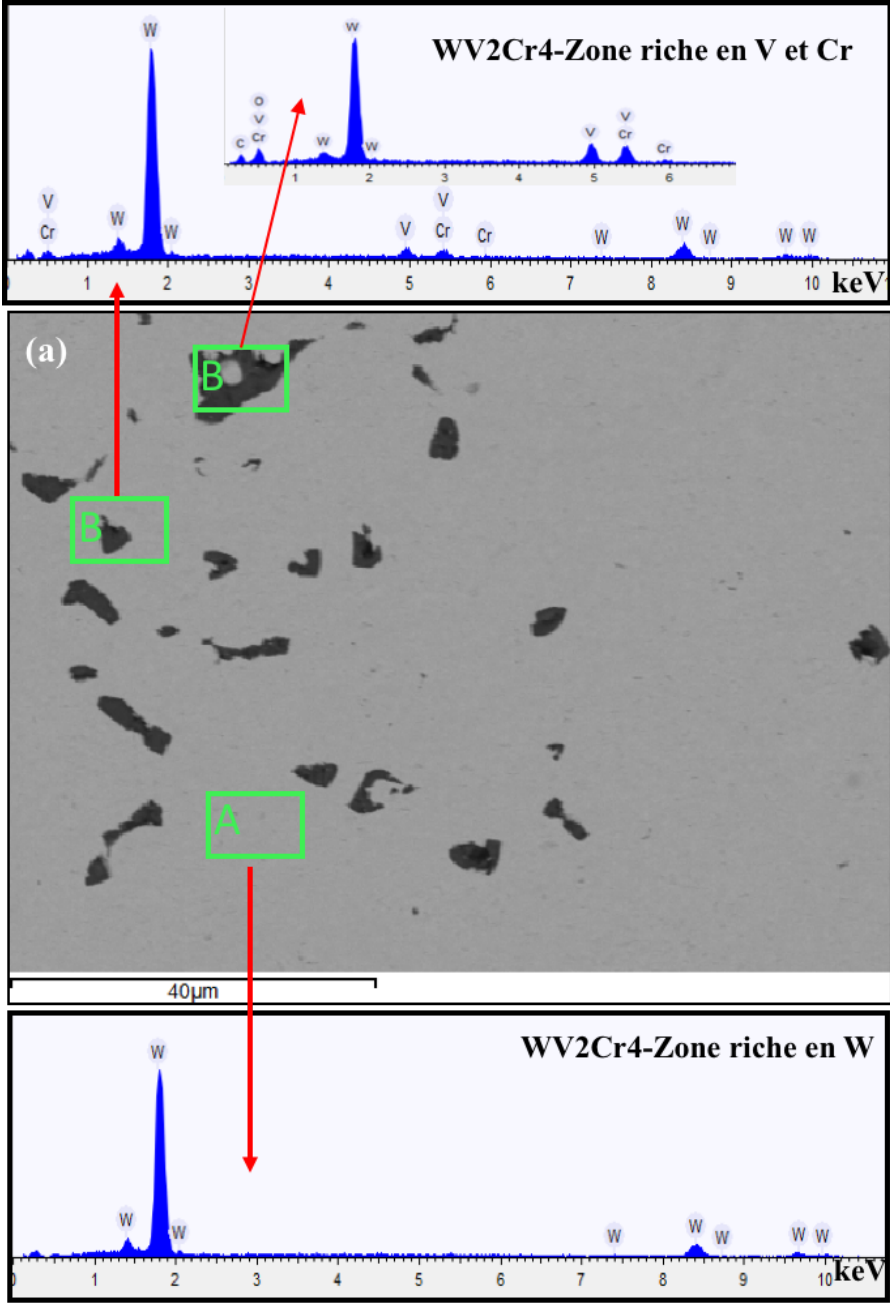


FIGURE 5.36 – Spectres EDX du massif WV2Cr4-2000°C5’; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W, et V et Cr respectivement.

de frittage SPS. Les spectres EDX des massifs WV2Cr2 et WV4Cr2-2000°C-5' sont illustrés sur les Figures 5.48 et 5.49, respectivement, en Annexe, section 5.12, où l'on peut voir que des résultats similaires sont observés pour l'ensemble des massifs de $WV_xCr_x-2000^\circ C-5'$ (WV2Cr2, WV4Cr2 et WV2Cr4), avec la présence de zones plus au moins riches en W et en V-Cr.

La distribution élémentaire du massif WV2Cr4-2000°C-5' est présentée sur la Figure 5.37. La surface du massif est composée de deux zones bien distinctes, une zone claire, que l'analyse élémentaire identifie bien comme étant riche en W, et d'autres plus foncées, identifiées comme étant riches en V et Cr. Cependant, il faut noter que chacune de ces zones est bien alliée, chaque élément étant présent, certes à différentes concentrations, dans chacune des zones. Les cartographies EDX des massifs WV2Cr2 et WV4Cr2-2000°C-5' sont regroupées sur les Figures 5.50 et 5.51, respectivement, en Annexe, section 5.13.

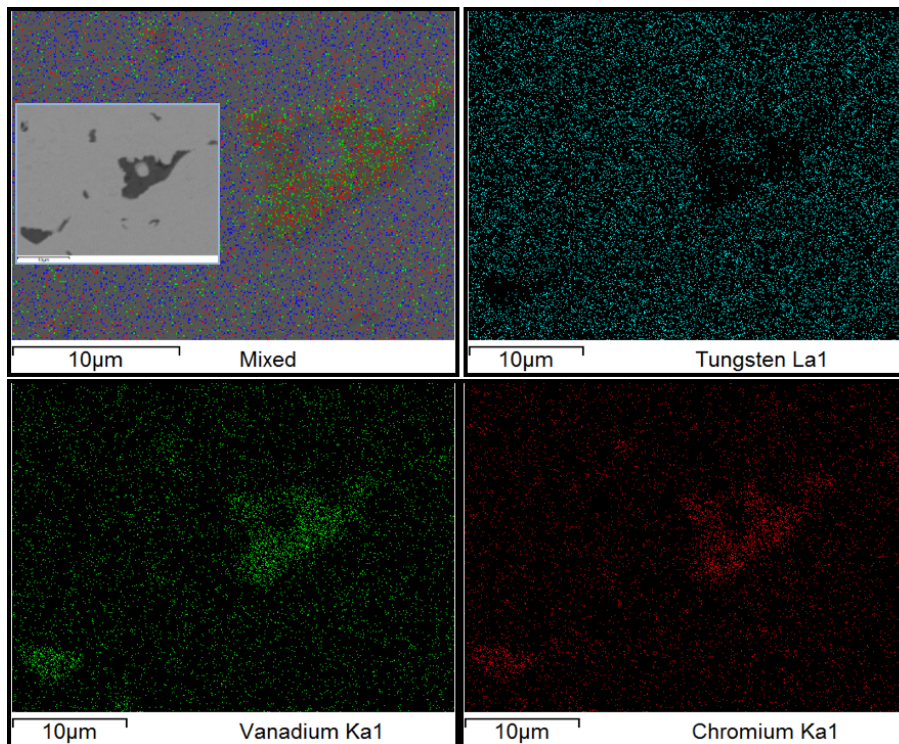


FIGURE 5.37 – Cartographies chimiques élémentaires du massif WV2Cr4-2000°C-5'. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, le chrome.

5.5.4 Analyse microstructurale (EBSD)

La Figure 5.38 présente les différentes micrographies EBSD des échantillons WV2Cr2-2000°C-5', WV2Cr4-2000°C-5' et WV4Cr2-2000°C-5'. De même que précédemment, toutes les microstructures présentent un aspect nanométrique, avec de larges grains sous-structurés. Il semble cependant que l'échantillon WV4Cr2 soit essentiellement composé d'une

vraie nanostructure, alors que les deux autres sont majoritairement constitués de larges grains avec des gradients d'orientations cristallines.

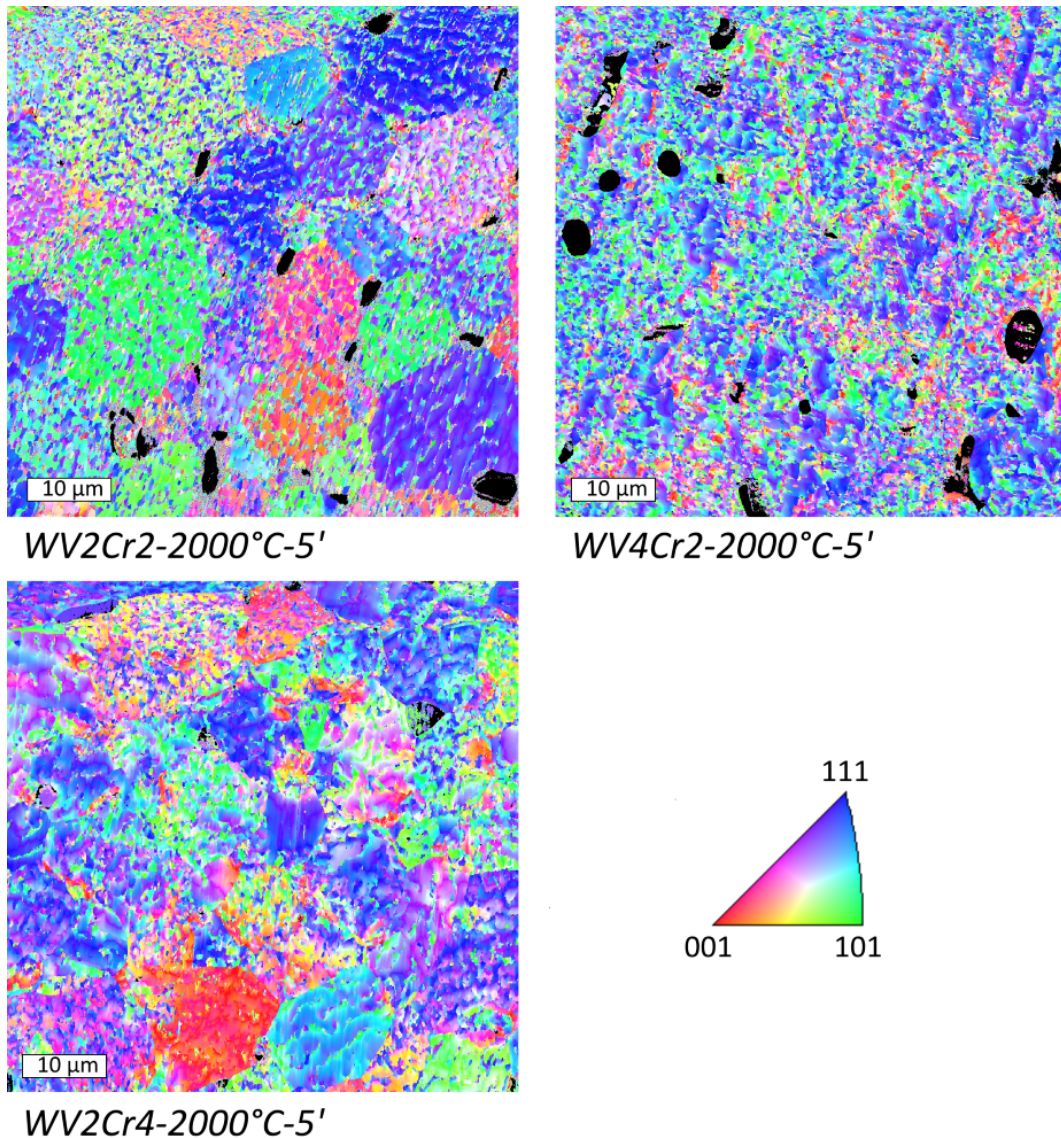


FIGURE 5.38 – Cartographies EBSD donnant l'orientation cristallographique des grains des échantillons WV2Cr2-2000°C-5', WV4Cr2-2000°C-5' et WV2Cr4-2000°C-5'.

Par ailleurs, là où on ne constatait que de très rares défauts liés à l'arrachage de grains dans les alliages W-V (Figure 5.16), un peu plus dans les alliages W-Cr (Figure 5.29), mais toujours uniquement sur les échantillons à 6% d'alliage, ces défauts sont ici plus nombreux sur les échantillons WV2Cr2 et WV4Cr2. L'arrachement laisse sur ces deux échantillons des trous circulaires, noirs sur la figure car non résolus par l'analyse, ce qui peut signifier une faible cohésion intergranulaire. Ce "défaut" semble cependant moins marqué

pour l'échantillon WV2Cr4. Notons finalement que si cette fragilité intergranulaire était confirmée, les résultats de essais mécaniques en traction et en compression pourraient être significativement différents. Des études portant sur le recuit des échantillons en vue d'en améliorer l'homogénéité seraient alors nécessaire.

5.5.5 Étude des propriétés mécaniques

5.5.5.1 Essai de Microdureté

Des essais de microdureté ont été effectués sur les massifs de tungstène-vanadium-chrome. Les valeurs de la microdureté Vickers pour les 3 massifs WV2Cr2, WV4Cr2, WV2Cr4 élaborés par SPS à 2000°C pendant 5 minutes sont regroupées dans le Tableau 5.14. Rappelons que la dureté Vickers a été acquise sur une moyenne de dix mesures, avec une charge de 200 g (1,96 N) pendant 10 s. On constate que les systèmes binaires (W-V et W-Cr) présentaient des valeurs plus élevées que les ternaires. Cette différence peut être expliquée soit, par la combinaison des deux éléments d'alliages, soit par la présence de deux phases plus ou moins riches en W et V-Cr respectivement. Notons cependant que l'augmentation du pourcentage massique du V semble favoriser quelque peu la dureté Vickers. (Figure 5.39)

Échantillons	Conditions de frittage	Dureté Vickers (HV)
WV2Cr2	2000°C-5'	320,8
WV4Cr2	2000°C-5'	372,3
WV2Cr4	2000°C-5'	346,6

TABLE 5.14 – Valeurs de la dureté de Vickers (HV) des massifs de tungstène-vanadium-chrome.

5.5.5.2 Essai de compression

La figure 5.40 présente les résultats des essais de compression des alliages WV2Cr2 et WV2Cr4. Ces courbes sont données en σ_{vrai} fonction de ϵ_{vrai} , selon les calculs présentés plus haut, section 5.3.5.2, avec en insert, les mêmes courbes en fonction des valeurs nominales.

Ces courbes présentent toutes deux des valeurs de ductilité très importantes pour ce type d'alliage, de 25 à 30%. Cependant, il faut mentionner que l'essai effectué sur l'alliage WV2Cr2 a été interrompu avant la rupture. En conséquence, la courbe en σ_{vrai} est toujours visiblement croissante lorsque l'on atteint cette valeur de 30% de ductilité, et on peut donc espérer des valeurs de ductilité encore supérieures, ce qui en fait, de ce point de vue là, le meilleur de nos alliages.

Les valeurs des limites élastiques et des contraintes maximales des courbes de traction vont ici dans le sens d'une diminution avec le pourcentage de chrome. Les valeurs des

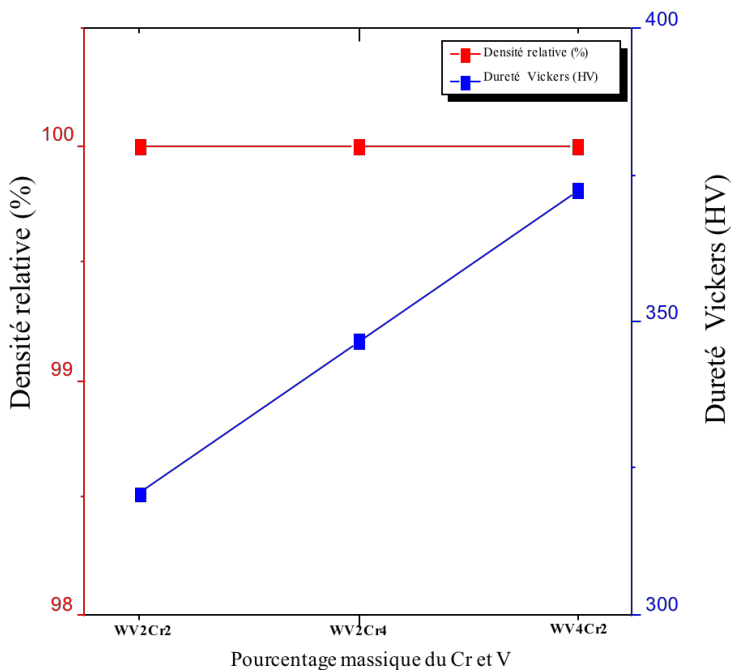


FIGURE 5.39 – Variation de la densité relative (%) et la dureté de Vickers en fonction du pourcentage massique du Chrome et Vanadium (WV2Cr2, WV2Cr4 et WV4Cr2).

limites élastiques sont de l'ordre de 700 MPa et 900 MPa pour le WV2Cr4 et le WV2Cr2, respectivement, ce qui les place dans la moyenne des valeurs observées pour les échantillons WCr et WV. Cependant, là où on observait une augmentation significative de la limite élastique lorsque l'on passait de WCr2 à WCr6, nous observons maintenant une diminution de la limite élastique en passant de WV2Cr2 à WV2Cr4. Le même type d'observation peut naturellement être fait avec les valeurs de la contraintes maximales enregistrées, qui passent de 1400 MPa à 1100 MPa.

Tout comme précédemment, nous observons donc ce phénomène paradoxal d'une augmentation de la ductilité avec l'augmentation de la limite élastique. Cependant, contrairement à la tendance que nous avons observée précédemment, nous observons une classique diminution de la dureté avec l'augmentation de la ductilité. Cela apporte naturellement le paradoxe supplémentaire d'une diminution de la dureté tout en ayant une augmentation de la limite élastique, même si ces deux propriétés ne sont pas *stricto sensu* directement liées.

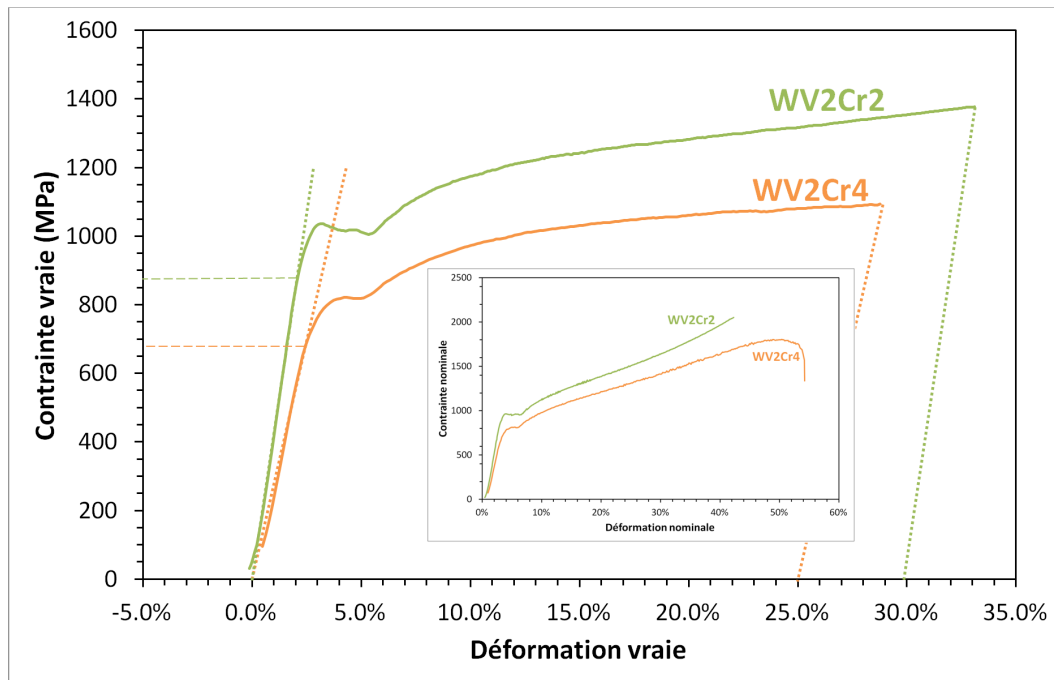


FIGURE 5.40 – Essais de compression sur les échantillons WV2Cr2-2000°C-5' et WV2Cr5-2000°C-5'. Noter que l'essai WV2Cr2 a été interrompu avant la rupture.

5.6 Conclusion

Cette étude de densification des poudres dont la synthèse a été présentée au chapitre 4 montre donc les points suivants :

- toutes les poudres dont nous avons étudié la densification présentent une frittabilité significativement supérieure à celles mentionnées dans la littérature. Dans des conditions raisonnables pour un procédé comme le SPS, nous obtenons toujours des densités proches de la densité théorique;
- par ailleurs la présence d'éléments d'alliage favorise la densification, et il semble que le vanadium et le chrome aient un effet synergétique, la présence des deux simultanément permettant d'atteindre des densités de 100%;
- l'ensemble de nos échantillons présente une structure à deux échelles, avec des "grains" typiquement inférieurs à $10\ \mu\text{m}$ sous-structurés en une sous-structure nanométrique;
- cette sous-structuration présente deux formes, souvent observées conjointement d'un "grain" à l'autre, avec d'une part ce qui apparaît comme étant de vrais nanograins, et d'autre part des grains présentant des gradients d'orientation cristalline;
- conformément à ce qui avait été reporté dans la littérature, la microdureté des matériaux produits tend à augmenter par la présence d'éléments d'alliage;
- enfin, nous avons, à l'exception du tungstène pur que nous n'avons pas pu tester, pu observer sur chacun de nos échantillons une ductilité allant de 7,5 à plus de 30%. Si

le vanadium semble plus efficace que le chrome dans la ductilisation du tungstène, il semble là encore qu'un certain effet synergétique existe entre ces deux éléments.

Finalement, il faut noter que certains alliages n'ont pas fait l'objet d'une étude complète, les essais de compression n'ayant pas été effectués. Il ne s'agissait pas pour nous de masquer des résultats moins flatteurs, mais cette étude ayant été faite dans un cadre hautement collaboratif, nous avons été conduits à choisir certains de nos échantillons pour les envoyer en Roumanie pour effectuer des test d'ablation sous plasma de deutérium (Gheorghie Dinescu). Ces tests cependant sortent du cadre de cette étude.

5.7 Bibliographie

- [1] A. R. Kilmametov, D. V. Gunderov, R. Z. Valiev, A. G. Balogh, and H. Hahn. Enhanced ion irradiation resistance of bulk nanocrystalline TiNi alloy. *Scripta Materialia*, 59(10) :1027–1030, 2008. 169
- [2] T. D. Shen, S. H. Feng, M. Tang, J. A. Valdez, Y. Q. Wang, and K. E. Sickafus. Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline MgGa₂O₄. *Applied Physics Letters*, 90(26) :263115, 2007. 169
- [3] S. Wurster and R. Pippan. Nanostructured metals under irradiation. *Scripta Materialia*, 60(12) :1083–1087, 2009. 169
- [4] N. Nita, R. Schaeublin, and M. Victoria. Impact of irradiation on the microstructure of nanocrystalline materials. *Journal of Nuclear Materials*, 329-333, Part B :953–957, 2004. 169
- [5] Tengfei Yang, Xuejun Huang, Chenxu Wang, Yanwen Zhang, Jianming Xue, Sha Yan, and Yugang Wang. Enhanced structural stability of nanoporous zirconia under irradiation of He. *Journal of Nuclear Materials*, 427(1-3) :225–232, 2012. 169
- [6] M. Samaras, P. M. Derlet, H. V. Swygenhoven, and M. Victoria. Computer Simulation of Displacement Cascades in Nanocrystalline Ni. *Physical Review Letters*, 88 :125505, 2002. 169
- [7] X. M. Bai, A. F. Voter, R. G. Hoagland, M. Nastasi, and B. P. Uberuaga. Efficient Annealing of Radiation Damage Near Grain Boundaries via Interstitial Emission. *Science*, 327 :1631, 2010. 169
- [8] M. Samaras, P. M. Derlet, H. V. Swygenhoven, and M. Victoria. Atomic scale modelling of the primary damage state of irradiated fcc and bcc nanocrystalline metals. *Journal of Nuclear Materials*, 351 :47–55, 2006. 169
- [9] W. Voegeli, K. Albe, and H. Hahn. Simulation of grain growth in nanocrystalline nickel induced by ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 202 :230–235, 2003. 169

- [10] E. Oda, K. Ameyama, and S. Yamaguchi. Fabrication of Nano Grain Tungsten Compact by Mechanical Milling Process and Its High Temperature Properties. *Materials Science Forum*, 503-504 :573–578, 2006. [169](#)
- [11] Q. Wei, H.T. Zhang, B.E. Schuster, K.T. Ramesh, R.Z. Valiev, L.J. Kecskes, R.J. Dowding, L. Magness, and K. Cho. Microstructure and mechanical properties of super-strong nanocrystalline tungsten processed by high-pressure torsion. *Acta materialia*, 54(15) :4079–4089, 2006. [169](#), [206](#)
- [12] J. M. Faleschini, H. Kreuzer, D. Kiener, and R. Pippan. Fracture toughness investigations of tungsten alloys and SPD tungsten alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 367(370) :800–805, 2007. [169](#)
- [13] T. Hao, Z.Q. Fan, S.X. Zhao, G.N. Luo, C.S. Liu, and Q.F. Fang. Microstructures and properties of ultrafine-grained tungsten produced by equal-channel angular pressing at low temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 433(1-3) :351–356, 2013. [169](#)
- [14] H. Kurishita, S. Matsuo, H. Arakawa, S. Kobayashi, K. Nakai, T. Takida, K. Takebe, and M. Kawai. Superplastic deformation in W-0.5 wt.µm grain size. *Materials Science and Engineering : A*, 477(1-2) :162–167, 2008. [169](#)
- [15] M. Rafiei, S. Khademzadeh, and N. Parvin. Characterization and formation mechanism of nanocrystalline W-Al alloy prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 489 :224–227, 2010. [169](#)
- [16] Ma Yao, Zhou Zhangjian, Tan Jun, and Li Ming. Fabrication of Ultra-fine Grain Tungsten by Combining Spark Plasma Sintering with Resistance Sintering under Ultra High Pressure. *Rare Metal Materials and Engineering*, 40 :0004–0008, 2011. [173](#), [175](#), [178](#), [188](#)
- [17] Kameel Arshad, Wei Guo, Jun Wang, Ming-Yue Zhao, Yue Yuan, Ying Zhang, Bo Wang, Zhang-Jian Zhou, and Guang-Hong Lu. Influence of vanadium precursor powder size on microstructures and properties of W-V alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 50 :59–64, 2015. [173](#)
- [18] Wei Guo, Kameel Arshad, Yue Yuan, Ming-Yue Zhao, Xiao-Lin Shu, Zhang-Jian Zhou, Ying Zhang, and Guang-Hong Lu. Effects of vanadium alloying on the microstructures and mechanical properties of hot-pressed tungsten material. *Modern Physics Letters B*, 30(12) :1650216, 2016. [xiii](#), [29](#), [173](#), [183](#), [186](#), [192](#)
- [19] J. Ma, J. Zhang, W. Liu, and Z. Shen. Suppressing pore-boundary separation during spark plasma sintering of tungsten. *Journal of Nuclear Materials*, 438 :199–203, 2013. [173](#), [195](#)
- [20] R. Ricceri and P. Matteazzi. A study of formation of nanometric W by room temperature mechanosynthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 358 :71–75, 2003. [11](#), [85](#), [127](#), [173](#)

- [21] T. S. Srivatsan, B. G. Ravi, M. Petraroli, and T.S. Sudarshan. The microhardness and microstructural characteristics of bulk molybdenum samples obtained by consolidating nanopowders by plasma pressure compaction. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 20 :181–186, 2002. [174](#)
- [22] T. Palacio and J.Y. Pastor. Tungsten-vanadium-yttria alloys for fusion power reactor (II) : Mechanical characterisation. *International journal of Refractory metals and Hard Materials*, 54 :159–164, 2016. [178](#)
- [23] J. Martínez, B. Savoini, M.A. Monge, A. Munoz, and R. Pareja. Development of oxide dispersion strengthened W alloys produced by hot isostatic pressing. *Fusion Engineering and Design*, 86 :2534–2537, 2011. [179](#), [188](#)
- [24] Stefan Wurster, Bernd Gludovatz, Andreas Hoffmann, and Reinhard Pippan. Fracture behaviour of tungsten-vanadium and tungsten-tantalum alloys and composites. *Journal of Nuclear Materials*, 413 :166–176, 2011. [179](#)
- [25] Kameel Arshad, Ming-Yue Zhao, Yue Yuan, Ying Zhang, Zhen-Hua Zhao, Bo Wang, Zhang-Jian Zhou, and Guang-Hong Lu. Effects of vanadium concentration on the densification, microstructures and mechanical properties of tungsten vanadium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 455 :96–100, 2014. [179](#), [183](#), [186](#), [188](#), [195](#)
- [26] T. Palacios, J.Y. Pastor, M.V. Aguirre, A. Martín, M.A. Monge, A. Muñoz, and R. Pareja. Mechanical behavior of tungsten-vanadium-lanthana alloys as function of temperature. *Journal of Nuclear Materials*, 442 :S277–S281, 2013. [179](#), [183](#), [195](#)
- [27] A. Muñoz, M.A. Monge, B. Savoini, M.E. Rabanal, G. Garces, and R. Pareja. La₂O₃-reinforced W and W-V alloys produced by hot isostatic pressing. *Journal of Nuclear Materials*, 417 :508–511, 2011. [179](#), [183](#), [186](#)
- [28] T. Palacios, M. A. Monge, and J. Y. Pastor. Tungsten-vanadium-yttria alloys for fusion power reactor (I) : microstructural characterization. *International journal of Refractory metals and Hard Materials*, 54 :433–438, 2016. [180](#), [183](#)
- [29] A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, and M. LoBue. Uniaxial anisotropy and enhanced magnetostriction of CoFe₂O₄ induced by reaction under uniaxial pressure with SPS. *Journal of the European Ceramic Society*, 37 :3101–3105, 2017. [181](#)
- [30] M.V. Aguirre. *Comportamiento mecanico de nuevas aleaciones de wolframio en funcion de la temperatura*. PhD thesis, Universidad Politecnica de Madrid, 2014. [183](#)
- [31] K. Arshad, Z. Ming-Yue, Y. Yue, Z. Ying, Z. Zhen-Hua, W. Bo, Z. Zhang-Jian, and L. Guang-Hong. Effects of consolidation conditions on microstructures and properties of tungsten-vanadium alloy. *11th International Bhurban Conference on Applied Sciences and Technology (IBCAST)*, pages 12–17, 2014. [183](#), [186](#), [192](#)
- [32] Mingyue Zhao, Zhangjian Zhou, Qingming Ding, Ming Zhong, and Jun Tan. The investigation of Y doping content effect on the microstructure and microhardness of tungsten. *Materials Science & Engineering A*, 618 :572–577, 2014. [185](#)

- [33] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46 :1–184, 2001. [185](#)
- [34] Kameel Arshad, Yue Yuan, Long Cheng, Jun Wang, Zhang-Jian Zhou, Gregory De Temmerman, and Guang-Hong Lu. Deuterium blistering in tungsten and tungsten vanadium alloys. *Fusion Engineering and Design*, 107 :25–31, 2016. [124](#), [188](#)
- [35] M. Rieth and B. Dafferner. Limitation of W and W-1%La₂O₃ for use as structural materials. *Journal of Nuclear Materials*, 342 :20–25, 2005. [192](#)
- [36] M. Rieth, S.L. Dudarev, S.M. Gonzalez de Vicente, J. Aktaa, T. Ahlgren, S. Antusch, D.E.J. Armstrong, M. Balden, N. Baluc, M.-F. Barthe, W.W. Basuki, M. Battabyal, C.S. Becquart, D. Blagoeva, H. Boldyryeva, J. Brinkmann, M. Celino, L. Ciupinski, J.B. Correia, A. De Backer, C. Domain, E. Gaganidze, C. Garcia-Rosales, J. Gibson, M.R. Gilbert, S. Giusepponi, B. Gludovatz, H. Greuner, K. Heinola, T. Hoschen, A. Hoffmann, N. Holstein, F. Koch, W. Krauss, H. Li, S. Lindig, J. Linke, Ch. Linsmeier, P. Lopez-Ruiz, H. Maier, J. Matejcek, T.P. Mishra, M. Muhammed, A. Munoz, M. Muzyk, K. Nordlund, D. Nguyen-Manh, J. Opschoor, N. Ordas, T. Palacios, G. Pintsuk, R. Pippan, J. Reiser, J. Riesch, S.G. Roberts, L. Romaner, M. Rosinski, M. Sanchez, W. Schulmeyer, H. Traxler, A. Urena, J.G. van der Laan, L. Veleva, S. Wahlberg, M. Walter, T. Weber, T. Weitkamp, S. Wurster, M.A. Yar I, J.H. You, and A. Zivelonghi. Recent progress in research on tungsten materials for nuclear fusion applications in Europe. *Journal of Nuclear Materials*, 432 :482–500, 2013. [195](#)
- [37] P. López-Ruiz, F. Koch, N. Ordás, S. Lindig, and C. García-Rosales. Manufacturing of self-passivating W-Cr-Si alloys by mechanical alloying and HIP. *Fusion Engineering and Design*, 86(9-11) :1719–1723, 2011. [196](#), [208](#), [211](#)
- [38] Suresh Telu, Rahul Mitra, and Shyamal Kumar Pabi. High temperature oxidation behavior of W-Cr-Nb Alloys in the Temperature Range of 800-1200 °C. *International journal of refractory metals and hard materials*, 38 :47–59, 2013. [196](#)
- [39] Suresh Telu, A. Patra, M. Sankaranarayana, R. Mitra, and S.K. Pabi. Microstructure and cyclic oxidation behavior of W-Cr alloys prepared by sintering of mechanically alloyed nanocrystalline powders. *International journal of refractory metals and hard materials*, 36 :191–203, 2013. [147](#), [196](#)
- [40] Y. Zhou, Q. X. Sun, Z. M. Xie, R. Liu, X. P. Wang, Q. F. Fang, and C. S. Liu. The microstructure and microhardness of W-5wt% Cr alloy fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 585 :771–775, 2014. [196](#), [206](#)
- [41] I. Y. Dzykovich, V. V. Panichkina, V. V. Skorokhod, and L. I. Shaiderman. Effect of palladium on diffusion processes in the system tungsten-chromium. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 15 :151–153, 1976. [196](#)
- [42] T. Itagaki and R. Yoda. The Effect of Palladium on Oxidation Behavior of Sintered Tungsten-Chromium-Palladium Alloys. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 38(6) :486–492, 1974. [196](#)

- [43] R. Malewar, K. S. Kumar, B. S. Murty, B. Sarma, and S. K. Pabi. On Sinterability of Nanostructured W Produced by High-Energy Ball Milling. *Journal of Materials Research*, 22(5) :1200–1206, 2007. [196](#)
- [44] Zhou, K. Wang, R. Liu, X.P. Wang, C.S. Liu, and Q.F. Fang. High performance tungsten synthesized by microwave sintering method. *International journal of refractory metals and hard materials*, 34 :13–17, 2012. [198](#), [206](#)
- [45] G. Liu, F. Dingdong, K. Chen J. Li, G. He, Z. Yang, and S. Guo. Combustion synthesis of W-Cr alloys with hierarchical microstructure and improved hardness. *Materials Letters*, 166 :43–45, 2016. [147](#), [200](#), [201](#)
- [46] Guanghua Liu, Jiangtao Li, Kexin Chen, Gang He, Zengchao Yang, and Shibin Guo. High gravity combustion synthesis of W-Cr alloys with improved Hardness. *Materials Chemistry and Physics*, 182 :6–9, 2016. [201](#)
- [47] A. Calvo, C. García-Rosales, F. Koch, N. Ordás, I. Iturriza, H. Greuner, G. Pintsuk, and C. Sarbu. Manufacturing and testing of self-passivating tungsten alloys of different composition. *Nuclear Materials and Energy*, 9 :422–429, 2016. [202](#), [207](#)
- [48] J.C. Zhao and M.R. Notis. Spinodal decomposition, ordering transformation, and discontinuous precipitation in a Cu-15Ni-8Sn alloy. *Acta Materialia*, 46(12) :4203–4218, 1998. [204](#)
- [49] M.V. Aguirre, A. Martin, J.Y. Pastor, J. LLorca, M.A. Monge, and R. Pareja. Mechanical properties of Y₂O₃-doped W-Ti alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 404 :203–209, 2010. [206](#)
- [50] M.A. Yar, S. Wahlberg, H. Bergqvist, H.G. Salem, M. Johnsson, and M. Muhammed. Spark plasma sintering of tungsten-yttrium oxide composites from chemically synthesized nanopowders and microstructural characterization. *Journal of Nuclear Materials*, 412 :227–232, 2011. [206](#)
- [51] U. K. Vashi, R. W. Armstrong, and G. E. Zima. The Hardness and Grain Size of Consolidated Fine Tungsten Powder. *Metallurgical Transactions*, 1 :1769–1771, 1970. [206](#)
- [52] W. C. Oliver and G. M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6) :1564–1583, 1992. [206](#)
- [53] T. S. Srivatsan, K. Manigandan, M Petraroli, Rosa M. Trejo, and T. S. Sudarshan. Influence of Size of Nanoparticles and Plasma Pressure Compaction on Microstructural Development and Hardness of Bulk Tungsten Samples. *Advanced Powder Technology*, 24(1) :190–199, 2013. [206](#)
- [54] S. N. Mathaudhu, A. J. deRosset, K. T. Hartwig, and L. J. Kecskes. Microstructures and recrystallization behavior of severely hot-deformed tungsten. *Materials Science & Engineering A*, 503 :28–31, 2009. [206](#)

- [55] Jens Reiser, Jan Hoffmann, Ute Jäntsch, Michael Klimenkov, Simon Bonk, Carsten Bonnekoh, Michael Rieth, Andreas Hoffmann, and Tobias Mrotzek. Ductilisation of tungsten (W) : On the shift of the brittle-to-ductile transition (BDT) to lower temperatures through cold rolling. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 54 :Pages 351–369, 2016. [207](#)
- [56] A. Calvo, N. Ordás, I. Iturriza, J.Y. Pastor, E. Tejado, T. Palacios, and C. García-Rosales. Manufacturing of self-passivating tungsten based alloys by different powder metallurgical routes. *Physica Scripta*, 2016(T167) :014041, 2016. [208](#)
- [57] P. López-Ruiz, N. Ordás, I. Iturriza, M. Walter, E. Gaganidze, S. Lindig, F. Koch, and C. García-Rosales. Powder metallurgical processing of self-passivating tungsten alloys for fusion first wall application. *Journal of Nuclear Materials*, 442(1-3, Supplement 1) :S219–S224, 2013. [208](#), [209](#)
- [58] Aida Calvo, Carmen García-Rosales, Nerea Ordás, Inigo Iturriza, Karsten Schlueter, Freimut Koch, Gerald Pintsuk, Elena Tejado, and José Ygnacio Pastor. Self-passivating W-Cr-Y alloys : Characterization and testing. *Fusion engineerig and design*, 124 :1118–1121, 2017. [208](#)
- [59] F. Koch, S. Koeppel, and H. Bolt. Self passivating W-based alloys as plasma-facing material. *Journal of Nuclear Materials*, 386-388 :572–574, 2009. [208](#)
- [60] F. Koch, J. Brinkmann, S. Lindig, T.P. Mishra, and C. Linsmeier. Oxidation behaviour of silicon-free tungsten alloys for use as the first wall material. *Physica Scripta*, 2011(T145) :014019, 2011. [208](#), [209](#)
- [61] C. García-Rosales, P. López-Ruiz, S. Alvarez-Martín, A. Calvo, N. Ordás, F. Koch, and J. Brinkmann. Oxidation behaviour of bulk W-Cr-Ti alloys prepared by mechanical alloying and HIPing. *Fusion Engineering and Design*, 89(7-8) :1611–1616, 2014. [208](#), [211](#)
- [62] K.L.Wilson and A.E.Pontau. Deuterium trapping and release in titanium-based coatings for TFTR. *Journal of Nuclear Materials*, 93-94(Part 2) :569–574, 1980. [209](#)

5.8 Annexe 1 : Spectres EDX des massifs de tungstène.

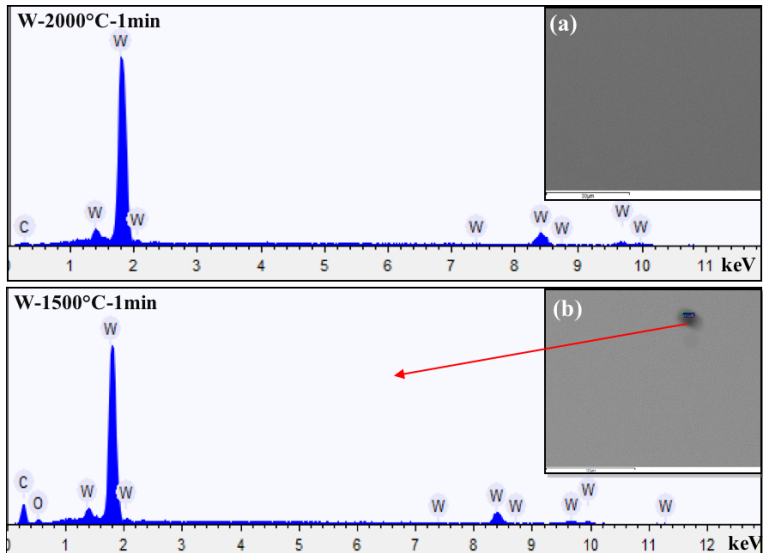


FIGURE 5.41 – spectres EDX des massifs W-1500°C-1' et W-2000°C-1'; (a) et (b) : Images MEB des zones analysées

5.9 Annexe 2 : Diffractogrammes des échantillons WV6-2000°C.

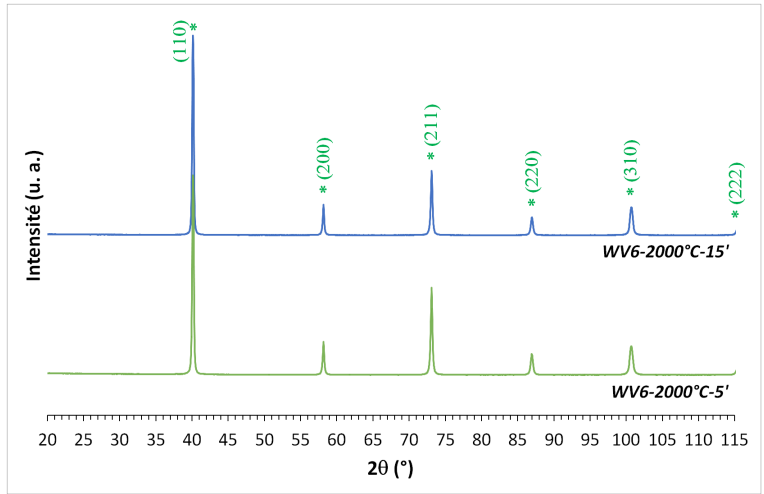


FIGURE 5.42 – Diffractogrammes de rayon X des massifs WV6-2000°C-5' et WV6-2000°C-15'.

5.10 Annexe 3 : Spectres EDX des échantillons WV2

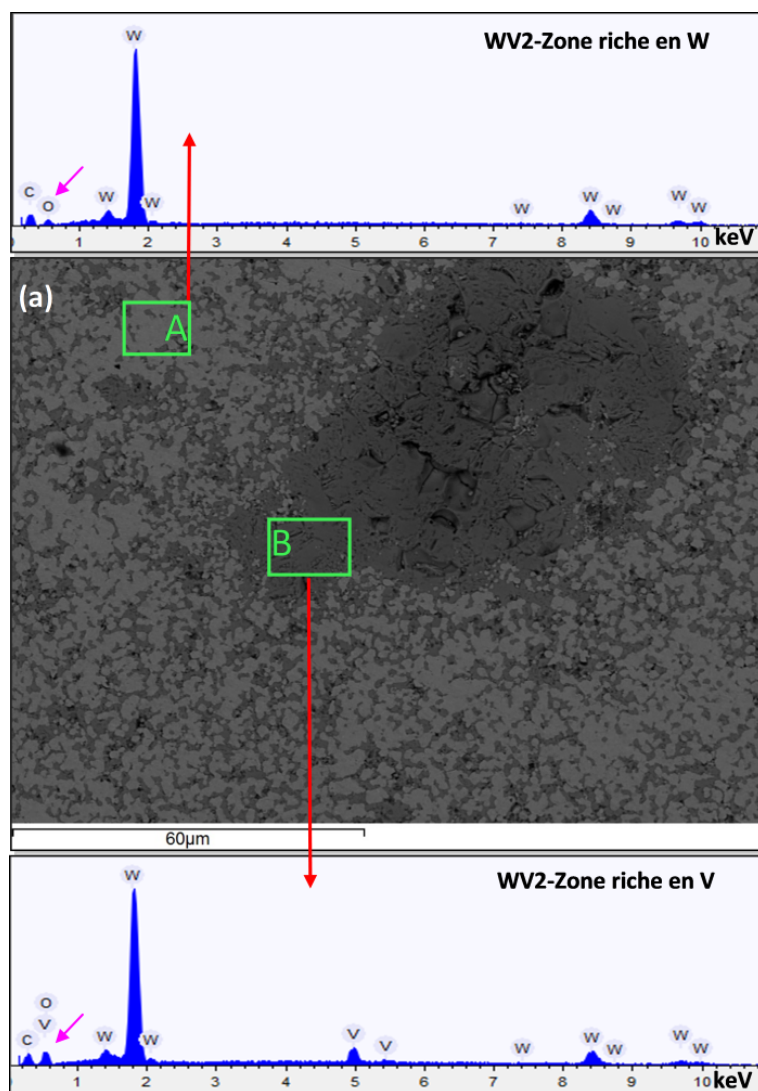


FIGURE 5.43 – Spectre EDX du massif WV2-1400°C-5'; (a) Image MEB du massif analysée avec A et B zones riches en W et V respectivement. La flèche rose indique la raie caractéristique de l'oxygène.

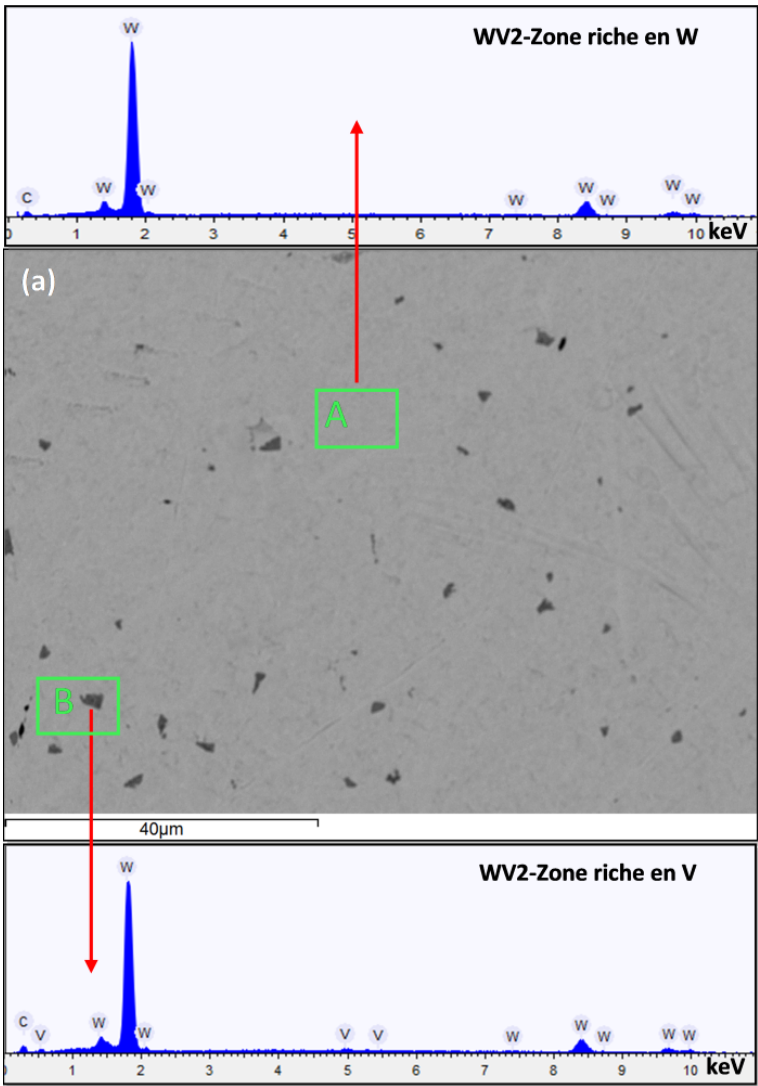


FIGURE 5.44 – Spectre EDX du massif WV2-2000°C-5'; (a) Image MEB du massif analysée avec A et B zones riches en W et V respectivement.

5.11 Annexe 4 : Spectres EDX des échantillons WCr

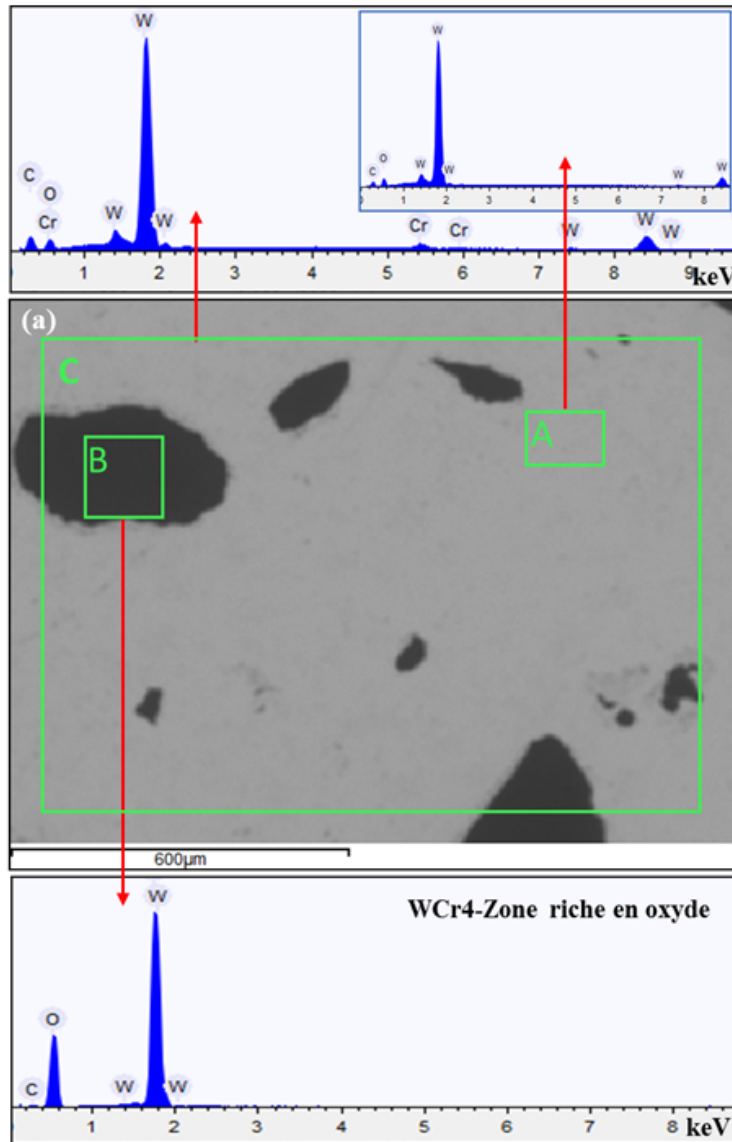


FIGURE 5.45 – Spectre EDX du massif WCr4-1600°C-1'; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W et O respectivement. Sur l'ensemble de l'image, zone C, le tungstène est largement dominant, les pics des autres éléments étant à peine détectables.

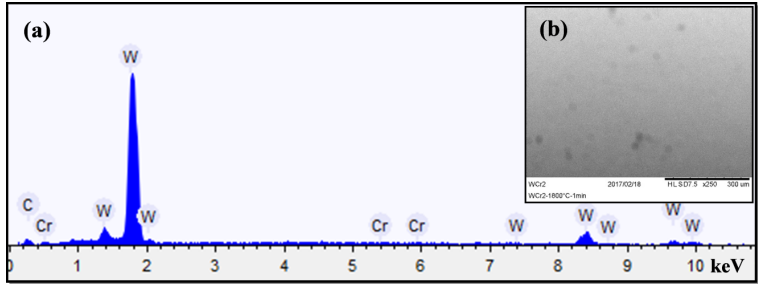


FIGURE 5.46 – Spectre EDX du massif WCr2-1800°C-1’; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W et Cr respectivement.

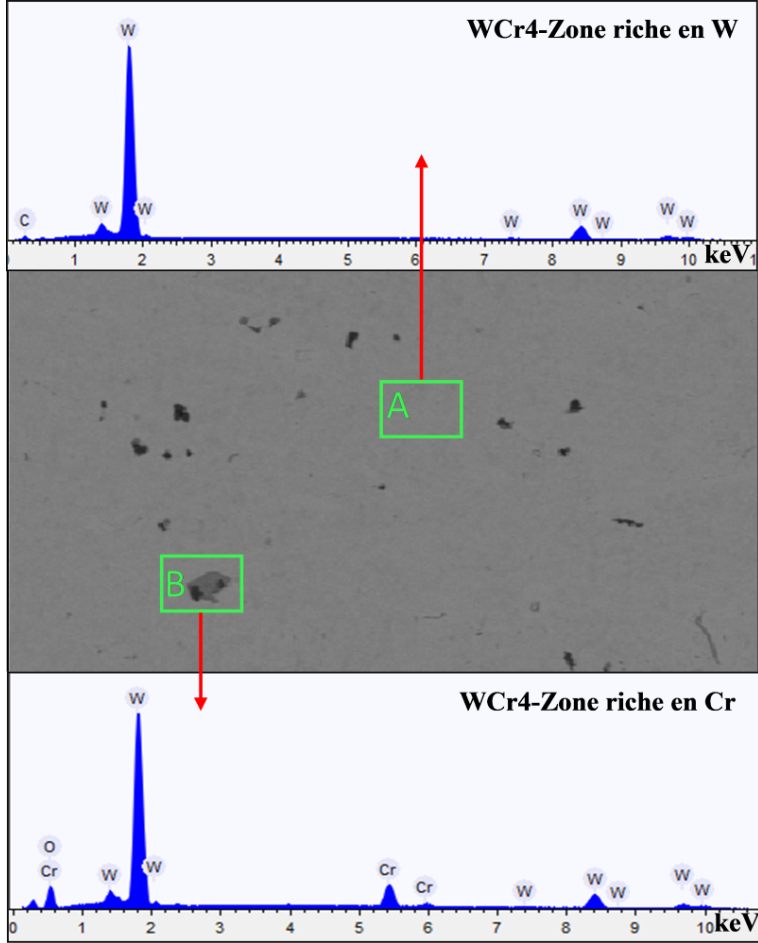


FIGURE 5.47 – Spectre EDX du massif WCr6-1800°C-1’; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W et Cr respectivement.

5.12 Annexe 5 : Spectres EDX des échantillons WVCr

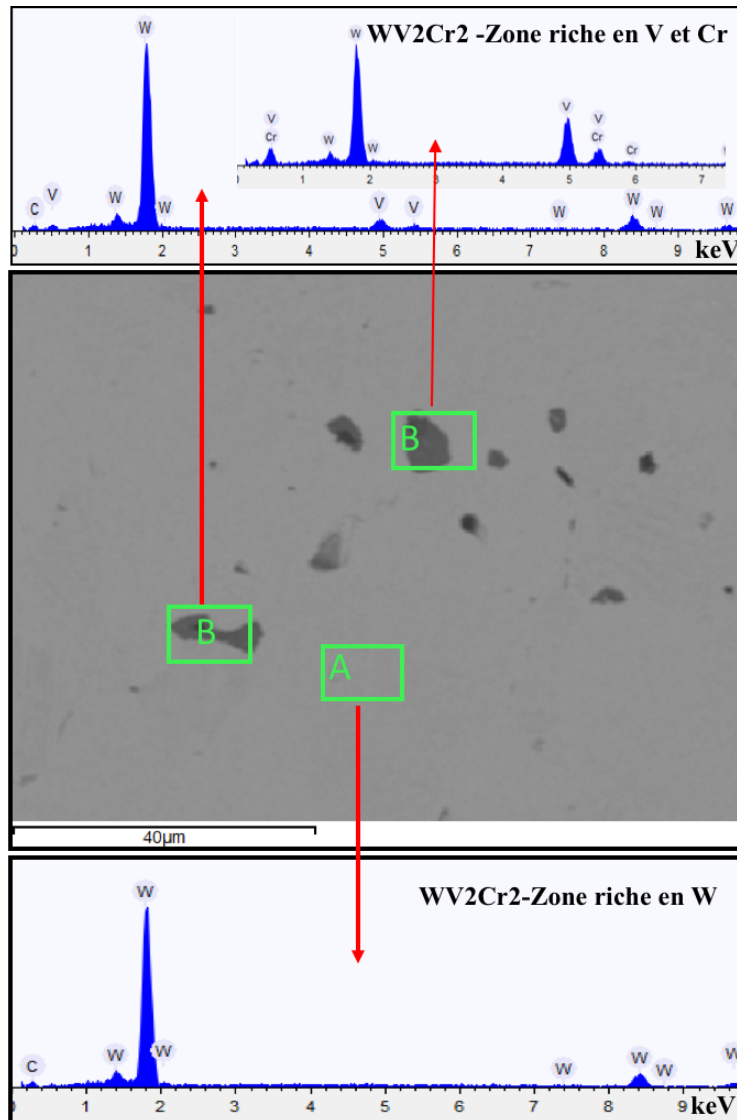


FIGURE 5.48 – Spectres EDX du massif WV₂Cr₂ élaboré à 2000°C-5' ; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W, et en V et Cr respectivement.

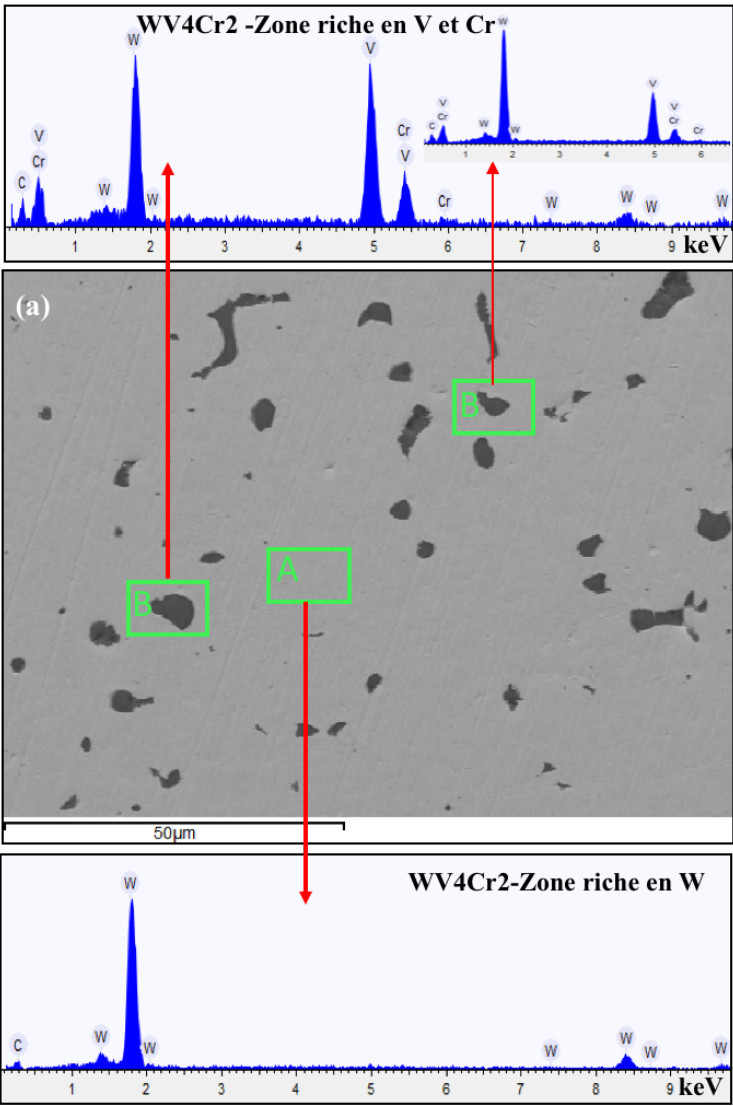


FIGURE 5.49 – Spectres EDX du massif WV4Cr2 élaboré à 2000°C-5’; (a) Image MEB du massif analysé dans les zones A et B, riches en W, et en V et Cr respectivement.

5.13 Annexe 6 : Cartographies élémentaires des échantillons WVCr

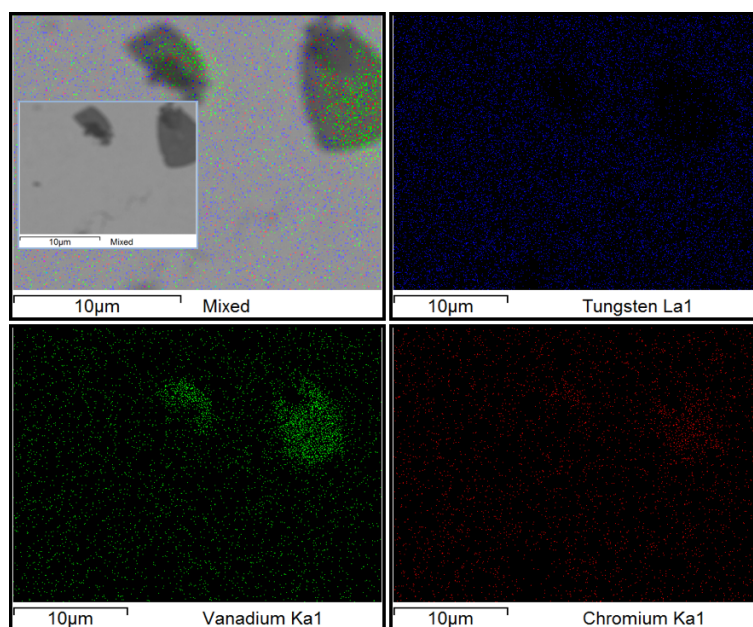


FIGURE 5.50 – Cartographies élémentaires du massif WV₂Cr₂-2000°C-5'. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, le chrome.

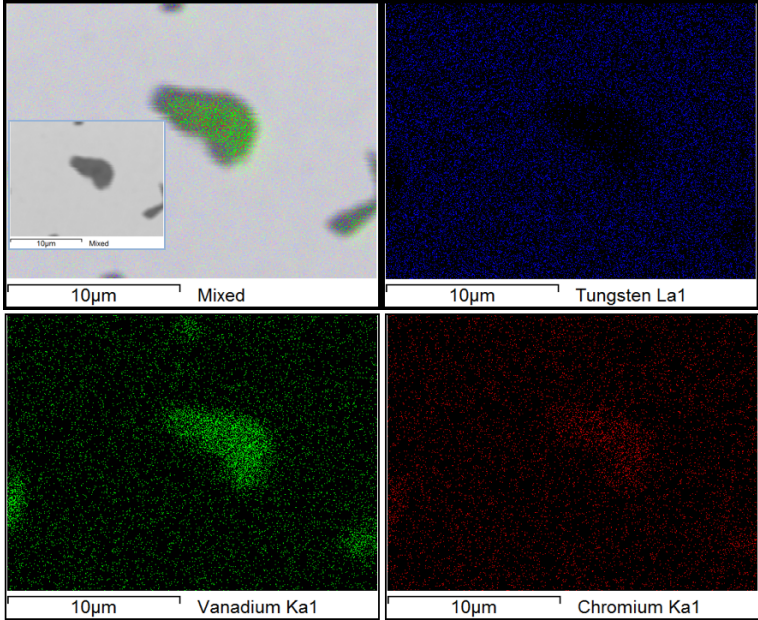


FIGURE 5.51 – Cartographies élémentaires du massif WV4Cr2-2000°C-5'. En bleu, le tungstène; en vert, le vanadium; en rouge, le chrome.

CONCLUSION GÉNÉRALE.

Dans un premier temps, notre objectif était de pouvoir synthétiser des poudres de tungstène et d'alliages à base de tungstène, afin de permettre la conduite d'études sur la toxicologie et la capacité de rétention en tritium du tungstène nanométrique. La machine ITER n'étant pas opérationnelle, la morphologie des poussières qu'elle produira n'est pas encore connue. Par ailleurs, les poudres recueillies dans les tokamaks actuels, si elles peuvent servir de première approximation, sont en quantités insuffisantes pour conduire correctement ces études. Une large gamme de morphologies différentes devait donc pouvoir être produite. La synthèse de poudres de W a donc été effectuée par différentes méthodes tels que la SHS, la mécanosynthèse, la combinaison des deux sous la forme de la MASHS. Des poudres d'oxyde de tungstène ont également été synthétisées par sol-gel.

Par la suite, notre capacité à produire ces poudres issues de la synthèse par SHS grand volume nous a permis d'envisager l'obtention d'échantillons massifs de petites dimensions. Des échantillons ont donc été densifiés par le procédé de frittage flash SPS et nous avons caractérisé les propriétés microstructurales et mécaniques dans un second temps, l'intérêt étant de concevoir des alliages à base de W avec de meilleures propriétés mécaniques pour le domaine de la fusion, à savoir la ductilité et la résistance mécanique.

L'objet du **chapitre 1** était de présenter tout d'abord une étude bibliographique sur la synthèse de poudres de W et d'alliages à base de W, ainsi que sur les procédés permettant d'obtenir des massifs de ces compositions, soit directement, soit à partir de poudres. Une attention particulière a été portée aux procédés de synthèse utilisés au cours de cette thèse soit la SHS, la mécanosynthèse, MASHS (c'est-à-dire la SHS activée mécaniquement) et le sol-gel, ainsi qu'au procédé de frittage flash SPS, qui permet l'obtention de matériaux nanostructurés denses sans une croissance exagérée des grains, ce qui a justifié notre choix pour ce procédé. Quant à la synthèse des poudres, notre choix s'est porté sur la SHS parce qu'il s'agit d'un procédé facile à mettre en œuvre, de faible coût et, comme nous l'avons vu au chapitre 4, se prête sans difficulté majeure à un changement d'échelle, de l'échelle du laboratoire à l'échelle pilote.

Dans le **chapitre 2**, les différents procédés de synthèse et de mise en forme utilisés au cours de cette thèse ont été exposés, tels que la SHS, la mécanosynthèse, le sol-gel et le procédé de densification par frittage flash SPS. Par ailleurs nous avons décrit les principaux

outils de caractérisation qui ont été utilisés afin de définir la composition, la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques des matériaux synthétisés.

Le **chapitre 3** avait pour objectif l'élaboration de poudres de tungstène par différentes méthodes : SHS, mécanosynthèse, MASHS et d'oxyde de tungstène par sol-gel. La poudre de tungstène obtenue par les différents procédés présente une structure cubique centrée (BCC) avec quelques impuretés d'oxydes de W (WO_3 , WO_2 ,...). Conformément à l'analyse de la morphologie par MEB, la poudre obtenue par mécanosynthèse présente des grains sphériques de diamètre variant de 30 à 200 nm. La poudre obtenue par SHS présente quant à elle, deux sortes de populations de grains, sphériques pour l'une, et sous forme de plaquettes pour l'autre. L'analyse EDX confirme bien la seule présence de W pour les deux méthodes, avec toutefois un faible pourcentage d'oxygène, trahissant la présence de sous-produits sous forme d'oxydes de tungstène. Dans la dernière partie de ce chapitre nous nous sommes intéressés à la synthèse par chimie douce sol-gel qui a abouti à des poudres de trioxyde de tungstène nanométriques avec une morphologie composée de deux populations de particules, la première sphérique et homogène de taille variant de 10 à 50 nm, l'autre sous forme de plaquettes agglomérées, présentant une structure en « roses des sables », et d'une taille variant de 100 nm à quelques microns. Le traitement thermique jusqu'à 800°C favorise la cristallisation en diminuant la quantité de phase amorphe, mais ne modifie pas la structure cristalline. Comme perspective de cette partie sol-gel, un traitement thermique sous hydrogène est nécessaire afin d'éliminer l'oxygène présent pour l'obtention de poudres de W. L'ensemble de ce travail a permis de choisir le procédé SHS utilisé par la suite pour obtenir des poudres de W et d'alliages à base de W à une échelle plus importante, jusqu'à l'échelle pilote.

Dans le **chapitre 4**, consacré à la synthèse et caractérisation de poudres de W et alliages W-V-Cr par SHS grand volume, différentes compositions d'alliages ont été synthétisées, afin de pouvoir, dans le chapitre suivant, trouver la meilleure combinaison pour optimiser les propriétés mécaniques, et, à plus long terme, la résistance aux dégâts d'irradiation du réacteur à fusion. Nous avons constaté que l'ajout du vanadium dans les systèmes binaires à différents pourcentages massiques (2, 4 et 6%) réduit les quantités de phases d'oxydes observées sur le diffractogramme RX de la poudre. Par ailleurs, le vanadium a un effet important sur la teneur en oxygène et sur la morphologie des grains comparé à celui constaté avec le chrome. En outre, le vanadium s'allie plus facilement au tungstène que le chrome, qui montre une certaine tendance à la démixtion, comme observé au niveau des épaulements présent sur les diffractogrammes RX. Par contre, l'addition conjointe des deux éléments d'alliage V et Cr a un effet marqué sur la teneur en oxygène. Les résultats DRX et MEB indiquent que la croissance des grains du tungstène (W) est fortement limitée par l'addition de vanadium et de chrome, l'ajout de vanadium permettant non seulement d'obtenir une microstructure plus fine mais également plus homogène, réduisant considérablement la taille des cristallites, par rapport au W pur produit par la même voie. L'ensemble des analyses EDX pour le W et alliages à base de W confirme la présence de chaque élément dans la poudre et à des taux proches de ceux visés. Seul l'oxygène, parmi les éléments détectés par EDX, ne l'est pas par DRX, probablement parce que les phases d'oxydes sont amorphes. La

distribution élémentaire des poudres d'alliages à base de W est sinon plutôt homogène sur l'ensemble.

Dans le **chapitre 5**, les poudres obtenues dans le chapitre 4 ont été compactées par SPS, afin d'obtenir des massifs nanostructurés d'une densité élevée. La présence des deux éléments d'alliages V et Cr simultanément favorisent ainsi la densification et permettent d'atteindre des densités proches de 100%. Dans un second temps, l'analyse EBSD a révélé que l'ensemble de nos échantillons présente une structure à deux échelles, avec des "grains" typiquement inférieurs à 10 μm sous-structurés en une sous-structure nanométrique; cette sous-structuration présente deux formes, souvent observées conjointement d'un « grain » à l'autre, avec d'une part, ce qui apparaît comme étant de « vrais nanograins », et, d'autre part, des grains plus large, mais présentant des gradients d'orientation cristalline. En fin de ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques. Conformément à ce qui avait été reporté dans la littérature, la dureté des matériaux produits tend à augmenter par la présence d'éléments d'alliage. Cependant, nous avons pu observer sur chacun de nos échantillons, sauf pour le tungstène pur que nous n'avons pas pu tester, une ductilité allant de 7,5 à plus de 30%. Si le vanadium semble plus efficace que le chrome dans la ductilité du tungstène, il semble là encore qu'un certain effet synergétique existe entre ces deux éléments.

Perspectives

Les perspectives de ce travail peuvent s'orienter dans plusieurs directions :

- en ce qui concerne les poudres, des études de toxicologies pourraient être poursuivies, notamment en tenant désormais compte des différents éléments d'alliage;
- les matériaux massifs doivent être caractérisés plus complètement, tout d'abord dans une perspective à court terme, par une étude plus poussée des propriétés mécaniques, notamment par des essais de traction, jugés plus représentatifs, mais qui n'ont pu être entrepris ici du fait d'une taille d'échantillons densifiés trop petite; de même, des essais mécaniques en température pourraient être envisagés;
- l'une des justifications de l'emploi du vanadium présentées dans la littérature est qu'il permettrait de limiter le grossissement des grains; des études impliquant de recuits de longue durée pourraient être entrepris;
- en ce qui concerne le chrome, son emploi a été justifié par la capacité de ce métal à former des couches de Cr_2O_3 protectrices, permettant de limiter les phénomènes de corrosion à haute température, et il semble assez naturel d'envisager de telles études.
- une première caractérisation directement liée à la problématique de la fusion concernerait la capacité des massifs à la rétention de tritium. En effet, le caractère nanométrique des grains, ou même les gradients d'orientation cristalline, sous-entendent la présence de nombreux défauts cristallins sur lesquels de petits atomes pourraient se retrouver piégés. Si la tendance actuelle est de penser que ces fortes concentrations

de défauts seraient plutôt favorables à une rétrodiffusion du tritium implanté, une mesure de cette propriété serait extrêmement enrichissante ;

- enfin à l'échelle du laboratoire, des tests de résistance à l'endommagement face au plasma, notamment par l'utilisation de l'expérience CASIMIR du laboratoire (axe «PPANAM», Opération de Recherche «Interaction plasma/surface et microplasmas») permettrait notamment de vérifier si la résistance au cloquage des matériaux est améliorée. Dans le même ordre d'idée, certains des massifs obtenus au cours de cette thèse n'ont pas pu être pleinement caractérisés, pour avoir été envoyés à M. Gheorghie Dinescu pour des tests d'ablation sous plasma de deutérium.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Les résultats du travail présenté dans le présent mémoire ont donné lieu à plusieurs articles présentés dans des revues internationales à comité de lecture et ont été présentés dans différents congrès, séminaires nationaux et internationaux. Ainsi, deux articles publiés sont au cœur de ce travail [1, 2], et, la même méthodologie ayant été utilisée, j'ai participé à des travaux qui constituent une extension de mon travail à d'autres alliages [3, 4]. Par ailleurs, les matériaux produits au cours de ce travail ont pu donner lieu à d'autres travaux, auxquels j'ai été associée, mais pour lesquels ma participation a été moindre [5, 6].

Pour terminer en ce qui concerne les publications, trois autres publications sont en cours de préparation, respectivement sur la synthèse et les propriétés mécaniques des alliages W-V, W-Cr, et W-V-Cr. Enfin, signalons que le travail de recherche effectué au cours de mon stage de Master 2 a également donné lieu à une publication [7].

Le même type de division peut être effectué en ce qui concerne les communications, avec d'une part des communications directement liées au travail présenté ici [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16], d'autres liées à l'application de ce travail à d'autres formes d'alliages [17, 18, 19], d'autres enfin concernant principalement des études de toxicologie ou de rétention de tritium, effectuées par d'autres équipes grâce aux résultats de ce travail [20, 21, 22, 23, 24, 25].

Bibliographie

- [1] Sarah Dine, Sara Aid, Karim Ouaras, Véronique Malard, Michaël Odorico, Nathalie Herlin-Boime, Aurélie Habert, Adèle Gerbil-Margueron, Christian Grisolia, Jacques Chêne, Gregory Pieters, Bernard Rousseau, and Dominique Vrel. Synthesis of tungsten nanopowders : Comparison of milling, SHS, MASHS and milling-induced chemical processes. *Advanced Powder Technology*, 26(5) :1300–1305, 2015. [2](#), [15](#), [237](#)
- [2] Sarah Dine, Elodie Bernard, Nathalie Herlin Boime, Christian Grisolia, David Tingaud, and Dominique Vrel. SHS Synthesis and SPS Densification of Nanometric Tungsten. *Advanced Engineering Materials*, page 1701138, 2018. [237](#)
- [3] Sarah Dine, Vasuki Kentheswaran, Dominique Vrel, Jean-Philippe Couzinié, and Guy Dirras. Synthesis of nanometric MoNbW alloy using self-propagating high-

- temperature synthesis. *Advanced Powder Technology*, 25 :1739–1744, 2017. [127](#), [237](#)
- [4] Vasuki Kentheswaran, Sarah Dine, Dominique Vrel, Jean-Philippe Couzinié, and Guy Dirras. Synthesis of nanometric refractory alloys powders in the MoNbW system. *Journal of Alloys and Compounds*, 679 :80–87, 2016. [237](#)
- [5] K. Ouaras, S. Dine, D. Vrel, X. Bonnin, M. Redolfi, G. Lombardi, and K. Hassouni. Synthesis and hydrogen plasma interaction of model mixed materials for fusion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30) :17422–17428, 2014. [2](#), [84](#), [237](#)
- [6] Marcos Sanles Sobrido, Elodie Bernard, Bernard Angeletti, Véronique Malard, Isabelle Georges, Perrine Chaurand, Chiara Uboldi, Thierry Orsière, Sarah Dine, Dominique Vrel, Bernard Rousseau, Gheorghe Dinescu, Romain Soulas, Nathalie Herlin, Christian Grisolia, and Jerome Rose. Oxidative transformation of W submicron particles released in aqueous and biological media in case of Tokamak (nuclear fusion) Lost of Vacuum Accident (LOVA). *Corrosion Science*, submitted, 2018. [6](#), [237](#)
- [7] Luc Museur, Sarah Dine, Khay Chhor, Alexandra Manousaki, Dimitrios Anglos, and Andrei Kanaev. Modification of ZnO thin films induced by high-density electronic excitation of femtosecond KrF laser. *JOSA B*, 31(6) :1351–1354, 2014. [237](#)
- [8] S. Dine, C. Grisolia, G. Peiters, B. Rousseau, N. Herlin, and D. Vrel. Synthesis of tungsten and tungsten alloys nanoparticles for tokamaks. In *XIV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, September 2017. Tbilisi (Géorgie). [237](#)
- [9] S. Dine, E. Bernard, N. Herlin, A. Grosman, C. Grisolia, C. Stancu, G. Dinescu, D. Tingaud, and D. Vrel. Synthesis, densification and mechanical properties of nanometric tungsten for fusion applications. In *23rd International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices*, 17-22 juin 2018. Princeton, NJ, USA. [237](#)
- [10] Sarah Dine, Elodie Bernard, Nathalie Herlin, Christian Grisolia, David Tingaud, and Dominique Vrel. Shs synthesis, sps densification and mechanical properties of nanometric tungsten alloys for fusion. In *Thermec'2018, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials - Processing, Fabrication, Properties, Applications*, July 8-13 2018. Paris, France. [237](#)
- [11] S. Dine, E. Bernard, B. Rousseau, G. Pieters, N. Herlin-Boime, D. Tingaud, Ch. Grisolia, and D. Vrel. Synthesis of tungsten alloys for fusion. In *PFMC-16*, 16-19 mai 2017. Neuss (Allemagne). [237](#)
- [12] S. Dine, I. George, E. Bernard, C. Uboldi, M. Sanles, B. Rousseau, G. Dinescu, N. Herlin, L. Lebaron-Jacobs, Ph. Delaporte, J. Rose, V. Malard, Ch. Grisolia, T. Orsière, and D. Vrel. Synthesis of ITER-Like Tungsten Nanoparticles. In *Nano 2016, XIII International Conférence on Nanostructured Materials*, 7-12 août 2016. Québec, Canada. [237](#)
- [13] S. Dine, S. Aïd, K. Ouaras, V. Malard, M. Odorico, N. Herlin-Boime, A. Habert, A. Gerbil-Margueron, Ch. Grisolia, J. Chêne, G. Pieters, B. Rousseau, and D. Vrel. Synthesis of tungsten nanopowders : comparison of milling, SHS, MASHS and mechano-chemical

- processes. In *XIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-2015)*, October 12-15 2015. Antalya, Turkey. [237](#)
- [14] Sarah Dine, Véronique Malard, Bernard Rousseau, Christian Grisolia, Grégory Pieters, Nathalie Herlin, and Dominique Vrel. Synthèse de poudres nanométriques de tungstène W par SHS et mécanosynthèse. In *Matériaux-2014*, 24-28 Novembre 2014. Montpellier, France. [237](#)
- [15] Sarah Dine, Christian Grisolia, Gregory Peiters, Bernard Rousseau, Nathalie Herlin, and Dominique Vrel. Synthèse d'alliage de tungstène et étude de leur densification par SPS, et de leurs propriétés mécaniques. In *SPS 2017*, 5-6 octobre 2017. Villetaneuse, France. [237](#)
- [16] Dominique Vrel, Sarah Dine, Christian Grisolia, Gregory Peiters, Bernard Rousseau, and Nathalie Herlin. Alliages de tungstène pour la fusion. In *Colloque de prospective de la FR-FCM*, 24-25 novembre 2016. Villa Méditerranée, Marseille, France. [237](#)
- [17] V. Kentheswaran, G. Dirras, S. Dine, J.-Ph. Couzinie, and D. Vrel. Mechano-chemical synthesis of nanometric refractory alloys powders. In *Nano 2016, XIII International Conference on Nanostructured Materials*, Août 2016. Québec, Canada. [237](#)
- [18] Vasuki Kentheswaran, Sarah Dine, Dominique Vrel, Jean-Philippe Couzinié, and Guy Dirras. Synthèse mécano-chimique de poudres d'alliages réfractaires nanométriques. In *La Métallurgie, quel avenir!, 1er colloque du Réseau National de Métallurgie*, 27 Juin - 01 Juillet 2016. Ecole des Mines de Saint-Etienne. [237](#)
- [19] Vasuki Kentheswaran, Sarah Dine, Jean-Philippe Couzinie, Dominique Vrel, and Guy Dirras. Mechano-chemical synthesis of refractory alloys nanometric powders. In *Thermec'2016, International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials*, May 29-June 3 2016. Graz, Autriche. [237](#)
- [20] C. Grisolia, F. Jambon, E. Bernard, E. Hodille, J. Chene, S. Garcia-Argote, G. Peters, I. George, D. Vrel, S. Dine, V. Malard, F. Gensdarmes, C. Monsanglant-Louvet, S. Peillon, G. Dinescu, T. Ascente, T. Orsieres, C. Uboldi, M. Sanles, J. Rose, P. Fournier, N. Herlin, Ph. Delaporte, and B. Rousseau. Tritium absorption and release from tokamak tungsten relevant dust : consequences on tokamak operation and safety. In *International Workshop on Environmental, Safety, and Economic Aspects of Fusion Power(ESEFP)*, September 13 2015. ICC JEJU, Jeju Island, Korea. [237](#)
- [21] E. Bernard, I. George, C. Grisolia, E. Hodille, F. Jambon, J. Chêne, S. Garcia-Argote, G. Pieters, D. Vrel, S. Dine, V. Malard, F. Gensdarmes, C. Monsanglant-Louvet, S. Peillon, G. Dinescu, T. Ascente, Ph. Delaporte, and B. Rousseau. Tungsten nanoparticles in fusion devices : impact of morphology and characteristics of various nanoparticles on tritium retention, desorption and toxicity. In *Nano 2016, XIII International Conference on Nanostructured Materials*, 7-12 août 2016. Québec, Canada. [237](#)
- [22] C. Grisolia, E. Bernard, I. George, C. Uboldi, M. Sanles, F. Jambon, J. Chêne, S. Garcia-Argote, G. Pieters, D. Vrel, S. Dine, V. Malard, F. Gensdarmes, C. Monsanglant-Louvet, S. Peillon, G. Dinescu, T. Ascente, N. Herlin, T. Orsière, J. Rose, Ph. Delaporte, and

- B. Rousseau. Tungsten dust in fusion devices : impact of morphology and characteristics of particles on tritium retention/desorption, associated toxicological studies. In *Tritium 2016, 11th International Conference on Tritium Science and Technology*, 17-22 avril 2016,. Charleston Marriott, Charleston, South Carolina, USA. [237](#)
- [23] E. Bernard, F. Jambon, C. Grisolia, E. Hodille, J. Chene, S. Garcia-Argote, G. Pieters, D. Vrel, S. Dine, V. Malard, F. Gensdarmes, C. Monsanglant-Louvet, S. Peillon, G. Dinescu, T. Ascente, Ph. Delaporte, and B. Rousseau. Tungsten dust in fusion devices : impact of morphology and characteristics of various tungsten nano-particles on tritium retention and desorption. In *17th International Conference on Fusion Reactor Materials*, October 11th - 16th 2015. Eurogress, Aachen, Allemagne. [237](#)
- [24] C. Grisolia, F. Jambon, E. Bernard, E. Hodille, J. Chêne, S. Garcia-Argote, G. Peters, D. Vrel, S. Dine, V. Malard, F. Gensdarmes, C. Monsanglant-Louvet, S. Peillon, G. Dinescu, T. Ascente, Ph. Delaporte, and B. Rousseau. Tritium absorption and release from tokamak tungsten dust. In *12th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-12)*, September 14-18 2015,. ICC JEJU, Jeju Island, Korea. [237](#)
- [25] C. Grisolia, F. Jambon, E. Bernard, E. Hodille, J. Chêne, S. Garcia-Argote, G. Peters, D. Vrel, S. Dine, V. Malard, F. Gensdarmes, C. Monsanglant-Louvet, S. Peillon, G. Dinescu, T. Ascente, Ph. Delaporte, and B. Rousseau. Tritium absorption and desorption in ITER relevant materials : comparative study of tungsten dust and massive samples. In *15th International Conference on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications (PFMC-15)*, 18-22 May 2015. Aix-en-Provence, France. [237](#)

Tungstène et alliages nanostructurés dans le système W-V-Cr pour la fusion : synthèse, densification et propriétés mécaniques

Résumé :

L'objectif de cette thèse concerne la synthèse de tungstène et d'alliages de tungstène nanostructurés, en lien avec la problématique de la fusion thermonucléaire, avec une double perspective, celle des poudres proprement dites, dans le but de simuler les poussières qui seront produites lors du fonctionnement du tokamak, et celle des massifs, la nanostructuration pouvant apporter un gain significatif dans les propriétés mécaniques (limite élastique, ductilité), ainsi que dans les propriétés d'usage particulières à cet environnement (résistance à la pulvérisation, au cloquage, à la corrosion, ...).

Pour ce faire, nous avons synthétisé du tungstène et des alliages binaires et ternaires dans le système W-V-Cr en utilisant le procédé de synthèse par combustion (Self-propagating High-temperature Synthesis). Par la suite, les poudres obtenues ont été frittées par Spark Plasma Sintering, afin d'obtenir des massifs denses. A chaque étape du procédé, les matériaux ont été caractérisés par Diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, analyse dispersive en énergie, microdureté, et essais de compression.

Nos résultats montrent que nous avons pu obtenir des échantillons nanostructurés, avec une densité relative de 97 à 100% selon les alliages, et présentant une limite élastique pouvant atteindre 1000 MPa et une ductilité de l'ordre de 30%, ce qui est un résultat très prometteur pour un alliage de tungstène sans rhénium.

Mots-clés : tungstène; alliages de tungstène; Self-propagating High-temperature Synthesis; Spark Plasma Sintering; microstructure; propriétés mécaniques.

Tungsten and nanostructured alloys in the W-V-Cr system for fusion applications : synthesis, densification and mechanical properties

Abstract :

The aim of this thesis concerns the synthesis of nanostructured tungsten and tungsten alloys, related to the thermonuclear fusion issue, with a double perspective, one concerning the powders themselves, in order to simulate the dust that will be produced during the tokamak operation, the other concerning bulk materials, where the nanostructure could bring a significant improvement on mechanical properties (elastic limit, ductility), and also on specific properties related to this operating environment (resistance to sputtering, blistering, corrosion, ...).

To do so, we synthesized tungsten and binary and ternary alloys in the W-V-Cr system using Self-propagating High-temperature Synthesis. These powders were then sintered using Spark Plasma Sintering, in order to retrieve bulk dense samples. At each step of the process, the materials were characterized using X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy, microhardness and compression tests.

Our results show that we were able to obtain bulk nanostructured samples, with a relative density ranging from 97 to 100% depending on the alloy, with an elastic limit of up to 1000 MPa and a ductility of about 30%, which is a very promising results for a tungsten alloy with no rhenium.

Keywords : tungsten; tungsten alloys; Self-propagating High-temperature Synthesis; Spark Plasma Sintering; microstructure; mechanical properties.