



HAL
open science

Alliages réfractaires à microstructure contrôlée

Dame Assane Kane

► **To cite this version:**

Dame Assane Kane. Alliages réfractaires à microstructure contrôlée. Matériaux. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2024. Français. NNT : 2024PA131009 . tel-04553450

HAL Id: tel-04553450

<https://theses.hal.science/tel-04553450>

Submitted on 20 Apr 2024

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
DITE UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS NORD
INSTITUT GALILÉE

THÈSE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS NORD

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

Alliages réfractaires à microstructure contrôlée

Présentée par :

Dame Assane KANE

le 23 février 2024

devant le jury composé de :

Marie-France Barthe

Patrick Ganster

Mathilde Diez

Guy Dirras

Marianne Richou

Dominique Vrel

Directrice de Recherches CNRS, CEMHTI - Orléans

Maître de Conférences, École des Mines de Saint-Étienne

Ingénieur CEA

Professeur, Université Sorbonne Paris Nord

Ingénieur CEA

Directeur de Recherches CNRS

Rapportrice

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Co-directrice de thèse

Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du **Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux**
LSPM – CNRS, UPR3407, Villetaneuse

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été menés au sein du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM). Par ces lignes, je tiens à exprimer ma gratitude envers ceux qui ont contribué à la réussite de ce travail et ont rendu ces trois années de thèse agréables et conviviales.

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement mon directeur de thèse, Dominique Vrel, également directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein du LSPM. Merci pour la confiance que tu as mis en ma personne pour mener à bien ce travail de thèse. Tu m'as permis de développer certaines qualités en autonomie et en rigueur scientifique. Je te dis également merci pour les nouvelles connaissances apportées au cours de cette thèse. Tes conseils judicieux et ton soutien constant m'ont permis de mener à bien ce travail. Ce fut un réel plaisir de travail avec toi. Tu as toujours été très agréable lors de nos échanges et tu as su me faire bénéficier de tes compétences.

Je souhaite également adresser mes remerciements à ma co-directrice de thèse, Marianne Richou, ingénieure de recherche au CEA Cadarache. Malgré un encadrement à distance, nos réunions mensuelles ont été très bénéfiques pour l'avancement de mes travaux. Je lui suis reconnaissante pour son esprit critique et ses recommandations tout au long de ces trois années.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je remercie tout particulièrement les rapporteurs Patrick Ganster, Maître de conférences HDR à l'École des Mines de Saint-Étienne, et Marie France Barthe, Directrice de Recherche CNRS, pour leur travail d'évaluation. Je remercie également Mathilde Diez pour son examen approfondi du manuscrit, ainsi que le président du jury, Guy Dirras, Professeur des universités, pour ses questions pertinentes qui seront certainement utiles pour la suite de ce travail.

Je souhaite maintenant remercier mes collègues du LSPM. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers David Tingaud pour sa formation à l'utilisation de la machine SPS à Thiais et pour ses précieux conseils tout au long de ma thèse. Ce fut un plaisir de travailler à tes côtés. Je remercie également Valérie Bockelee pour les analyses par diffraction des rayons X (DRX) et pour sa formation à l'analyse Rietveld par MAUD. Un grand merci à Maria Konstantakopoulou pour sa disponibilité, son aide et les enseignements précieux

qu'elle m'a dispensés en microscopie. Je souhaite également adresser mes remerciements à Azziz Hocini pour son aide lors des essais de compression et de microdureté, ainsi qu'à Virgile Trannoy et Alex Lemarchand pour leurs conseils et leur aide lors des mesures ICP-OES.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers le personnel enseignant de l'Institut Galilée. Je remercie Mamadou Traoré pour sa confiance lors de mon monitorat, une expérience enrichissante. Je souhaite également remercier mes collègues Marie, Valérie, Philippe, Alexandre et Tonton Rachid.

Je tiens à remercier tous les doctorants, anciens doctorants et post-doctorants avec qui j'ai partagé des moments inoubliables, des discussions philosophiques, scientifiques et parfois amusantes : Sarah, Ahmed, Remy, Amal, Wafa, Midrel, Chaimaa, Adrien, Mathieu, Francesco, ... Je tiens à adresser une mention spéciale à mon frère Lounis Bekkar pour son soutien considérable tout au long de ces années de thèse. J'ai beaucoup appris à ses côtés lors de nos échanges.

Je tiens à remercier mes amis Abdoulaye Badiane, Mouhamadou Dian Diallo et Djibril Sow pour leur soutien précieux tout au long de mon cursus.

Enfin, mes remerciements vont à mon père Momath pour son soutien moral et son intérêt pour mes études, ainsi qu'à toute ma famille.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	iii
Table des matières	v
Table des figures	x
Liste des tableaux	xv
Introduction générale	xvii
1 Étude bibliographique.	1
1.1 Introduction	1
1.2 La fusion thermonucléaire	1
1.2.1 Confinement inertiel	2
1.2.2 Confinement magnétique	2
1.3 Le projet ITER	5
1.3.1 Bref historique	5
1.3.2 Le Divertor	5
1.3.3 Interactions plasma–divertor	7
1.3.4 Choix du matériau de base	8
1.3.4.1 Historique	8
1.3.4.2 Problématiques liées au W	11
1.3.4.3 Amélioration de la ductilité du tungstène	14
1.3.4.3.1 Élément d’alliage	14
1.3.4.3.2 Méthodes d’élaboration (microstructure)	16
1.4 Procédés de synthèse de tungstène nanostructurés	19
1.4.1 La mécanosynthèse	19
1.4.2 Le procédé de synthèse par SHS	20
1.4.2.1 Historique	20
1.4.2.2 Principe	22
1.4.2.3 Théorie de la propagation du front de la réaction	23
1.4.2.4 Choix des réactifs de synthèse	24
1.4.2.5 Avantages et Inconvénients	26
1.5 Procédés d’élaboration de tungstène dense	26

1.5.1	Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	26
1.5.2	Dépôt par projection thermique	27
1.5.3	Laminage	28
1.5.4	La compaction isostatique à froid (CIP)	30
1.5.5	La compaction isostatique à chaud (HIP ou CIC)	31
1.5.6	Le pressage à chaud (Hot Pressing, HP)	31
1.5.7	Le procédé Spark Plasma Sintering	33
1.5.7.1	Bref historique	33
1.5.7.2	Principe	35
1.5.7.3	Mécanismes de frittage	36
1.5.7.4	Avantages	38
1.6	Conclusion	39
1.7	Bibliographie	39
2	Matériels et méthodes de caractérisations	51
2.1	Méthodes d'élaboration	51
2.1.1	Synthèse SHS	51
2.1.1.1	Préparation des mélanges réactionnels et réactions	52
2.1.1.2	Lixiviation	55
2.1.2	Frittage SPS	57
2.2	Moyens de caractérisations microstructurales	58
2.2.1	Polissage	58
2.2.2	Diffraction des rayons X	58
2.2.3	Microscopie électronique à balayage	60
2.2.4	Analyse EDX	62
2.2.5	Microscopie électronique en transmission	62
2.2.6	Analyse par Dynamic Light Scattering (DLS)	63
2.2.7	Analyse par ICP-OES	64
2.2.8	Mesure de densité	64
2.2.9	Mesure de la microdureté	65
2.2.10	Essai de compression uni-axiale	66
2.2.11	Traitements thermiques	67
2.3	Bibliographie	68
3	Optimisation du procédé de synthèse de W par SHS et étude de ses propriétés mécaniques après densification par SPS	71
3.1	Introduction	71
3.2	Optimisation sur le petit réacteur (PR)	72
3.2.1	Influence de la température	72
3.2.2	Influence du facteur de forme	74
3.3	Modélisation COMSOL	74
3.4	Synthèse SHS à partir des 3 modèles de réacteur	79
3.4.1	Analyse par DRX	80
3.4.2	Analyse par MEB	82

3.4.3	Analyse granulométrique	82
3.4.4	Conclusion	83
3.5	Densification par SPS	84
3.5.1	Introduction	84
3.5.2	Profil de déplacement	86
3.5.3	Densité	89
3.5.4	Analyse structurale des massifs	89
3.5.5	Analyse EBSD	90
3.5.5.1	Procédure d'optimisation du polissage	90
3.5.5.2	Effet de la température de densification	91
3.5.5.2.1	Essai à 1650°C	91
3.5.5.2.2	Essai à 1800°C	92
3.5.5.2.3	Essai à 2000°C	93
3.6	Essais de recuits	94
3.7	Etudes des propriétés mécaniques	97
3.7.1	Mesures de microdureté	97
3.7.2	Essais de compression	98
3.8	Conclusion	98
3.9	Bibliographie	99
3.10	Annexe 1 : Diffractogrammes RX des poudres synthétisées à 2500K par SHS	100
3.11	Annexe 2 : Diffractogrammes RX des échantillons densifiés	101
3.12	Annexe 3 : Analyse EBSD d'un échantillon W commercial avec les 3 méthodes de polissage	102
4	Etudes des alliages W-V-Cr et W-V	103
4.1	Introduction	103
4.2	Alliage W-V-Cr	104
4.2.1	Synthèse SHS	104
4.2.1.1	Analyse DRX	104
4.2.1.2	Analyse MEB	106
4.2.1.3	Mesures ICP	107
4.2.2	Densification par SPS	108
4.2.2.1	Profil de déplacement	108
4.2.2.2	Densité	108
4.2.2.3	Analyse structurale	109
4.2.2.4	Analyse EBSD	110
4.2.2.5	Analyse EDX	112
4.2.3	Essais mécaniques	112
4.2.3.1	Test de microdureté	112
4.2.3.2	Essais de compression	115
4.2.4	Essais de recuits	116
4.2.5	Conclusion sur les alliages W-V-Cr	116
4.3	Alliages W-V	117
4.3.1	Synthèse SHS	117

4.3.1.1	Analyse DRX	118
4.3.1.2	Analyse MEB	118
4.3.1.3	Analyse DLS	120
4.3.1.4	Analyse ICP	120
4.3.2	Densification SPS	120
4.3.2.1	Profils de déplacement	123
4.3.2.2	Densité relative	123
4.3.2.3	Analyse DRX	123
4.3.3	Analyse EDX	127
4.3.4	Analyse EBSD	127
4.3.4.1	Essais à 1650°C	127
4.3.4.2	Essais à 1750°C	129
4.3.5	Essai de recuits	129
4.3.6	Essais de microdureté	130
4.3.7	Essais de compression	133
4.4	Optimisation de la composition et de la synthèse des poudres W-V	133
4.4.1	Synthèse SHS	133
4.4.1.1	Analyse DRX	134
4.4.1.2	Analyse MET	136
4.4.1.3	Analyse ICP	138
4.4.2	Densification par SPS	138
4.4.2.1	Profils de déplacements	138
4.4.2.2	Analyses DRX	140
4.4.2.3	Analyse EDX	140
4.4.2.4	Analyses EBSD	141
4.4.3	Essais de recuits	143
4.4.4	Essais de microdureté	143
4.4.5	Essais de compression	144
4.5	Conclusion sur les alliages W-V	145
4.6	Bibliographie	145
4.7	Annexe 1 : Pesées des réactifs	147
4.8	Annexe 2 : Profils de déplacements des pistons des échantillons WV2Cr2 à 1800°C	148
4.9	Annexe 3 : Correction liée à une erreur de positionnement de l'échantillon	148
4.9.1	Analyse géométrique	148
4.9.2	Détermination de la hauteur de l'échantillon	152
4.9.3	Automatisation de la procédure	153
4.9.4	Méthode du nombre d'or	159
4.9.5	Méthode Simplex	161
4.10	Annexe 4 : Cartographies EDX des échantillons WV3 à 1650°C	164
4.11	Annexe 5 : Cartographie de l'échantillon WV8-GRSN-1650°C après recuits	165
4.12	Annexe 6 : Cartographie EDX de l'échantillon WV8-GRSN-1650°C-cœur	166
4.13	Annexe 7 : Diffractogrammes de l'échantillon WV8-cœur à 1800K et 1650°C	167

Conclusion générale.	169
Perspectives	172

TABLE DES FIGURES

1.1	Sections efficaces des réactions de fusion en fonction de l'énergie relative des réactifs employés.	3
1.2	Principe d'implosion par attaque indirecte [1]	3
1.3	a) Schémas d'une configuration tokamak [3] b) Schémas du stellarator Wendelstein Configuration 7 [4].	4
1.4	le Tokamak ITER [8].	6
1.5	Prototype du divertor ITER [8].	6
1.6	Critères des matériaux du divertor.	8
1.7	Propriétés intrinsèques du W et voies d'amélioration.	9
1.8	Principe de l'érosion / déposition des matériaux comme le W, le C et Be.	10
1.9	Interactions tritium-cfp [19] - inventaire [23]	11
1.10	Courbes de gain de masse de tungstène pur dans l'air sec entre 600 et 800°C[25]	12
1.11	Coupe transversale sur l'échantillon oxydé dans l'air après 20 h d'exposition à 800°C. L'encart montre l'échantillon après le test d'oxydation[25]	13
1.12	Etude de la recristallisation du tungstène pur en fonction de la température (1250°C (a :4h, b :17h) et 1300°C (c :2h, d :10h) [30]	14
1.13	Influence du bombardement neutronique sur la recristallisation et la DBTT [34]	15
1.14	Morphologie de surface du W et d'alliages W-V exposés au plasma [44]	16
1.15	Image SE de l'échantillon poudres composites W-Y ₂ O ₃ préparées par voie chimique humide [55]	17
1.16	Essai de compression à température ambiante des alliages W-V-Cr obtenus par SPS [59]	18
1.17	Cartographies EBSD d'un alliage W-V petite (a) et grande (b) échelle de production	19
1.18	Images SE de nanopoudres de W obtenues par mécanosynthèse [60].	20
1.19	Diffractogrammes alliages W-V obtenus par mécanosynthèse [65].	21
1.20	Propagation type SHS [77].	23
1.21	Représentation schématique de la courbe température-temps lors d'une réaction SHS [58]	23
1.22	Enthalpie relative de formation des oxydes par rapport à une mole d'oxygène.	25
1.23	Nanoparticules de tungstène obtenues à partir des 4 agents réducteurs : Zn (a), Mg (b), NaN ₃ (c) et NaBH ₄ (d) [85]	25

1.24	Section transversale (a) d'un composite à fibre unique, (b) montrant une région d'interface poreuse provoquée par une décomposition partielle de l'interface WO_x pendant la production [95]	27
1.25	Principe fondamental de la projection thermique [96]	28
1.26	Frontières des paramètres des différentes techniques de projection [99]	29
1.27	Exemple de laminoir	29
1.28	Evolution de la température de transition fragile / ductile du tungstène laminé avec l'augmentation du degré de déformation	30
1.29	Analyse EBSD d'échantillons de tungstène pur commercial [102]	30
1.30	Déformation de la capsule après compaction isostatique à chaud	32
1.31	Image MEB alliage W-15Cr obtenu par HIP à 1200°C [103]	32
1.32	Influence du vanadium sur la taille des grains des alliages W-V [104]	33
1.33	Evolution dans le temps des machine SPS (effet de la taille en fonction fonctionnalité, productivité et reproductibilité) [112]	35
1.34	Utilisation croissante des SPS dans le monde : graphique du coin droit : estimation des unités SPS produites et installées entre octobre 1989 et janvier 2020; coin supérieur gauche : situation des appareils SPS fabriqués au Japon en 2005. [112]	36
1.35	Principe du SPS	37
1.36	Trains de pulse courant de chauffage lors du frittage SPS	37
1.37	Mécanisme de frittage [116]	39
2.1	Mélangeur TURBULA (a) – Mélangeur en V (b).	55
2.2	De gauche à droite et de haut en bas : (1) installation du filament de tungstène; (2) positionnement de la paroi du réacteur (en coupe); (3) placement de sel dans le fond du réacteur; (4) positionnement d'un cylindre en feuille d'acier; (5) mise en place de sel autour de cette feuille; (6) mise en place de la poudre réactive, au contact du filament de tungstène; (7) retrait de la feuille d'acier; (8) couverture de l'ensemble par du sel jusqu'au remplissage complet du réacteur; (9) fermeture du réacteur.	56
2.3	Produit de la réaction de synthèse (a) – poudre finale obtenue après lixiviation(b).	57
2.4	Principe de la diffraction des rayons X et photographie du diffractomètre INEL TM Equinox 1000 du laboratoire.	59
2.5	Appareil MEB utilisé pour la caractérisation des poudres et massifs [6].	60
2.6	Les différentes interactions entre un faisceau d'électron et un échantillon [5].	61
2.7	Principe de l'analyse EBSD.	62
2.8	Appareil MET utilisé pour la caractérisation des poudres [6].	63
2.9	Principe de la mesure de la taille des particules par DLS [11].	64
2.10	Principe de la mesure de densité par pycnometrie.	65
2.11	Photographie du microduromètre Struers.	66
2.12	Photographie de la presse utilisée pour les essais de traction /compression in-situ utilisé au LSPM.	67
2.13	(a) Exemple d'ampoule – (b) Four utilisé pour le traitement thermique.	68

3.1	Diffractionnogrammes des poudres obtenues à 1800K et 2500K.	73
3.2	Diffractionnogrammes des poudres obtenues à 1800K et 2500K.	73
3.3	Facteurs de forme de mélange réactionnel testés.	74
3.4	Diffractionnogrammes des poudres pour différents facteurs de forme.	75
3.5	Images MEB des poudres de W obtenues à 1800K pour les 3 facteurs de forme.	76
3.6	Géométries du petit et du grand réacteur.	76
3.7	Maillage de la géométrie grand réacteur.	77
3.8	Evolution sur le volume de la température moyenne des produits (W+MgO+NaCl) en fonction du temps pour les géométries petit et grand réacteur.	78
3.9	Résultat de l'optimisation de la position des 4 noyaux de sel dans le grand réacteur, donnant les distances maximale et moyenne à la plus proche surface, en cm.	79
3.10	Evolution moyenne sur le volume de la température de W en fonction du temps pour les géométries de réacteurs petit, grand et grand avec 4 noyaux de NaCl.	80
3.11	Résultats de l'optimisation du positionnement des 8 noyaux de NaCl dans le grand réacteur, donnant les distances maximale et moyenne à la plus proche surface, en cm.	81
3.12	Résultats de l'optimisation du positionnement des 12 noyaux de NaCl dans le grand réacteur, donnant les distances maximale et moyenne à la plus proche surface, en cm.	82
3.13	Evolution moyenne sur le volume de la température du produit de la réaction en fonction du temps pour les géométries petit et grand réacteur.	83
3.14	Diffractionnogrammes RX des poudres synthétisées à 1800K.	84
3.15	Images MEB des poudres de W obtenues à partir des trois modèles de réacteur à 1800K.	85
3.16	Images MEB des poudres de W obtenues à partir des trois modèles de réacteur à 2500K.	86
3.17	Répartition granulométrique des échantillons synthétisés à 1800K à partir des 3 géométries de réacteur.	87
3.18	Programme de frittage pour température de 1800°C.	87
3.19	Massif de W-GRSN-1800K fritté à 1650°C.	88
3.20	Profils de déplacement pendant les densifications par SPS réalisés à 2000°C pour les poudres W-PRSN-1800K, W-GRSN-1800K et W-GRAN-1800K.	88
3.21	Evolution de la densité relative en fonction de la température de frittage.	89
3.22	Diffractionnogrammes RX des échantillons densifiés à 2000°C.	90
3.23	Analyse EBSD d'un échantillon de W avec les 4 méthodes de polissage.	91
3.24	Cartographie EBSD des échantillons densifiés à 1650°C.	92
3.25	Cartographie des joints de grains de l'échantillon W-GRSN-1800K-1650°C. En bleu les joints de grains supérieurs à 15° de désorientation, en vert de 5 à 15°, et en rouge de 2 à 5°.	93
3.26	Répartitions en taille de grains des échantillons densifiés à 1650°C.	94
3.27	Cartographie EBSD des échantillons densifiés à 1800°C.	95
3.28	Répartitions en taille de grains des échantillons densifiés à 1800°C.	96
3.29	Cartographie EBSD des échantillons densifiés à 2000°C.	96

3.30	Cartographies EBSD avant et après recuits de l'échantillon W-GRAN-1650°C. . .	97
3.31	Empreinte de l'échantillon W-GRSN-1800°C.	98
3.32	Essai de compression des échantillons W-GRSN et W-GRAN densifiés à 1650°C.	99
3.33	Diffraction RX des poudres synthétisées à 2500K par SHS.	100
3.34	Diffraction RX des échantillons densifiés à 1650°C.	101
3.35	Diffraction RX des échantillons densifiés à 1800°C.	101
3.36	Analyse EBSD d'un échantillon W commercial avec les 3 méthodes de polissage.	102
4.1	Diffraction des poudres de l'alliage WV2Cr2 et W obtenues à partir des réacteurs GRSN et GRAN.	105
4.2	Explications possibles relatives à la forme des pics.	106
4.3	Micrographies des poudres de l'alliage WV2Cr2 obtenues à partir des réacteurs GRSN et GRAN à 1800K et 2500K.	107
4.4	Profils de déplacement des pistons lors de la densification des échantillons GRSN et GRAN densifiés à 2000°C.	109
4.5	Evolution de la densité en fonction de la température de consolidation SPS des alliages WV2Cr2 à partir de poudres synthétisés dans GRSN et GRAN à 1800 K.	110
4.6	Diffraction des massifs de l'alliage WV2Cr2 consolidés par SPS à 1650°C, 1800°C et 2000°C à partir de poudres obtenues à partir des deux modèles de grands réacteurs, GRSN et GRAN, à 1800K.	111
4.7	Cartographies EBSD des massifs de l'alliage WV2Cr2 consolidés par SPS à 1650°C et 1800°C à partir de poudres synthétisés avec GRSN et GRAN à 1800K.	113
4.8	Analyse EDX de l'échantillon WV2Cr2-GRAN-1650°C.	114
4.9	Empreinte de l'alliage WV2Cr2-GRSN-1800°C.	114
4.10	Essai de compression des alliages WV2Cr2.	115
4.11	Cartographies EBSD et EDX de l'alliage WV2Cr2 avant et après recuits.	116
4.12	Diffraction des poudres des alliages WV3, WV4 et WV8 obtenus à partir des réacteurs GRSN.	119
4.13	Diagramme de phase binaire W-V (SGTE 2017 Alloy database, 1 bar).	120
4.14	Micrographies des poudres des alliages W-V obtenus à partir des réacteurs GRSN à 1800K.	121
4.15	Répartitions granulométriques des alliages W-V.	122
4.16	Mesures ICP de la teneur en vanadium des échantillons WV3, WV4 et WV8.	122
4.17	Profils de déplacement des pistons du SPS lors de la densification des échantillons W-V aux différentes températures de densification.	124
4.18	Diffraction de l'échantillon WV4 densifié à 1050°C.	125
4.19	Diffraction des alliages WV3, WV4, et WV8 obtenus aux deux températures de densification partir des réacteurs GRSN.	126
4.20	Cartographie EDX de l'échantillon WV4-GRSN-1650°C.	127
4.21	Influence du vanadium sur la taille des grains des alliages W-V densifiés à 1650°C.	128
4.22	Images SE des échantillons WV3 et WV4 frittés à 1750°C.	129
4.23	Cartographies EBSD des échantillons WV4 densifiés à 1650, 1750, 1800 et 2000°C.	130
4.24	Cartographie EBSD des alliages WV3-GRSN-1650°C et WV4-GRSN-1650°C avant et après recuits.	131

4.25	Cartographie EDX de l'alliage WV4-GRSN-1650°C avant et après recuits.	132
4.26	Empreinte de microdureté sur l'alliage WV4-GRSN-1650°C	132
4.27	Essais de compression à température ambiante des alliages W-V- GRSN densifié à 1650°C	133
4.28	Lixiviation séparée de la croute (a) et du cœur (b) de l'échantillon.	134
4.29	Diffractogrammes poudres des alliages WV5-GRSN-1800K-cœur, WV8- GRSN-1800K-cœur et WV8-GRSN-1800K-croute obtenus à partir des réacteurs GRSN [haut], zoom sur les premiers pics [bas].	135
4.30	Micrographies poudres des alliages WV5-cœur et WV8-cœur obtenus à partir des réacteurs GRSN à 1800K.	136
4.31	Répartition granulométrique des deux échantillons WV5-GRSN-1800K-cœur et WV8-GRSN-1800K-cœur obtenus à partir des réacteurs GRSN.	137
4.32	Images MET de l'échantillon WV8-cœur-1800K.	137
4.33	Diffractogrammes des poudres des échantillons WV8-GRSN-1800K-cœur avant et après lixiviation.	139
4.34	Profils de déplacement des échantillons W-V-cœur aux différentes températures de densification.	139
4.35	Diffractogrammes des massifs WV5-cœur densifiés à 1650°C et à 1750°C.	140
4.36	Cartographies des échantillons WV5-GRSN-1650°C-cœur.	141
4.37	Cartographie EBSD des alliages, WV3, WV5-cœur et WV8-cœur obtenus à partir du GRSN et densifiés à 1650°C.	142
4.38	Essai de recuit de l'alliage WV5-GRSN-1650°C-cœur.	143
4.39	Exemple d'empreinte de l'échantillon WV8-cœur.	144
4.40	Essais compression de WV5-GRSN-1800K-1650°C et WV8-GRSN-1800K-1650°C à température ambiante.	145
4.41	description géométrique du décalage des pics obtenue pour une erreur de positionnement verticale de l'échantillon analysé.	149
4.42	Décalage des pics calculé pour une erreur de positionnement de $z = -1$ mm.	151
4.43	Calcul automatisé de z	154
4.44	Calcul automatisé de la position des pics	156
4.45	Analyse de la qualité de l'interpolation des pics par des fonctions de Pearson VII. En bleu, données expérimentales, en rouge, fonction de Pearson VII.	157
4.46	Analyse de la qualité de la détermination de la position en z par l'estimation du point de croisement des droites.	158
4.47	Analyse de la qualité de la détermination de la position en z par l'estimation du minimum de l'écart-type.	159
4.48	Méthode du nombre d'or.	160
4.49	construction du nombre d'or : les rectangles noir et rouge ont les mêmes proportions.	160
4.50	principe de la méthode Simplex utilisée.	162

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Avantages du tungstène comme CFP [15].	9
1.2	Inconvénients du tungstène comme CFP [15].	11
2.1	Références des produits chimiques : provenance, pureté et densité.	52
2.2	Données NIST permettant le calcul de la température adiabatique.	54
2.3	Masses introduites pour la préparation du W à partir des différents modèles de réacteur aux deux températures adiabatiques.	55
2.4	Méthodes de polissage.	58
3.1	Valeurs des constantes physiques des solides utilisés dans la modélisation des réacteurs	77
3.2	Taille des cristallites obtenues par analyse Rietveld – synthèse à 1800K	80
3.3	Taille des cristallites obtenues par analyse Rietveld – synthèse à 2500K	81
3.4	Densité relative des échantillons en fonction de la température de frittage (%)	89
3.5	Evolution de la microdureté en fonction de la température de densification.	97
4.1	Proportions massiques des éléments après synthèses SHS.	108
4.2	Densité relative des massifs WV2Cr2 densifiés au trois températures.	109
4.3	Microdureté en fonction de la température de densification pour WV2Cr2-GRSN et WV2Cr2-GRAN. Pour comparaison, les valeurs du W-GRSN sont rappelées.	112
4.4	Proportions massiques en V et W mesurées après synthèses SHS.	121
4.5	Mesures de densité relative (%) des alliages W-V en fonction de la température de densification.	124
4.6	Analyse Rietveld de massifs W-V frittés à 1650°C et 1750°C.	125
4.7	Valeurs de la microdureté des échantillons W, WV2Cr2 WV3, WV4, WV8 synthétisés à 1800K à partir de GRSN et densifiés à 1650°C.	132
4.8	Mesures ICP des échantillons WV5-cœur et WV8-cœur.	138
4.9	Mesures de microdureté des deux échantillons.	144
4.10	Evolution de la taille des grains, de la densité et des propriétés des échantillons synthétisés à 1800K à partir de GRSN et densifiés à 1650°C.	146

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'utilisation des matériaux pour des applications à hautes températures suscite beaucoup d'intérêts depuis plusieurs décennies. Dans plusieurs domaines industriels (nucléaire, aérospatial, mise en forme verre fondu, aéronautique,...) le choix du matériau de base s'est porté sur les métaux ou les alliages réfractaires en raison de leur bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Toutefois, à hautes températures, ces matériaux sont soumis à des sollicitations mécaniques et thermiques qui peuvent limiter leur durée de vie. Ces sollicitations dépendent des atmosphères et des contraintes auxquelles ils sont exposés. C'est dans ce contexte que s'inscrivent nos travaux avec l'étude du tungstène (W), métal réfractaire, qui est utilisé comme matériau constituant une partie de certains composants des machines de fusion magnétique (WEST, Cadarache, France; ASDEX, Garching, Allemagne). Ces composants sont en effet situés au plus proche du plasma (quatrième état de la matière issu du chauffage conséquent du combustible nécessaire aux réactions de fusion : l'hydrogène). De par leur localisation dans les machines de fusion, ces composants sont soumis à de forts flux de chaleur ($> 10 MW \cdot m^{-2}$), le tungstène est ainsi un bon candidat pour faire face à toutes les contraintes de fonctionnement de ces composants. Le tungstène sera également utilisé pour certains composants nécessaires au projet international ITER. Ce projet vise à démontrer la faisabilité de l'exploitation de la fusion nucléaire comme une source d'énergie future. De fait, sa réalisation demeure incontestablement une demande sociale, mais également une souveraineté énergétique des Etats au regard de la situation énergétique plus qu'alarmante que traverse le monde depuis des décennies. Cette situation alarmante a été fortement marquée en 2022 avec une flambée des prix et une difficulté d'accéder à certaines matières premières. Cette flambée est sans nul doute liée à la guerre en Ukraine, mais également à la difficulté de produire une énergie propre en quantité suffisante. Cette production d'énergie se fait le plus souvent par l'utilisation de combustible fossile (pétrole, gaz, charbon) qui constituent près de 60% de la production électrique mondiale. Toutefois, l'extraction et l'utilisation de ces combustibles fossiles présente un réel danger sur l'environnement en accentuant le réchauffement climatique et la pollution des océans. De plus, la demande toujours croissante en énergie du fait de l'accroissement de la population mondiale pousse les pays détenteurs de ces ressources précieuses à prendre plus de risques dans leur extraction, ce qui constitue également un réel problème environnemental. A cela s'ajoute la production d'énergie par fission nucléaire qui présente un certain nombre d'inconvénients comme la gestion des déchets radioactifs et les risques de sûreté. Donc, pour une planète plus viable pour les générations futures, il va falloir trouver

des alternatives à une production d'énergie sans impact sur le réchauffement climatique. Parmi les alternatives, la fusion nucléaire, semble être une solution durable et viable.

Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse à la fabrication de tungstène possédant des propriétés améliorées (résistance à la recristallisation, ductilité) par rapport au tungstène actuellement utilisé dans les machines de fusion magnétique (tungstène de référence). Ces dernières propriétés limitent en effet la durée de vie des composants constitués du tungstène de référence. Cette étude se place dans la continuité des travaux de thèse de Sarah Dine (06/06/2018) sur la synthèse et l'étude des propriétés mécaniques du tungstène et des alliages de tungstène destinés à la fusion nucléaire. Notre travail consiste à mettre en place la mise en échelle du procédé de synthèse SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) qui permet d'obtenir des poudres nanométriques de tungstène et d'alliages de W. Une fois ces poudres densifiées par SPS (Spark Plasma Sintering), mon travail a consisté à étudier la ductilité et la résistance à la recristallisation des matériaux obtenus. Pour cela, ce manuscrit de thèse est scindé en 4 chapitres qui s'articulent de la manière suivante :

Dans le chapitre 1, nous allons faire un état de l'art de la fusion nucléaire sans trop entrer dans les détails de fonctionnement du réacteur d'ITER. L'accent est mis sur le matériau du divertor (composant situé dans le bas de la machine et soumis aux plus forts flux de chaleur) et ses interactions avec le plasma. Ce chapitre permettra également de répondre à certaines questions relatives au choix du tungstène comme matériau faisant face au plasma, mais aussi au choix du vanadium et chrome utilisés comme éléments d'alliage. Après cela, nous faisons la description de quelques méthodes de synthèses pour justifier le choix de l'utilisation des procédés SHS et SPS respectivement pour la synthèse de nanopoudres et la densification de massifs de W et d'alliages de W.

A la suite de cela nous aborderons dans le chapitre 2, les moyens expérimentaux et les techniques de caractérisations utilisées pour mener à bien cette étude. Ce chapitre permettra au lecteur d'appréhender comment la synthèse des nanopoudres par SHS est réalisée, mais également comment les massifs sont obtenus par frittage SPS. Ensuite nous présenterons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des poudres (Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB), Dynamic Light Scattering (DLS), Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)) et enfin celles utilisées pour étudier la ductilité et la résistance à la recristallisation des matériaux fabriqués.

Dans le chapitre 3, nous présenterons les premiers résultats de la mise en échelle du procédé SHS. Nous montrons tout d'abord l'influence des paramètres du procédé SHS sur la microstructure des poudres obtenues. Cette analyse nous permet alors d'optimiser la synthèse des poudres de W pur à partir du réacteur de base utilisé dans les travaux de Dine et al.. Par la suite, en utilisant la modélisation du procédé SHS à partir du logiciel Comsol, nous évaluons l'influence de la géométrie du réacteur sur la vitesse de refroidissement. Trois géométries de réacteur sont ainsi étudiées. Enfin, nous présentons les résultats de la synthèse du tungstène pur à partir de ces trois géométries de réacteur. Les propriétés

mécaniques (ductilité) ainsi que la résistance à la recristallisation après frittage SPS sont alors discutés.

Enfin pour le chapitre 4, nous aborderons les résultats des synthèses SHS, l'étude des propriétés mécaniques et de la recristallisation des alliages W-V-Cr et W-V. Ce chapitre permet de consolider la mise en échelle du procédé de synthèse SHS à travers la synthèse de ces deux types d'alliages. Il permet également d'évaluer l'influence de l'ajout d'éléments d'alliages sur l'amélioration de la ductilité et sur la résistance à la recristallisation du W.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

1.1 Introduction

Ce chapitre présente le contexte dans lequel s'inscrivent nos travaux. Il est divisé en deux grandes parties. Dans la première nous exposerons pourquoi le tungstène (W) a été choisi comme matériau de base de nos travaux. Pour cela, nous commencerons par un état de l'art sur la fusion nucléaire en mettant plus l'accent sur le projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor). Ensuite nous ferons la présentation du tungstène, qui doit être utilisé comme matériau face au plasma dans le réacteur ITER. Enfin, nous aborderons les limites d'utilisation du tungstène dans l'environnement de la fusion. Dans la seconde partie, nous aborderons les moyens qui peuvent être utilisés pour lever ces limites d'utilisation. Ces moyens sont deux aspects importants en métallurgie à savoir l'influence d'un élément d'alliage et l'étude la microstructure (méthodes d'élaborations) sur les propriétés mécaniques et thermiques d'un matériau. A la suite de cela, nous présenterons différentes méthodes permettant d'obtenir du W, mais en mettant plus l'accent sur les deux procédés utilisés lors de cette étude. Ces procédés sont la méthode de synthèse de nanopoudres par Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) et la méthode de densification de matériaux par Spark Plasma Sintering (SPS).

1.2 La fusion thermonucléaire

Face à la demande toujours croissante en énergie propre, la fusion thermonucléaire a été identifiée comme un moyen pouvant permettre la production d'énergie décarbonée à grande échelle. Son principe se base sur la combinaison de noyaux de deux atomes légers pour former ainsi un atome plus lourd. Ce processus est la base de l'énergie produite dans les étoiles. Au cœur des étoiles se réalisent ainsi la fusion de noyaux d'hydrogène. Ces

fusions sont possibles du fait que la gravité permet de vaincre les barrières de répulsion coulombienne qui existent entre deux noyaux chargés positivement. Sur terre, il est donc primordial de trouver des éléments pouvant être fusionnés dans des conditions similaires à celle qui se passe dans les étoiles. Le choix des éléments se fait en fonction de leur disponibilité, mais également en fonction de la facilité de réalisation des réactions. Ainsi, comme le présente la Figure 1.1 plusieurs réactions de fusion existent, mais celle entre le deutérium et le tritium (D-T), deux isotopes de l'hydrogène, présente la section efficace la plus importante. Cette réaction va produire comme le montre l'équation (1.1), un noyau d'hélium et un neutron d'une énergie respective de 3,5 MeV et 14,1 MeV.



La réalisation de cette réaction nécessite d'atteindre une température dix fois plus élevée que celle atteinte lors de la réaction (H-H) qui se produit au cœur du soleil, soit une température de $1,5 \cdot 10^8$ K. Au regard de cette température extrême, les deux atomes vont se transformer en plasma, le quatrième état de la matière. De fait, il est donc nécessaire de contrôler ce plasma afin d'obtenir de très bonnes performances énergétiques et une bonne durabilité des différents matériaux constitutifs du réacteur de fusion. Le contrôle du plasma fait partie des défis majeurs de la réalisation des réactions de fusion sur terre, car il a tendance à se disperser ce qui rend son maintien dans le temps quasi impossible. Face à cette problématique, il est nécessaire de confiner le plasma afin de le maintenir plus longtemps, mais également de limiter son interaction avec les matériaux devant constituer le réacteur de fusion. Le confinement du plasma peut se faire de façon magnétique ou inertielle.

1.2.1 Confinement inertielle

La fusion par confinement inertielle n'entre pas dans le cadre de cette étude. Elle est plus souvent utilisée pour des applications militaires. La Figure 1.2 présente son principe qui consiste à fusionner une petite quantité de combustible (D-T) contenue dans une capsule sphérique par l'utilisation de lasers de puissance hautement énergétiques en un temps très court (nanoseconde). La convergence de ces faisceaux laser très énergétiques va induire le confinement de la matière qui atteint une température de près de 10 millions de Kelvin. L'action de ces faisceaux lasers sur la capsule va entraîner son implosion par compression. Ainsi, la température et la densité vont augmenter au cœur de la sphère entraînant la fusion des premiers noyaux. Le plasma est alors alimenté par l'énergie libérée (lors de la fusion des premiers noyaux) et permet la fusion totale de la capsule.

1.2.2 Confinement magnétique

Le confinement magnétique est le plus souvent utilisé dans les réacteurs de fusion car il permet d'accéder à des volumes de 1400 m^3 [2]. Les premiers réacteurs de fusion nucléaire ont vu le jour depuis le 20ème siècle, et ont adopté la configuration tokamak, (*toroidal'naya*

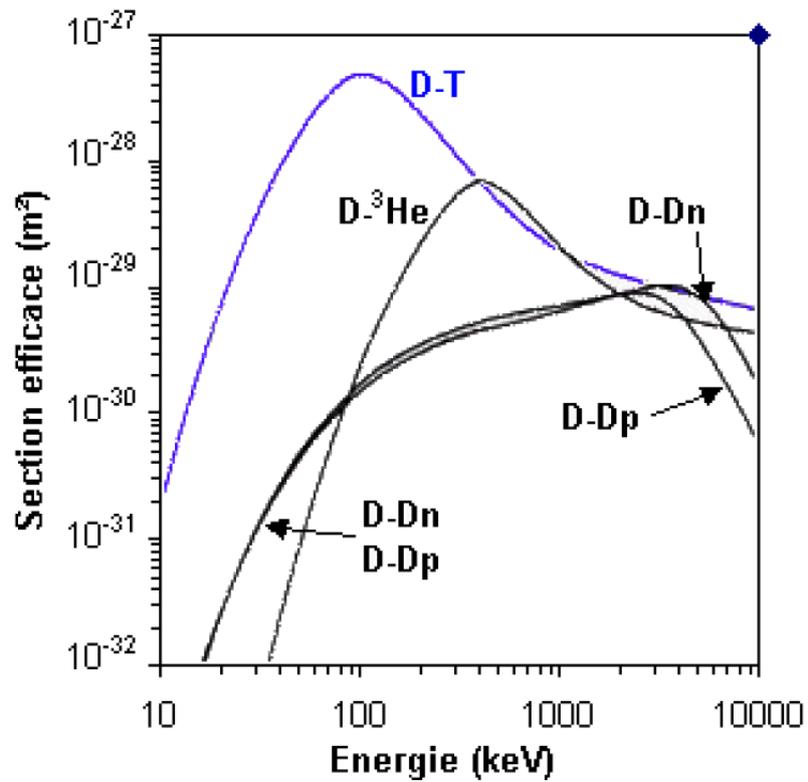


FIGURE 1.1 – Sections efficaces des réactions de fusion en fonction de l'énergie relative des réactifs employés.

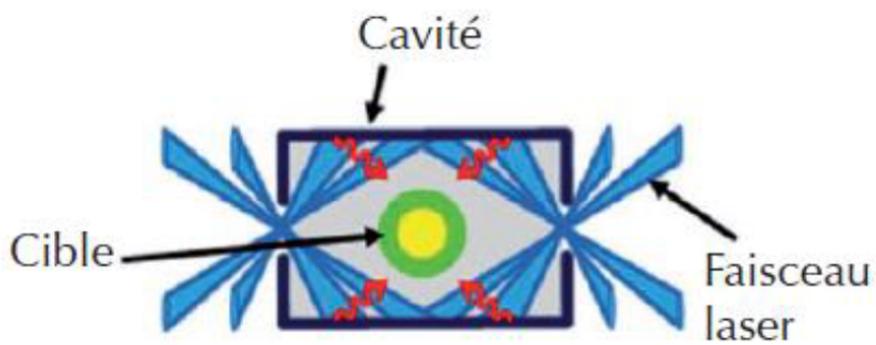


FIGURE 1.2 – Principe d'implosion par attaque indirecte [1]

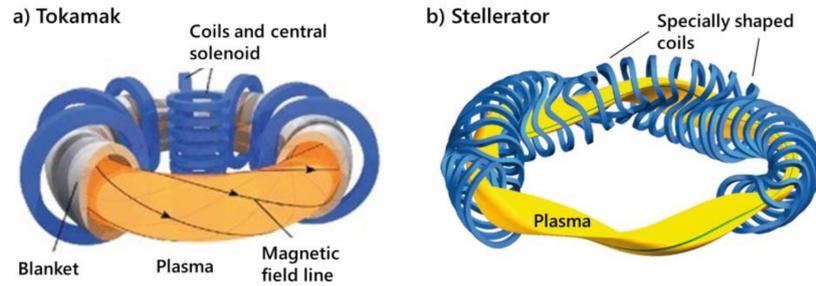


FIGURE 1.3 – a) Schémas d'une configuration tokamak [3] b) Schémas du stellarator Wendelstein Configuration 7 [4].

kameras magnitnymi katushkami en russe), en français chambre toroïdale à bobines magnétiques. Cette configuration tokamak jusqu'à maintenant présente les meilleures performances en termes de fusion [3]. Le contrôle et le confinement du plasma chaud se fait grâce à l'utilisation de deux types de champs magnétiques (toroïdal et polloïdal). Le champ toroïdal est le champ principal qui permet d'assurer le confinement magnétique par des bobines extérieures en forme d'anneau. Le champ poloïdal quant à lui permet d'améliorer le confinement en se superposant au champ toroïdal, ce qui va entraîner la transformation rotationnelle des lignes de champ magnétique dans les tokamaks. Ainsi, comme illustré par la Figure 1.3a la combinaison de ces deux champs crée un champ hélicoïdal qui s'enroule autour de ces derniers. L'avantage de cette configuration est l'utilisation d'un chauffage intrinsèque. Toutefois, le mode de fonctionnement en régime pulsé constitue un désavantage du fait qu'il peut générer des instabilités. Plusieurs tokamaks ont été mis en activité aux cours de ces dernières décennies. Parmi eux on peut citer : le tokamak JET (Joint European Torus, Royaume-Uni), JT 60 SA (Japon), WEST (France), ASDEX Upgrade (Allemagne). Toutefois, ces tokamaks produisent moins d'énergie qu'ils n'en consomment. Le défi majeur est donc de construire un tokamak afin de produire au moins autant d'énergie qu'il n'en consomme. En parallèle à cette configuration tokamak d'autres types de confinements magnétiques peuvent être utilisés pour confiner le plasma de fusion. Il s'agit notamment des configurations Stellarator et Spheromak. Pour les stellarators, nous pouvons citer deux qui sont en cours d'exploitation en Allemagne (Wendelstein 7-X) et au Japon (Large Helical Device, LHD). Cette configuration utilise la combinaison de bobines hélicoïdales et bobines plates pour obtenir un champ magnétique (Figure 1.3b).

Dans le cadre de cette étude, nous ne nous intéresserons qu'à la configuration tokamak qui sera utilisée dans la cadre du projet ITER.

1.3 Le projet ITER

1.3.1 Bref historique

Au cours du 20^{ème} siècle, les progrès scientifiques considérables obtenus dans le cadre des recherches sur la fusion nucléaire ont permis d'entreprendre le plus important projet international sur l'énergie. En effet, lors du congrès de Genève de 1985, l'URSS proposa dans le cadre d'un partenariat scientifique et économique la construction d'un grand tokamak. Ainsi, est né le projet ITER qui regroupe les USA, le Japon, la Russie et l'Europe (à laquelle est associé le Canada) [4]. Ce projet a suivi un long cheminement avant le début de sa mise en d'œuvre. Les Etats Unis se retirèrent en 1998 en raison des coûts très élevés, mais revinrent en 2003 après renégociation et révision des coûts de participation. Ce retour coïncidât avec l'intégration de la Chine dans le projet. En 2005, le site devant abriter le tokamak d'ITER est choisi, situé dans le sud de la France, plus précisément à Cadarache. Dans ce site est déjà implanté le tokamak expérimental européen Tore Supra [4, 5]. L'objectif principal de ce projet est de démontrer la faisabilité scientifique et technique de la fusion nucléaire par la construction d'un grand tokamak (840m³ de volume plasma) qui devrait permettre de produire en 400s une puissance thermique de 500MW pour une puissance électrique injectée de 50MW, soit un coefficient de performance $Q \geq 10$. Toutefois, ITER se limitera uniquement à la maîtrise et à l'amélioration des recherches scientifiques sur la fusion, mais ne produira pas d'électricité. Par ailleurs, lorsque les objectifs seront atteints, l'industrialisation se fera à partir du projet DEMO (DEMONstration power plant) qui sera un réacteur techniquement amélioré [6] ayant pour but la démonstration de la possibilité de produire de l'électricité par fusion nucléaire. La Figure 1.4 présente le réacteur ITER. Ce réacteur est constitué de différentes parties [7], parmi lesquelles nous pouvons citer quelques éléments essentiels comme la chambre à vide, le cryostat, les bobines magnétiques, la couverture et le divertor (Figure 1.5). Dans le cadre de ce projet de thèse, je m'intéresse à l'étude du matériau choisi pour le divertor. De ce fait, dans ce qui suit je détaillerai uniquement son rôle et son interaction avec le plasma. Ainsi, pour le lecteur qui voudrait avoir plus d'informations techniques et scientifiques sur les autres parties, je vous invite à visiter le site web iter.org.

1.3.2 Le Divertor

Le divertor est situé dans la partie inférieure du réacteur, sur le plancher de la chambre à vide. C'est l'un des éléments les plus importants du réacteur, car il permet d'assurer l'extraction des effluents gazeux et des impuretés, de même qu'une partie de la chaleur générée lors des réactions de fusion. Il est composé de 54 cassettes dont chacune est constituée de 3 éléments cibles en tungstène et d'une structure en acier inoxydable. Ces cibles sont positionnées face au plasma et sont soumises aux particules de haute énergie qui sont imparfaitement confinées. Les cibles sont activement refroidies par une circulation interne d'eau. De fait, il est nécessaire de bien choisir le matériau constitutif pour ces composants face plasma (CFP) au regard des interactions qui se produisent avec ces particules de hautes énergies. Pour notre étude nous nous intéresserons aux cibles en tungstène. Ainsi,

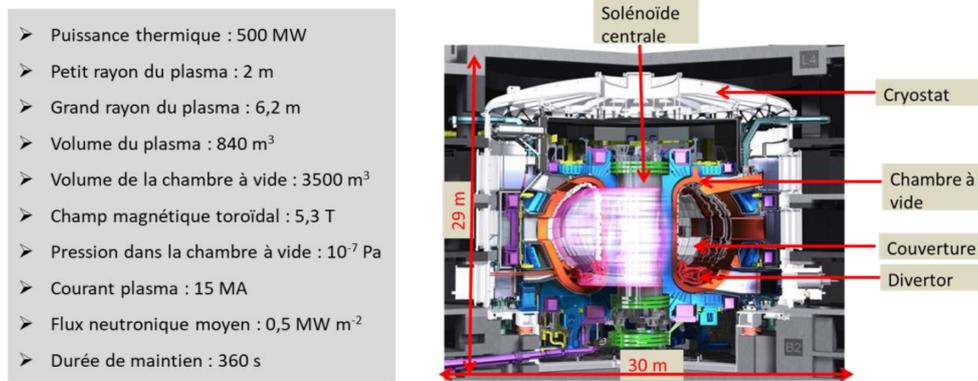


FIGURE 1.4 – le Tokamak ITER [8].

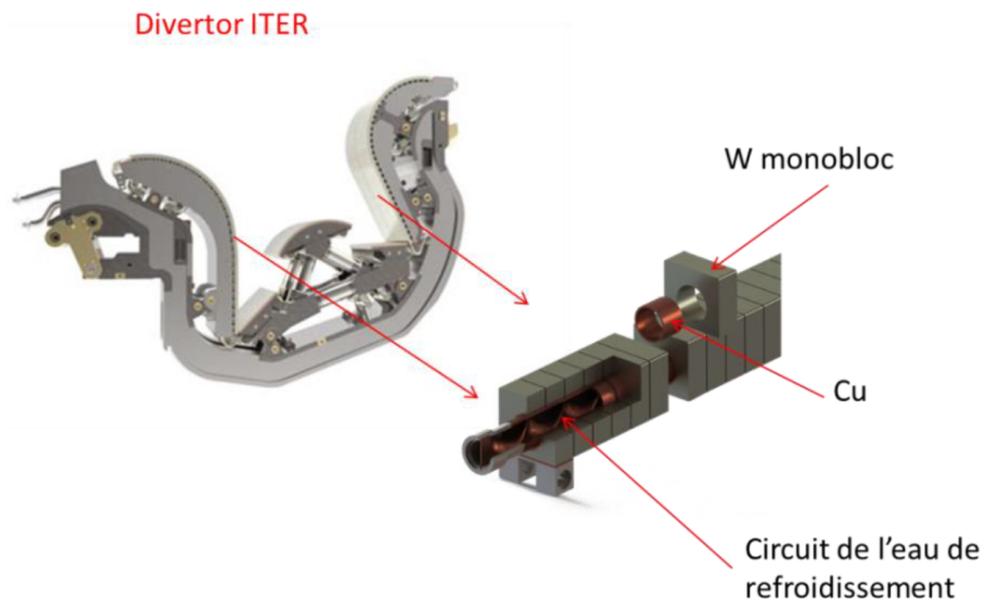


FIGURE 1.5 – Prototypé du divertor ITER [8].

nous détaillerons son interaction avec le plasma et les propriétés qu'il doit avoir pour une meilleure durabilité dans le cadre de fusion thermonucléaire.

1.3.3 Interactions plasma–divertor

L'extraction de la chaleur produite se fait par les CFP qui sont soumis à trois principaux chargements : les charges thermiques, le bombardement des particules sur les CFP et les flux neutroniques. Les charges thermiques sont caractérisées par des flux de chaleur stationnaires, d'un point de vue technologique les composants peuvent extraire en continu en régime stationnaire pouvant aller jusqu'à $20MW \cdot m^{-2}$ [9, 10]. En plus de cela, il peut arriver que les CFP soient soumis à des phénomènes transitoires. Ces phénomènes transitoires sont des instabilités périodiques du plasma (ELM pour « Edge Localized Modes ») qui rejettent des flux de chaleur qui se superposent avec ceux créés par le flux stationnaire [11]. L'intensité de ces phénomènes et leur fréquence peut aller jusqu'à générer des fissures en surface du matériau face au plasma [3]. Sous le bombardement des particules énergétiques, les matériaux du divertor faisant face au plasma ont tendance à s'éroder. Cette érosion peut entraîner plusieurs problèmes de fonctionnement, mais également de sécurité. Une bonne connaissance de cette érosion permet ainsi de prédire la durée de vie des CFP. Du point de vue de la sécurité, les particules suivent une boucle érosion – transport – redéposition lors du bombardement : après érosion, ils sont ionisés, puis transportés par le plasma, puis redéposés. Cette boucle peut se produire autant de fois avant que les particules ne se déposent dans des régions sans impact sur les CFP. En plus de cette problématique de fonctionnement, un réel problème de sûreté a été observé lors des études menés dans les tokamaks JET (machine européenne actuellement en fonctionnement au Royaume-Uni) et TFTR (qui a opéré aux États-Unis jusqu'en 1997) qui ont utilisé un combustible D/T. En effet, des particules incidentes du combustible peuvent être piégées dans les CFP. Ce piégeage, lorsqu'il s'agit du deutérium, ne présente pas de problème sécuritaire, alors que s'il s'agit du tritium, il devient très problématique à cause de sa radioactivité avec une période de demi-vie de 12,3 ans. Ainsi, pour le tokamak d'ITER, la quantité maximale de tritium dans les composants face au plasma ne doit pas dépasser les 700 g afin d'éviter tout problème de sûreté [12]. Ces phénomènes d'érosion, en plus de dégrader les performances du plasma, entraînent la formation de poussières dans les tokamaks. La formation de ces poussières est également problématique pour la bonne durabilité des CFP ainsi que pour l'adsorption du combustible, D et T, selon la surface spécifique de ces poussières.

Concernant le flux neutronique, les matériaux face au plasma vont s'activer sous l'impact des neutrons d'une énergie de 14 MeV. Cette activation peut provoquer des transmutations, des déplacements par atome (dpa)... Ces phénomènes constituent entre autres des déchets à traiter. Or, pour le projet ITER, il est important de limiter cette production de déchets afin d'obtenir un système durable et sans problème environnemental. Ainsi, cette limitation de la production de déchets pourrait se faire en choisissant comme CFP des matériaux basse activation. Pour cette raison, comme nous le verrons par la suite, la liste des éléments d'alliage est donc limitée.

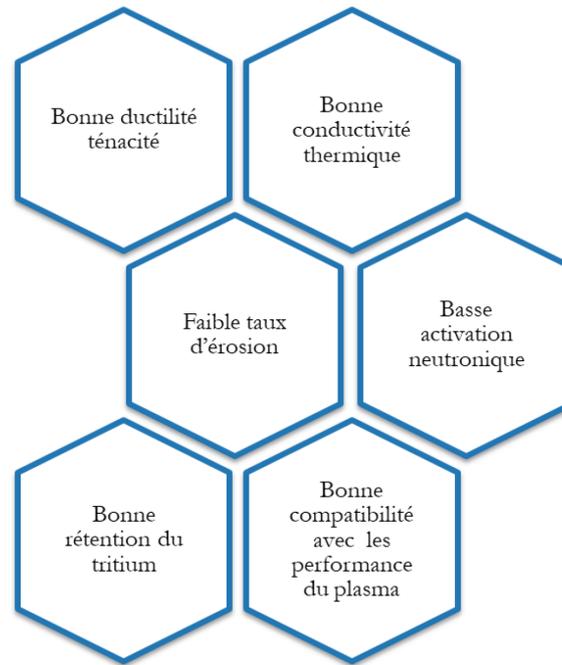


FIGURE 1.6 – Critères des matériaux du divertor.

En résumé, les matériaux face au plasma doivent présenter un certain nombre de caractéristiques pour être utilisés dans un environnement de fusion sûr et durable. Ils doivent avoir de bonnes propriétés thermomécaniques, une bonne résistance à l'érosion, une bonne compatibilité avec le plasma, une faible activation neutronique et pas d'affinité chimique avec le tritium (Figure 1.6). Ces critères font qu'il est difficile de trouver le matériau face au plasma idéal. Néanmoins, deux classes de matériaux pouvant répondre au moins à la majorité de ces critères ont été identifiées : les matériaux à fort et bas numéro atomique (Z).

1.3.4 Choix du matériau de base

1.3.4.1 Historique

Pour le tokamak d'ITER, c'est le tungstène qui a été choisi comme matériau face au plasma [13, 14]. Le tungstène est le métal le plus réfractaire, avec une température de fusion de 3422°C. Il présente une bonne conductivité thermique, un faible taux de pulvérisation neutronique et, associé à certains éléments il peut avoir de très bonnes propriétés en mécaniques et thermiques (Figure 1.7). Le Tableau 1.1 présente quelques avantages de l'utilisation du tungstène comme CFP.

Ce choix du tungstène comme matériau de base du divertor du futur tokamak d'ITER a suivi un long processus. Comme énuméré précédent, les CFP doivent répondre à certains critères très spécifiques. De la première génération des tokamaks, deux classes de

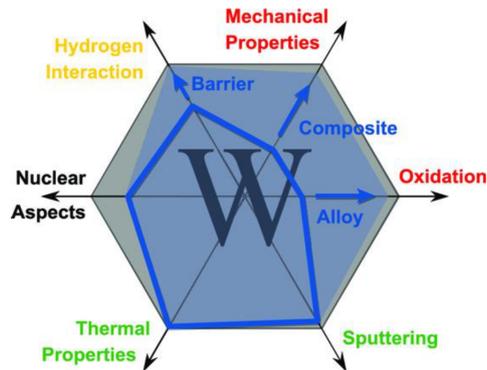


FIGURE 1.7 – Propriétés intrinsèques du W et voies d'amélioration.

Avantages
Point de fusion élevé
Faible dilatation thermique
Faible érosion
Conductivité thermique élevée
Faible rétention du tritium / pas de formation d'hydrure

TABLE 1.1 – Avantages du tungstène comme CFP [15].

matériaux ont été prises en compte. Les matériaux à bas numéro atomique (Z) comme le carbone ou le béryllium et les matériaux à fort Z comme le tungstène [16]. Concernant les matériaux bas Z , le Be avec son faible numéro atomique ($Z=4$) a été utilisé comme CFP du tokamak JET (Oxford) en 1988. Il a été exposé à des charges thermiques ne dépassant pas $5\text{MW}/\text{m}^2$. L'avantage de son utilisation est sa capacité à piéger l'oxygène intrinsèquement présent dans le tokamak, cette présence d'oxygène dégradant les performances du plasma. De plus, il présente une bonne conductivité thermique. Toutefois, son comportement néfaste en fatigue au-delà de 750°C constitue un problème majeur pour son utilisation comme divertor d'ITER au regard des températures que vont subir ces derniers en cours de fonctionnement. Quant au carbone, il présente de nombreux avantages. Il a notamment une haute température de fusion (3500°C) et une bonne conductivité thermique. Le carbone a ainsi été utilisé comme matériau face au plasma dans les premières générations de tokamak, et notamment dans la machine Tore Supra [17]. L'étude des matériaux carbonés (graphite, fibre de carbone) comme CFP a néanmoins montré une forte érosion à basse température. Sous l'impact neutronique, le carbone présente une dégradation critique avec une perte en conductivité thermique, et à un gonflement anisotrope [18]. De plus, de récentes études ont montré l'effet néfaste de la rétention de combustible dans le

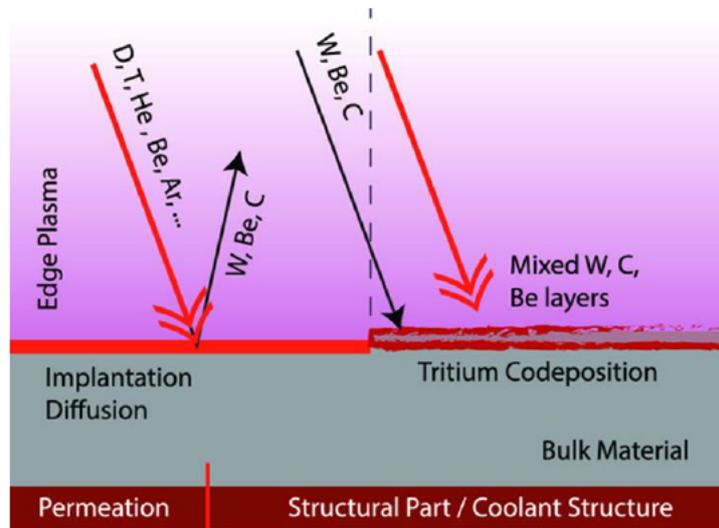


FIGURE 1.8 – Principe de l'érosion / déposition des matériaux comme le W, le C et Be.

carbone avec la formation d'hydrocarbures [19]. Cette rétention en tritium dans le carbone peut atteindre une quantité dépassant de loin la limite fixée lors de la phase active d'ITER.

La Figure 1.8 montre l'influence des combustibles utilisés pour la fusion, D et T sur une combinaison de matériaux pouvant être choisie dans les CFP, et dans laquelle le tritium est susceptible d'être retenu. Cette rétention peut être un facteur limitant de l'utilisation de ces matériaux lors du fonctionnement ITER.

Ainsi, pour faire le meilleur choix du matériau constituant le divertor d'ITER, une étude de rétention du tritium a été menée sur un CFP composé des trois potentiels candidats (Be, CFC – *Carbon Fiber Composite* – et W). La Figure 1.9b montre le Be utilisé comme première paroi, le CFC pour une zone du divertor et du W pour une partie du divertor et pour le dôme. Cette étude montre que la rétention du tritium dans le carbone et le béryllium dépasse de loin les limites fixées, Figure 1.9a. Ainsi, le carbone comme le béryllium n'ont pas été retenus comme matériaux face au plasma du divertor d'ITER, en raison de leur forte affinité chimique avec le tritium [15]. De ce fait, le tungstène semble être candidat idéal comme matériau face au plasma. Pour confirmer cela des études complémentaires ont été menées sur le tokamak JET en remplaçant le CFC par une paroi de type ITER (ILW), avec une paroi principale réalisée de béryllium et d'un divertor de tungstène complet [20, 21]. Le changement du CFC par du W réduit très considérablement la rétention du tritium [22]. Diverses autres études ont été réalisées pour finaliser ce choix du W comme divertor du futur réacteur d'ITER. Elles ont confirmé le choix du tungstène.

Toutefois, l'utilisation du tungstène présente un certain nombre d'inconvénients (Tableau 1.2).

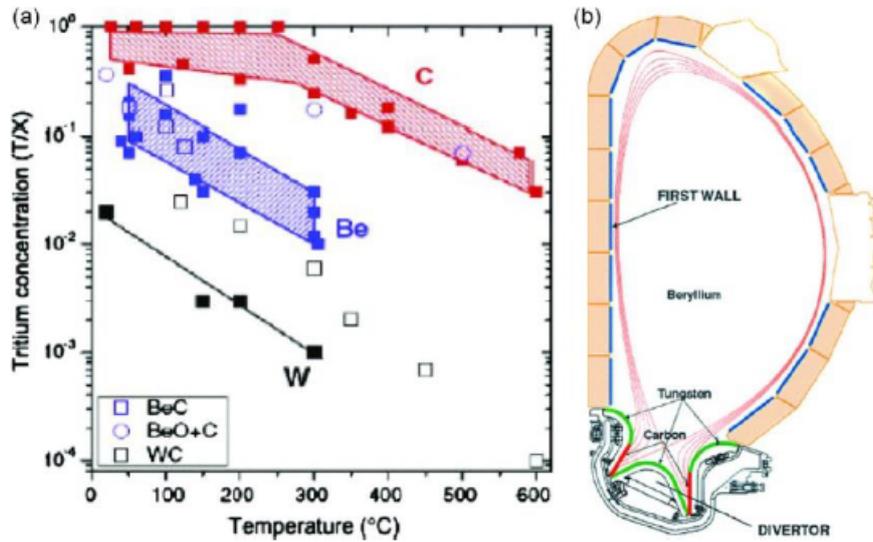


FIGURE 1.9 – Interactions tritium-cfp [19] - inventaire [23]

Inconvénients

Z élevé (peu de W autorisé dans le plasma)

Recristallisation

Forte différence de coefficient de dilatation thermique avec le Cu et l'acier inoxydable

Difficulté d'usinage

Faible résistance à la croissance des grains

Forte température de transition ductile à fragile

Friabilité due aux neutrons

TABLE 1.2 – Inconvénients du tungstène comme CFP [15].

1.3.4.2 Problématiques liées au W

Les problématiques de l'utilisation du tungstène comme matériau face au plasma sont multiples (Tableau 1.2). C'est un métal fragile à température ambiante. De plus, selon la méthode de fabrication, sa température de transition ductile-fragile peut varier entre 200 et 400°C [24]. Cela rend son usinage très difficile à température ambiante, qui peut par exemple, générer des microfissures détériorant la conduction de la chaleur. A haute température, sous air, il forme un oxyde non protecteur, et volatil, WO₃. Or, il peut subir des accidents de perte de vide qui font que le tungstène à des températures pouvant aller jusqu'à 1450 K, pourrait se retrouver au contact d'air ou d'eau provenant du circuit de refroidissement. Les études d'oxydation menées sur du tungstène répondant aux spécifications d'ITER sont présentées dans la Figure 1.10. Les résultats montrent que la prise de masse

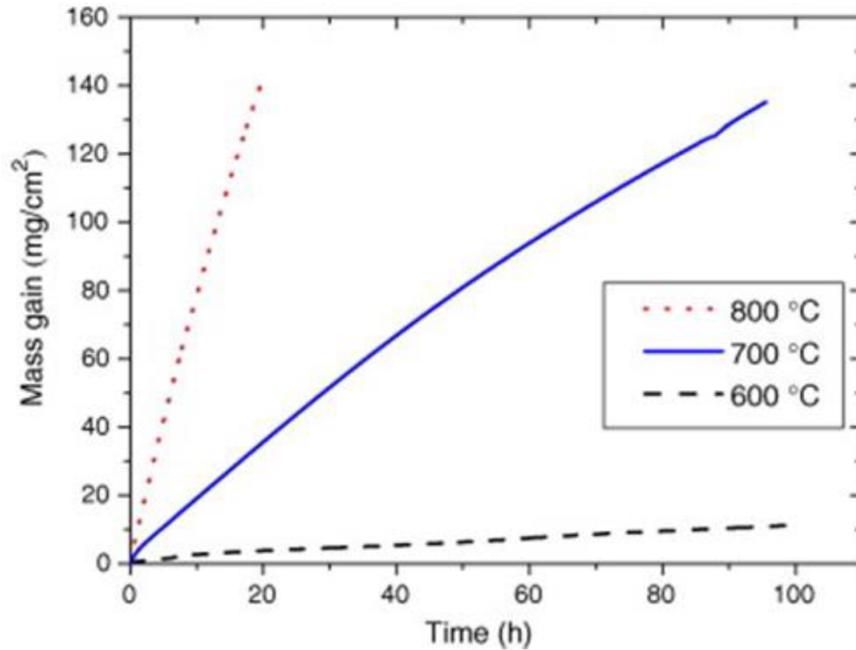


FIGURE 1.10 – Courbes de gain de masse de tungstène pur dans l'air sec entre 600 et 800°C[25]

en fonction de la température n'obéit pas à la loi de Wagner. Cette loi qui stipule que le tracé de la prise de masse en fonction du temps est parabolique et peut être décrite par une équation de type :

$$\Delta m = (2 \cdot K p \cdot t)^{1/2}$$

Les courbes sont pratiquement linéaires pour des essais d'analyses thermogravimétriques réalisés à 600, 700 et 800°C [26]. La diffraction des rayons X a montré la présence des pics caractéristiques de l'oxyde de tungstène WO_3 . Cet oxyde a été confirmé par les observations en section des échantillons testés à 700°C pendant 100h, Figure 1.11.

En outre, le tungstène est également connu pour sa tendance à se recristalliser au-delà de 1200°C [27]. Cette recristallisation va entraîner une perte des propriétés mécaniques et une fragilisation aux joints de grains [28, 29]. Kang Wang *et al.* ont montré à travers leur étude sur du tungstène pur, l'influence de la température et du temps sur la recristallisation. Les cartographies EBSD de la Figure 1.12a et 1.12b du W recuit à 1250°C pour une durée respective de 4h et 17h montrent une forte recristallisation avec le temps. Cette recristallisation devient plus rapide lorsque la température augmente, car les cartographies EBSD de la Figure 1.12c et 1.12d ont été obtenues après recuits à 1300°C pendant respectivement 2h et 10h.

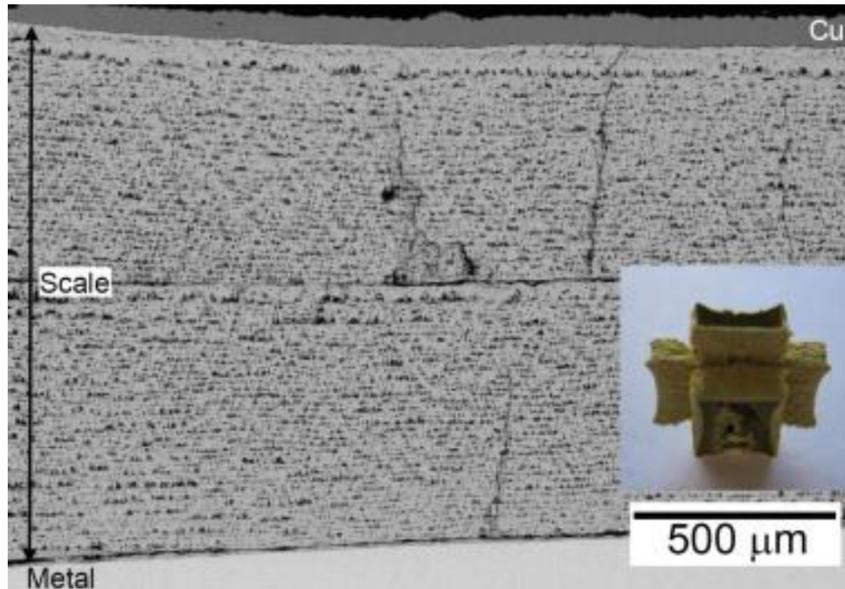


FIGURE 1.11 – Coupe transversale sur l'échantillon oxydé dans l'air après 20 h d'exposition à 800°C. L'encart montre l'échantillon après le test d'oxydation[25]

A ces résultats, nous pouvons ajouter ceux de Xiao-Xin Zhang *et al.* qui ont montré l'impact néfaste de la recristallisation du W sur les propriétés mécaniques. Ils ont montré que le tungstène obtenu par métallurgie des poudres, puis laminé, perd 35% de sa résistance en flexion trois points lorsqu'il est recuit à 1300°C [31]. Signalons de plus que d'après plusieurs études le mode de recristallisation du tungstène dépend fortement de la microstructure initiale [26].

En résumé, pour améliorer la durée de vie du matériau face au plasma, et notamment éviter l'apparition de fissures qui pourraient nuire à la conductivité thermique du monobloc, une des pistes consiste à proposer un tungstène présentant une bonne ductilité¹ et une forte résistance à la recristallisation. Toutefois, l'obtention favorable de ces propriétés ne suffit pas à elles seules une utilisation du tungstène comme matériau du divertor. Il est nécessaire de voir son comportement sous choc thermique [32], sous oxydation à haute température [33], sous irradiation neutronique (Figure 1.13) [34, 35]...

Dans le cadre de cette thèse nous cherchons à améliorer conjointement la ductilité et la résistance à la recristallisation du tungstène et des alliages de tungstène. De fait, dans ce qui suit, nous allons aborder les moyens qui peuvent être utilisés pour améliorer la ductilité

1. La ductilité est, tout au long de ce manuscrit, définie dans un sens assez large, comme étant la capacité du matériau à se déformer plastiquement, y compris en compression. Notons qu'une définition stricte nécessiterait l'utilisation d'essais de traction, que nous n'avons pas utilisés au cours de cette thèse pour des raisons qui seront explicitées plus loin.

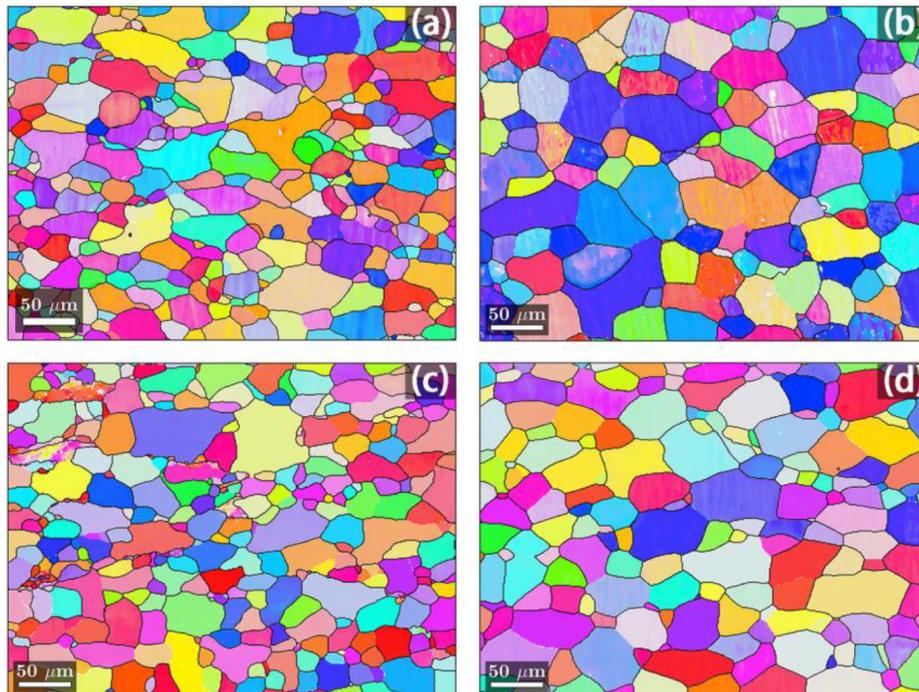


FIGURE 1.12 – Etude de la recristallisation du tungstène pur en fonction de la température (1250°C (a :4h, b :17h) et 1300°C (c :2h, d :10h) [30]

du tungstène en mettant en avant l'influence de l'ajout d'élément d'alliage et le choix de la méthode d'élaboration.

1.3.4.3 Amélioration de la ductilité du tungstène

1.3.4.3.1 Élément d'alliage Pour l'amélioration des propriétés mécaniques du tungstène, plus précisément la ductilité plusieurs voies sont en cours d'étude. La voie la plus naturelle en métallurgie est l'ajout d'éléments d'alliage, et le rhénium est le métal le plus souvent utilisé pour ductiliser le tungstène. Plusieurs études ont montré l'apport bénéfique du rhénium pour l'augmentation de la ductilité du tungstène [36, 37] et la diminution de la température de transition ductile-fragile [38]. Cependant, l'utilisation d'alliage W-Re comme matériau du divertor constitue un très grand problème de sûreté. En effet, dans l'environnement de la fusion, le Re diminue la conductivité thermique, augmente la fragilisation induite par l'irradiation neutronique et peut transmuter en osmium radioactif, ce qui entraîne des problèmes de sécurité et de gestion des déchets [39]. De même, l'ajout d'éléments comme le Nb ou le Mo doivent être évités, car ils transmutent également sous irradiation neutronique en éléments radioactifs à très longue demi-vie [40]. Ainsi, le choix d'élément d'alliage pouvant améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du tungstène destiné à l'environnement de fusion reste limité. Actuellement, le choix se porte sur des éléments comme le V, Ti, Cr, Ta, ... [41, 42]. Ces éléments ont montré un effet bénéfique

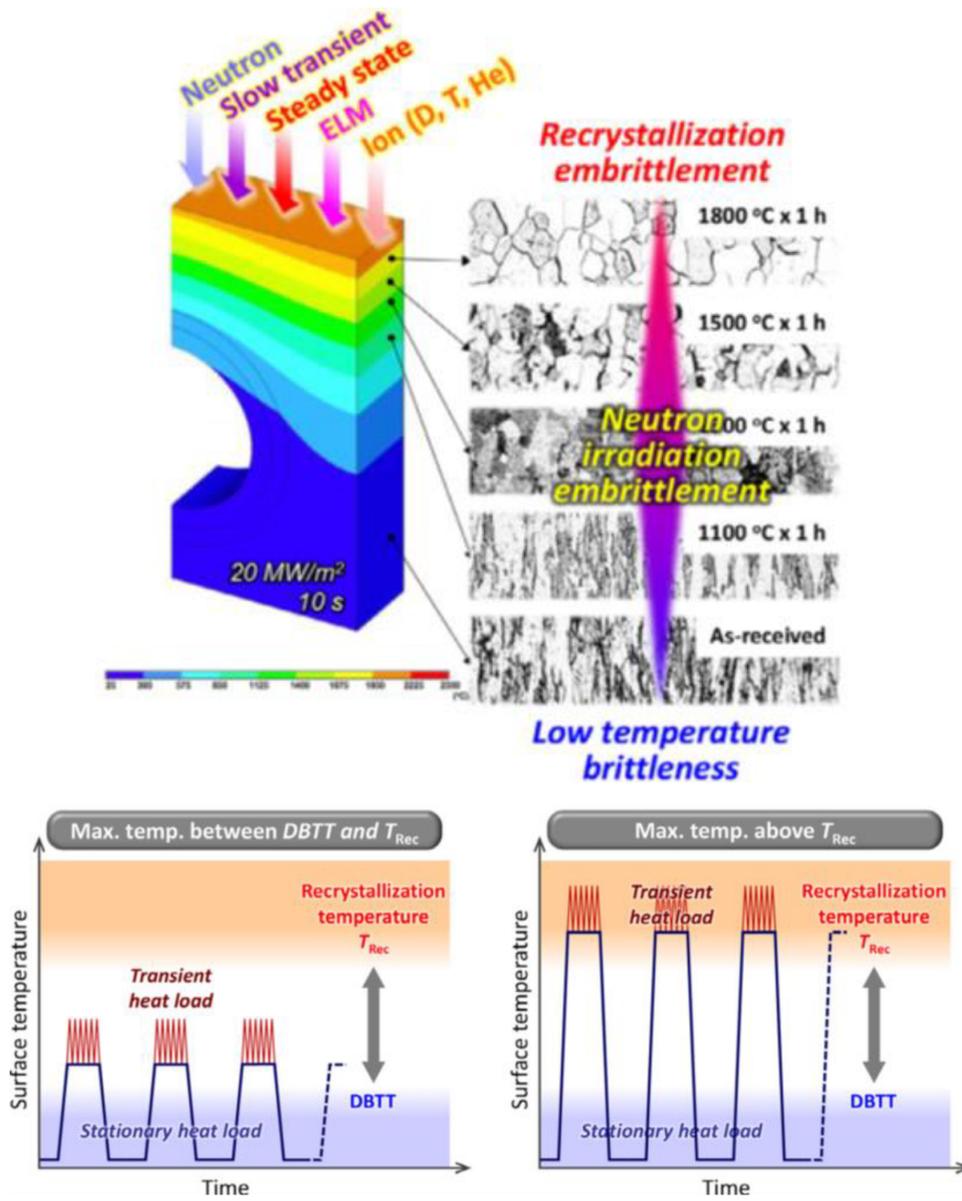


FIGURE 1.13 – Influence du bombardement neutronique sur la recristallisation et la DBTT [34]

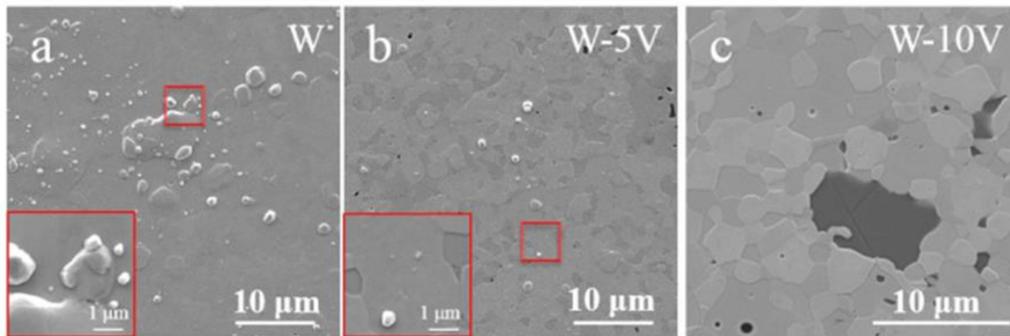


FIGURE 1.14 – Morphologie de surface du W et d'alliages W-V exposés au plasma [44]

fique dans l'amélioration des propriétés mécaniques. Par exemple, l'ajout du vanadium a permis d'améliorer la ductilité du tungstène [43]. De plus, comme le montre la Figure 1.14, des études de rétention du deutérium menés sur des alliages de W-V ont montré l'impact de ce dernier sur la réduction des blisters (carrés rouges) qui se formaient sur le tungstène pur [44]. En parallèle à l'ajout classique d'élément d'alliage, la ductilité et la diminution de la température de transition ductilité-fragile du tungstène peuvent être améliorés par le renforcement par dispersion d'oxyde ou de carbure dans le tungstène.

Ces alliages W renforcés par dispersion d'oxyde/carbure (ODS/CDS-W) présentent des grains fins et une résistance en traction élevée [45, 41]. Les dopants les plus répandus sont : Y_2O_3 , La_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrC , TiC et TaC [46, 47, 48, 49, 50]. Par ailleurs, les recherches pour l'amélioration des propriétés mécaniques du tungstène ne se sont pas limitées à l'ajout d'élément d'alliage ou le renforcement par dispersion. Des études ont montré que la production de matériaux composites Wf/W (W renforcé de fibres de W) permet d'améliorer les propriétés mécaniques du W [51]. Cette augmentation de la ductilité du W par ajout d'élément d'alliage, par dispersion d'oxyde ou par production de composite se fait le plus souvent par l'utilisation de méthodes d'élaborations assez différentes et parfois très limitée en échelle de production en raison de leur complexité de mise en œuvre. Par exemple, la production à grande échelle des alliages W-Cr-Si est limitée par la formation du siliciure de tungstène qui fragilise les matériaux [52]. Donc, le choix des méthodes d'élaboration constitue un facteur déterminant pour la production de W ou d'alliage de W en quantité nécessaire pour les CFP.

1.3.4.3.2 Méthodes d'élaboration (microstructure) En corrélation avec l'ajout d'élément d'alliage, l'étude de la ductilisation du tungstène à partir des procédés d'élaboration a connu un grand intérêt au sein de la communauté scientifique travaillant sur les métaux réfractaires. Cet intérêt se justifie du fait que le tungstène ductile est hautement privilégié pour de nombreuses applications en raison de ses bonnes propriétés énumérées ci-dessus. Et comme le rhénium, fiable pour le ductiliser n'est pas d'une disponibilité abondante et son obtention est à coût élevé, d'autres voies ont été explorées. Parmi celles-ci les méthodes

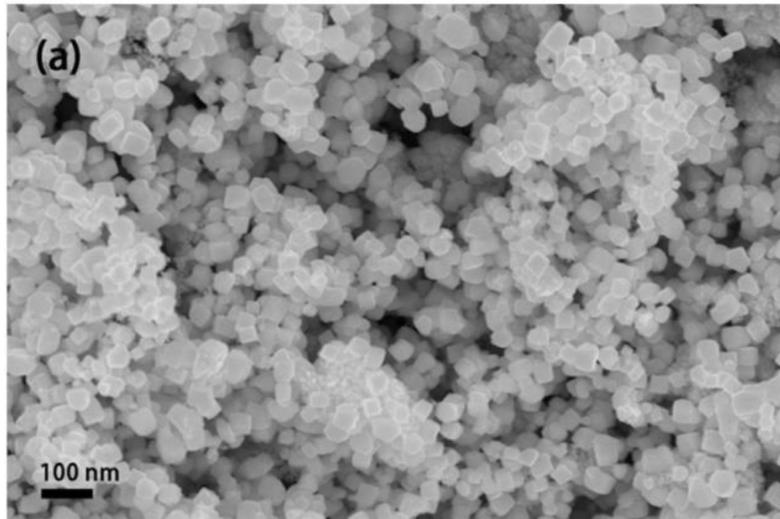


FIGURE 1.15 – Image SE de l'échantillon poudres composites W-Y₂O₃ préparées par voie chimique humide [55]

d'obtention du W par grandes déformations voire par déformation plastique sévère ont fait l'objet d'un succès remarquable au cours de ces soixante dernières années. En effet, la déformation par laminage, par forgeage ou par ECAP (Equal Channel Angular Pressing, ou « extrusion coudée ») du tungstène pur a permis d'obtenir une ductilité et une diminution significative de la température de transition ductile-fragile. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la microstructure, donc de la forme, la taille des grains, la texture... du W. Les déformations plastiques sévères permettent d'obtenir des joints de grains renforcés, une structure laminaire, une texture spécifique et une densité de dislocation élevée avec une bonne mobilité des dislocations. De plus, la combinaison d'une microstructure à grains déformés et ultrafins s'est révélée également très efficace. Cette utilisation de microstructures à grains ultrafins (UFG) est très prometteuse, car il a été montré que la densité, la dureté et la résistance à la rupture peuvent être améliorées d'une manière considérable avec ce type de microstructure [53]. Elles sont le plus souvent obtenues par frittage à partir de poudres nanométriques et d'additifs inhibiteurs de croissance de grains. Ainsi, plusieurs méthodes permettant d'obtenir des poudres nanométriques de tungstène ou d'alliages de W ont été explorées dans la littérature. Parmi ces méthodes nous pouvons citer : la mécanosynthèse, le procédé sol gel, la synthèse hydrothermale, le procédé Self-propagating, la High temperature Synthesis (SHS), la méthode chimique par voie humide... [54, 55, 56, 57, 58]. La Figure 1.15 présente la microstructure des poudres nanométriques obtenue lors de la synthèse d'un alliage W-Y₂O₃ (5%wt) par chimie douce. A la suite de la synthèse des poudres à partir de ces différentes méthodes, l'obtention de matériaux massifs nanostructurés et denses se fait par diverses méthodes de densification.

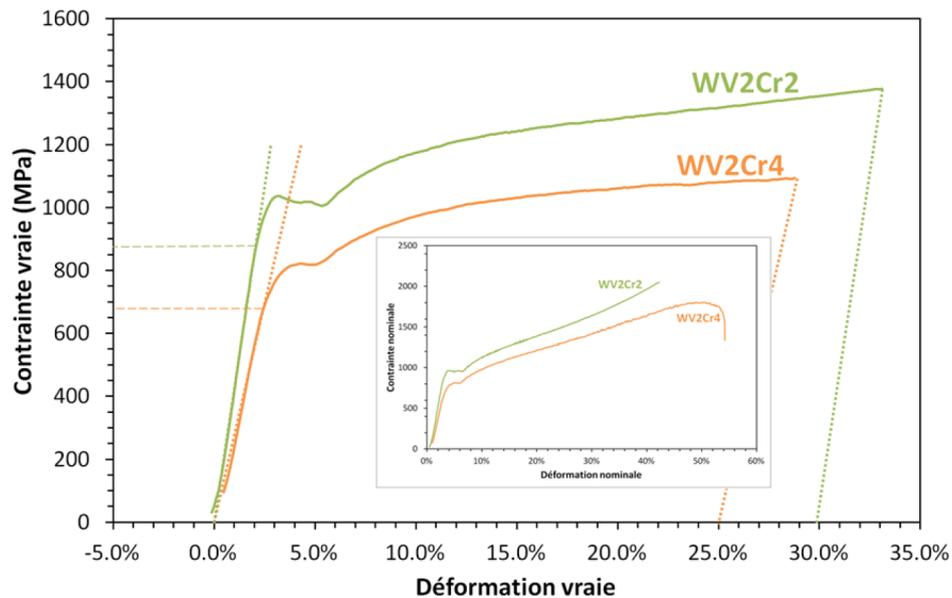


FIGURE 1.16 – Essai de compression à température ambiante des alliages W-V-Cr obtenus par SPS [59]

Les méthodes permettant la production de nanopoudres de tungstène ou d'alliages de tungstène sont donc diverses et variées. Toutefois, la majeure partie de ces dernières sont limitées par l'échelle de production et la possibilité d'une industrialisation demeure très faible. De fait, il est nécessaire de trouver une méthode prometteuse pour une production grande échelle.

Pour cette étude nous avons choisi de faire la métallurgie des poudres en utilisant le procédé de synthèse Self propagating High temperature Synthesis (SHS) pour la synthèse de nanopoudres de tungstène et d'alliages de W, plus précisément des alliages W-Cr-V et W-V, et le procédé de densification par SPS pour obtenir des massifs denses qui permettront l'étude de la ductilité et de la recristallisation. Le choix de ce procédé de synthèse de nanopoudres résulte des résultats des travaux de thèse de Sarah Dine qui avait fait une optimisation de différentes méthodes de synthèse de nanopoudres de tungstène pour des lots de 20g [59]. Ces travaux ont montré, comme le présente la Figure 1.16, une ductilité de près de 30% à température ambiante pour l'alliage WV2Cr2. Toutefois, des échantillons produits après un changement d'échelle de production (20 à 500g), et étudiés par des collaborateurs de l'EMSE (Ecole des Mines de Saint-Etienne) ne présentaient pas cette sous-structure nanométrique et une perte de ductilité était donc à craindre (Figure 1.17b). *L'objectif de notre étude est de faire une mise en échelle de ce procédé SHS afin d'obtenir du W et des alliages W denses après densification par SPS. Dans la suite, nous allons présenter quelques procédés de synthèse de nanopoudres de tungstène et quelques méthodes d'élaboration de massifs denses de tungstène.*

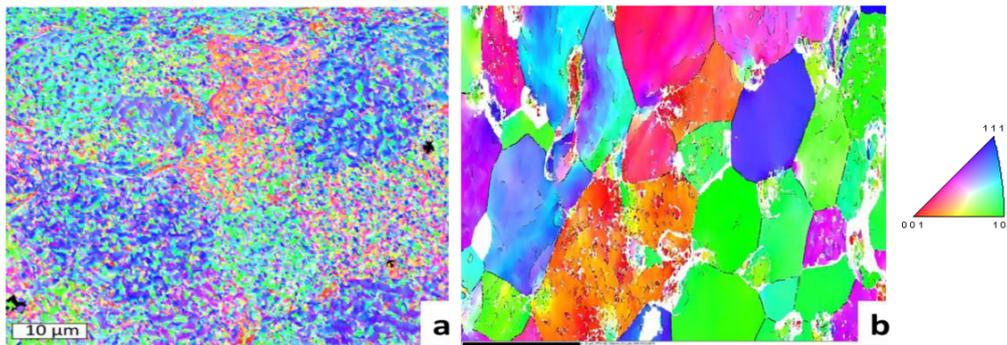


FIGURE 1.17 – Cartographies EBSD d'un alliage W-V petite (a) et grande (b) échelle de production

1.4 Procédés de synthèse de tungstène nanostructurés

Nous allons faire dans cette partie une description assez brève du procédé de synthèse par mécanosynthèse en mettant l'accent sur sa limite à une production grande échelle. Par contre, pour le procédé SHS utilisé pour au cours de thèse pour la synthèse de W et des alliages W, la description sera plus détaillée.

1.4.1 La mécanosynthèse

La mécanosynthèse est une technique de synthèse de matériaux qui a connu une réelle expansion ces dernières décennies. Elle a souvent été utilisée pour l'obtention de matériaux polycristallins métastables, mais également pour la transformation de matériaux cristallins en matériaux amorphes. Son principe est basé sur un broyage à très haute énergie de poudre d'éléments purs ou combinés à l'état solide. Ce broyage entraîne une réduction de la taille des particules et permet d'obtenir des poudres assez homogènes. Cette réduction de la taille des particules fait de la mécanosynthèse un procédé attrayant pour la synthèse de nanomatériaux. Riccardo et al. ont fait la synthèse de nanopoudres de tungstène par mécanosynthèse en faisant un broyage haute énergie du mélange oxyde de tungstène? magnésium. Ils ont pu obtenir des poudres de W formées d'agrégats soudés par impact de petites particules de dimension homogène d'environ 70-100 nm avec une taille typique des cristallites de 19 nm Figure 1.18 [60]. Cette méthode a également permis l'obtention de nanomatériaux comme des carbures, des siliciures et des composites métal-oxyde [61, 62]. Malgré son attractivité, la mécanosynthèse présente quelques inconvénients. Les temps de broyage peuvent être longs pour un certain nombre de matériaux. Par exemple, il a fallu 72h de broyage à Z. A. Hamid *et al.* pour avoir une solution solide d'alliage de W [63]. Il peut également arriver la formation de phase secondaire provenant de l'interaction entre les billes de la jarre et le matériau synthèse ou la non formation d'une solution solide d'alliage [64]. Par exemple, la Figure 1.19 montre la présence d'une phase Mo-V obtenu lors de l'étude d'alliage W-10V par mécanosynthèse.

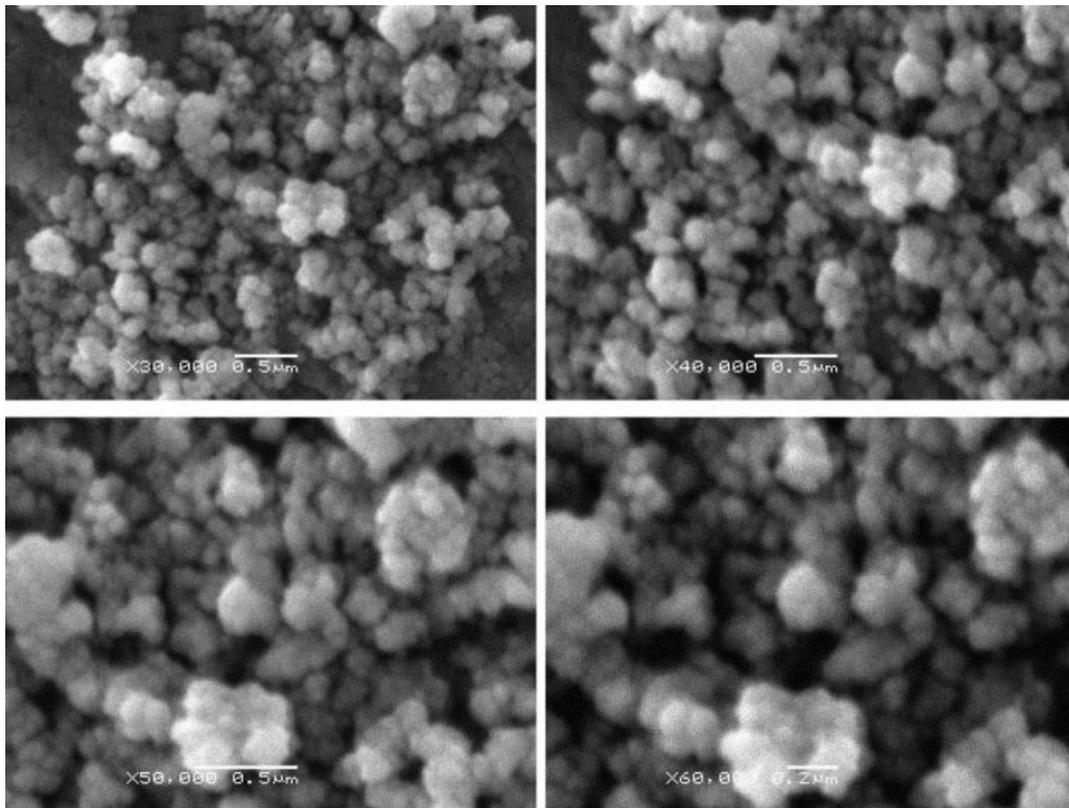


FIGURE 1.18 – Images SE de nanopoudres de W obtenues par mécanosynthèse [60].

1.4.2 Le procédé de synthèse par SHS

1.4.2.1 Historique

C'est au début du XIXe siècle que la synthèse de matériaux par réaction directe a été mise en évidence avec l'utilisation de réaction fortement exothermique. La première synthèse fut décrite par Berzelius en 1825 par la réaction d'oxydation du zirconium au contact de l'air. Cette réaction a été améliorée par l'étude St Deville et Troost en 1860. Ils découvrirent que les matériaux utilisés présentent une nature très pulvérulente. Ainsi, ces réactions qui étaient amorcées par chalumeau ou four sont remplacées par la combustion d'un ruban en magnésium. En 1892, Moisan et Villon décrivent respectivement la combustion du titane dans l'azote et la combustion de l'aluminium dans l'oxygène, et jusque-là le terme « propagation » caractéristique des réactions SHS, n'est pas encore apparu. Il fut décrit plus tard, en 1895, par Goldschmidt qui décrit la réaction de réduction des oxydes métalliques par de l'aluminium [66]. C'est alors la première fois que la notion de propagation fut introduite dans ces réactions et ces travaux donnèrent naissance à l'aluminothermie, et à toutes les réactions de type thermites pour lesquelles il a déclaré : « dans une réaction thermite, 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-

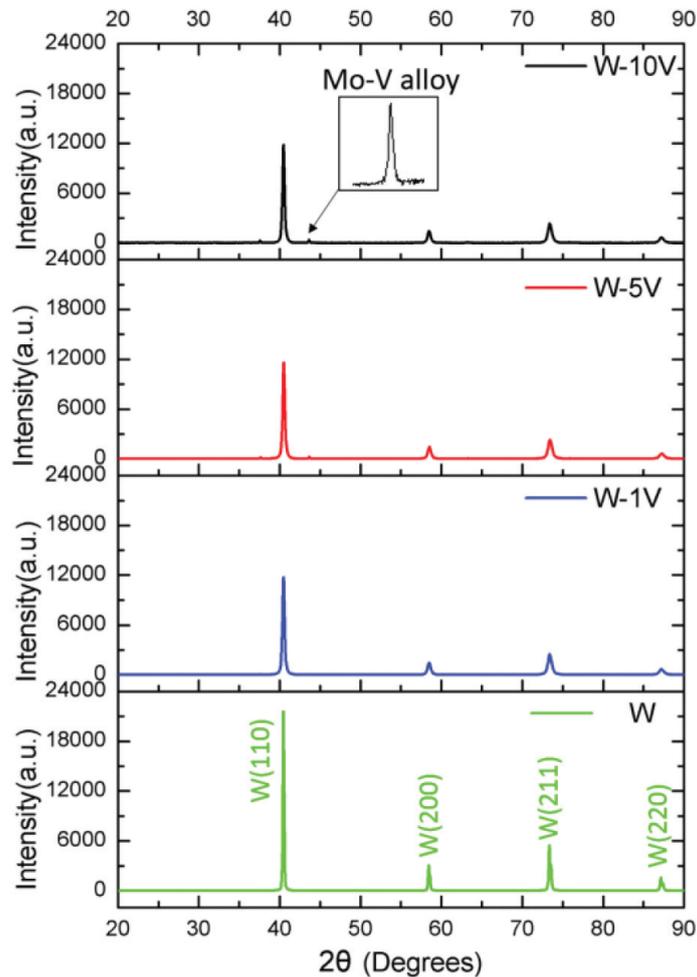


FIGURE 1.19 – Diffractogrammes alliages W-V obtenus par mécanosynthèse [65].

même ». Par la suite, il fait aussi réagir divers oxydes tels que ceux du Cu, Ti, W, B, Mo, Ni, V, Nb avec l'aluminium.

En 1907, Frank et Caro mit en place le premier procédé industriel basé sur réaction de type SHS. En effet, cela a consisté à l'élaboration du CaCN_2 par nitruration du carbure de calcium. Ces résultats ainsi obtenus furent brevetés avant la première guerre mondiale et ils permettaient d'atteindre des capacités de production de 50 tonnes. De fait, plusieurs recherches sur les réactions thermites furent entreprises aux USA par Walton et Poulos dans les années 50. En 1960, la synthèse du disiliciure de molybdène à partir de poudre de silicium et de molybdène a été réalisée par Huffadine à l'aide d'un réacteur tubulaire en cuivre, refroidit par une circulation d'eau.

A partir de 1967, A.G.Merzhanov et I. P. Borovinskaya synthétisèrent le diborure de titane en décrivant la « flamme solide » dans laquelle les produits initiaux et finaux sont solides [67]. 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. C'est ainsi que le terme SHS est apparu pour la première fois au centre de recherche de l'Académie des Sciences de Chernogolovka. Plus tard, un développement important du procédé SHS a eu lieu dans l'ex-union-soviétique avec l'implication d'une trentaine d'équipe de recherches, et devient alors leur technologie phare de synthèse de matériaux. Dans les années 1980, le procédé a été utilisé dans d'autres pays comme les Etats Unis avec la mise en place d'un projet DARPA (Defence Advanced Research Projects Agency) et au Japon par les équipes des professeurs Koizumi, Miyamoto et Odawara [68]. Depuis lors, le procédé est utilisé dans beaucoup d'autres pays comme la France, la Chine, le Brésil, la Pologne, l'Inde, la Corée, l'Italie et la Grande Bretagne [69, 70, 71].

1.4.2.2 Principe

Ce procédé de synthèse est basé sur l'utilisation une réaction d'auto-propagation fortement exothermique [72, 73, 74]. Les réactifs dont au moins l'un est solide réagissent dans un régime auto-entretenu, à très haute température ce qui entraîne la formation de produits d'une grande pureté [75, 76]. La réaction est initiée par apport local et brutal d'énergie. Etant fortement exothermique, elle va dégager une chaleur importante qui, de proche en proche va permettre à la réaction de se propager sur l'ensemble de l'échantillon. Les produits atteignent une température de combustion, T_c , qui peut atteindre les 6500°C pour les cas extrêmes, et 1000°C pour les moins exothermiques. Les réactions trop faiblement exothermiques, dont T_c est inférieure à environ 1500°C, peuvent soit présenter des instabilités, soit ne pas se propager. La Figure 1.20 montre les étapes typiques d'une réaction SHS. Ces étapes sont l'allumage, la propagation du front de la réaction et le refroidissement.

Pour l'amorçage de la réaction, il peut se faire de deux manières distinctes, faisant que les réactions SHS sont classées en deux catégories. La première catégorie présentée par la Figure 1.20 montre un amorçage de la réaction se faisant à l'une des extrémités de l'échantillon par le biais d'une source de chaleur (ici, un filament de tungstène). L'échantillon est ainsi porté à la température de d'ignition (T_{ig}) de la réaction SHS par cette source de chaleur qui doit être rapide afin d'éviter une conversion lente des réactifs. Une fois amorcée, la réaction se propage sur tout l'échantillon comme une onde de chaleur, le tout sans autre apport d'énergie. La seconde catégorie des réactions SHS se manifeste par un chauffage de l'échantillon dans sa globalité jusqu'à la température d'ignition. Une fois cette température atteinte la combustion se déclenche simultanément en tout point de l'échantillon atteignant en quelques dixièmes de seconde la température de combustion. Ce phénomène est qualifié d'explosion thermique [78] et permet d'atteindre des températures supérieures, puisque l'enthalpie de la réaction permet de chauffer l'échantillon non à partir de la température ambiante, mais à partir de la température d'amorçage de la réaction ou température d'ignition (T_{ig}), qui peut être très élevée. La Figure 1.21 présente un tracé température-

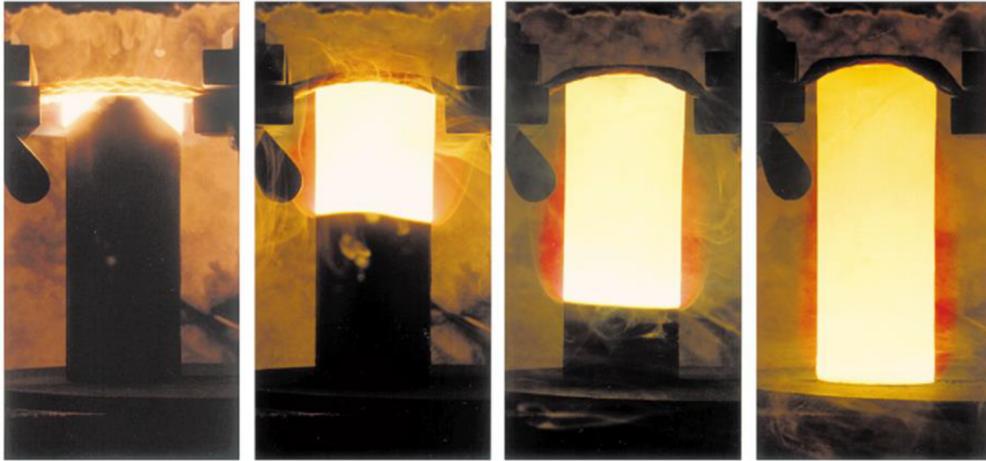


FIGURE 1.20 – Propagation type SHS [77].

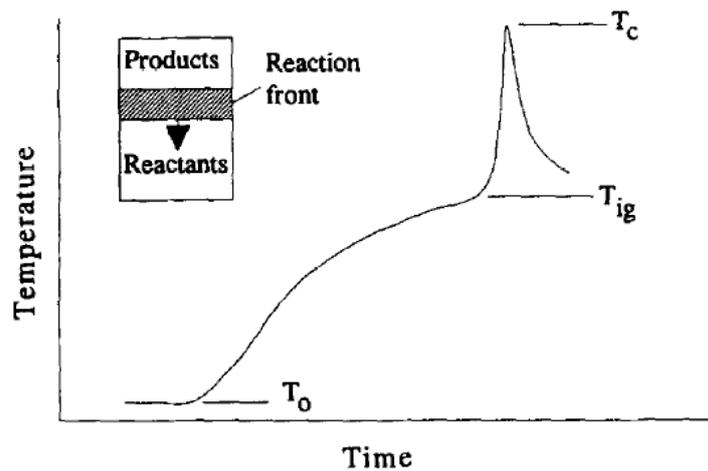


FIGURE 1.21 – Représentation schématique de la courbe température-temps lors d'une réaction SHS [58]

temps typique pour une réaction de synthèse par combustion dans le cas d'une réaction propagée, comme dans le cas de la figure 1.20 [58]. La propagation frontale se fait généralement à des vitesses comprises entre 5 et $150 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, avec un temps de conversion des réactifs en un point donné souvent inférieur à la seconde [79, 80].

1.4.2.3 Théorie de la propagation du front de la réaction

Les réactions SHS dépendent de plusieurs paramètres tels que la stœchiométrie, la taille des particules, la densité du mélange dont vont dépendre la température de combustion,

la vitesse de propagation, ... Ces paramètres ont permis de mettre en évidence la théorie de la propagation du front de la réaction qui reste le phénomène le plus complexe se produisant lors du processus SHS. Diverses études ont montré que seuls deux phénomènes sont mis en évidence lors de la propagation. Il s'agit de la diffusivité massique et diffusivité thermique dans les mélanges réactifs solides. Ces deux phénomènes contrôlent respectivement la cinétique de transfert de masse à l'échelle micrométrique et la cinétique de propagation du front de réaction à l'échelle macroscopique. Ainsi, la théorie de propagation du front de réaction s'explique par le couplage de ces deux phénomènes complexes. Par ailleurs, il est plus souvent simplifié lors des travaux de modélisation en considérant uniquement l'aspect macroscopique, la cinétique chimique étant approximée par une loi d'Arrhénius [81]. Toutefois, de plus récents travaux de modélisation ont permis d'aller au-delà de cette considération macroscopique. De fait, il a été montré que divers phénomènes sont présents lors de la combustion. Par exemple la détection de champs électriques et magnétiques lors de la nitruration des particules métalliques complexes [45] ou lors de l'oxydation [38, 39], de même que la présence d'un champ électromagnétique lors de la combustion solide-solide des métaux [82, 83].

Néanmoins, la théorie de la propagation du front de la réaction ne constitue pas en elle seule la caractéristique qui rend difficile le contrôle des réactions SHS. La température adiabatique de la réaction est également difficile à contrôler, le minimum de cette température ayant été fixé de manière empirique à 1800K, température minimale pour que les réactions de types SHS puissent avoir lieu d'après la communauté SHS [84].

1.4.2.4 Choix des réactifs de synthèse

Dans le cadre de cette étude, nous avons fait le choix de synthétiser nos nanopoudres de tungstène par la réduction de trioxyde de tungstène par du magnésium [85]. Cette réaction peut dépasser la température de 3500 K à cause de sa forte exothermicité. De fait, comme dans les travaux de Dine *et al.*, du NaCl sera ajouté comme modérateur afin d'abaisser la température adiabatique de la réaction [86]. Les détails du calcul d'ajustement de la température adiabatique de la réaction seront présentés dans la première partie du chapitre 2 consacrée aux matériels et moyens de caractérisations. Le choix de cette réaction résulte de la Figure 1.22 qui montre l'enthalpie de formation des oxydes rapporté à une mole d'oxygène. Nous observons bien que l'oxyde de tungstène VI (WO_3) possède une enthalpie de formation significativement plus faible que Al_2O_3 , ZnO, MgO... et peut donc être réduit par différents des éléments comme Al, Zn, Mg...[87, 88]. Mais, pour le choix de l'agent réducteur, il est important de prendre en compte la facilité d'élimination des sous-produits. D'autres agents réducteurs comme le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) et l'azoture de sodium (NaN_3) ont été utilisés dans la littérature pour la synthèse du tungstène [87]. Par exemple la Figure 1.23 présente les résultats MET de nanoparticules de W obtenus à partir de quatre différents agents réducteurs : Zn, Mg, NaN_3 et $NaBH_4$ [82, 87, 85]. Nous éviterons ces réactifs, d'une part du fait de leur coût, et d'autre part leur toxicité.

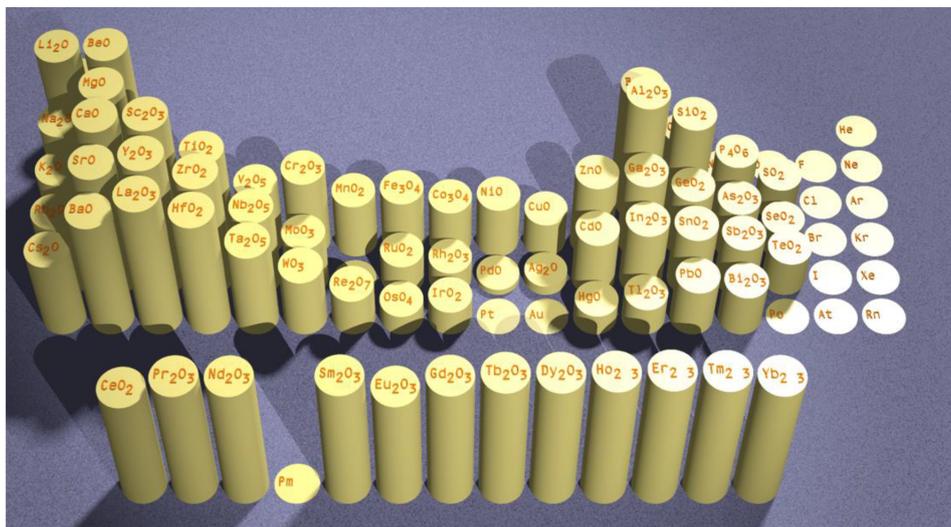


FIGURE 1.22 – Enthalpie relative de formation des oxydes par rapport à une mole d'oxygène.

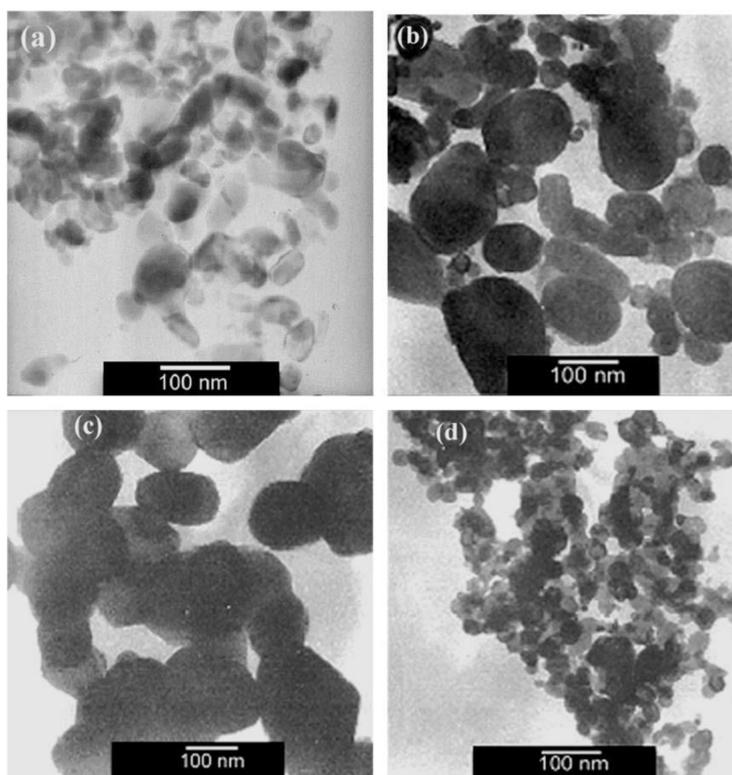


FIGURE 1.23 – Nanoparticules de tungstène obtenues à partir des 4 agents réducteurs : Zn (a), Mg (b), NaN_3 (c) et NaBH_4 (d) [85]

1.4.2.5 Avantages et Inconvénients

Le procédé SHS présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes traditionnelles de synthèse de matériaux. Déjà, il nécessite un temps très court pour atteindre des températures de combustion très élevées en raison de la chaleur dégagée lors des réactions exothermiques. Ces températures de synthèse très élevées permettent d'obtenir des matériaux d'une grande pureté en raison de l'élimination des impuretés volatiles. C'est un procédé qui ne nécessite pas beaucoup d'équipement, donc un faible coût d'investissement. Il présente une facilité de production de matériaux avec des propriétés et des caractéristiques uniques. De nombreux matériaux ont été synthétisés avec succès grâce à ce procédé. Nous pouvons notamment citer le carbure de titane et le disiliciure de molybdène qui ont pu être industrialisés [77]. C'est cette industrialisation que nous visons pour la synthèse de nanopoudres de tungstène, car d'autres méthodes de synthèse comme la décomposition solvothermale de l'hexacarbonyle de tungstène [89], le broyage à billes, le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [90], la chimie classique [91], le chauffage par plasma d'un aérosol pour la condensation de vapeur [92], la synthèse par combustion en phase gazeuse, la synthèse en tube scellé utilisant WCl_6 et $Si(SiMe_3)_4$ [93], la sonoélectrochimie, ou encore l'explosion de fil électrique [94] ont permis d'obtenir du tungstène nanométrique, mais à des quantités très limitées.

Malgré tous ces avantages, le procédé présente un certain nombre d'inconvénients. Le temps très court qui permet d'atteindre très rapidement la température de synthèse, fait qu'il est difficile de contrôler les réactions SHS, donc les microstructures des matériaux sauf en jouant sur les conditions initiales, mais pas en cours de réaction.

1.5 Procédés d'élaboration de tungstène dense

A la suite de la synthèse des poudres, l'obtention de matériaux massifs denses peut se faire à partir de diverses méthodes de densification. Comme nous cherchons à obtenir des microstructures fines, nous ne considérerons pas le frittage naturel. Nous allons faire la présentation des méthodes de densification comme le laminage, la compaction isostatique à chaud (HIP ou CIC), le pressage à chaud (HP), et la compression isostatique à froid. Mais, avant cela, nous allons faire une description brève de quelques techniques de revêtement et d'élaboration de matériaux denses n'utilisant pas la métallurgie des poudres, mais qui ont permis d'obtenir des massifs denses répondant aux conditions spécifiques de leur domaine d'utilisation.

1.5.1 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé CVD est une méthode de dépôt en phase gazeuse qui consiste à recouvrir un matériau grâce à la mise en contact d'un gaz porteur et/ou réducteur avec un composé volatil du matériau à déposer. Cette technique a notamment permis d'obtenir des composites de tungstène (tungstène, W, renforcé par des fibres de tungstène, W_f). Riesch *et al.* ont ainsi pu produire du W_f/W présentant une microstructure assez différente de celle du

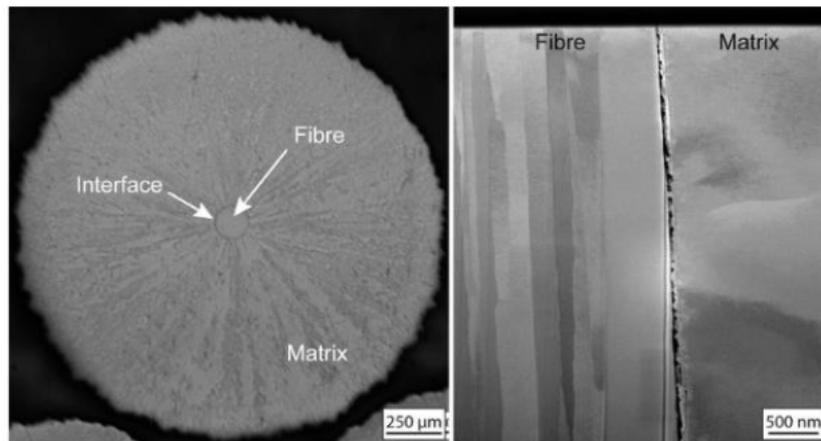


FIGURE 1.24 – Section transversale (a) d'un composite à fibre unique, (b) montrant une région d'interface poreuse provoquée par une décomposition partielle de l'interface WO_x pendant la production [95]

tungstène classique (Figure 1.24). L'avantage de ce procédé pour l'obtention de composite W_f/W est la conservation des propriétés intrinsèques tant de la fibre que du W massif. Il ne nécessite pas l'apport d'une force extérieure et les températures de traitement sont basses, souvent inférieure à 900°C . L'inconvénient du procédé CVD est le coût élevé de la production. En outre, il existe d'autres méthodes de dépôt en phase gazeuse très répandues dans la littérature. Nous pouvons citer le dépôt physique en phase vapeur (PVD, Physical Vapor Deposition) et la pulvérisation plasma sous vide (VPS, Vacuum Plasma Spray) qui ont permis d'obtenir de très bon revêtements de W.

1.5.2 Dépôt par projection thermique

Le dépôt par projection thermique est une technique de revêtements par voie sèche. Son principe consiste à injecter dans une source de chaleur un matériau source (poudre, fil, cordon). Cette injection se fait à grande vitesse et très haute température pour pouvoir fondre entièrement ou partiellement le matériau source qui par la suite est accéléré pour se déposer sur le substrat, Figure 1.25. Ainsi, on obtient un revêtement constitué de différentes couches empilées. Cette technique a été utilisée dans différents domaines d'applications. Elle se présente sous plusieurs variantes en fonction de l'origine de la nature de chaleur qui peut être une flamme, un arc électrique, un plasma... Le choix de cette source peut dépendre de plusieurs paramètres comme le coût, la nature des matériaux, la vitesse, la température...

La Figure 1.26 montre l'influence des paramètres tels que la température et la vitesse des différents procédés de projection thermique. Par exemple, la projection thermique par flamme présente un faible coût de production et une simplicité de réalisation. Toutefois,

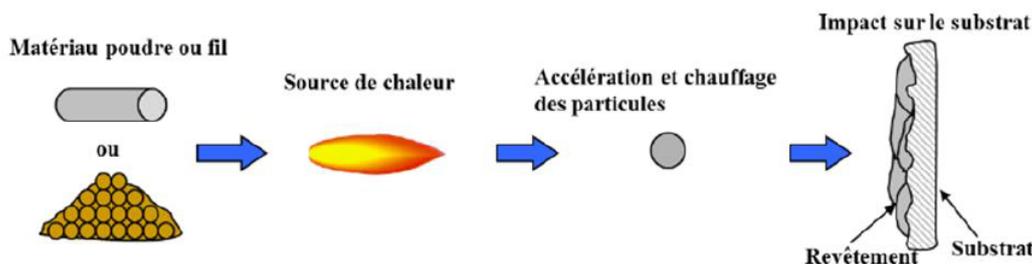


FIGURE 1.25 – Principe fondamental de la projection thermique [96]

les revêtements obtenus peuvent présenter une porosité en raison d'une faible vitesse de projection et une température peu élevée [97]. Cette forte porosité peut être évitée en utilisant le procédé de projection par arc électrique qui permet obtenir de revêtements présentant une bonne adhérence et une très faible porosité. Mais ce procédé présente une limite : il est uniquement utilisable pour déposer des matériaux conducteurs et le revêtement est oxydé. Cette limite peut être levée en utilisant le procédé projection plasma qui est adapté à tous les matériaux réfractaires comme céramiques, mais sa mise en œuvre demande la maîtrise de certains paramètres comme la nature du gaz, la température du plasma, la distance de tir et la puissance [97, 98]. Il existe également une autre variante de ces procédés de projection, c'est la projection thermique à froid qui utilise des vitesses supersoniques pour accélérer le matériau à déposer. Cette forte accélération permet une déformation à l'impact du substrat facilitant la formation du dépôt. Son avantage est l'utilisation d'une faible température du gaz porteur qui permet au matériau de rester à l'état solide en conservant ses propriétés. Il permet d'obtenir des revêtements très denses, mais également d'éviter certains problèmes qui peuvent exister à haute température (recristallisation, oxydation...). Par ailleurs cette projection thermique à froid présente comme les variantes précédemment citées un inconvénient : elle ne permet pas de faire des revêtements de plusieurs matériaux en même temps, ce qui peut être fait par le procédé projection par plasma. De récentes études ont montré l'utilisation de ce dernier pour la mise en forme de matériaux à gradients fonctionnels MGF (W/Cu) pour le divertor d'ITER.

1.5.3 Laminage

Le laminage est une technique utilisée pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux par grandes déformations. Son principe consiste à réduire l'épaisseur d'un matériau, le plus souvent métallique. Cela se fait en plaçant le matériau comme le montre la Figure 1.27 dans le laminoir qui est composé de deux cylindres tournant en sens opposés, avec, sauf rare exception, la même vitesse de rotation. Il peut se faire à chaud comme à froid. Cette technique a permis d'obtenir du tungstène présentant une ductilité pouvant atteindre 18% à 200°C [100]. Les études de C. Bonnekoh *et al.* ont montré que la température

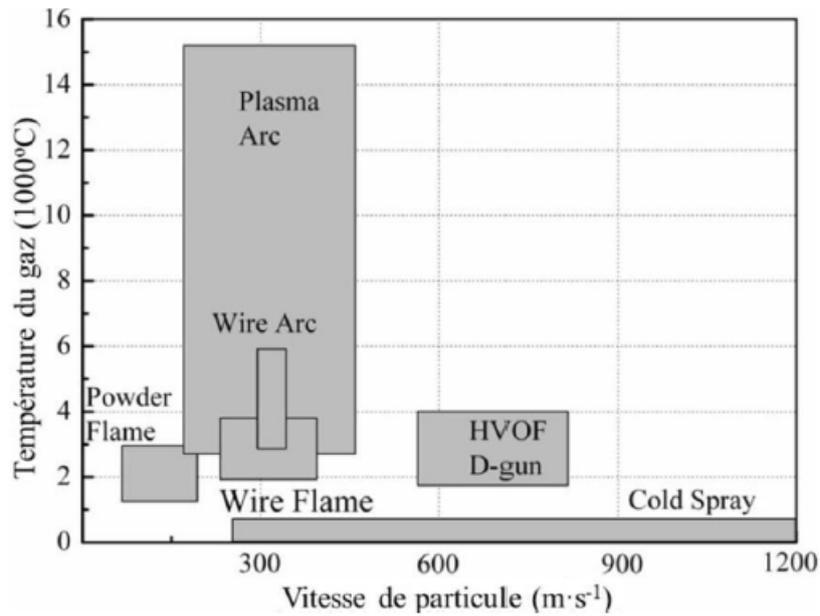


FIGURE 1.26 – Frontières des paramètres des différentes techniques de projection [99]

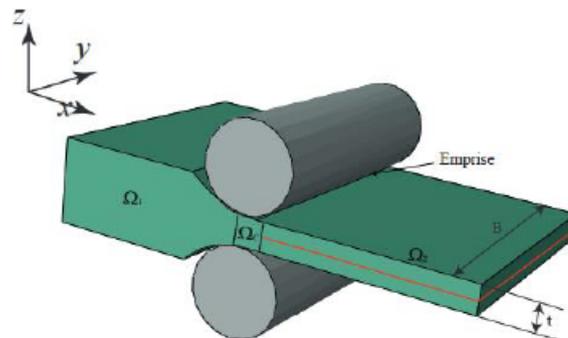


FIGURE 1.27 – Exemple de laminoir

de transition ductile-fragile peut être réduite par augmentation du degré de déformation lors du laminage (Figure 1.28) [101].

Cependant, les microstructures sont fortement anisotropes avec des grains plats en forme de disques parallèles à la surface laminée affectant l'isotropie des propriétés mécaniques et entraînant un risque de délaminage [15] (Figure 1.29).

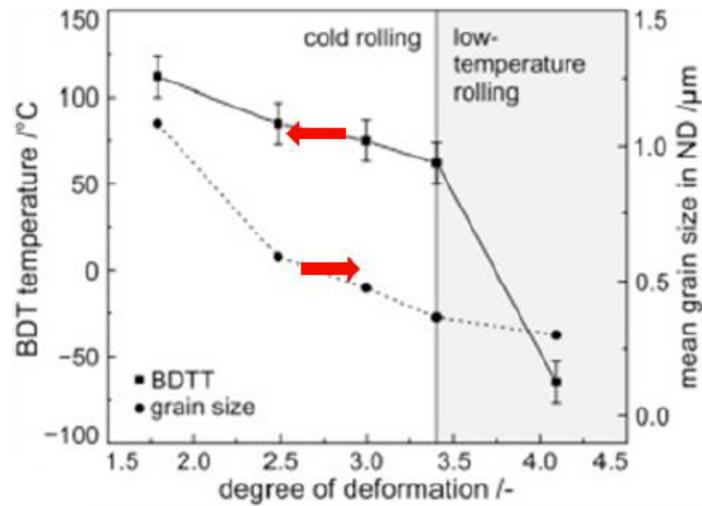


FIGURE 1.28 – Evolution de la température de transition fragile / ductile du tungstène laminé avec l'augmentation du degré de déformation

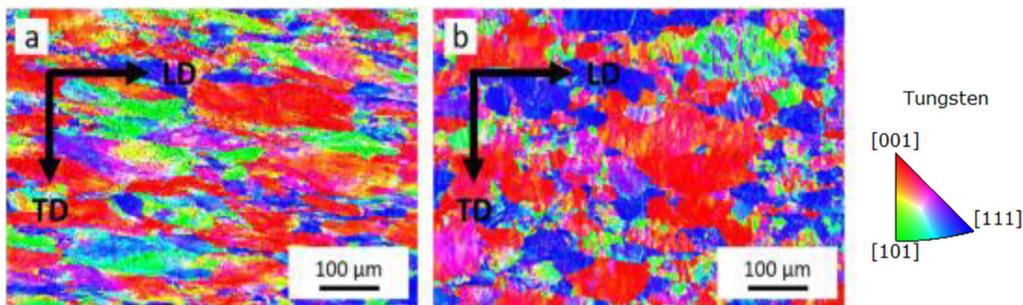


FIGURE 1.29 – Analyse EBSD d'échantillons de tungstène pur commercial [102]

1.5.4 La compaction isostatique à froid (CIP)

La compaction isostatique à froid est une technique de densification par compactage de poudre qui ne nécessite que des efforts mécaniques (application seule d'une pression isostatique). Elle se fait donc à température ambiante. Son principe consiste à plonger dans un conteneur contenant un liquide, une boudruche remplie de la poudre à densifier. Cet ensemble est ensuite comprimé à haute pression par un piston communiquant une pression isostatique à la boudruche souple et étanche. Cet apport en pression va permettre aux particules des poudres comprimées de se réarranger en subissant des déformations élastoplastiques. Cette technique ne permet pas d'avoir une densité optimale. Le plus souvent, il existe une porosité résiduelle qui fait qu'il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques de frittage pour compléter la densification. Malgré la difficulté à avoir une densité optimale,

c'est un procédé qui permet de produire des pièces de grandes tailles, métalliques comme céramiques.

1.5.5 La compaction isostatique à chaud (HIP ou CIC)

La compaction isostatique à chaud est une méthode de consolidation de poudre permettant d'obtenir des pièces métalliques ou céramiques denses, isotropes et potentiellement assez complexes. Elle fait partie des méthodes de consolidation de poudres en pièces massives les plus répandues dans l'industrie. Son principe consiste à chauffer la poudre à compacter à une température inférieure à celle de son point de fusion sous l'action d'une pression isostatique appliquée par l'intermédiaire d'un gaz inerte dans une enceinte haute pression. Sur certains appareillages la température peut aller jusqu'à 2000°C et la pression atteindre 400 MPa. Avant chauffage, la poudre est placée dans une capsule en acier inoxydable sous atmosphère inerte, laquelle subit par la suite un pompage afin d'éliminer tous les gaz pouvant induire une porosité dans le matériau final. Ce pompage peut durer plusieurs jours en fonction de la granulométrie des poudres et de la taille de la pièce à densifier. Une fois le vide secondaire atteint, la capsule est scellée et placée dans le conteneur de l'appareil HIP pour subir un cycle CIC entraînant la déformation de la capsule, et par conséquent une densification de la poudre (Figure 1.30). Ce procédé a permis à A. Calvo *et al.* d'élaborer des échantillons massifs d'alliage de tungstène [103]. La Figure 1.31 présente la microstructure de l'alliage W-15Cr obtenu, avec une microstructure constituée de trois phases.

1.5.6 Le pressage à chaud (Hot Pressing, HP)

Le pressage à chaud fait partie des méthodes conventionnelles de densification. Elle a été récemment utilisée pour l'élaboration de W et d'alliages W-V destinés à une possible utilisation comme matériaux face au plasma (ITER). Son principe consiste à chauffer tout en appliquant une pression uniaxiale sur une matrice à pistons en graphite, dans laquelle on introduit au préalable la poudre à densifier. Pour cette technique, le chauffage de la poudre se fait par conduction thermique de la surface externe de la matrice vers la poudre elle-même. En effet, c'est la matrice qui est chauffée par rayonnement d'éléments chauffants, qui sont positionnés autour du système matrice-pistons. Cette technique de chauffage permet d'atteindre des températures de 2000°C, avec des vitesses de montée en température limitées le plus souvent à 30°C/min, et des vitesses de refroidissement de généralement comprises entre 10 et 15°C/min. La température est mesurée au niveau de la surface de la matrice par un pyromètre infrarouge. L'avantage de cette technique est la possibilité d'appliquer des charges comprises de 1 à 10 kN et la possibilité de travailler sous vide ou sous atmosphère inerte (hélium, azote, argon). Son inconvénient est la durée des traitements qui sont assez longs (quelques heures). La Figure 1.32 montre les résultats des travaux de Guo *et al.* qui ont élaboré des massifs de W et d'alliage de W à partir de ce procédé HP à 1800K pendant 2 heures avec une pression de 20 MPa [104]. Ils ont utilisé des poudres obtenues par mécanosynthèse. Leur résultat montre l'effet bénéfique de l'ajout du vanadium dans le tungstène. La densité relative augmente avec les proportions mas-



FIGURE 1.30 – Déformation de la capsule après compaction isostatique à chaud

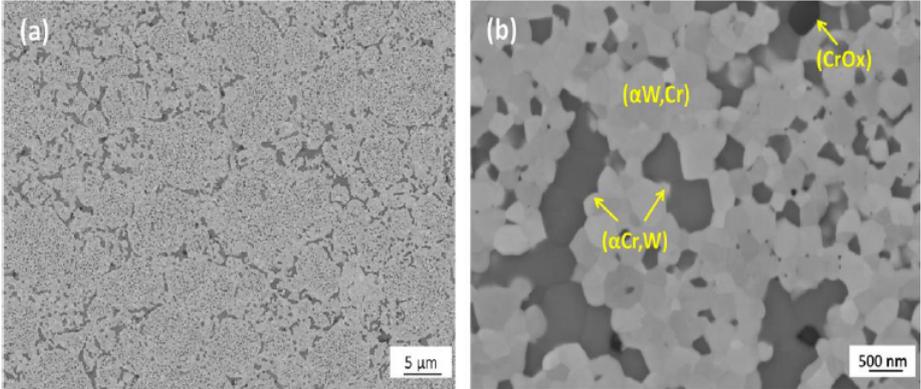


FIGURE 1.31 – Image MEB alliage W-15Cr obtenu par HIP à 1200°C [103]

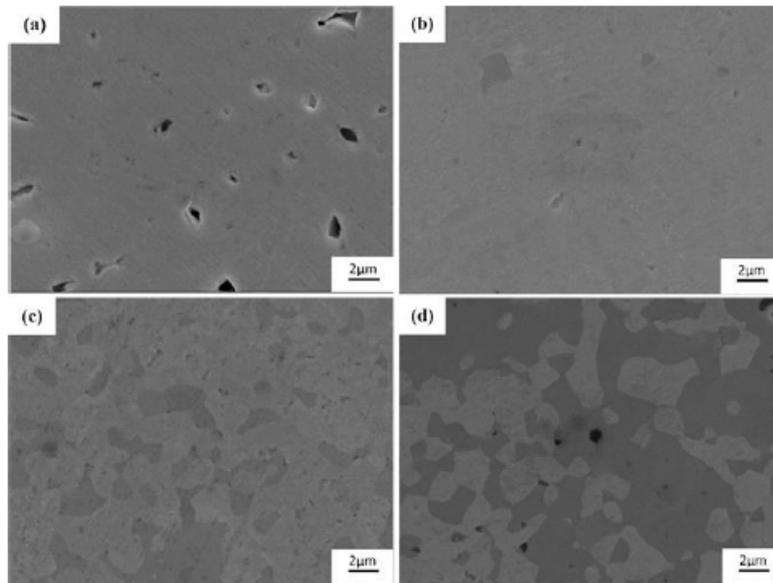


Table 3. The average grain size of the HP sintered with different V contents

Material	W	W-1V	W-5V	W-10V
Average grain size (μm)	7.6	5.3	3.4	1.7

FIGURE 1.32 – Influence du vanadium sur la taille des grains des alliages W-V [104]

siques en V, et la taille des grains diminue avec l'augmentation de la proportion massique du vanadium.

1.5.7 Le procédé Spark Plasma Sintering

Nous avons choisi le procédé de frittage Spark Plasma Sintering (SPS) pour densifier nos poudres obtenues par SHS. C'est une technique de frittage sous pression assisté/activé par courant électrique (ECAS : Electrical Current Assisted/Activated Sintering). Dans la littérature, le procédé SPS est connu sous plusieurs autres noms comme PECS (Pulsed Electric Current Sintering), FAST (Field Assisted Sintering Technique), PAS (Plasma Assisted Sintering), ou encore EPAC (Electric Pulse Assisted Consolidation). Ces différentes appellations viennent de la divergence de point de vue sur les mécanismes mis en jeu lors du frittage au sein de la communauté scientifique.

1.5.7.1 Bref historique

L'acronyme Spark Plasma Sintering du procédé SPS est la finalité d'un très long processus d'étude de frittage de matériaux par utilisation d'un courant électrique. En effet, les premiers travaux faisant référence à une utilisation du courant électrique pour le frit-

tage ont été brevetés en 1906 par Bloxam [105]. Il cherchait à compacter des poudres de tungstène et de molybdène destinés à une utilisation comme filament de lampes à incandescence. Ces travaux avaient pour objectif d'accroître la quantité de lumière émise par ces filaments. De ce fait, il produisait ces derniers en faisant traverser l'échantillon par un courant électrique continu qui, par effet joule permettait de le chauffer tout en diminuant la surface d'oxyde présente sur les particules. La différence principale avec le procédé SPS moderne est l'absence de pression appliquée sur l'échantillon au cours du frittage. Ainsi, le premier couplage courant électrique et pression pour de frittage de matériaux a vu le jour avec les travaux de Weintraub et Rush [106]. Ce couplage leur permettait d'atteindre des températures de 2000°C pour la densification de matériaux réfractaires à base de nitrures ou de carbures. Quelques années plus tard Duval et Adrian ont déposés des brevets faisant référence à ce couplage pour le frittage de matériaux isolants comme l'oxyde de thorium ThO_2 , l'oxyde de tantale Ta_2O_5 et l'oxyde de zirconium ZrO_2 [107]. En 1927, Hoyt utilisa ce même principe avec l'application d'une charge mécanique uniaxiale et d'un courant électrique pour un frittage rapide (quelques minutes) du mélange WC/Co. L'étude de ce matériau (WC/Co) a fortement contribué au développement des procédés RS (Resistance Sintering). En effet, la demande des outils de productions à base de ce dernier et des meules en diamant ont fortement augmenté entre 1920 et 1940. Ce concept de Hoyt fut amélioré en 1933 par Taylor qui faisait le frittage du même matériau à des temps plus courts (quelques secondes). Quelques années plus tard, les premiers mécanismes quant à l'effet du courant électrique sur le frittage furent décrits par Cremer [108] qui considérait que le passage du courant à travers l'échantillon conduisait les joints de grains à une température proche de celle de leur fusion, ce qui les rendaient suffisamment plastique, conduisant ainsi à une élimination de la porosité lors de l'application de la pression. Il développa alors un appareil qui permettait de fritter des matériaux métalliques en quelques secondes avec comme principe une application simultanée de la pression et du courant alternatif ou continu. L'ordre de grandeur du courant était d'environ 20 kA. Malgré tous ces avancements, les termes faisant référence aux procédés SPS n'ont toujours pas été mentionnés. C'est en 1941 que Ross a développé le premier appareil SPS qui fut breveté en 1945 [109]. Cette machine utilisait des séries de pulses de fort courants associés à des pulses de pression pour fritter des poudres métalliques. L'utilisation des pulses de courant fut amélioré par les études de Lenel qui suggéra l'ajout d'une seconde série de pulses [110]. Ainsi, la première série permettrait d'éliminer la couche d'oxyde présente en surface de certaines particules métalliques et la seconde assurant le frittage. L'apparition du terme « Spark Sintering (SS) » s'est faite en 1960 lors du dépôt de brevet du Dr Kiyoshi Inoue au Japon et aux Etats Unis [111]. En effet, il a montré la possibilité d'utiliser un courant électrique pulsé ou continu pour le frittage sous pression des céramiques et des métaux. Par la suite, en 1989 l'entreprise Sumitomo Coal Mining Co., Ltd. (Tokyo, Japon) introduisit l'actuel SPS. Le développement de cette machine a été considéré comme la troisième génération d'une technique de frittage appliquée à grandes impulsions de courant continu pour faire progresser la première génération de frittage à étincelle (SS) et la deuxième génération de frittage activé par plasma (PAS) d'Inoue- JAPAX Research Inc. (Yokohama, Japon) [112]. La Figure 1.33 présente l'évolution au cours du temps de la technologie SPS indiquée par la relation entre

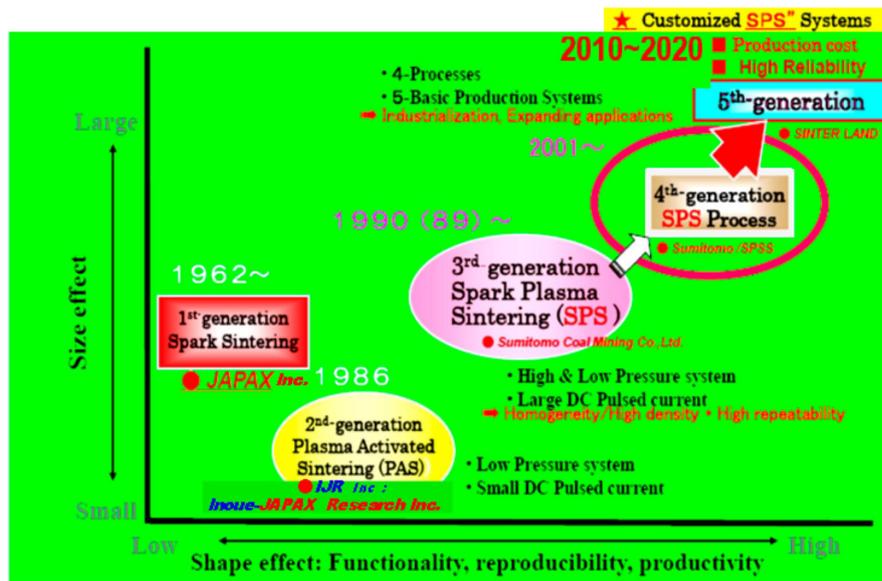


FIGURE 1.33 – Evolution dans le temps des machine SPS (effet de la taille en fonction fonctionnalité, productivité et reproductibilité) [112]

l'effet de taille et l'effet de forme contenant fonctionnement, reproductibilité et productivité.

Cette technologie a connu un réel intérêt tant dans le monde de la recherche académique qu'industrielle avec une installation très forte au cours de 30 dernières années (Figure 1.34).

Toutefois, bien que la maîtrise des mécanismes mis en jeu lors de frittage type demeure jusqu'à présent incertain, plus d'une vingtaine de fabricants de machines de type SPS ont été répertoriés à travers le monde.

1.5.7.2 Principe

Le frittage par SPS consiste à appliquer de manière simultanée à travers un système (matrice/échantillon), un fort un courant électrique alternatif (AC), continu (DC) ou pulsé pour le chauffer, et une pression uniaxiale pour densifier et consolider l'échantillon. Le système matrice/échantillon est composé d'un moule dans le lequel on place l'échantillon et des pistons de part et d'autre. Ces pistons assurent le passage du courant électrique et l'application de la pression uniaxiale (Figure 1.35). Les moules et pistons utilisés sont généralement en graphite en raison de sa faible conductivité électrique qui permet de faire le frittage de tous types de matériaux, puisque le chauffage est effectué par le passage de courant au travers du moule et des pistons. Leur utilisation permet également d'atteindre des pressions uniaxiales de 150 MPa et des températures de frittage de 2000°C. Toutefois, il existe d'autres types moules et pistons, en acier ou en carbure. Ces derniers présentent une limite

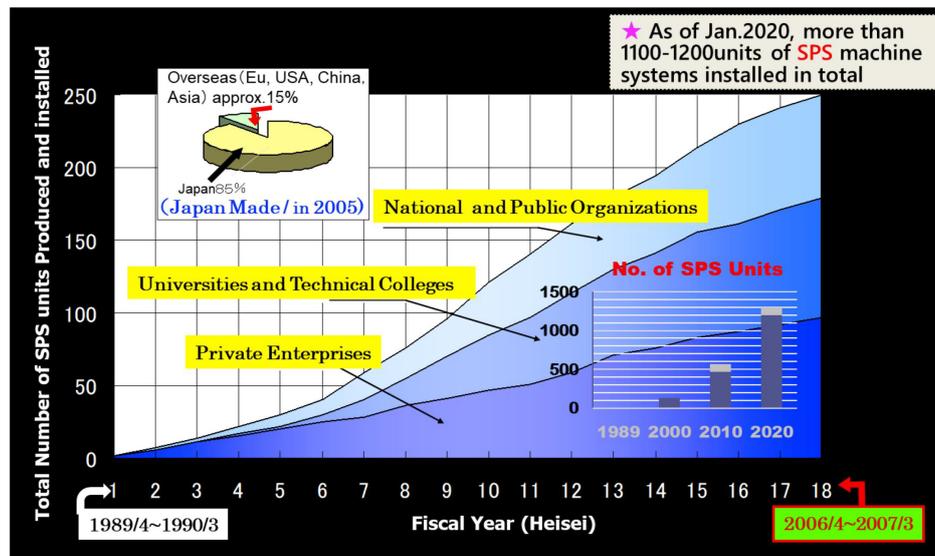


FIGURE 1.34 – Utilisation croissante des SPS dans le monde : graphique du coin droit : estimation des unités SPS produites et installées entre octobre 1989 et janvier 2020; coin supérieur gauche : situation des appareils SPS fabriqués au Japon en 2005. [112]

d'utilisation en température (500 à 700°C). Pour les matériaux conducteurs, une partie du chauffage s'effectue directement au cœur de l'échantillon, alors que pour les isolants, il est assuré par conduction du moule chauffé. Ainsi, la température et la pression constituent les paramètres clés influençant la microstructure et la densité de l'échantillon fritté. De fait, pour contrôler ces deux paramètres, les machines SPS sont équipées d'un contrôleur PID (Proportionnelle, Intégrale, Dérivée) qui permet réguler automatiquement la pression et le courant électrique de chauffage (température) afin de respecter les consignes prédéfinies par l'opérateur.

L'application du courant de chauffage se fait le plus souvent par trains de pulses de très courtes durées (3ms) séparés par des temps morts (Figure 1.36). L'intensité du courant peut varier, selon les machines, de 1000 à 20000A, pour quelques volts de tension.

Plusieurs autres paramètres peuvent être mis en évidence lors des frittages par SPS : il est possible notamment de travailler sous vide secondaire comme sous différentes atmosphères : inerte, oxydante, réductrice ... De plus, grâce aux très grandes vitesses de chauffe et de refroidissement, le temps de frittage est considérablement réduit comparé aux méthodes classiques densification. Il est généralement compris entre 2 et 15 minutes.

1.5.7.3 Mécanismes de frittage

Depuis les premières générations de machine SPS, l'étude des mécanismes de frittage a suscité un grand intérêt au sein de la communauté scientifique. En effet, pour une meilleure

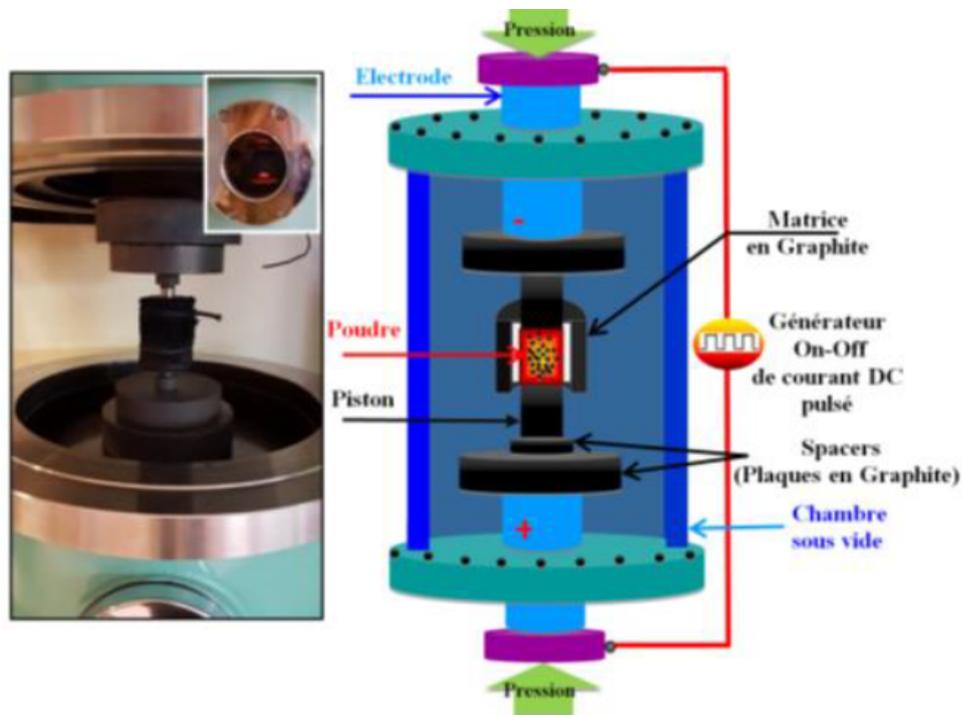


FIGURE 1.35 – Principe du SPS

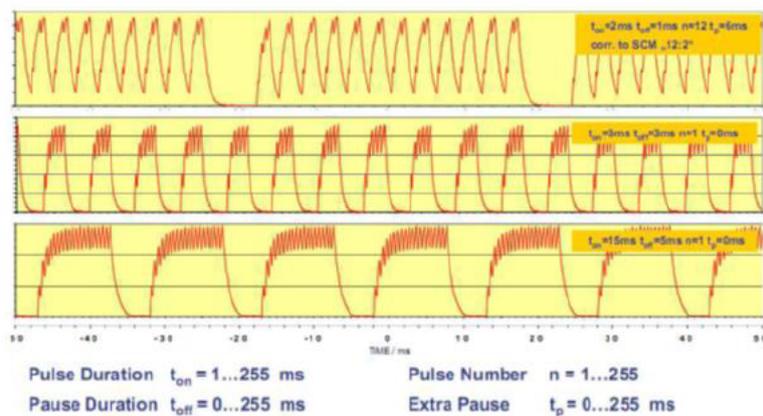


FIGURE 1.36 – Trains de pulse courant de chauffage lors du frittage SPS

maitrise des matériaux à étudier, il est nécessaire de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du frittage SPS. Les recherches menant à cette compréhension ont donné jusqu'à présent des résultats qui ne font pas l'unanimité auprès des chercheurs. Toutefois, il a été établi que le procédé de frittage SPS est souvent basé sur trois aspects : la création de plasma, l'effet joule et la déformation plastique. La création de plasma résulte de l'utilisation des décharges électriques entre particules (Figure 1.37). C'est la base de l'hypothèse posée par Tokita [113] et Yanagisawa [114]. Cette création de plasma entre les particules favoriserait la formation de ponts entre elles. De plus cette théorie de la création de plasma entre les particules serait un atout pour l'élimination des impuretés et pour l'amélioration de la densification. En effet, les ponts créés entre particules sont portés à haute température. Cette haute température induirait la fusion et la vaporisation de la surface des poudres. Ces ponts sous l'action du courant électrique pulsé augmentent la diffusion des atomes améliorant ainsi la densification. A ces deux effets, s'ajoute la déformation plastique qui s'effectue par l'application de la pression uniaxiale. La combinaison de la diffusion et de la déformation plastique permet d'aboutir à une densification complète de la poudre atteignant des valeurs de densité très proches de celle théorique, soit une densité de 99%. C'est le cas de l'étude du frittage SPS de matériaux à gradients fonctionnels composé de couches intermédiaires allant de trois à huit pour divers matériaux. Cette étude a montré l'obtention d'une densité maximale et l'absence de microfissures. De plus les temps de frittage n'ont pas dépassé 25 min pour des échantillons de diamètre compris entre 20 et 50 mm. Les études de Jim *et al.* ont montré la possibilité d'obtenir des massifs de tungstène présentant une densité de l'ordre de 96% à 1800K avec une microstructure fine ($6\mu\text{m}$) [115]. A cela s'ajoute les résultats des travaux de Dine *et al.* plus récents qui ont montré qu'à partir de poudres nanométriques obtenues par SHS, il était possible d'obtenir des massifs de tungstène présentant une microstructure nanométriques et une densité de 99% à 1800K après densification par SPS. Toutefois, comme énumérés plus haut le procédé est connu sous plusieurs noms. Ces différents noms viennent du fait que certains auteurs ne considèrent pas qu'il y ait génération d'arc plasma au cours du frittage.

1.5.7.4 Avantages

La technique de frittage par SPS présente de nombreux avantages. Elle permet l'obtention de massifs denses présentant une microstructure fine tout en gardant leurs propriétés intrinsèques. En comparaison aux méthodes de frittage traditionnelles, elle présente en effet des temps de frittage plus courts en raison d'une vitesse de densification 10 à 100 plus élevée que ces dernières. Ces temps courts permettent d'éviter le grossissement des grains, mais également la formation de phases indésirables. Les processus du frittage seraient accélérés grâce au plasma d'arc généré par le courant électrique. Ce procédé permet de fritter une multitude de matériaux y compris les plus innovants. Il présente également une capacité d'adaptation pour la synthèse de pièces à géométrie complexe. Finalement, les coûts sont relativement modérés.

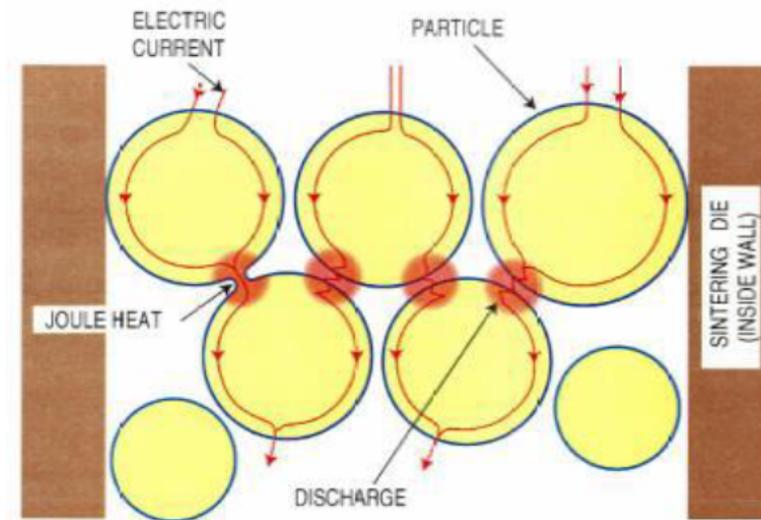


FIGURE 1.37 – Mécanisme de frittage [116]

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une présentation assez brève du contexte de fusion nucléaire auquel nos travaux font référence, en particulier le projet ITER qui semble être une alternative majeure pour une production grande échelle d'énergie décarbonée. Cette contextualisation, nous a permis d'aborder l'objet de nos travaux qui est l'étude d'un des composants de la machine, le divertor qui sera fait de W. Ainsi, nous avons pu montrer pourquoi le W a été choisi, mais également justifier le choix de nos méthodes telles que la synthèse SHS et le frittage SPS utilisées pour obtenir du tungstène et des alliages de tungstène répondant aux spécifications d'ITER.

1.7 Bibliographie

- [1] M. Decroisette. La fusion thermonucléaire par laser. *Reflets Phys.*, 21 :35?38, oct. 2010. x, 3
- [2] ITER. Le confinement du plasma. [En ligne]. Disponible sur : <http://www.iter.org/sci/plasmaconfinement>, Consulté le 29 mars 2023. 2
- [3] Vitalii D Shafranov. The initial period in the history of nuclear fusion research at the kurchatov institute. *Physics-Uspokhi*, 44(8) :835, aug 2001. x, 4, 7
- [4] Kaname Ikeda. Iter on the road to fusion energy. *Nuclear Fusion*, 50(1) :014002, dec 2009. x, 4, 5

- [5] Jérôme Pamela. Ten years of operation and developments on tore supra. *Fusion Engineering and Design*, 46(2) :313–322, 1999. 5
- [6] G. Federici, W. Biel, M.R. Gilbert, R. Kemp, N. Taylor, and R. Wenninger. European demo design strategy and consequences for materials. *Nuclear Fusion*, 57(9) :092002, jun 2017. 5
- [7] ITER. ITER - une énergie pour notre avenir. Consulté le 8 août 2023. [En ligne]. Disponible sur : <http://www.iter.org/mach>. 5
- [8] M. Missirlian, J. Bucalossi, Y. Corre, F. Ferlay, M. Firdaouss, P. Garin, A. Grosman, D. Guilhem, J. Gunn, P. Languille, M. Lipa, M. Richou, and E. Tsitronne. The west project : Current status of the iter-like tungsten divertor. *Fusion Engineering and Design*, 89(7) :1048–1053, 2014. Proceedings of the 11th International Symposium on Fusion Nuclear Technology-11 (ISFNT-11) Barcelona, Spain, 15-20 September, 2013. x, 6
- [9] R.A. Pitts, S. Carpentier, F. Escourbiac, T. Hirai, V. Komarov, S. Lisgo, A.S. Kukushkin, A. Loarte, M. Merola, A. Sashala Naik, R. Mitteau, M. Sugihara, B. Bazylev, and P.C. Stangeby. A full tungsten divertor for iter : Physics issues and design status. *Journal of Nuclear Materials*, 438 :S48–S56, 2013. Proceedings of the 20th International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices. 7
- [10] H Bolt, V Barabash, G Federici, J Linke, A Loarte, J Roth, and K Sato. Plasma facing and high heat flux materials? needs for iter and beyond. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311 :43–52, 2002. 7
- [11] Y. Ueda, K. Schmid, M. Balden, J.W. Coenen, Th. Loewenhoff, A. Ito, A. Hasegawa, C. Hardie, M. Porton, and M. Gilbert. Baseline high heat flux and plasma facing materials for fusion. *Nuclear Fusion*, 57(9) :092006, jun 2017. 7
- [12] Joachim Roth, Emmanuelle Tsitronne, Thierry Loarer, Volker Philipps, Sebastijan Brezinsek, Alberto Loarte, Glenn F Counsell, Russell P Doerner, Klaus Schmid, Olga V Ogorodnikova, and Rion A Causey. Tritium inventory in iter plasma-facing materials and tritium removal procedures. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 50(10) :103001, aug 2008. 7
- [13] T. Kuroda, G. Vieider, and M. Akiba. ITER plasma facing components. *International Atomic Energy Agency, Vienna*, 1991. ITER Documentation Series, 30. 8
- [14] T. Hirai, F. Escourbiac, V. Barabash, A. Durocher, A. Fedosov, L. Ferrand, T. Jokinen, V. Komarov, M. Merola, S. Carpentier-Chouchana, N. Arkhipov, V. Kuznetsov, A. Volodin, S. Suzuki, K. Ezato, Y. Seki, B. Riccardi, M. Bednarek, and P. Gavila. Status of technology r&d for the iter tungsten divertor monoblock. *Journal of Nuclear Materials*, 463 :1248–1251, 2015. PLASMA-SURFACE INTERACTIONS 21. 8
- [15] G. Pintsuk. Tungsten as a plasma-facing material. *Compr. Nucl. Mater.*, 4 :551–581, 2012. xv, 9, 10, 11, 29
- [16] R.A. Pitts, S. Carpentier, F. Escourbiac, T. Hirai, V. Komarov, A.S. Kukushkin, S. Lisgo, A. Loarte, M. Merola, R. Mitteau, A.R. Raffray, M. Shimada, and P.C. Stangeby. Physics

- basis and design of the iter plasma-facing components. *Journal of Nuclear Materials*, 415(1, Supplement) :S957–S964, 2011. Proceedings of the 19th International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion. [9](#)
- [17] Ph. Chappuis, E. Tsitroni, M. Mayne, X. Armand, H. Linke, H. Bolt, D. Petti, and J.P. Sharpe. Dust characterization and analysis in tore-supra. *Journal of Nuclear Materials*, 290-293 :245–249, 2001. 14th Int. Conf. on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices. [9](#)
- [18] L.L. Snead, T.D. Burchell, and Y. Katoh. Swelling of nuclear graphite and high quality carbon fiber composite under very high irradiation temperature. *Journal of Nuclear Materials*, 381(1) :55–61, 2008. Proceedings of the Seventh and Eighth International Graphite Specialists Meetings (INGSM). [9](#)
- [19] Joachim Roth, E. Tsitroni, A. Loarte, Th. Loarer, G. Counsell, R. Neu, V. Philipps, S. Brezinsek, M. Lehnen, P. Coad, Ch. Grisolia, K. Schmid, K. Krieger, A. Kallenbach, B. Lipschultz, R. Doerner, R. Causey, V. Alimov, W. Shu, O. Ogorodnikova, A. Kirschner, G. Federici, and A. Kukushkin. Recent analysis of key plasma wall interactions issues for iter. *Journal of Nuclear Materials*, 390-391 :1–9, 2009. Proceedings of the 18th International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Device. [x](#), [10](#), [11](#)
- [20] G F Matthews, P Edwards, T Hirai, M Kear, A Lioure, P Lomas, A Loving, C Lungu, H Maier, P Mertens, D Neilson, R Neu, J Pamela, V Philipps, G Piazza, V Riccardo, M Rubel, C Ruset, E Villedieu, M Way, and on behalf of the ITER-like Wall Project Team. Overview of the iter-like wall project*. *Physica Scripta*, 2007(T128) :137, mar 2007. [10](#)
- [21] Ph Mertens, V Philipps, G Pintsuk, V Riccardo, U Samm, V Thompson, and I Uytendhouwen. Clamping of solid tungsten components for the bulk w divertor row in jet?precautionary design for a brittle material. *Physica Scripta*, 2009(T138) :014032, dec 2009. [10](#)
- [22] S. Brezinsek, T. Loarer, V. Philipps, H.G. Esser, S. Grünhagen, R. Smith, R. Felton, J. Banks, P. Belo, A. Boboc, J. Bucalossi, M. Clever, J.W. Coenen, I. Coffey, S. Devaux, D. Douai, M. Freisinger, D. Frigione, M. Groth, A. Huber, J. Hobirk, S. Jachmich, S. Knipe, K. Krieger, U. Kruezi, S. Marsen, G.F. Matthews, A.G. Meigs, F. Nave, I. Nunes, R. Neu, J. Roth, M.F. Stamp, S. Vartanian, U. Samm, and JET EFDA contributors. Fuel retention studies with the iter-like wall in jet. *Nuclear Fusion*, 53(8) :083023, jul 2013. [10](#)
- [23] Joachim Roth, Emmanuelle Tsitroni, Thierry Loarer, Volker Philipps, Sebastijan Brezinsek, Alberto Loarte, Glenn F Counsell, Russell P Doerner, Klaus Schmid, Olga V Ogorodnikova, and Rion A Causey. Tritium inventory in iter plasma-facing materials and tritium removal procedures. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 50(10) :103001, aug 2008. [x](#), [11](#)
- [24] Huan Zhang. The Effect of Ultrafine-grain Size and Titanium Hydride Addition on Mechanical Properties of Tungsten. *Master of Science Thesis*,

- pages 1–95, 2018. Consulté le : 18 août 2023. [En ligne]. Disponible sur : <https://www.proquest.com/openview/02944adfa0c24a0429fe62b56eeceec4/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750&diss=y>. 11
- [25] S.C. Cifuentes, M.A. Monge, and P. Pérez. On the oxidation mechanism of pure tungsten in the temperature range 600–800°C. *Corrosion Science*, 57 :114–121, 2012. x, 12, 13
- [26] F.J. Humphreys and M. Hatherly. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier Science, 2012. 12, 13
- [27] G. Pintsuk, S. Antusch, T. Weingaertner, and M. Wirtz. Recrystallization and composition dependent thermal fatigue response of different tungsten grades. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 72 :97–103, 2018. 12
- [28] B. Gludovatz, S. Wurster, A. Hoffmann, and R. Pippan. Fracture toughness of polycrystalline tungsten alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(6) :674–678, 2010. Selected papers of the 17th International Plansee Seminar 2010 in Reutte, Austria : Tungsten and Molybdenum. 12
- [29] Daniel Rupp and Sabine M. Weygand. Experimental investigation of the fracture toughness of polycrystalline tungsten in the brittle and semi-brittle regime. *Journal of Nuclear Materials*, 386-388 :591–593, 2009. Fusion Reactor Materials. 12
- [30] Kang Wang, Daya Ren, Xiang Zan, Laima Luo, Xiaoyong Zhu, and Yucheng Wu. Recrystallization behavior of pure tungsten hot-rolled with high accumulated strain during annealing at 1250 °C–1350 °C. *Materials Science and Engineering : A*, 806 :140828, 2021. x, 14
- [31] Xiao-Xin Zhang, Qing-Zhi Yan, Chun-Tian Yang, Tong-Nian Wang, Min Xia, and Chang-Chun Ge. Recrystallization temperature of tungsten with different deformation degrees. *Rare Metals*, 35(7) :566–570, 2016. 13
- [32] M Wirtz, J Linke, Th Loewenhoff, G Pintsuk, and I Uytendhouwen. Thermal shock tests to qualify different tungsten grades as plasma facing material. *Physica Scripta*, 2016(T167) :014015, jan 2016. 13
- [33] Tao Fu, Kunkun Cui, Yingyi Zhang, Jie Wang, Fuqiang Shen, Laihao Yu, Junmao Qie, and Xu zhang. Oxidation protection of tungsten alloys for nuclear fusion applications : A comprehensive review. *Journal of Alloys and Compounds*, 884 :161057, 2021. 13
- [34] Shuhei Nogami, Akira Hasegawa, Makoto Fukuda, Michael Rieth, Jens Reiser, and Gerald Pintsuk. Mechanical properties of tungsten : Recent research on modified tungsten materials in japan. *Journal of Nuclear Materials*, 543 :152506, 2021. x, 13, 15
- [35] D. Papadakis, S. Dellis, K. Mergia, V. Chatzikos, D. Terentyev, G. Bonny, A. Dubinko, W. Van Renterghem, M.J. Konstantinovi?, S. Messoloras, and G. Pintsuk. The competing effects of temperature and neutron irradiation on the microstructure and mechanical properties of iter grade tungsten. *Fusion Engineering and Design*, 168 :112608, 2021. 13

- [36] Chai Ren, Z.Zak Fang, Mark Koopman, Brady Butler, James Paramore, and Scott Middlemas. Methods for improving ductility of tungsten - a review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 75 :170–183, 2018. [14](#)
- [37] Shu Miao, Yunqiang Zhao, Zhuoming Xie, Longfei Zeng, and Yan Lin. On the ductilization and the resistance to annealing-induced embrittlement of high-strength w?re and nano-particle doped w-re-zrc alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 861 :144334, 2022. [14](#)
- [38] W D Klopp, W R Witzke, and P L Raffo. Mechanical properties of dilute tungsten-rhenium alloys. 9 1966. [14](#), [24](#)
- [39] L. El-Guebaly, M. Rieth R. Kurtz, H. Kurishita, and A. Robinson. W-based alloys for advanced divertor designs : Options and environmental impact of state-of-the-art alloys. *Fusion Science and Technology*, 60(1) :185–189, 2011. [14](#), [24](#)
- [40] 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. *Journal of Nuclear Materials*, 442(1, Supplement 1) :S181–S189, 2013. FIFTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON FUSION REACTOR MATERIALS. [14](#)
- [41] 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. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40(10) :2283–2290, 2009. [14](#), [16](#)
- [42] E. Tejado, P.A. Carvalho, A. Munoz, M. Dias, J.B. Correia, U.V. Mardolcar, and J.Y. Pastor. The effects of tantalum addition on the microtexture and mechanical behaviour of tungsten for iter applications. *Journal of Nuclear Materials*, 467 :949–955, 2015. [14](#)
- [43] 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(1) :96–100, 2014. Proceedings of the 16th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-16). [16](#)
- [44] Jun Wang, Long Cheng, Yue Yuan, Shao-Yang Qin, Kameel Arshad, Wang-Guo Guo, Zheng Wang, Zhang-Jian Zhou, and Guang-Hong Lu. Blistering behavior and deuterium retention in tungsten vanadium alloys exposed to deuterium plasma in the linear plasma device step. *Journal of Nuclear Materials*, 500 :366–372, 2018. [x](#), [16](#)
- [45] Lai?Ma Luo, Zhi?Hao Zhao, Gang Yao, and Yu?Cheng Wu. Recent progress on preparation routes and performance evaluation of ods/cds-w alloys for plasma facing materials in fusion devices. *Journal of Nuclear Materials*, 548 :152857, 2021. [16](#), [24](#)
- [46] L. Veleva, Z. Oksiuta, U. Vogt, and N. Baluc. Sintering and characterization of w?y and w?y₂o₃ materials. *Fusion Engineering and Design*, 84(7) :1920–1924, 2009. Proceeding of the 25th Symposium on Fusion Technology. [16](#)

- [47] Xizhu Zhang, Jinshu Wang, Wei Liu, Tian Tian, and Meiling Zhou. Preparation of W_2O_3 targets and scandate cathodes with film prepared by pulsed laser deposition. *Materials Research Bulletin*, 48(12) :5040–5044, 2013. Frontier of functional materials I (Chemical materials and materials chemistry) and Frontier of functional materials II (materials physics and metals). 16
- [48] Xuexi Zhang, Li Qiao, Hong Zhang, and Peng Wang. Influence of impurity gas seeding into deuterium plasma on the surface modification, sputtering erosion and deuterium retention in W and $W-La_2O_3$ alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(6) :2075–2089, 2023. 16
- [49] Z. M. Xie, R. Liu, S. Miao, X. D. Yang, T. Zhang, X. P. Wang, Q. F. Fang, C. S. Liu, G. N. Luo, Y. Y. Lian, and X. Liu. Extraordinary high ductility/strength of the interface designed bulk $W-Zr$ alloy plate at relatively low temperature. *Scientific Reports*, 5(1) :16014, 2015. 16
- [50] H. Kurishita, Y. Amano, S. Kobayashi, K. Nakai, H. Arakawa, Y. Hiraoka, T. Takida, K. Takebe, and H. Matsui. Development of ultra-fine grained $W-TiC$ and their mechanical properties for fusion applications. *Journal of Nuclear Materials*, 367-370 :1453–1457, 2007. Proceedings of the Twelfth International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-12). 16
- [51] Rui Shu, Yiran Mao, Jan W. Coenen, Alexis Terra, Chao Liu, Stephan Schöner, Johann Riesch, Christian Linsmeier, and Christoph Broeckmann. Interface and mechanical properties of the single-layer long fiber reinforced W/W composites fabricated via field assisted sintering technology. *Materials Science and Engineering : A*, 857 :144098, 2022. 16
- [52] F Koch and H Bolt. Self passivating W -based alloys as plasma facing material for nuclear fusion. *Physica Scripta*, 2007(T128) :100, mar 2007. 16
- [53] André A.N. Németh, Jens Reiser, David E.J. Armstrong, and Michael Rieth. The nature of the brittle-to-ductile transition of ultra fine grained tungsten (W) foil. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 50 :9–15, 2015. 17
- [54] Xiao qiang LI, Hong wei XIN, Ke HU, and Yuan yuan LI. Microstructure and properties of ultra-fine tungsten heavy alloys prepared by mechanical alloying and electric current activated sintering. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(3) :443–449, 2010. 17
- [55] Zhi Dong, Nan Liu, Zongqing Ma, Chenxi Liu, Qianying Guo, Yusuke Yamauchi, Hatem R. Alamri, Zeid A. Allothman, Md. Shahriar A. Hossain, and Yongchang Liu. Synthesis of nanosized composite powders via a wet chemical process for sintering high performance $W-Y_2O_3$ alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 69 :266–272, 2017. x, 17
- [56] Jinglian Fan, Yong Han, Pengfei Li, Zhiyu Sun, and Qiang Zhou. Micro/nano composited tungsten material and its high thermal loading behavior. *Journal of Nuclear*

- Materials*, 455(1) :717–723, 2014. Proceedings of the 16th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-16). [17](#)
- [57] 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) :3903–3905, 2006. [17](#)
- [58] Sarah Dine, Elodie Bernard, Nathalie Herlin, Christian Grisolia, David Tingaud, and Dominique Vrel. Shs synthesis, sps densification and mechanical properties of nanometric tungsten. *Metals*, 11(2), 2021. [x](#), [17](#), [23](#)
- [59] Sarah Dine. *Tungstène et alliages nanostructurés dans le système W-V-Cr pour la fusion : synthèse, densification et propriétés mécaniques*. PhD thesis, Université Paris 13, 6 juin 2018. [x](#), [18](#)
- [60] Riccardo Ricceri and Paolo Matteazzi. A study of formation of nanometric w by room temperature mechanosynthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 358(1) :71–75, 2003. [x](#), [19](#), [20](#)
- [61] Paolo Matteazzi and Gerard Le Caër. Room-temperature mechanosynthesis of carbides by grinding of elemental powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(6) :1382–1390, 1991. [19](#)
- [62] 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. [19](#)
- [63] Z. A. Hamid, S. F. Moustafa, W. M. Daoush, F. A. Mouez, and M. Hassan. Fabrication and characterization of tungsten heavy alloys using chemical reduction and mechanical alloying methods. *Open J. Appl. Sci.*, 03(01) :15–27, 2013. [19](#)
- [64] 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(1) :508–511, 2011. Proceedings of ICFRM-14. [19](#)
- [65] 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. [x](#), [21](#)
- [66] J. J. Berzelius. Untersuchung zweier neuen mineralien, 1825. [20](#)
- [67] A. G. Merzhanov. Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion. *Russian Chemical Bulletin*, 46(1) :1–27, 1997. [22](#)
- [68] A. O. Odawara and A. Y. Kaieda. A new synthesis method for ceramics, self-propagating high temperature synthesis method. *Sosei to Kako*, 28(312) :378, 1987. [22](#)

- [69] D. Vrel, N. Girodon-Boulandet, S. Paris, J. F. Mazué, E. Couqueberg, M. Gailhanou, D. Thiaudière, 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, 02 2002. [22](#)
- [70] Arvind Varma, Alexander S. Rogachev, Alexander S. Mukasyan, and Stephen Hwang. Combustion synthesis of advanced materials : Principles and applications. volume 24 of *Advances in Chemical Engineering*, pages 79–226. Academic Press, 1998. [22](#)
- [71] Tatsuya ASHITANI, Ryuichi TOMOSHIGE, Masafumi OYADOMARI, Tomoko UENO, and Kokki SAKAI. Synthesis of titanium carbide from woody materials by self-propagating high temperature synthesis. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 110(1283) :632–638, 2002. [22](#)
- [72] J. W. McCauley and J. 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. [22](#)
- [73] James W. McCauley. *An Historical and Technical Perspective on SHS*, chapter 1, pages 1137–1181. John Wiley & Sons, Ltd, 1990. [22](#)
- [74] H. C. Yi and J. J. Moore. Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (shs) of powder-compacted materials. *Journal of Materials Science*, 25(2) :1159–1168, 1990. [22](#)
- [75] Zuhair A. Munir and Umberto Anselmi-Tamburini. Self-propagating exothermic reactions : The synthesis of high-temperature materials by combustion. *Materials Science Reports*, 3(7) :277–365, 1989. [22](#)
- [76] A. G. Merzhanov. Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion. *Russian Chemical Bulletin*, 46(1) :1–27, 1997. [22](#)
- [77] A. Makino. Fundamental aspects of the heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (shs) process. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27(1) :1–74, 2001. [x](#), [23](#), [26](#)
- [78] A. Esharghawi. *Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS*. PhD thesis, Université de Limoges, 2009. [22](#)
- [79] D. Vrel. *Synthèse de matériaux céramiques par combustion auto-entretenu de poudres (procédé SHS)*. PhD thesis, Université Paris 13, 1995. [23](#)
- [80] Alexander G. Merzhanov. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Chem.*, 14 :1779–1786, 2004. [23](#)
- [81] 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*. PhD thesis, Université Paris 13, 2008. [24](#)

- [82] Joey F. Crider. *Self-Propagating High Temperature Synthesis?—A Soviet Method for Producing Ceramic Materials*, chapter 8, pages 519–528. John Wiley & Sons, Ltd, 1982. [24](#)
- [83] MUNIR Z. A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods. *Am. Ceram. Bull.*, 67 :342–349, 1988. [24](#)
- [84] Laszlo Takacs. Self-sustaining reactions induced by ball milling. *Progress in Materials Science*, 47(4) :355–414, 2002. [24](#)
- [85] 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(3) :53–68, 2010. [x](#), [24](#), [25](#)
- [86] 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*, 20(8) :1701138, 2018. [24](#)
- [87] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, and C.W. Won. A study of tungsten nanopowder formation by self-propagating high-temperature synthesis. *Combustion and Flame*, 142(3) :241–248, 2005. [24](#)
- [88] Hayk H. Nersisyan, Hyung Il Won, Chang Whan Won, and Kyu C. Cho. Combustion synthesis of nanostructured tungsten and its morphological study. *Powder Technology*, 189(3) :422–425, 2009. [24](#)
- [89] Prasanta Kumar Sahoo, S.S. Kalyan Kamal, M. Premkumar, T. Jagadeesh Kumar, B. Sreedhar, A.K. Singh, S.K. 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. [26](#)
- [90] H. Gleiter. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 33(4) :223–315, 1989. [26](#)
- [91] Olivia A. Graeve, Abhiram Madadi, Raghunath Kanakala, and Kaustav Sinha. Analysis of particle and crystallite size in tungsten nanopowder synthesis. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41(10) :2691–2697, 2010. [26](#)
- [92] Jonathan Phillips, William L. Perry, and William J. Kroenke. Method for producing metallic nanoparticles. 2004. [26](#)
- [93] 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. [26](#)
- [94] R. Sarathi, T.K. Sindhu, S.R. Chakravarthy, Archana Sharma, and K.V. Nagesh. Generation and characterization of nano-tungsten particles formed by wire explosion process. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1) :658–663, 2009. [26](#)

- [95] J. Riesch, J.-Y. Buffiere, T. Höschel, M. Scheel, Ch. Linsmeier, and J.-H. You. Crack bridging in as-fabricated and embrittled tungsten single fibre-reinforced tungsten composites shown by a novel in-situ high energy synchrotron tomography bending test. *Nuclear Materials and Energy*, 15 :1–12, 2018. [xi](#), [27](#)
- [96] Jiangwei Liu. *Maîtrise du procédé hybride de projection thermique avec refusion laser in-situ : approches numérique et expérimentale*. Theses, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, January 2016. [xi](#), [28](#)
- [97] Alain PRONER. Revêtements par projection thermique. *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu*, base documentaire : TIB360DUO.(ref. article : m1645), 1999. [28](#)
- [98] Jiří Matějček, Pavel Chráska, and Jochen Linke. Thermal spray coatings for fusion applications—review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(1) :64–83, 2007. [28](#)
- [99] Min Yu. *Elaboration de composites à matrice métallique d'alliages d'aluminium par projection à froid*. Theses, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, December 2013. [xi](#), [29](#)
- [100] Chai Ren, Z. Zak Fang, Lei Xu, Jonathan P. Ligda, James D. Paramore, and Brady G. Butler. An investigation of the microstructure and ductility of annealed cold-rolled tungsten. *Acta Materialia*, 162 :202–213, 2019. [28](#)
- [101] Carsten Bonnekoh, Andreas Hoffmann, and Jens Reiser. The brittle-to-ductile transition in cold rolled tungsten : On the decrease of the brittle-to-ductile transition by 600k to 650°C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 71 :181–189, 2018. [29](#)
- [102] Chao Yin, Dmitry Terentyev, Tao Zhang, Shuhei Nogami, Steffen Antusch, Chih-Cheng Chang, Roumen H. Petrov, and Thomas Pardoën. Ductile to brittle transition temperature of advanced tungsten alloys for nuclear fusion applications deduced by miniaturized three-point bending tests. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 95 :105464, 2021. [xi](#), [30](#)
- [103] 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. [xi](#), [31](#), [32](#)
- [104] 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. [xi](#), [31](#), [33](#)
- [105] J. Lux. Improved manufacture of electric incandescent lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof, 1906. patent. [34](#)
- [106] G. WEINTRAUB and H. RUSH. Process and apparatus for sintering refractory materials, 1913. patent US1071488A. [34](#)

- [107] D. A. A. L. Duval. Powder metallurgy, 1922. patent US1430724A. [34](#)
- [108] G. D. Cremer. Article of fused metallic oxide and process of producing the same, 1944. patent US2355954A,. [34](#)
- [109] Walter F. Ross. Method and apparatus for making solid objects from metal powder, 1941. patent US2372605A. [34](#)
- [110] F. V. Lenel. Resistance sintering under pressure. *JOM*, 7(1) :158–167, 1955. [34](#)
- [111] Inoue Kiyoshi. Apparatus for electrically sintering discrete bodies, 1962. patent US3250892A. [34](#)
- [112] Masao Tokita. Progress of spark plasma sintering (sps) method, systems, ceramics applications and industrialization. *Ceramics*, 4(2) :160–198, 2021. [xi](#), [34](#), [35](#), [36](#)
- [113] Kevin Trumble, Keith Bowman, Ivar E. Reimanis, and Sanjay Sampath, editors. *Functionally Graded Materials 2000*. Wiley, 2006. [38](#)
- [114] Osamu Yanagisawa, Kazuhiro Matsugi, and Tomei Hatayama. Effect of direct current pulse discharge on electrical resistivity of copper and iron powder compacts. *Materials Transactions, JIM*, 38(3) :240–246, 1997. [38](#)
- [115] Jing Ma, Junzhan Zhang, Wei Liu, and Zhijian Shen. Suppressing pore-boundary separation during spark plasma sintering of tungsten. *Journal of Nuclear Materials*, 438(1) :199–203, 2013. [38](#)
- [116] Masao Tokita. Progress of spark plasma sintering (sps) method, systems, ceramics applications and industrialization. *Ceramics*, 4(2) :160–198, 2021. [xi](#), [39](#)

MATÉRIELS ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATIONS

Ce chapitre présente les procédés d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation utilisées pour la réalisation cette étude. Nous présenterons d'abord le procédé SHS utilisé pour la synthèse de nos poudres nanométriques de tungstène et des alliages base W, puis le procédé de densification par frittage SPS utilisé pour obtenir les matériaux massifs. Enfin, nous détaillerons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des propriétés microstructurales, mécaniques et thermiques.

2.1 Méthodes d'élaboration

2.1.1 Synthèse SHS

La synthèse du tungstène a été réalisée à partir de la réduction de l'oxyde de tungstène (VI), WO_3 , par du magnésium, Mg. Le magnésium est mis en excès pour assurer que la réaction soit complète, mais également pour bénéficier de ses fortes chaleurs latentes de fusion et d'ébullition pour abaisser la température adiabatique de cette réaction fortement exothermique [1]. Toutefois, l'utilisation de cet excès en Mg reste insuffisante pour abaisser la température adiabatique globale de cette réaction, qui peut dépasser les 3500K. De ce fait, du NaCl a été utilisé comme un modérateur complémentaire. Sans ce modérateur les produits de la réaction peuvent se retrouver à l'état liquide, ce qui impliquerait une forte agglomération de nos poudres. Cet ajout de NaCl pourrait aussi avoir une forte influence sur la microstructure du produit. Comme rapportée dans la littérature, des expériences similaires sur du tungstène [2], du molybdène, et des nanopoudres de tantale montrent

Produits chimiques (base métallique)	Pureté (%)	Densité (g.cm ⁻³)	Fournisseur
Oxyde de tungstène (VI), WO ₃	99,8	7	Alfa Aesar GMBH
Magnésium, (Mg)	99,8	1,74	Alfa Aesar
Oxyde de chrome (III), Cr ₂ O ₃	99	5,22	Alfa Aesar
Oxyde de vanadium (V), V ₂ O ₅	99,2	3,35	Alfa Aesar
Chlorure de sodium, NaCl	99,5	2,16	VWR Chemicals

TABLE 2.1 – Références des produits chimiques : provenance, pureté et densité.

que le NaCl empêcherait la croissance cristalline, et favorise par conséquent la production de poudres nanométriques.

Le Tableau 2.1 présente la pureté et la provenance de poudres utilisées. Tout au long de cette thèse, un réactif donné proviendra toujours d'un même lot afin de garantir la reproductibilité en termes de forme des particules, de granulométrie et d'agglomération.

2.1.1.1 Préparation des mélanges réactionnels et réactions

Avant leur introduction dans le réacteur de synthèse, les poudres passent par différentes étapes. La première consiste à faire une pesée soignée de la masse des réactifs obtenue après calcul thermodynamique. Le calcul est fait à partir de l'équation de la réaction définie comme suit :



x étant l'excédent de magnésium, fixé à 50% pour toutes les synthèses, x=1,5, et y permettant d'ajuster la température adiabatique de la réaction.

La pesée de l'oxyde de tungstène et du magnésium dépend de la masse finale du tungstène escomptée. Pour une masse m de W en grammes, l'équation de la réaction 2.1 nous permet d'écrire que :

$$n(WO_3) = n(W) \quad (2.2)$$

$$\frac{n(Mg)}{3 + x} = n(W) \quad (2.3)$$

Et connaissant les masses molaires de différents éléments, on peut écrire :

$$\frac{m(WO_3)}{M(WO_3)} = \frac{m(W)}{M(W)} \quad (2.4)$$

$$\frac{m(Mg)}{(3+x)M(Mg)} = \frac{m(W)}{M(W)} \quad (2.5)$$

Les masses de WO_3 et Mg peuvent être calculées sachant que $x=1,5$ et $m(W)$, masse de poudre de tungstène synthétisée, dépend du réacteur de synthèse utilisé.

La pesée du modérateur, $NaCl$ se fait avec la détermination de y . Considérant que la réaction se fait dans des conditions adiabatiques, l'enthalpie de la réaction peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta_R H^0 = 3\Delta_f H_{MgO}^0 + \Delta_f H_{WO_3}^0 \quad (2.6)$$

A partir de cette équation la température adiabatique peut être calculée :

$$\Delta_R H^0 = \int_{T_0}^{T_{ad}} (C_p(W) + 3C_p(MgO) + xC_p(Mg) + yC_p(NaCl)) dT \quad (2.7)$$

Les valeurs de C_p peuvent être trouvées dans les tables du NIST, qui permettent de calculer les valeurs de la capacité thermique et de l'enthalpie par les équations de Shomate suivantes :

$$Cp^0 = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + \frac{E}{t^2} \quad (2.8)$$

D'où l'on peut tirer :

$$H^0 - H_{298,15}^0 = A \cdot t + B \cdot \frac{t^2}{2} + C \cdot \frac{t^3}{3} + D \cdot \frac{t^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H \quad (2.9)$$

où Cp^0 est la capacité thermique exprimée en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, H^0 est l'enthalpie exprimée en $kJ \cdot mol^{-1}$ et t est la température en Kelvin divisée par 1000. Les valeurs des constantes peuvent être trouvées dans le tableau 2.2.

Cette équation 2.7 peut aussi être ré-écrite sous la forme :

	W ($\leq 1900\text{K}$)	W ($\geq 1900\text{K}$)	MgO ($\leq 3105\text{K}$)	NaCl ($\leq 1073\text{K}$)	NaCl (1074-2500K)
A	23.95930	-22.57640	47.25995	50.72389	-42.44780
B	2.639680	90.27980	5.681621	6.672267	113.5260
C	1.257750	-44.27150	-0.872665	-2.517167	-43.64660
D	-0.254642	7.176630	0.104300	10.15934	5.896630
E	-0.048407	-24.09740	-1.053955	-0.200675	39.13860
F	-7.433250	-9.978731	-619.1316	-427.2115	-305.5610
G	60.54290	-14.24470	76.46176	130.3973	91.06390
H	0.000000	0.000000	-601.2408	-411.1203	-385.9230

	Mg (286-923K)	Mg (923-1366K)	Mg (1366-2200K)	Mg (2200-6000K)
A	26.54083	34.30901	20.77306	47.60848
B	-1.533048	$-7.471034 \cdot 10^{-10}$	0.035592	-15.40875
C	8.062443	$6.146212 \cdot 10^{-10}$	-0.031917	2.875965
D	0.572170	$-1.598238 \cdot 10^{-10}$	0.009109	-0.120806
E	-0.174221	$-1.152011 \cdot 10^{-11}$	0.000461	-27.01764
F	-8.501596	-5.439367	140.9071	97.40017
G	63.90181	75.98311	173.7799	177.2305
H	0.000000	4.790011	147.1002	147.1002

TABLE 2.2 – Données NIST permettant le calcul de la température adiabatique.

$$\begin{aligned}
\Delta_R H^0 = & [H^{T_{ad}}(W) - H^{T_0}(W)] \\
& + 3 [H^{T_{ad}}(\text{MgO}) - H^{T_0}(\text{MgO})] \\
& + x [H^{T_{ad}}(\text{Mg}) - H^{T_0}(\text{Mg})] \\
& + y [H^{T_{ad}}(\text{NaCl}) - H^{T_0}(\text{NaCl})]
\end{aligned} \tag{2.10}$$

A partir de cette dernière equation, le calcul devient beaucoup plus simple, puisque si l'on désire une certaine température adiabatique T_{ad} et une certaine quantité excédentaire x de magnésium, nous avons donc une équation à une inconnue, y , masse de NaCl nécessaire pour obtenir une température adiabatique voulue, Tableau 2.3.

La seconde étape consiste à mélanger les réactifs de façon intime afin d'avoir un mélange homogène. Ce mélange s'est fait soit à l'aide d'un Turbula (50g) ou d'un mélangeur en V (350 et 500g) Figure 2.1.

A la suite de cela, le mélange est placé dans le réacteur comme décrit dans la Figure 2.2. La réaction est amorcée par le filament en tungstène relié aux deux électrodes en acier,

Echantillons	Masse des réactifs (g)				Masse des produits (g)
	WO ₃	Mg	NaCl		
			1800K	2500K	
W-PR	63,05	29,74	55,62	24,83	50
W-GRSN	630,5	297,45	556,83	247,63	500
W-GRAN	441,35	208,25	389,78	173,81	350

TABLE 2.3 – Masses introduites pour la préparation du W à partir des différents modèles de réacteur aux deux températures adiabatiques.

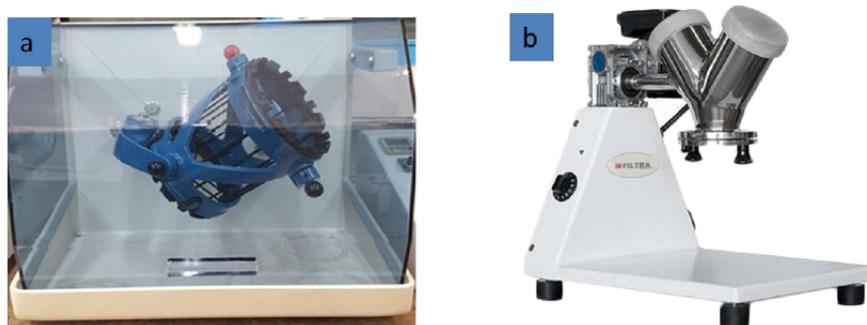


FIGURE 2.1 – Mélangeur TURBULA (a) – Mélangeur en V (b).

chauffé par effet joule. Après réaction le produit de la réaction va subir des étapes de lixiviation avant toute caractérisation.

2.1.1.2 Lixiviation

La lixiviation est une étape clé de la synthèse de poudres par SHS. Elle permet de dissoudre tous les sous-produits de la réaction. Pour ce cas précis de réduction de l'oxyde de tungstène (VI) par du magnésium, les sous-produits sont la magnésie (MgO) et le chlorure de sodium (NaCl). Après réaction, on obtient cette espèce de « cake » (Figure 2.3a) qui va subir des étapes de lixiviation afin d'éliminer ces sous-produits de la réaction. Cette élimination se fait en trois étapes. Les deux premières consistent à plonger le produit de la réaction dans de l'eau distillée afin de dissoudre le NaCl, puis d'ajouter de l'acide chlorhydrique (HCl) 2M pour éliminer la magnésie. Le mélange est chauffé à 85°C sous agitation pendant 1 heure. La solution est ensuite filtrée sous vide sous en utilisant une membrane de 220 nm de polyéthersulfone-MB Express Millipore, choisie notamment pour sa très bonne résistance à HCl. Cette étape a été faite à deux reprises pour s'assurer d'une dissolution complète des sous-produits. Ensuite, la troisième étape consiste uniquement à un lavage avec de l'eau distillée pendant 1 heure, toujours à 85°C. Enfin, un séchage à l'étuve pendant 24

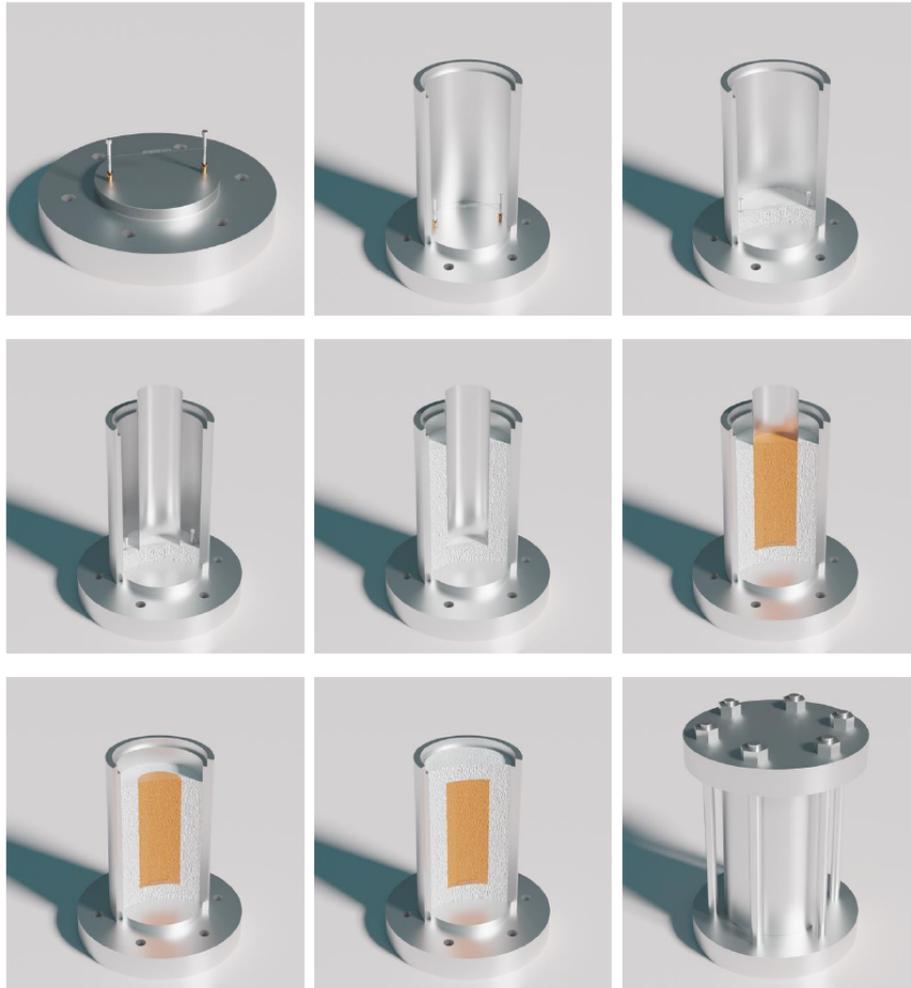


FIGURE 2.2 – De gauche à droite et de haut en bas : (1) installation du filament de tungstène; (2) positionnement de la paroi du réacteur (en coupe); (3) placement de sel dans le fond du réacteur; (4) positionnement d'un cylindre en feuille d'acier; (5) mise en place de sel autour de cette feuille; (6) mise en place de la poudre réactive, au contact du filament de tungstène; (7) retrait de la feuille d'acier; (8) couverture de l'ensemble par du sel jusqu'au remplissage complet du réacteur; (9) fermeture du réacteur.



FIGURE 2.3 – Produit de la réaction de synthèse (a) – poudre finale obtenue après lixiviation(b).

heures et une désagglomération par un broyage doux est effectuée pour obtenir la poudre finale (Figure 2.3b).

2.1.2 Frittage SPS

Après synthèse par SHS, les poudres obtenues sont densifiées par frittage SPS dans le but d'obtenir des matériaux massifs qui permettront d'étudier les propriétés mécaniques et thermiques du tungstène et des alliages de tungstène. Ce travail a été fait à l'aide d'une machine SPS modèle 515 S de la société Syntex basée à Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est de Thiais (l'ICMPE) (Figure 1.35).

Comme le montre la Figure 1.35, le diamètre intérieur de la matrice cylindrique en graphite utilisé peut varier. Ainsi, au cours de cette étude des matrices de diamètre 8, 10 et 15mm ont été utilisées en fonction des besoins en formes pour les différentes techniques de caractérisations, ou des limites en température de la machine, qui ne permet pas d'atteindre les plus hautes températures sur les plus gros diamètres. La préparation des échantillons a consisté en premier lieu à introduire une masse de poudre qui varie en fonction de l'épaisseur de la pastille souhaitée et du diamètre intérieur de la matrice. Le frittage est réalisé à l'aide des deux pistons en graphite, et pour ne pas fritter l'ensemble, matrice et poudre, du papyex, une feuille de graphite souple, jouant le rôle de lubrifiant a été introduit entre les deux. Ce papyex permettra aussi aux pistons de coulisser dans leur logement lors de la dilatation thermique. L'amorçage du frittage se fait par application de trains d'impulsions de courant de 12 ms séparées par un temps mort de 3 ms aux bornes des deux pistons. Au cours du frittage, le suivi de l'évolution de la température peut se faire de deux façons, soit par un thermocouple de type K positionné dans un trou présent au milieu de la matrice pour les températures inférieures à 1000°C, soit, pour les températures les plus élevées (ce qui sera toujours le cas pour nous), à l'aide d'un pyromètre digital pointant vers le fond de ce même trou, afin d'effectuer la mesure de température au plus proche de l'échantillon et de piloter le profil de température par un PID. Le déplacement du piston est également enregistré pour voir le retrait subi par l'échantillon en cours de frittage. Après densification, les échantillons vont subir différentes étapes de polissage avant d'être caractérisés.

Méthode	SiC p180- p4000	Pate diamantée (9-1 μ m)	OPS	NaOH (20g/L)	1/3OPS + 2/3 eau
Manuel	✓	✓	✓	-	-
Automatique	✓	✓	✓	-	-
Electrolytique	✓	✓	-	✓	-
Vibrotech	✓	✓	-	-	✓

TABLE 2.4 – Méthodes de polissage.

2.2 Moyens de caractérisations microstructurales

2.2.1 Polissage

Pour faire l'analyse en microscopie électronique à balayage, les massifs doivent être soigneusement polis afin d'avoir une surface plane sans irrégularité, ceci étant positivement critique pour les mesures EBSD, voir ci-dessous. Quatre différentes méthodes de polissage ont été utilisées dans le cadre de cette étude. Ces méthodes sont : un polissage manuel, un polissage automatique, un polissage vibrotech et un polissage électrolytique. Le Tableau 2.4 résume les paramètres de chaque méthode.

Ces différentes méthodes ont été testées afin de voir celle qui révèle le mieux la microstructure de nos massifs. Après polissage les échantillons vont subir des plusieurs séries de caractérisation comme des mesures de densité, une caractérisation par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage.

2.2.2 Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de type INELTM Equinoxe 1000 en utilisant un montage Bragg-Brentano asymétrique $\omega - 2\theta$ (par opposition au mode symétrique, $\theta - 2\theta$), Figure 2.4. Cet appareil est équipé d'un monochromateur de Ge(111), permettant de discriminer la longueur d'onde du cobalt $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,7889\text{\AA}$, et est adapté pour travailler avec un angle incident ω faible. Cet angle a été fixé à 6° pour l'ensemble de nos mesures. *Pour des raisons pratiques, les utilisateurs étant plus communément habitués à observer des diffractogrammes obtenus avec une anode de cuivre ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$), nos diffractogrammes seront représentés avec une double échelle horizontale, celle du bas utilisant la longueur d'onde du cobalt, utilisée pour l'analyse, celle du haut représentant ce qu'aurait dû être le diffractogramme si celui-ci avait été mesuré avec une anode de cuivre.*

Cette technique repose sur la loi de Bragg qui stipule qu'on obtient des réflexions par interférences constructives sur des plans cristallins de distance inter-réticulaire d_{hkl} si et

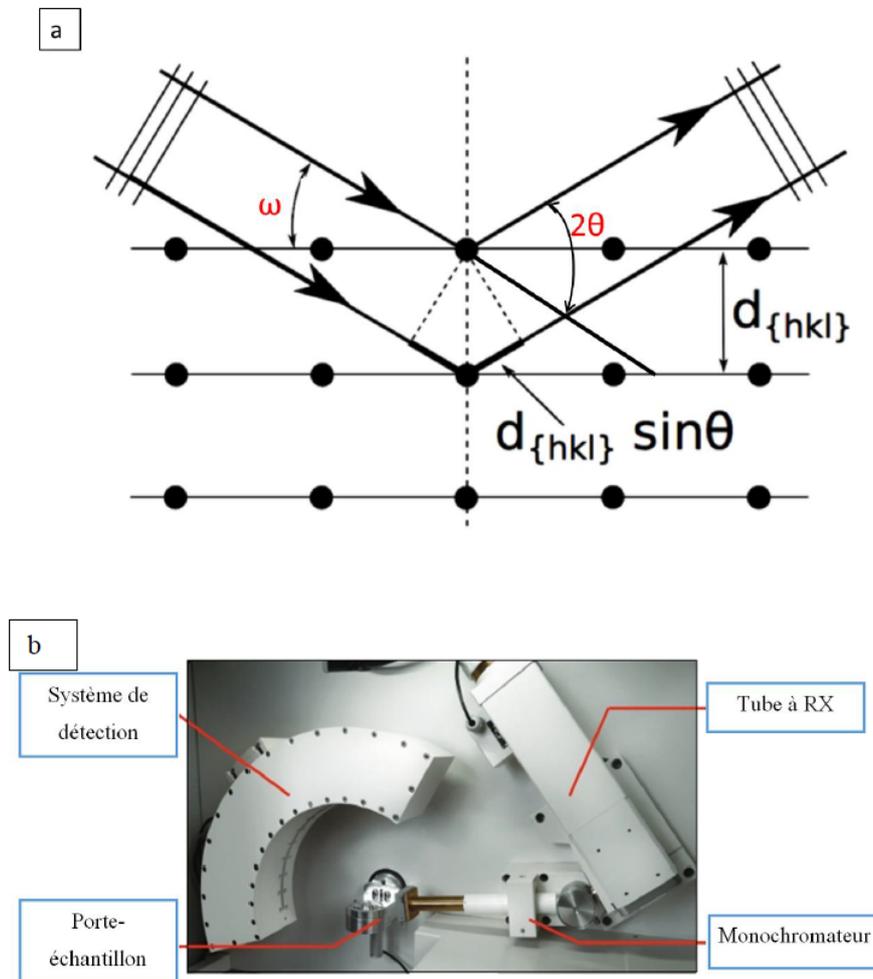


FIGURE 2.4 – Principe de la diffraction des rayons X et photographie du diffractomètre INELTM Equinox 1000 du laboratoire.

seulement si les rayons X de longueur d'onde λ , dirigés sur l'échantillon forment un angle incident θ définis par [3] :

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

l'angle incident et l'angle réfléchi formant donc un angle de 2θ (Figure 2.4a).

Après mesures, on obtient des diffractogrammes qui traduisent l'intensité en fonction de l'angle 2θ . Ces diffractogrammes sont ensuite indexés afin de déterminer les différentes phases cristallines constituant le matériau. L'indexation a été réalisée à l'aide du module MATCH en se servant des fichiers JCPDS présents dans la base de données [4].

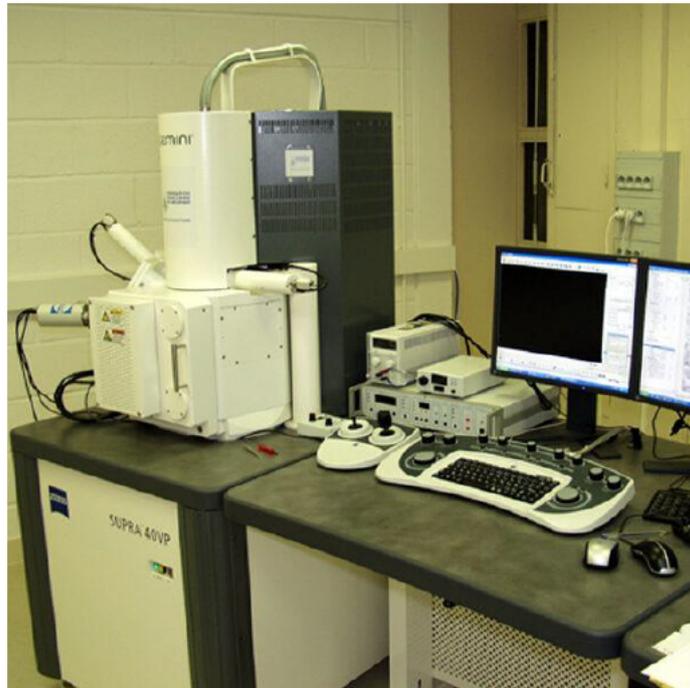


FIGURE 2.5 – Appareil MEB utilisé pour la caractérisation des poudres et massifs [6].

Après détermination de la phase cristalline, une analyse Rietveld est ensuite effectuée afin de déterminer le paramètre de maille, la taille des cristallites et les microdéformations. Cette analyse a été faite grâce au logiciel MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) établi par Luca Lutterotti, [5], et qui utilise une méthode d'affinement pour ajuster un diffractogramme calculé aux mesures de diffraction à partir des modèles structuraux qui prennent en compte différents paramètres comme : la texture cristallographique, le pourcentage de phase, la taille des domaines diffractant, les contraintes, etc.

2.2.3 Microscopie électronique à balayage

Dans le cadre de cette étude tous les échantillons obtenus, poudres comme massifs sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un MEB FEG de type Zeiss Supra 40VP haute résolution à canon à émission de champ de type Schottky (filament en W/Zr chauffé à 1800k), (Figure 2.5). Pour l'imagerie une tension de travail qui peut varier de 1 à 30 keV a été utilisée.

Le principe d'analyse de cet appareil est basé sur l'interaction électrons matière et permet d'obtenir des images haute résolution [5]. En effet, on envoie sur l'échantillon un faisceau d'électrons incidents qui sera focalisé sur la surface de l'échantillon par des lentilles électromagnétiques[7]. L'échantillon va alors émettre des électrons secondaires ou rétro-diffusés (Figure 2.6). Ces électrons vont être captés par un détecteur qui retranscrit le signal

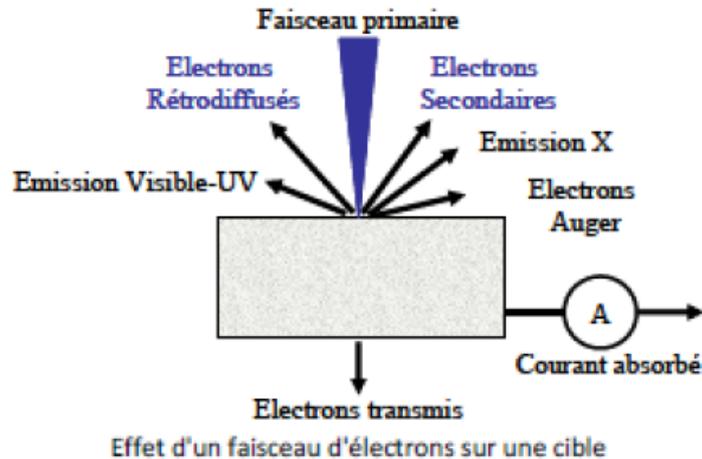


FIGURE 2.6 – Les différentes interactions entre un faisceau d'électron et un échantillon [5].

modulé par le nombre d'électrons. Les images peuvent être obtenues en mode électrons secondaires pour voir le contraste topographique ou en mode électrons rétrodiffusés pour voir le contraste de phase chimique, ce mode étant sensible au numéro atomique Z des atomes présents à la surface de l'échantillon analysé.

Cet appareil est aussi équipé d'une caméra EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) qui permet de voir au sens large du terme, la microstructure qui intègre à la fois la forme, la taille des grains, les distributions des orientations cristallographiques [8]. La connaissance de ces informations permet une meilleure compréhension et éventuellement de dégager des voies d'amélioration des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques,... Le principe de l'analyse EBSD repose sur la diffraction des électrons rétrodiffusés sur un écran de phosphore permettant d'obtenir des diagrammes de Kikuchi à travers une caméra CCD. Ces diagrammes sont la résultante des électrons rétrodiffusés ayant subi la diffraction de Bragg sur certaines familles de plans cristallins. En effet, la position inclinée 70° de l'échantillon par rapport à l'axe du faisceau fait que ce celui-ci se comporte comme dans un diffractomètre $\theta - 2\theta$, en suivant la loi de Bragg. Ainsi, les plans cristallins qui vont satisfaire à la condition de Bragg vont projeter les électrons rétrodiffusés suivant deux cônes. Ceux-ci forment des hyperboles sur l'écran au phosphore qu'enregistre ensuite la caméra CCD (Figure 2.7b). Les bandes de diffractions étant très réduites, ces hyperboles sont perçues comme des lignes que l'on dénomme lignes de Kikuchi. Ces bandes sont ensuite exploitées par le logiciel d'acquisition EDAX TSL OIMTM (Orientation Imaging Map) pour en déduire l'orientation cristalline, des distributions de joints de grains (Figure 2.7) ou de joints spéciaux, des textures cristallographiques ou encore des désorientations locales du réseau cristallin [9].

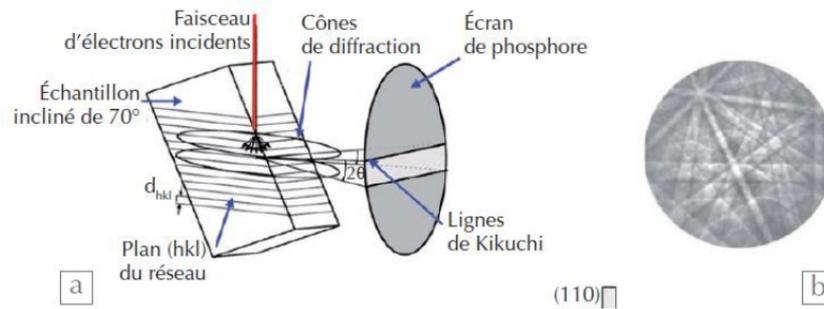


FIGURE 2.7 – Principe de l'analyse EBSD.

2.2.4 Analyse EDX

La microanalyse dispersive de rayons X en énergie (EDX de l'anglais Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) est une technique qui permet de faire une analyse chimique locale ou globale de divers matériaux. Son principe consiste à caractériser la composition élémentaire à travers l'émission de rayons X par le matériau lors du changement d'orbitales des électrons de cœur comme présenté dans la Figure 2.6. L'analyse des raies d'émission, liées aux transitions énergétiques des électrons, qui sont propres à chaque atome, permet d'identifier les éléments présents dans la cible.

2.2.5 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) n'a pas été beaucoup utilisée lors de cette étude, même si c'est la technique la plus utilisée pour la caractérisation des nanomatériaux. C'est une technique qui permet d'avoir des informations structurales chimiques et morphologique. On envoie un faisceau d'électrons à haute tension sur l'échantillon d'une très fine épaisseur. Cela va conduire à une interaction de ces derniers avec les atomes de l'échantillon conduisant à différentes sorte de rayonnements. Ces rayonnements font qu'il est possible de faire trois types de détection : image de la structure (taille, et forme) du matériau, cliché de diffraction (la structure cristallographique du matériau), et la spectroscopie des pertes d'énergie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) (analyse chimique du matériau). Dans le cadre de cette étude, on se limitera à la détection d'image pour avoir des informations complémentaires sur la taille et sur la forme des particules. Pour cela, nous avons utilisé un microscope de type JEOL 2010 équipé d'un filtre GIF 2000 GATAN (Figure 2.8). La préparation des échantillons consiste d'abord à faire une desagglomération des poudres par un broyage doux dans l'éthanol, suivi d'une sonication pendant 30 min, toujours dans de l'éthanol. Enfin, on prélève une gouttelette de la solution de poudre qu'on dépose sur une grille en or pour faire nos observations MET. Les images ont été obtenues par application d'une tension d'accélération de 200 keV et peuvent atteindre une résolution de 0,8 Å.



FIGURE 2.8 – Appareil MET utilisé pour la caractérisation des poudres [6].

2.2.6 Analyse par Dynamic Light Scattering (DLS)

La détermination de la taille des particules par DRX ne permet pas d'avoir toutes les informations relatives à la granulométrie des poudres. Cette technique, en effet permet d'obtenir une estimation de la taille des cristallites. Pour obtenir de la répartition granulométrique des poudres, qui peuvent être polycristallines ou fortement agglomérées, des mesures ont été faites par analyse de la diffusion de la lumière, DLS (Dynamic Light Scattering). La diffusion de la lumière est une technique d'analyse spectroscopique non destructive qui permet d'obtenir la taille de particules en suspension dans un liquide [10]. Son principe présenté dans la Figure 2.9, consiste à envoyer la lumière d'un laser sur une microcuvette contenant les particules de poudre mises en suspension dans un liquide. La lumière va diffuser dans toutes les directions lorsqu'elle atteint les petites particules. C'est typiquement le phénomène de la diffusion de Rayleigh qui se produit : c'est une diffusion élastique où la longueur d'onde considérée est plus grande que les particules. La caractérisation des particules est réalisée au moyen d'une analyse des fluctuations temporelles de l'intensité diffusée par l'échantillon. Après un traitement du signal par une méthode d'autocorrélation, nous obtenons grâce au profil de la courbe une constante de temps qui caractérise la particule et nous permet de remonter à sa taille [10]. Les mesures ont été faites à l'aide de

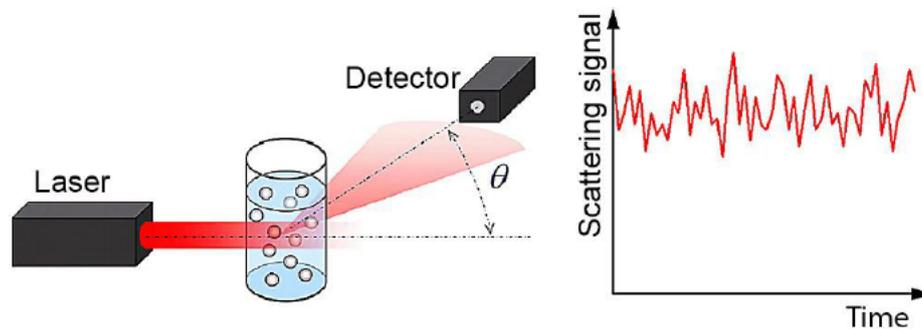


FIGURE 2.9 – Principe de la mesure de la taille des particules par DLS [11].

l'appareil Zetasizer Nano type Mano0382 Issue 5.0 qui permet d'analyser les poudres ayant une taille de nanométrique à une taille submicronique.

2.2.7 Analyse par ICP-OES

La spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) est une méthode d'analyse de la composition élémentaire d'une grande variété de matériaux. Les échantillons peuvent être des liquides, des solides ou des suspensions. Dans le cas des solides, il est nécessaire de les dissoudre avant toute mesure. Cette dissolution se fait le plus souvent à partir de la combinaison d'acides. Dans notre cas, les poudres de tungstène et d'alliage de W ont été dissoutes dans de l'eau oxygénée. Le principe de la mesure ICP-OES est de nébuliser l'échantillon dans le cœur d'un plasma d'argon à couplage inductif. Ce plasma peut atteindre des températures de l'ordre de 9000°C, ce qui va vaporiser la solution nébulisée et ioniser, exciter, atomiser les espèces à analyser. Ces phénomènes vont être mesurés par l'intensité du rayonnement émis par ces espèces à des longueurs d'ondes caractéristiques à chaque élément présent dans la solution. Ainsi, la détermination de l'intensité de ces différentes longueurs d'onde qui est proportionnelle à la concentration permet de remonter à la concentration de chaque élément présent dans l'échantillon.

2.2.8 Mesure de densité

Les mesures de densité des échantillons massifs ont été réalisées par pycnometrie hélium. Cet appareil comporte deux chambres dont les volumes sont connus (Figure 2.10). Dans la première chambre, on place l'échantillon qui est mis en contact avec l'hélium, gaz inerte, à température et pression ambiante. Pour faire les mesures, on ouvre la vanne B afin que l'hélium contenu dans la première chambre se détende en occupant la totalité du volume de la seconde chambre ou chambre d'expansion. De fait, la mesure pression avant et après ouverture de la vanne permet de déterminer le volume réel de l'échantillon à partir de la loi des gaz parfaits, et donc la masse volumique si la masse de l'échantillon

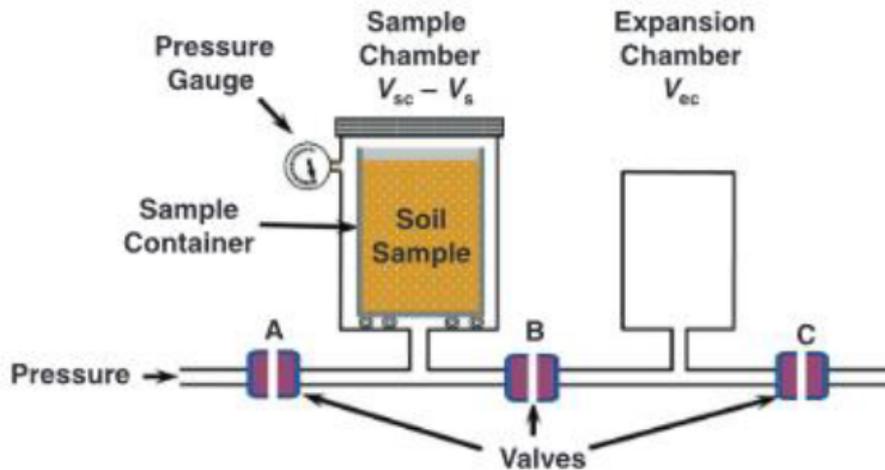


FIGURE 2.10 – Principe de la mesure de densité par pycnometrie.

est déjà connue. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un appareil (AccuPyc II 1340? MICROMERITICS 2008) qui dispose de trois de cellules permettant d'analyser des échantillons de 1 à 10 cm³.

2.2.9 Mesure de la microdureté

Les essais de microdureté sont faits dans le but de déterminer la résistance à la pénétration ou la dureté de nos matériaux. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microduremètre Duramin A300 de la marque Struers (Figure 2.11). Le principe de cette mesure est d'appliquer une charge sur une pointe pyramidale qui va être enfoncée dans le matériau en un temps relativement court. Ainsi, on obtient une empreinte carrée, qui permet de calculer la dureté Vickers HV à partir de la formule ci-dessous :

$$HV = 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

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

Pour nos mesures, nous avons appliqué une charge de 200 g (1,916N) à température ambiante. Les valeurs de microdureté sont obtenues en faisant la moyenne de 10 mesures pour chaque échantillon.



FIGURE 2.11 – Photographie du microduromètre Struers.

2.2.10 Essai de compression uni-axiale

La recherche de la ductilité de nos massifs densifiés par SPS est une partie essentielle de notre étude. Elle a été testée par des essais de compression uniaxiale à température ambiante. Le choix de ce type d'essai est justifié par la taille de nos échantillons obtenue après densification par SPS, mais également un problème de densité maximale qui sera développé dans le chapitre suivant. Pour réaliser ce type d'essai nous avons prélevé à partir des échantillons densifiés à 1650°C de diamètre 15mm des éprouvettes de forme parallélépipédiques de dimension 3mm × 3mm × 5mm.

Les essais ont été effectués à partir d'une machine traction / compression statique MTS (20/M) ayant une capacité maximale de 100kN (Figure 2.12). Pour cette étude, nous avons fixé la vitesse de déformation à 10^{-3} s^{-1} et la force maximale appliquée est de l'ordre de 6000 N.

Les essais de compression consistent à appliquer sur l'échantillon, placé sur une surface indéformable, un effort de compression. A l'issue de l'essai, on extrait des données qui permettront d'obtenir la limite élastique et la déformation plastique.



FIGURE 2.12 – Photographie de la presse utilisée pour les essais de traction /compression in-situ utilisé au LSPM.

2.2.11 Traitements thermiques

Pour l'étude de la recristallisation, nous avons menés une campagne d'essais de recuits pour quelques échantillons. Cette campagne d'essais a été réalisée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne grâce à leur four de traitement thermique tubulaire horizontal à balayage d'argon, Figure 2.13b. Ce four permet de monter jusqu'à une température de 1350°C avec des vitesses de montée de l'ordre de 5°C/min. Pour le refroidissement, il se fait en deux étapes. La première consiste à laisser refroidir l'échantillon dans le four jusqu'à 400°C, sans pilotage en raison d'une impossibilité d'appliquer une rampe de descente, et la seconde consiste à un refroidissement hors four (à l'air) une fois que la température de 400°C est atteinte. Dans le cadre notre étude, nous avons fait des essais de recuits à 1000°C pendant 1h. Ce choix vient du fait que le tungstène du divertor sera soumis à cette température au cours de la phase active de la fusion dans ITER. Les échantillons parallélépipédiques de dimension 3mm × 3mm × 5mm sont placés dans une ampoule en silice avec une protection d'argon pour éviter une possible oxydation Figure 2.13a. Ces essais de traitements thermiques au-delà des informations relatives à la recristallisation, sont souvent utilisés dans le domaine industriel pour améliorer les propriétés de matériaux des pièces fabriquées.

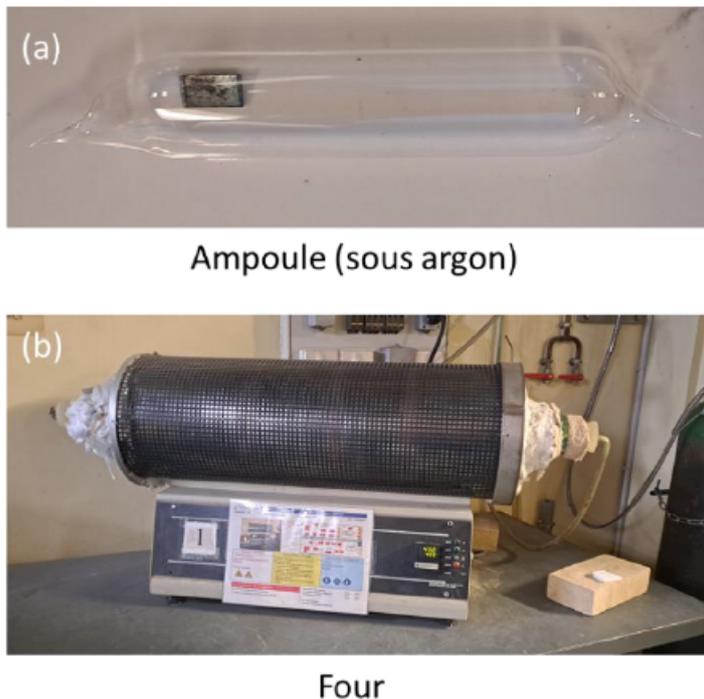


FIGURE 2.13 – (a) Exemple d'ampoule – (b) Four utilisé pour le traitement thermique.

2.3 Bibliographie

- [1] 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*, 28(7) :1739–1744, 2017. 51
- [2] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, and C.W. Won. A study of tungsten nanopowder formation by self-propagating high-temperature synthesis. *Combustion and Flame*, 142(3) :241–248, 2005. 51
- [3] W. H. Bragg. The reflection of x-rays by crystals. *Nature*, 91(2280) :477–477, 1913. 59
- [4] H. Putz and K. Brandenburg. Phase indentification form powder diffraction (match!), 2003-2023. <https://www.crystalimpact.com/match/>. 59
- [5] F Brisset, L Repoux, J Ruste, F Grillon, and F Robaut. *Scanning electron microscopy and micro-analyses; Microscopie électronique a balayage et microanalyses*. EDP Sciences, Les Ulis (France), France, 2008. xi, 60, 61
- [6] Lspm – service microscopies. <https://www.lspm.cnrs.fr/microscopie/> (consulté le 17 août 2023). xi, 60, 63
- [7] D. Shindo and T. Oikawa. *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*. Springer Japan, 2013. 60

-
- [8] Thierry Baudin. Analyse ebsd principe et cartographies d'orientations. *Techniques de l'ingénieur Essais métallographiques des métaux et alliages*, base documentaire : TIB343DUO.(ref. article : m4138), 2010. fre. 61
- [9] Zoja Vukmanovic, Stephen J. Barnes, Steven M. Reddy, Bélinda Godel, and Marco L. Fiorentini. Morphology and microstructure of chromite crystals in chromitites from the merensky reef (bushveld complex, south africa). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(6) :1031–1050, 2013. 61
- [10] Malvern zetalyzer zs dls user manual, 2013. Consulté le : 23 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur : <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Malvern>63
- [11] Frank Babick. Chapter 3.2.1 - dynamic light scattering (dls). In Vasile-Dan Hodoroaba, Wolfgang E.S. Unger, and Alexander G. Shard, editors, *Characterization of Nanoparticles*, Micro and Nano Technologies, pages 137–172. Elsevier, 2020. xi, 64

OPTIMISATION DU PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DE W PAR SHS ET ÉTUDE DE SES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES APRÈS DENSIFICATION PAR SPS

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de l'optimisation de la synthèse de nanopoudres de tungstène et l'étude des propriétés mécaniques des massifs obtenus respectivement par SHS et SPS. Comme expliqué dans le précédent chapitre, le procédé SHS, basé sur une réaction fortement exothermique avait permis l'obtention de nanopoudres de tungstène et d'alliages de tungstène lors d'une précédente étude. En effet, les synthèses permettaient d'obtenir des lots de 20g de nanopoudres [1]. Ces nanopoudres ont donné après densification par SPS des microstructures présentant un aspect nanométrique [2], ce qui serait un atout majeur pour la recherche de ductilité dans le tungstène, car de récentes études ont pu montrer qu'une taille de grains inférieure à 700 nm pouvait induire une ductilité [3]. Toutefois, des échantillons produits après un changement d'échelle de production (20 à 500g), et étudiés par des collaborateurs de l'EMSE ne présentaient pas cette sous-structure nanométrique et une perte de ductilité était donc à craindre. Ainsi, l'objectif premier de cette thèse est d'optimiser le procédé de synthèse SHS afin de préserver la morphologie et la granulométrie des nanopoudres produites, similaires lors du passage d'une synthèse de 20g à une synthèse de 500g de poudre. Pour cela, un travail d'optimisation du petit réacteur a été fait en premier lieu afin d'étudier les paramètres qui influencent la microstructure des nanopoudres. Les résultats ainsi obtenus nous ont par

la suite poussés à faire un travail de modélisation avec le logiciel multiphysique Comsol dans le but de voir l'influence de la structure du réacteur sur la vitesse de refroidissement, puis de cette dernière sur la microstructure lors du changement d'échelle. Nous présenterons les résultats des analyses par DRX et par MEB des poudres de W obtenues à partir des différents types de réacteurs ainsi utilisés.

A la suite de la synthèse des poudres issus des différents types des réacteurs, nous aborderons le travail de densification mené par SPS. Nous présenterons d'abord les résultats SPS, ensuite les caractérisations microstructurales et enfin l'étude des propriétés mécaniques (microdureté, ductilité).

3.2 Optimisation sur le petit réacteur (PR)

Le travail d'optimisation du petit réacteur a été fait dans le but de déterminer les paramètres qui influencent la microstructure (surface spécifique du mélange réactionnel que nous appellerons facteur de forme, voir ci-dessous et température adiabatique de la réaction).

3.2.1 Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température lors du procédé SHS nous avons fait la synthèse de 50g de tungstène à deux températures, 1800K et 2500K. Le choix d'une synthèse à 1800K se justifie par le fait que c'est dans la communauté SHS, la température adiabatique considérée empiriquement comme minimale pour que les réactions de type SHS puissent avoir lieu, et celle d'une synthèse à 2500K pour suivre l'influence de la température sur la taille des particules. La Figure 3.1 montre les diffractogrammes des poudres de tungstène obtenus après ces synthèses. On voit très clairement les pics caractéristiques de la phase cubique centrée du tungstène. On remarque aussi l'absence de phase d'oxydes cristallins mixtes de WO_2 et WO_3 , alors que ces oxydes étaient présents lors de travaux de Dine [4] sur la synthèse du W avec le même procédé. La différence entre ces travaux et les travaux réalisés par Dine réside dans l'optimisation du procédé de lixiviation qui a été défini dans le précédent chapitre. Le passage d'un à deux lavages avec l'acide chlorhydrique semble éliminer complètement les oxydes non réduits lors de la synthèse malgré l'excès en Mg. De fait, la nouvelle procédure de lixiviation est un atout majeur pour l'élimination des phases d'oxydes.

Après analyse par DRX, les échantillons sont caractérisés au MEB en mode électrons secondaires. Les micrographies de la Figure 3.2 montrent des particules sphériques présentant une forte agglomération pour les deux échantillons. L'augmentation de la température influe peu sur la forme des poudres produites.

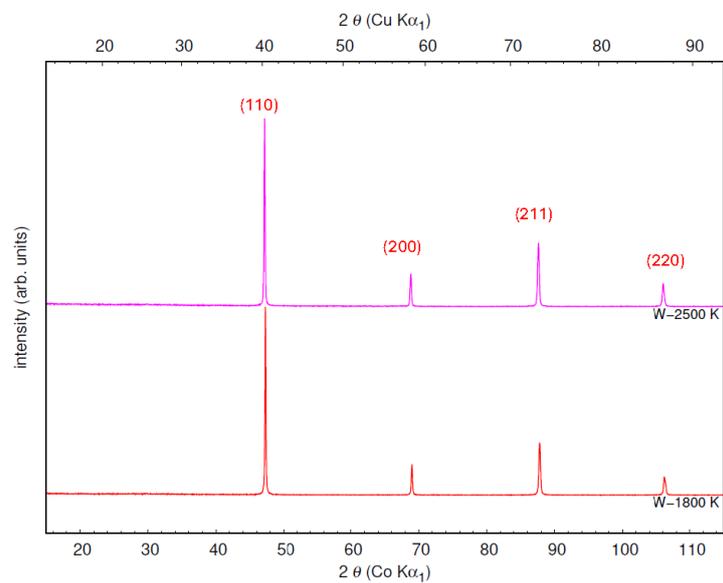


FIGURE 3.1 – Diffractogrammes des poudres obtenues à 1800K et 2500K.

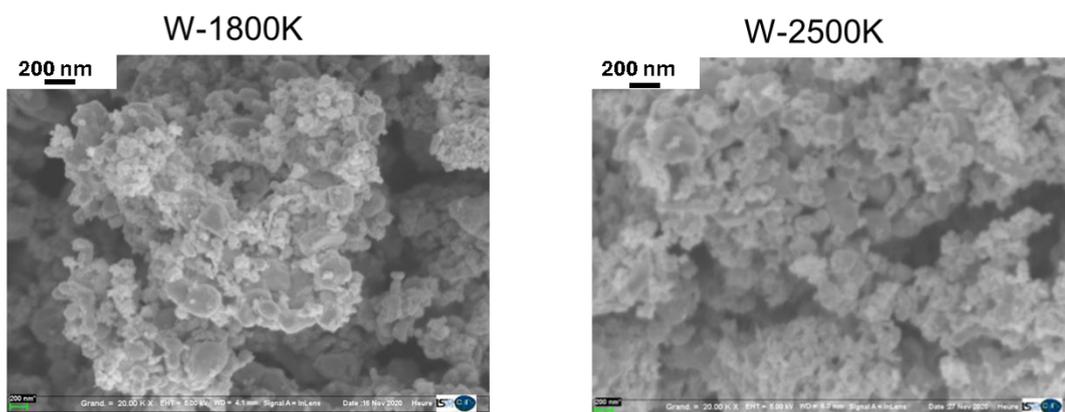


FIGURE 3.2 – Diffractogrammes des poudres obtenues à 1800K et 2500K.

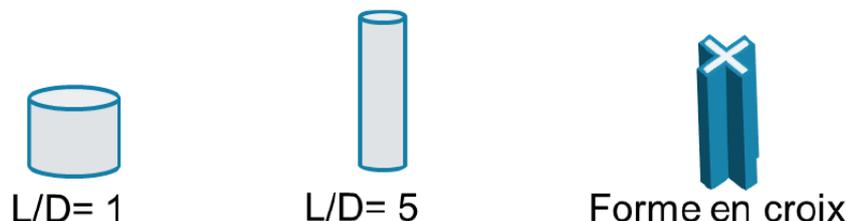


FIGURE 3.3 – Facteurs de forme de mélange réactionnel testés.

3.2.2 Influence du facteur de forme

Dans ce paragraphe, nous appellerons, par un léger abus de langage, « facteur de forme » le rapport entre la surface et le volume de l'échantillon. A proprement parler, du fait que les formes de nos échantillons peuvent varier considérablement, du cylindre à l'échantillon en forme de croix, il s'agit plutôt d'une surface spécifique, mais nous préférons éviter d'utiliser ce terme qui est souvent utilisé pour caractériser les poudres, notamment par la méthode BET, où le terme de surface spécifique est exprimé en unité de surface par unité de masse. Les schémas de la Figure 3.3, montrent les différents facteurs de forme du mélange réactionnel (L et D respectivement la longueur et le diamètre de l'échantillon) testé pour la production de 10g de W réalisés à 1800K et à 2500K. Les Figures 3.4 et 3.5 présentent les résultats des analyses par DRX et MEB des poudres synthétisées à 1800K. Ces résultats sont identiques pour les différents facteurs de forme testés. Le facteur de forme comme la température influencent peu la microstructure de nos poudres. De ce fait, le changement de microstructure observé lors du changement d'échelle semble être dû à la différence principale entre le petit et le grand réacteur : la vitesse de refroidissement. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons d'abord fait un travail de modélisation de la vitesse de refroidissement des deux réacteurs, petit et grand afin de voir l'influence de la vitesse de refroidissement par rapport au changement d'échelle.

3.3 Modélisation COMSOL

La modélisation thermique du refroidissement de l'échantillon après la synthèse SHS a été faite pour deux géométries de réacteurs présentées par la Figure 3.6. Ces deux réacteurs, petit et grand volume permettent respectivement de faire la synthèse de 50 et 500 g de poudre de W ou d'alliage de W. Le petit réacteur est celui qui a été utilisé par Dine, où les masses produites étaient limitées à 20 g.

La modélisation a été faite à l'aide du logiciel COMSOL MULTIPHYSICS, basé sur la méthode des éléments finis. Ce logiciel permet de résoudre différents problèmes physiques ainsi que le choix des conditions aux limites à travers ces modules contenant les équations prédéfinies pour la modélisation du transfert de chaleur, de la matière (mécanique

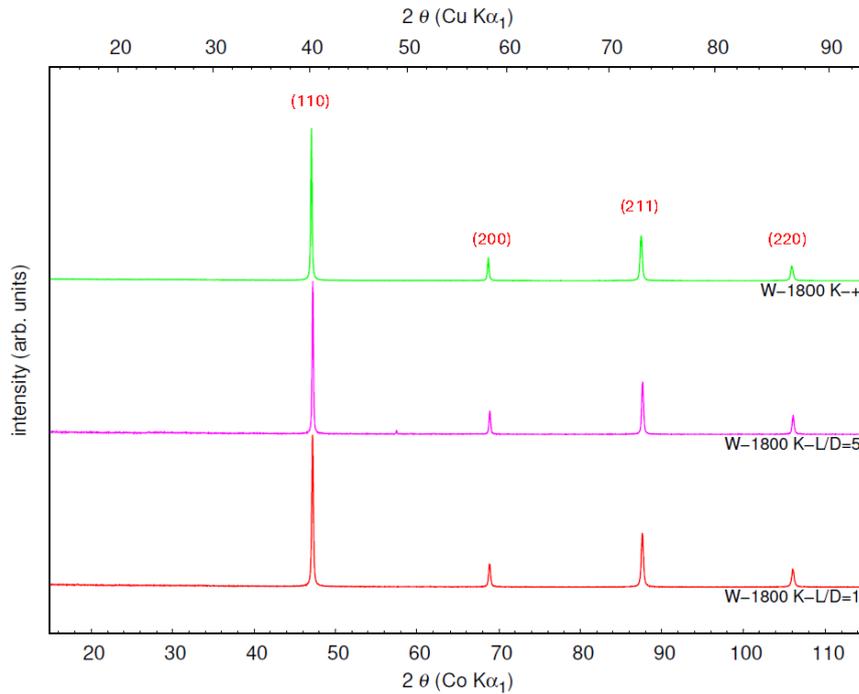


FIGURE 3.4 – Diffractogrammes des poudres pour différents facteurs de forme.

de fluide, système diphasiques, diffusion, ...), et de problèmes aux équations aux dérivées partielles quelconques. Les conditions initiales ont été fixées de telle sorte que la paroi en aluminium du réacteur et le sel utilisé pour isoler le mélange réactionnel soient à température ambiante, et que l'échantillon soit thermalisé à 1800K. La Figure 3.7 montre le maillage ainsi utilisé. Il a été généré par COMSOL en utilisant les propriétés physiques correspondantes aux conditions initiales. Il est découpé en groupes de tétraèdres ayant une taille d'élément maximale de 1,16 cm, une taille d'élément minimale de 0.084 cm, un taux de croissance maximal des éléments adjacents de 1,4 et un rapport de la taille de la cellule limite au rayon de courbure de 0,4. Le calcul est fait pour une durée de 1800 secondes pour un pas de temps de 20s en se basant sur l'équation de transfert de la chaleur dans les solides défini par l'équation suivante :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q + Q_{ted}$$

$$\mathbf{q} = -k \nabla T$$

Les valeurs des différents paramètres tels que la conductivité thermique, la masse volumique et la capacité thermique à pression constante des solides sont placés dans le Tableau 3.1.

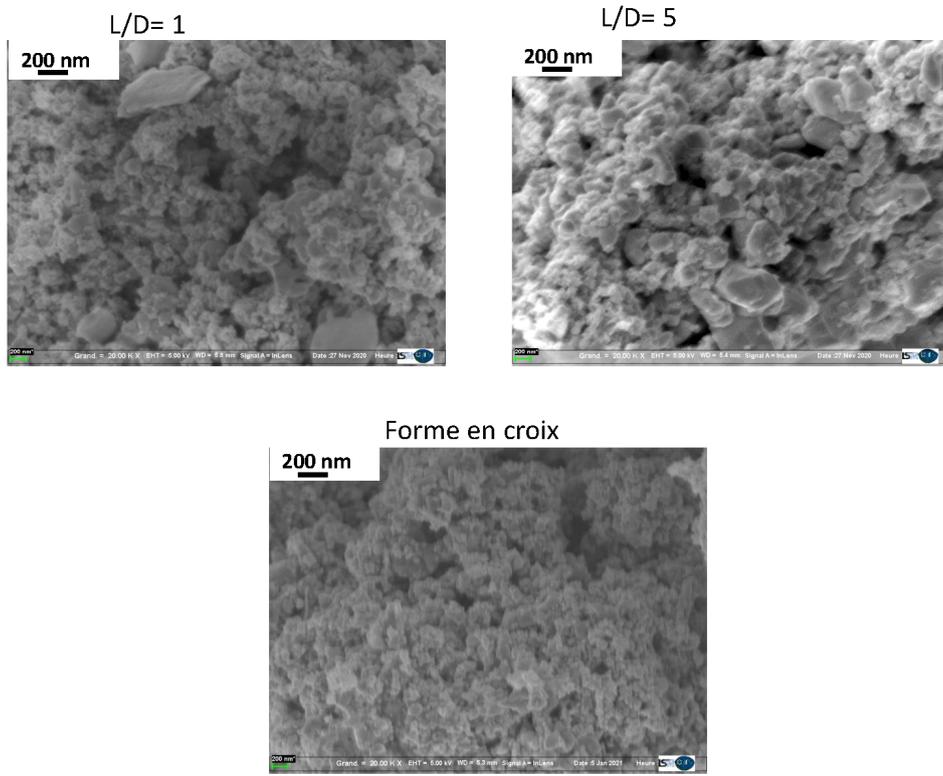


FIGURE 3.5 – Images MEB des poudres de W obtenues à 1800K pour les 3 facteurs de forme.

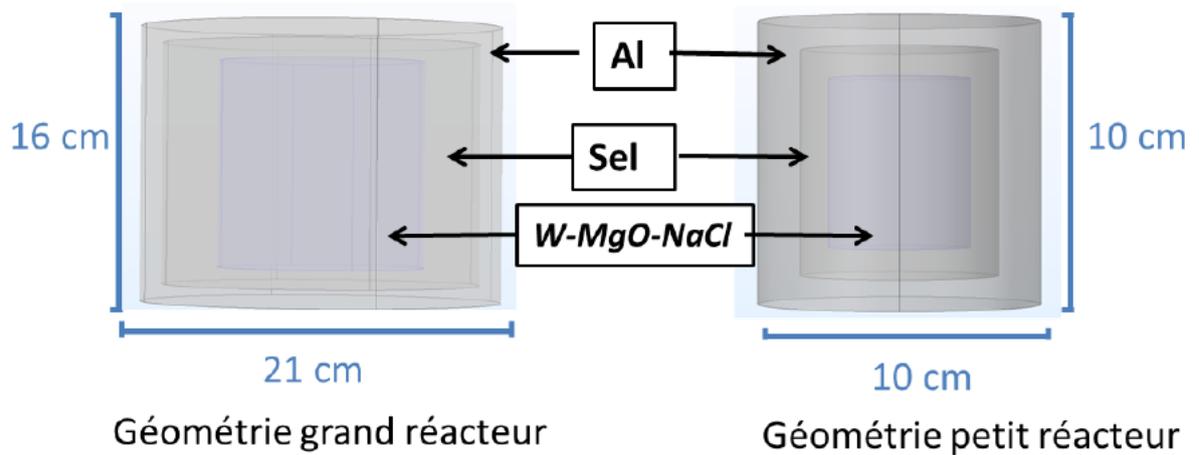


FIGURE 3.6 – Géométries du petit et du grand réacteur.

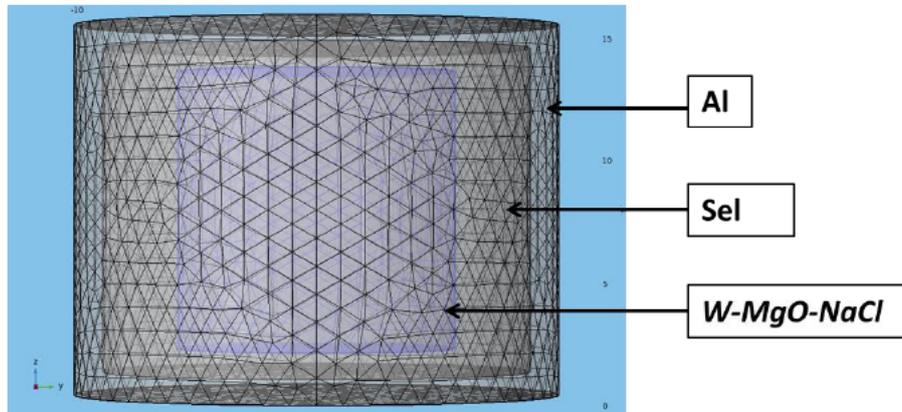


FIGURE 3.7 – Maillage de la géométrie grand réacteur.

	k ($\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	C_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Al	174	2800	875
NaCl	0,16	1085	50,5
W-MgO-NaCl	4,06	3538	93,24

TABLE 3.1 – Valeurs des constantes physiques des solides utilisés dans la modélisation des réacteurs

Du fait de la relativement faible conductivité thermique, tant de l'échantillon que du sel servant d'isolant, la vitesse de refroidissement de l'échantillon dans le grand réacteur est fortement conditionné par la différence de facteur de forme, et nous obtenons une vitesse de refroidissement de l'échantillon moyenne dans le petit réacteur, moyenné sur l'ensemble de l'échantillon, très rapide à haute température, avec une perte de plus 1000K, au bout de 200s, alors que pour le grand réacteur, 3 fois plus de temps est nécessaire pour obtenir le même refroidissement (Figure 3.8). Cette différence est à la fois due au fait que l'épaisseur de sel est plus importante dans le grand réacteur, améliorant l'isolation, et que l'échantillon étant plus massif, les différents points de l'échantillon sont en moyenne plus éloignés des surfaces. Pour mieux voir l'influence de cette distance à la surface, nous avons introduits 4 noyaux au cœur du mélange réactionnel.

Le placement de noyaux de sel d'un diamètre de 2cm au sein de l'échantillon a pour objectif de créer des puits de chaleur au cœur même de l'échantillon, afin d'augmenter la vitesse de refroidissement, et de se rapprocher ainsi des vitesses de refroidissement estimées sur le petit réacteur. La position optimale de ces noyaux dans le réacteur a été calculée de la façon suivante. Les 4 noyaux sont positionnés à une distance R du centre de l'échantillon, et nous cherchons donc quelle est la valeur optimale de cette variable R . Nous avons commencé par générer à l'intérieur de l'échantillon et en dehors des noyaux 15 millions de points uniformément répartis. Ceci a été effectué à l'aide d'un générateur de nombre

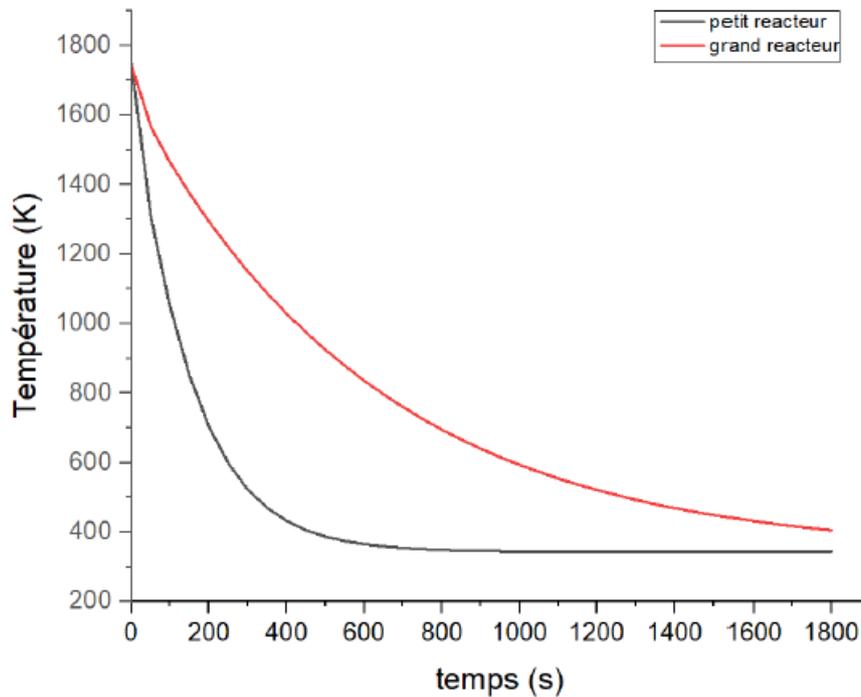


FIGURE 3.8 – Evolution sur le volume de la température moyenne des produits (W+MgO+NaCl) en fonction du temps pour les géométries petit et grand réacteur.

aléatoire robuste de type Mersén Twister (Mersén twister engine). Une fois ces points déterminés, la distance de chacun d’eux avec la plus proche surface peut être calculée, puis nous pouvons obtenir la moyenne ou la valeur maximale de ces distances. Les graphes de la Figure 3.9 représentent alors ces valeurs (valeur moyenne, valeur maximale) ainsi que le produit de ces deux valeurs, en fonction de la position radiale des noyaux R. La position optimale, minimisant les distances de chaque point de l’échantillon avec la plus proche surface, est obtenue lorsque le centre des noyaux est situé à 2,85 cm du centre de l’échantillon et séparés angulairement d’un angle de $\pi/2$; sur la figure ils sont en effet positionnés aux angles de $\pi/4$, $3\pi/4$, $5\pi/4$ et $7\pi/4$. Ce résultat montre aussi que la perte de masse en quantité de poudre produite est de 11% par rapport au grand réacteur sans noyaux. Le calcul de la vitesse de refroidissement avec ce modèle a été fait dans les mêmes conditions de chargement thermique que précédemment.

La Figure 3.10 montre la différence de vitesse de refroidissement des trois possibilités de configurations réacteur. On voit que l’ajout de noyaux de sel au coeur du mélange réactionnel influe peu sur la vitesse de refroidissement. On constate toutefois que la vitesse de refroidissement aux premiers instants est plus importante si les noyaux sont présents. Pour que la vitesse de refroidissement du grand réacteur soit proche de celui du petit réacteur, nous avons étudié la possibilité d’utiliser 8 ou 12 noyaux. Ainsi le calcul d’optimisation des

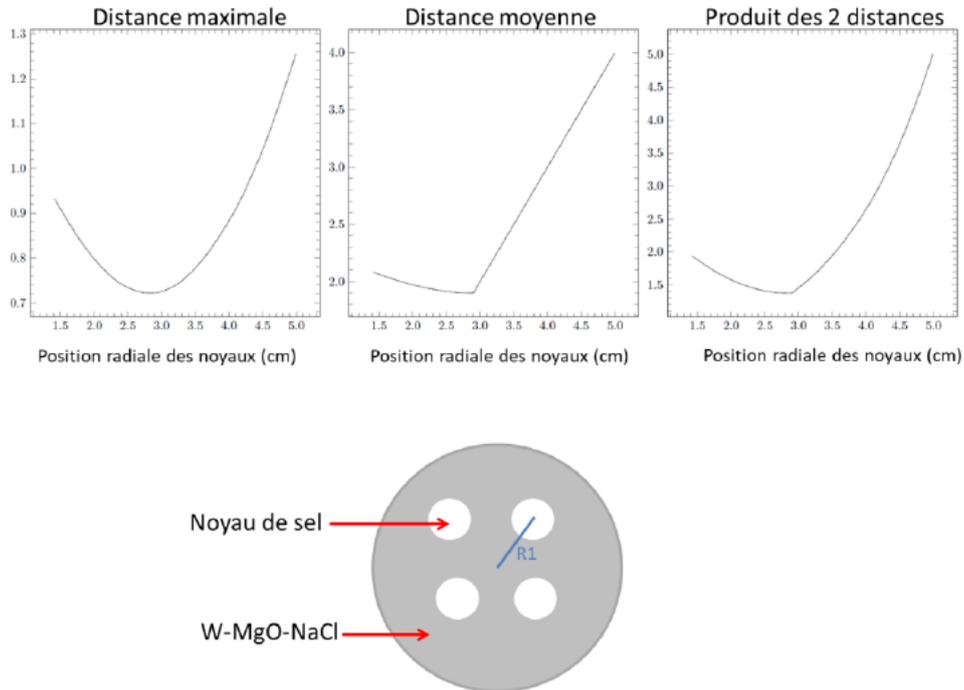


FIGURE 3.9 – Résultat de l’optimisation de la position des 4 noyaux de sel dans le grand réacteur, donnant les distances maximale et moyenne à la plus proche surface, en cm.

positions pour 8 et 12 noyaux a été réalisé. Les résultats sont présentés Figures 3.11 et 3.12. Le calcul a été fait avec deux rayons.

On constate que l’ajout de noyaux augmente la vitesse de refroidissement du grand réacteur. De plus, au bout des 100 premières secondes la vitesse de refroidissement du grand réacteur avec les 8 noyaux est la même que pour le petit réacteur. Au même temps, cette vitesse est plus grande pour le grand réacteur avec les 12 noyaux (Figure 3.13).

3.4 Synthèse SHS à partir des 3 modèles de réacteur

Nous avons fait la synthèse dans les trois configurations de réacteur : petit réacteur sans noyau (PRSN), grand réacteur sans noyaux (GRSN) et grand réacteur avec 4 noyaux de NaCl (GRAN). Le choix de ces trois géométries pour les synthèses s’explique par la difficulté de mise en place des géométries de grands réacteurs avec 8 ou 12 noyaux. Pour ces trois configurations, la quantité de poudre produite est respectivement de 50, 500 et 350g. Les synthèses sont effectuées à deux températures, 1800K et 2500K pour voir l’effet de la température sur le changement d’échelle de production.

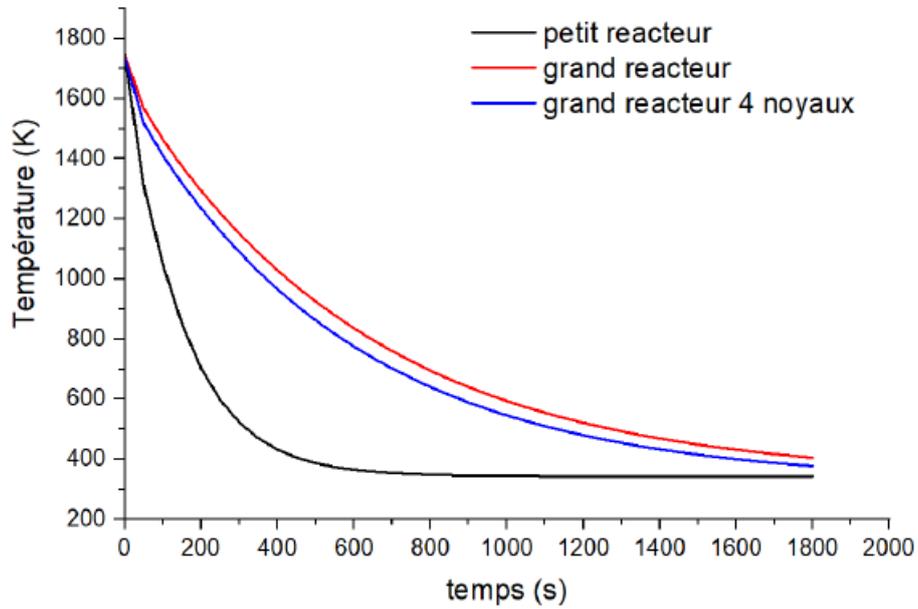


FIGURE 3.10 – Evolution moyenne sur le volume de la température de W en fonction du temps pour les géométries de réacteurs petit, grand et grand avec 4 noyaux de NaCl.

Echantillons	paramètre de maille (Å)	taille de cristallites (nm)	microcontraintes
W-PRSN-1800K	3,1585	144,4	$2,24 \cdot 10^{-4}$
W-GRSN-1800K	3,1598	97,3	$2,92 \cdot 10^{-4}$
W-GRAN-1800K	3,1617	133,8	$5,73 \cdot 10^{-4}$

TABLE 3.2 – Taille des cristallites obtenues par analyse Rietveld – synthèse à 1800K

3.4.1 Analyse par DRX

La Figure 3.14 présente les diffractogrammes des échantillons synthétisés à 1800K. Ceux de 2500K, similaires, sont en Annexe 1, section 3.10. Comme avec les précédents résultats, les pics caractéristiques de la phase cubique centrée du tungstène pour tous les échantillons sont les seuls présents. Il y a toujours une absence de phase d'oxydes cristallins de WO_2 et WO_3 . Ces diffractogrammes ont permis de calculer la taille des cristallites par affinement de Rietveld, dont les résultats sont présentés dans le Tableau 3.3 pour les échantillons obtenus à 1800K. La taille des particules obtenue à partir du grand réacteur sans noyau (GRSN) est plus petite par rapport à celle obtenue à partir des deux autres modèles (PR, GRAN). Ces tailles de particules augmentent avec la température au regard des résultats de l'affinement de Rietveld des échantillons synthétisés à 2500K. (Tableau 3.3).

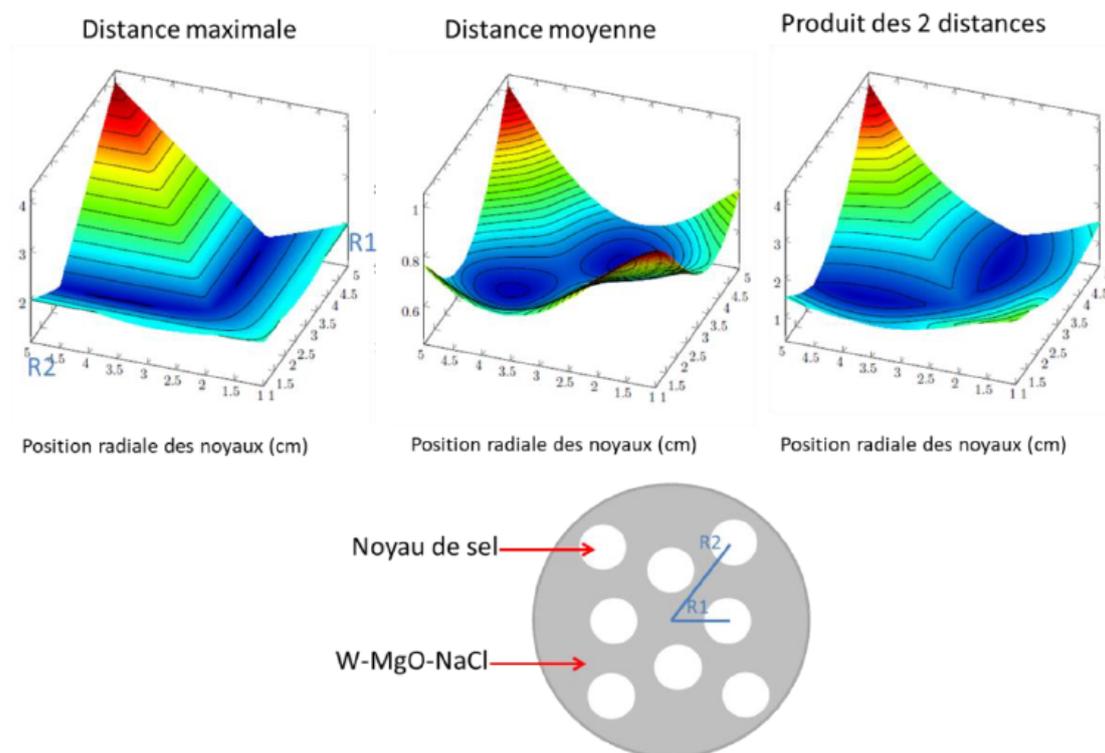


FIGURE 3.11 – Résultats de l'optimisation du positionnement des 8 noyaux de NaCl dans le grand réacteur, donnant les distances maximale et moyenne à la plus proche surface, en cm.

Echantillons	paramètre de maille (Å)	taille de cristallites (nm)	microcontraintes
W-PRSN-2500K	3,1647	170	$6,65 \cdot 10^{-5}$
W-GRSN-2500K	3,1553	177,3	$4,59 \cdot 10^{-4}$
W-GRAN-2500K	3,161	292,1	$4,19 \cdot 10^{-4}$

TABLE 3.3 – Taille des cristallites obtenues par analyse Rietveld – synthèse à 2500K

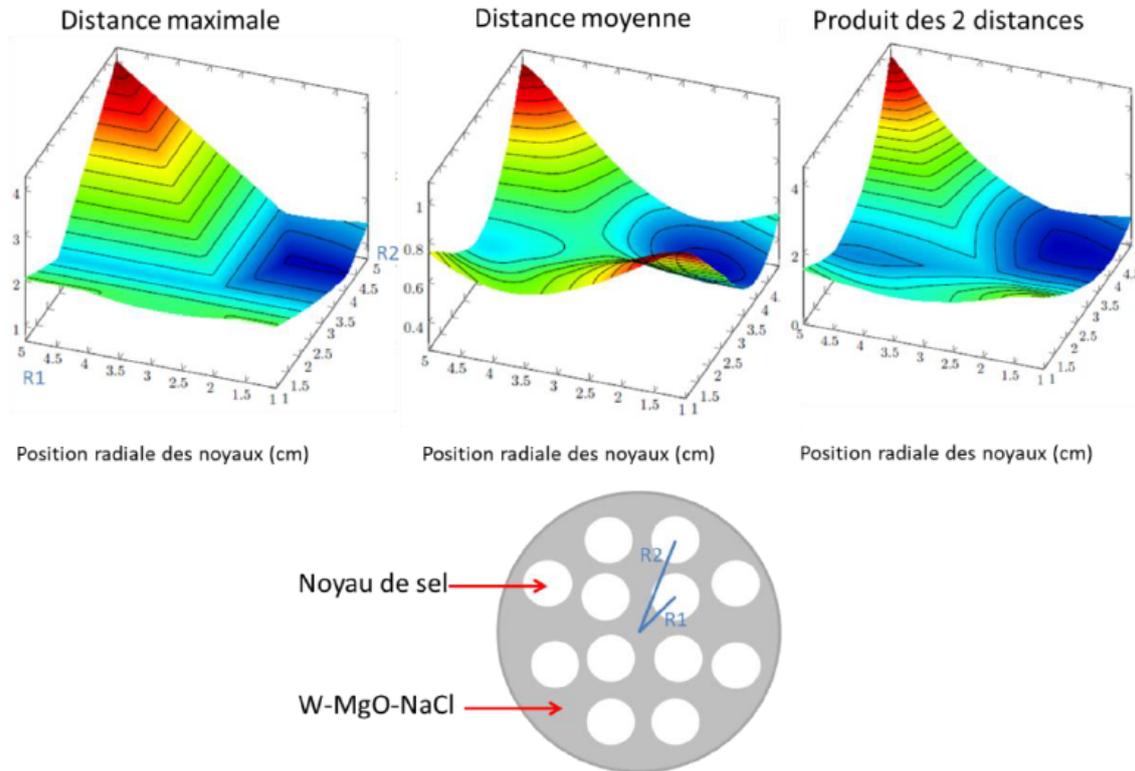


FIGURE 3.12 – Résultats de l’optimisation du positionnement des 12 noyaux de NaCl dans le grand réacteur, donnant les distances maximale et moyenne à la plus proche surface, en cm.

3.4.2 Analyse par MEB

Les micrographies de la Figure 3.15 montrent une forte agglomération pour tous les échantillons quel que soit le type de réacteur utilisé et une taille de particules polydisperses pour W-PRSN-1800K et W-GRAN-1800K, mais une taille de particule plutôt homogène pour W-GRSN-1800K. La taille des particules de tungstène est plus petite dans le cas de l’utilisation du GRSN. Par ailleurs, en lien avec l’analyse Comsol, qui montrait un refroidissement significativement plus lent pour le GRSN, nous pouvons émettre l’hypothèse, déjà avancée avec l’analyse de Rietveld (tableau 3.2), que ce type de configuration est plus favorable à l’obtention d’une poudre à plus faible granulométrie. Plus logiquement, nous observons une augmentation de la taille des particules lorsque la température adiabatique de la réaction est de 2500K (Figure 3.16).

3.4.3 Analyse granulométrique

L’étude de la granulométrie des poudres, ici présentée, permet de fournir la répartition en taille. Ainsi, cette étude a été menée par DLS en dispersant quelques milligrammes des

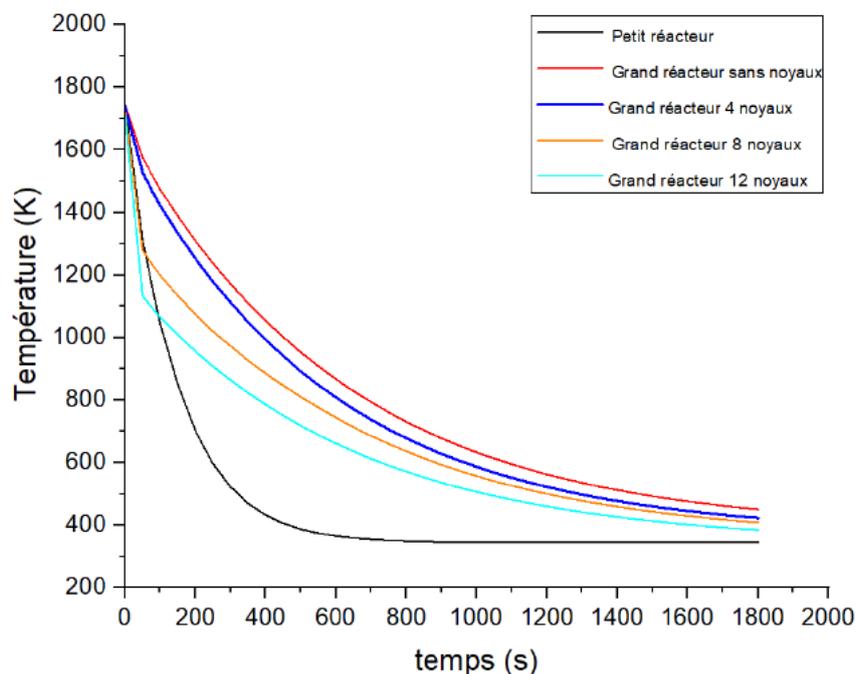


FIGURE 3.13 – Evolution moyenne sur le volume de la température du produit de la réaction en fonction du temps pour les géométries petit et grand réacteur.

poudres de tungstène produites dans de l'éthanol. La Figure 3.17 présente les répartitions granulométriques des différents échantillons obtenus à partir des 3 modèles de réacteurs. On remarque que la taille moyenne de particules est plus importante dans le cas du PRSN. Ils confirment aussi les observations faites en microscopie électronique à balayage quant à la polydispersité de nos échantillons. La taille maximale ne dépasse pas les 500 nm. Il est à souligner cependant que cette méthode ne distingue pas les particules isolées et les particules qui restent agglomérées malgré la sonication, ce qui est l'explication principale d'une différence avec les mesures obtenues précédemment par affinement de Rietveld, les particules analysées ici étant donc faiblement polycristallines.

3.4.4 Conclusion

Dans cette partie du chapitre entièrement dédiée à la synthèse du tungstène par SHS nous avons étudié les différents paramètres (la température, le facteur de forme et la vitesse de refroidissement) pouvant impliquer les changements de microstructure lorsqu'on cherche à produire des quantités de poudre plus importantes dans un même lot. Parmi ces paramètres, nous avons évalué la vitesse de refroidissement de la réaction par modélisation par éléments finis. Les résultats de la modélisation par Comsol ont montré un lien entre la configuration du réacteur (taille et présence de noyau) et la vitesse de refroidissement. Dans le cas du grand réacteur sans noyau, la vitesse de refroidissement est plus faible

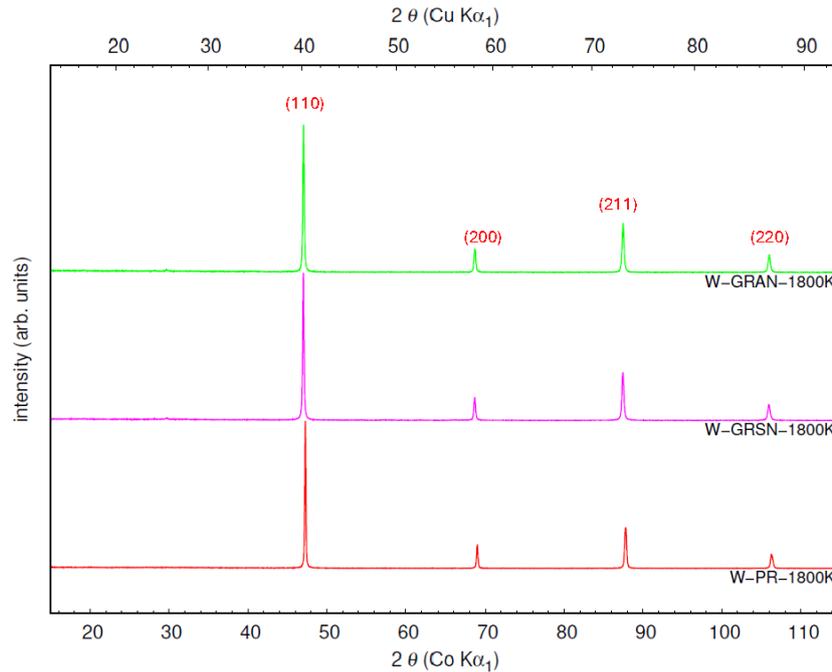


FIGURE 3.14 – Diffractogrammes RX des poudres synthétisées à 1800K.

que celle du petit réacteur. Cette modélisation nous a aussi montré que le sel utilisé pour isoler les parois du réacteur avec le mélange réactionnel joue un rôle très important sur la vitesse de refroidissement. En effet, l'ajout des noyaux de sel au coeur du mélange réactionnel dans le grand réacteur augmente la vitesse de refroidissement. Compte tenu des résultats de caractérisation des poudres produites, ce paramètre semble avoir un impact sur la taille de particule. Pour les trois configurations, les particules obtenues sont sphériques, fortement agglomérées et nanométriques. Par ailleurs, l'augmentation de la température de synthèse provoque une augmentation de la taille des particules. Dans la suite, ces nanopoudres de W sont densifiées par SPS afin d'obtenir les caractéristiques microstructurales et mécaniques des massifs densifiés.

3.5 Densification par SPS

3.5.1 Introduction

Dans cette partie, nous aborderons tout ce qui a été fait en termes d'élaboration de massifs de tungstène par SPS, et d'études des propriétés mécaniques. Lors de la synthèse des poudres de W, deux températures adiabatiques de réaction ont été utilisées, 1800K et 2500K. Au regard des résultats, les échantillons obtenus à 1800K à partir des trois modèles de réacteur (PRSN, GRSN, GRAN) présentent des tailles de particules plus petites comparés à celles obtenues à 2500K. Par conséquent, pour l'étude de la densification nous avons

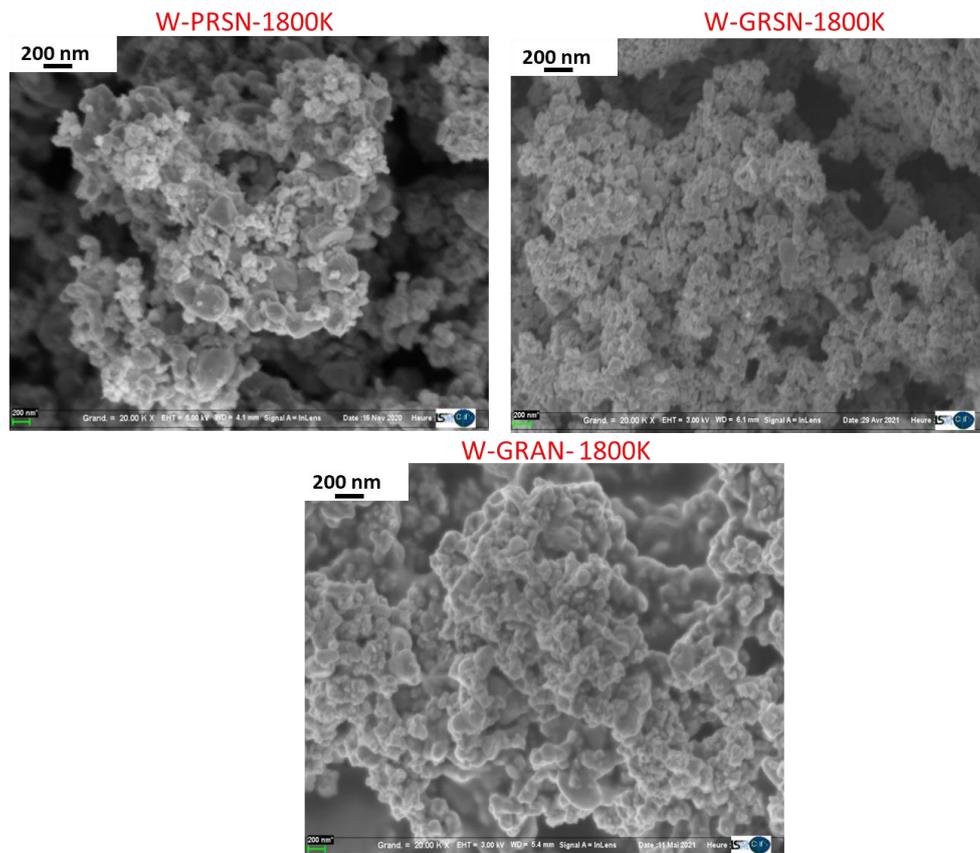


FIGURE 3.15 – Images MEB des poudres de W obtenues à partir des trois modèles de réacteur à 1800K.

choisi uniquement les poudres de W obtenues à 1800K. Ce choix est fait pour atteindre l'objectif majeur de cette thèse qui est d'avoir des massifs de tungstène ductile car étant constitué de grains nanométriques. Les densifications ont été faites par SPS à trois températures, 1650°C, 1800°C et 2000°C avec un temps de palier de 5min et une pression de 100MPa. Le programme de frittage utilisé est représenté sur la Figure 3.18. Le choix de ces températures a été dicté d'une part par les limites de la machine, et d'autre part par la recherche de la densité maximale. En effet, pour l'obtention des massifs de diamètre 15 mm, nécessaires pour prélever des éprouvettes de compression, nous sommes limités à une température de 1650°C, la puissance de la machine ne permettant pas d'atteindre des températures plus élevées sur ce diamètre. Or, à cette température la densité requise pour répondre aux spécifications d'ITER n'est pas atteinte. De fait, de nouvelles densifications à 1800°C et à 2000°C ont été faites à partir des moules de diamètres 10mm pour voir l'influence de la température sur la densité. Les autres paramètres tels que le temps de palier et la pression, limitée par la résistance mécaniques des moules, sont restés constant car déjà optimisés lors la thèse de Dine [4]. La Figure 3.19 montre une pastille de l'échantillon de W-GRSN-1800K obtenue après frittage à 1650°C. Elle est recouverte de papyex utilisé

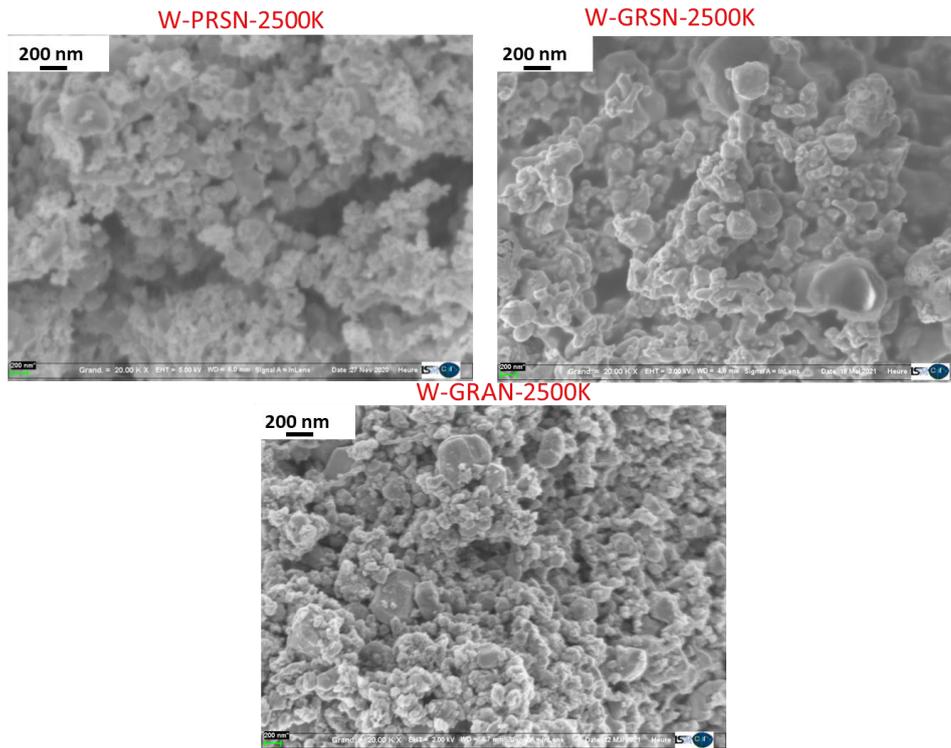


FIGURE 3.16 – Images MEB des poudres de W obtenues à partir des trois modèles de réacteur à 2500K.

comme lubrifiant dans les moules en graphite afin d'éviter un contact moule/échantillon et faciliter le déplacement des pistons lors du frittage.

3.5.2 Profil de déplacement

La Figure 3.20 présente les profils de déplacement pendant les densifications réalisées à 2000°C sur les trois poudres présentées dans la partie IV (W-PRSN-1800K, W-GRSN-1800K, W-GRAN-1800K). Les profils sont assez similaires entre eux. Après un premier pic, apparaissant lors de la mise sous pression de l'échantillon, au début de la montée en température, il apparaît un large pic qui correspond au début de densification des poudres. Ce pic se termine vers 1200°C. Ce début de frittage à basse température (compte tenu de la température de fusion du tungstène), pourrait être dû au caractère nanométrique des poudres. Ensuite vers 1400°C apparaît un nouveau pic correspondant à la fusion des oxydes amorphes présents à la surface des grains [5]. Ce pic de fusion est moins intense comparé à ce qu'avaient montré Dine et al. lors de la synthèse de W. Cela confirme encore une fois l'amélioration apportée par notre nouvelle procédure de lixiviation sur la présence des phases d'oxyde. Après densification, les échantillons sont polis pour réaliser une série de caractérisations.

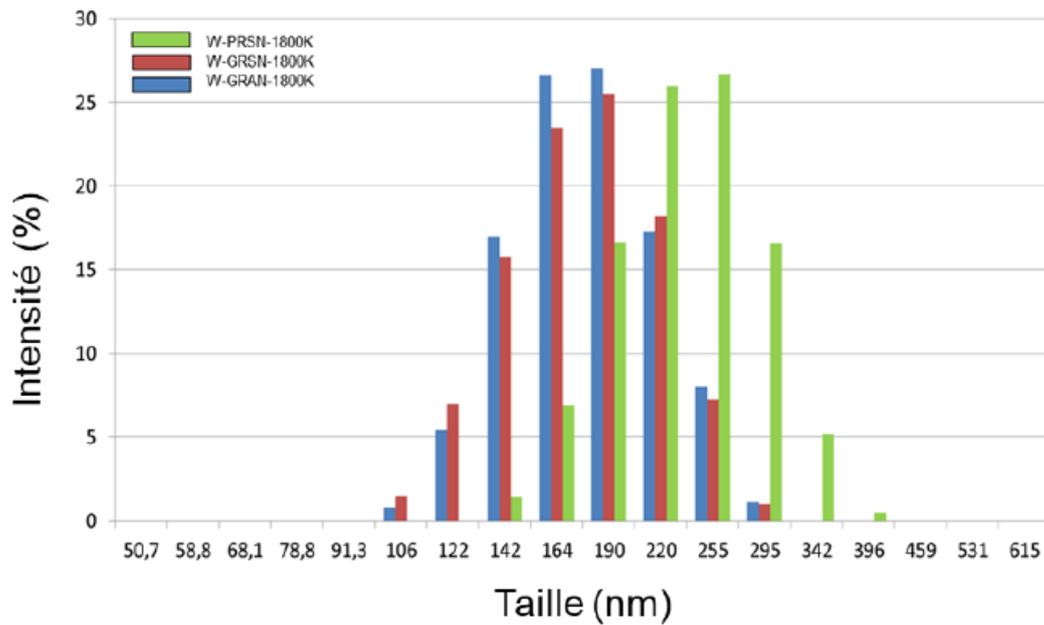


FIGURE 3.17 – Répartition granulométrique des échantillons synthésés à 1800K à partir des 3 géométries de réacteur.

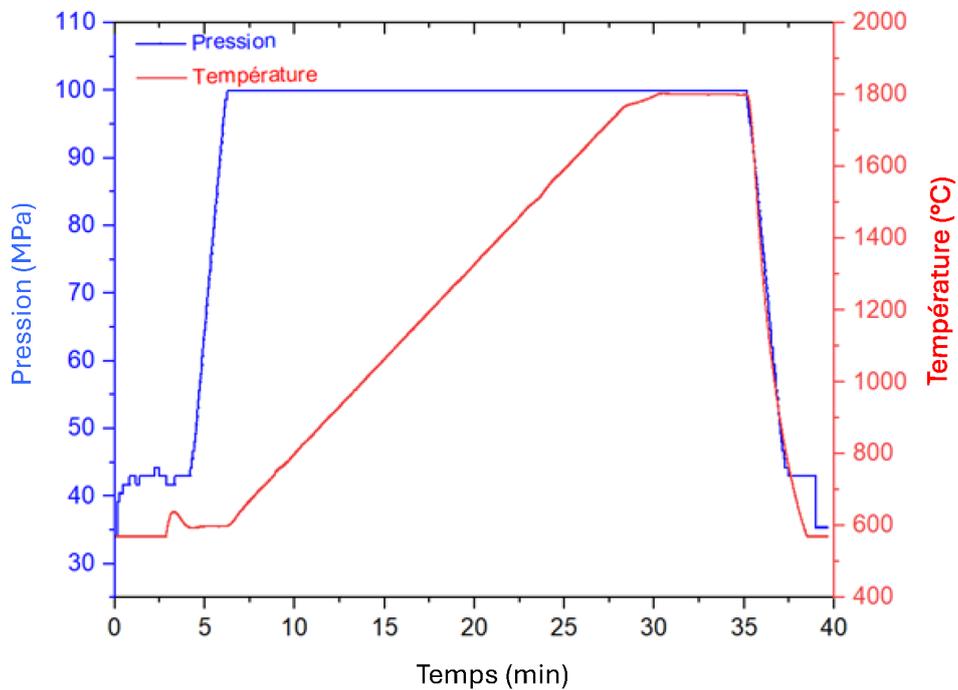


FIGURE 3.18 – Programme de frittage pour température de 1800°C.

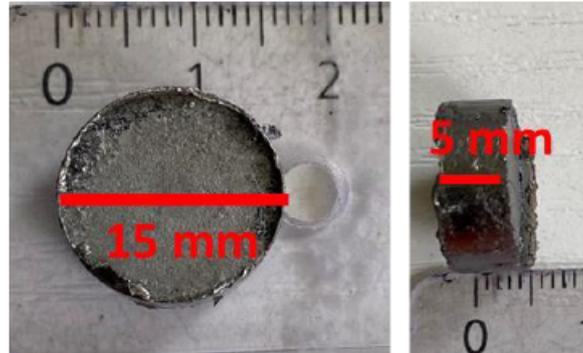


FIGURE 3.19 – Massif de W-GRSN-1800K fritté à 1650°C.

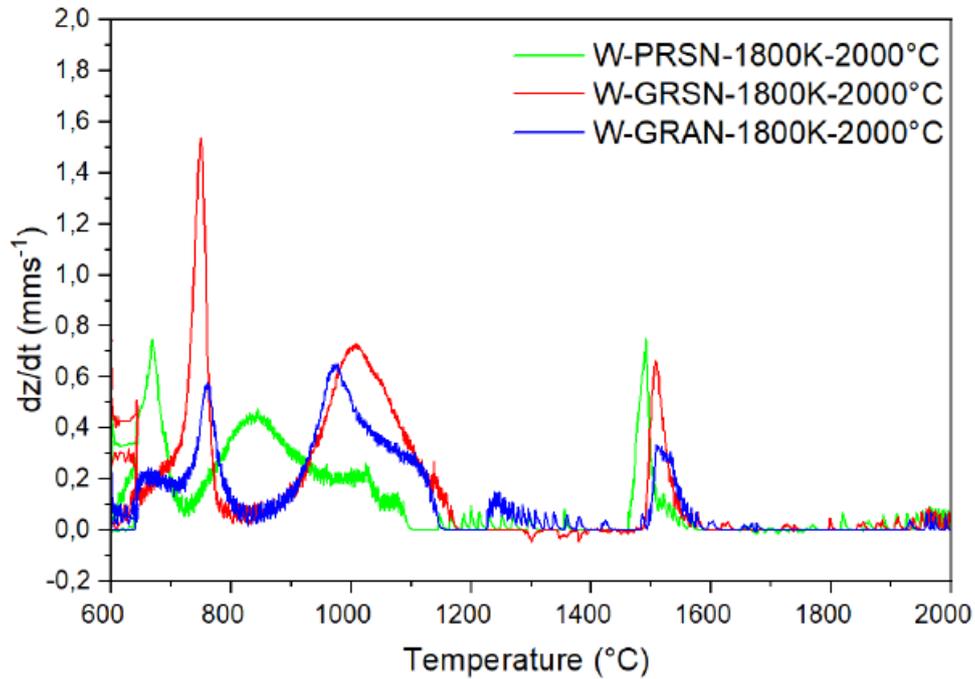


FIGURE 3.20 – Profils de déplacement pendant les densifications par SPS réalisés à 2000°C pour les poudres W-PRSN-1800K, W-GRSN-1800K et W-GRAN-1800K.

Echantillons	1650°C	1800°C	2000°C
W PRSN 1800K	90	93,6	—
W GRSN 1800K	91,3	92,9	96,4
W GRAN 1800K	90,9	93,7	94,7

TABLE 3.4 – Densité relative des échantillons en fonction de la température de frittage (%)

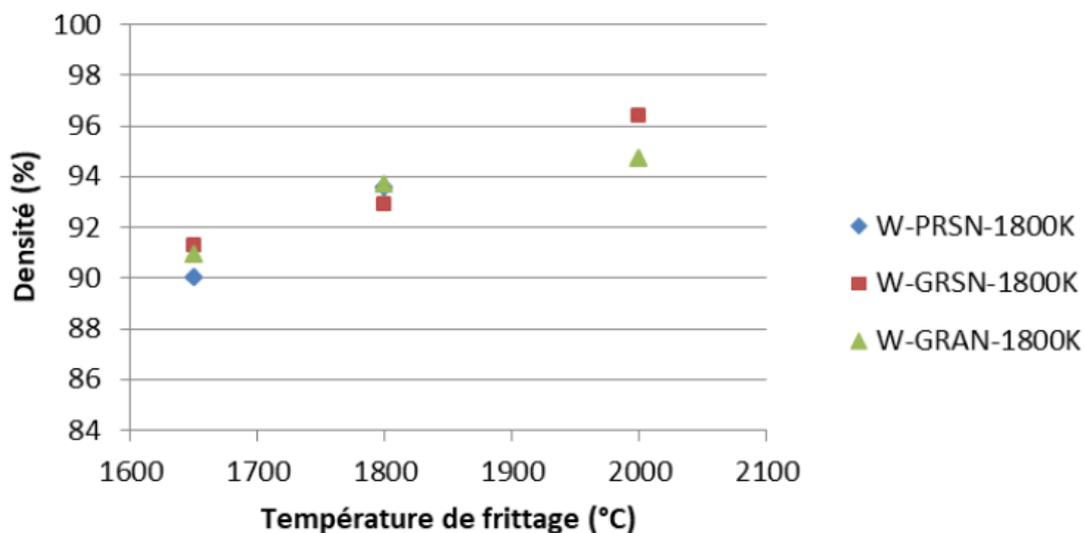


FIGURE 3.21 – Evolution de la densité relative en fonction de la température de frittage.

3.5.3 Densité

Les valeurs de densité des différents échantillons obtenus aux trois températures de frittage sont présentées dans le Tableau 3.4. L'évolution de cette densité relative en fonction de la température de frittage SPS est présentée Figure 3.21. Pour tous les échantillons la densité augmente avec la température. Pour obtenir une densité plus importante, il serait nécessaire d'optimiser les conditions de densification. Ainsi, une température de frittage supérieure à 2000°C pourrait être intéressante à tester, de même que l'utilisation de moules spéciaux permettant d'obtenir des pressions plus importantes.

3.5.4 Analyse structurale des massifs

Les diffractogrammes de la Figure 3.22 montrent les pics caractéristiques de la phase cubique centrée du tungstène et l'absence de phase d'oxyde. Ceux des échantillons densifiés à 1650°C et à 1800°C, identiques sont placés en annexe 2, section 3.11.

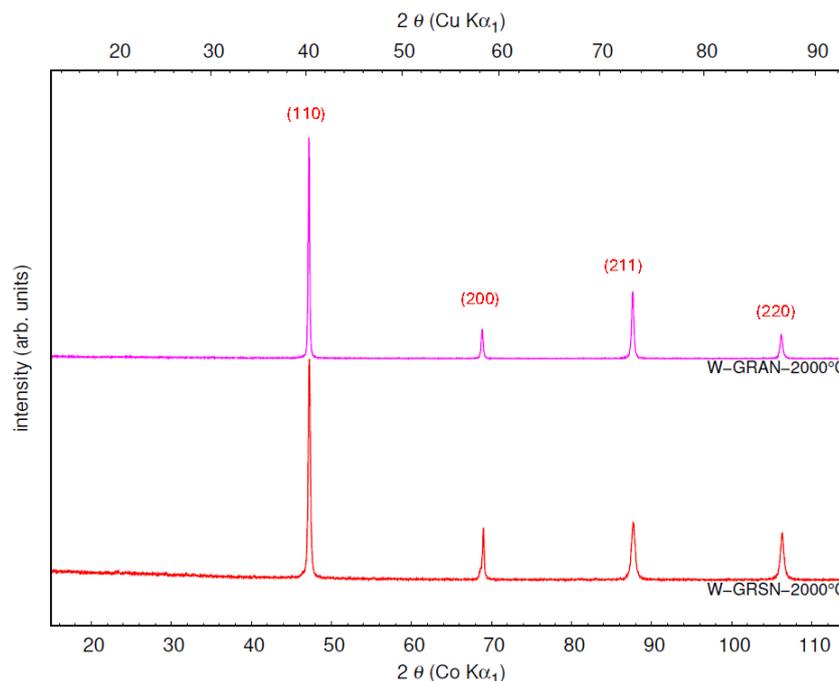


FIGURE 3.22 – Diffractogrammes RX des échantillons densifiés à 2000°C.

3.5.5 Analyse EBSD

3.5.5.1 Procédure d'optimisation du polissage

Pour faire l'analyse EBSD, les massifs doivent être soigneusement polis afin d'avoir une surface plane sans irrégularité. Quatre différentes méthodes de polissage ont été utilisées dans le cadre de cette étude. Ces méthodes sont : un polissage manuel, un polissage automatique, un polissage vibro-tech et un polissage électrolytique. Les paramètres de chaque méthode ont été présentés dans le précédent chapitre. Ces différentes méthodes ont été testées afin de voir celle qui révèle la vraie microstructure de nos massifs. La Figure 3.23 montre les microstructures obtenues après analyse EBSD d'un échantillon poli par les quatre méthodes. Pour les méthodes de polissage manuel et automatique (3.23a, 3.23b) les microstructures sont similaires et présentent des grains micrométriques ayant des sous-structures nanométriques. Ces résultats sont similaires avec ceux que Dine et al. avaient présentés dans une récente étude [5]. Par contre, ces observations sont différentes pour les deux autres méthodes où on voit des grains micrométriques sans sous-structure (3.23c, 3.23d) mais avec, dans de nombreux grains, des gradients d'orientation cristalline. Pour mieux voir cette influence du polissage et vérifier si cet aspect de sous-structures nanométriques observé avec le polissage manuel et automatique était propre ou non à nos échantillons, nous avons effectué un polissage de tungstène micrométrique commercial avec les méthodes de polissage automatique, électrolytique et vibro-tech. Il ressort des cartographies EBSD une même tendance, mais moins marquée qu'avec nos massifs pour chaque

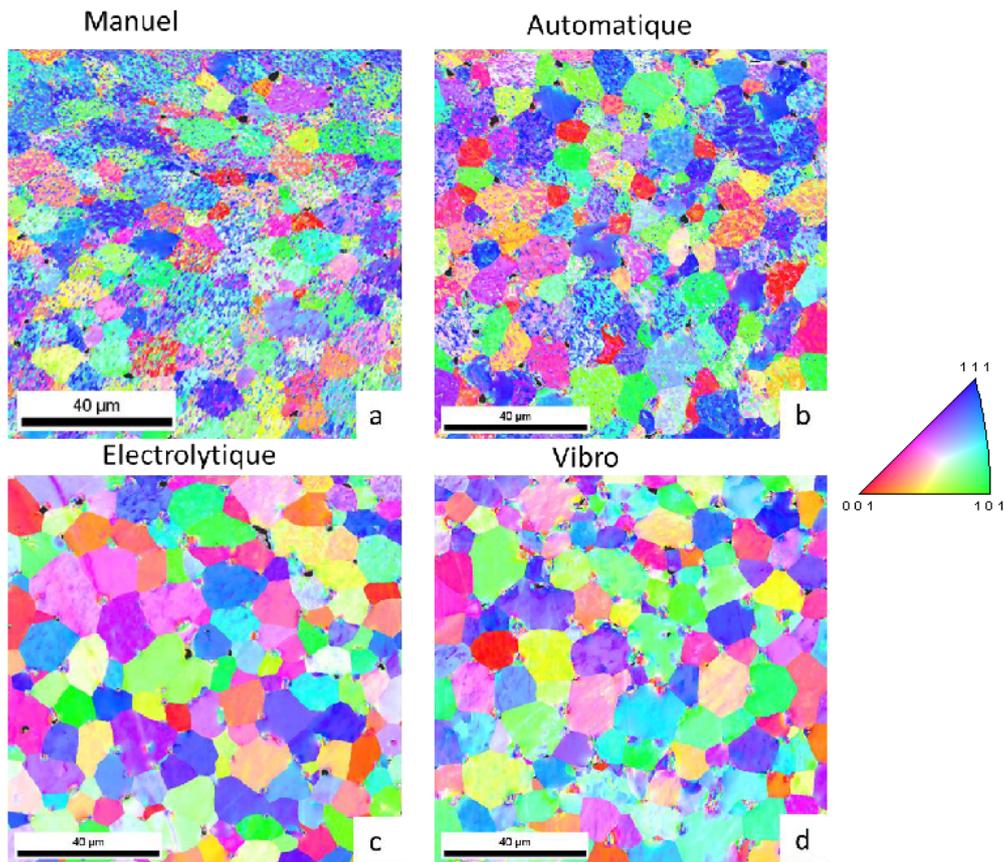


FIGURE 3.23 – Analyse EBSD d'un échantillon de W avec les 4 méthodes de polissage.

méthode de polissage (annexe 3, section 3.12). De fait, les sous-structures nanométriques semblent être induites par le polissage, à la surface. Ainsi, les méthodes de polissage vibrotech et électrolytique relèvent la vraie microstructure de nos massifs. Dans la suite, nous avons préféré utiliser la méthode vibrotech plutôt que la méthode électrolytique. Ce choix est lié au fait que le polissage électrolytique a tendance à attaquer fortement nos échantillons aux joints de grains.

3.5.5.2 Effet de la température de densification

3.5.5.2.1 Essai à 1650°C A partir des poudres obtenues par synthèse à 1800°C dans chacune des trois configurations de réacteur, nous avons obtenu une première série d'échantillons par densification à 1650°C. Les Figures 3.24 et 3.25 en présentent les cartographies EBSD. Les grains sont micrométriques et présentent des gradients d'orientation cristalline homogènes. Ces gradients sont plus marqués pour l'échantillon obtenu à partir du grand réacteur avec 4 noyaux (GRAN). Par ailleurs, ces résultats diffèrent de ceux de Dine *et al.* En effet, les cartographies EBSD montraient des grains micrométriques présentant des sous-structures nanométriques comme celles présentés par la Figure 3.23a, 3.23b. Cette diffé-

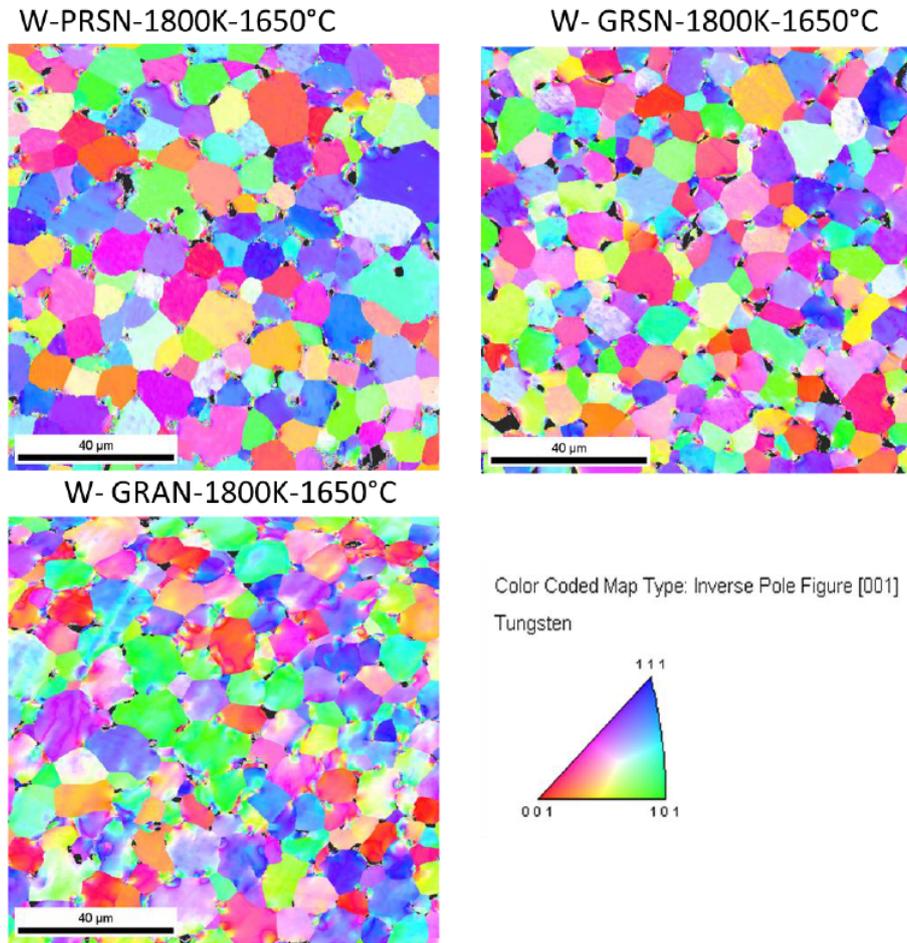


FIGURE 3.24 – Cartographie EBSD des échantillons densifiés à 1650°C.

rence est due à la méthode de polissage utilisée. Toutefois, l'absence de nanostructures constatée dans notre étude ne constitue pas un véritable échec pour la ductilité recherchée, car les gradients d'orientation cristalline sous-entendent la présence de joints de grains à faible désorientation (LAGB, Low Angle Grain Boundaries) qui peuvent également induire une ductilité. En termes de taille de grains, la courbe de la Figure 3.26 présente la répartition en taille des échantillons mesurée pour des désorientations supérieures à 5° par EBSD. L'échantillon GRAN présente une proportion en taille de grain inférieure à 5µm plus élevée par rapport aux deux autres, obtenus à partir de PR et GRSN. Cette différence en taille de grains peut être liée à la différence de taille de particules observée lors de la synthèse SHS. Pour tous les échantillons, la taille maximale des grains ne dépasse pas les 30µm. L'orientation cristalline semble aléatoire.

3.5.5.2.2 Essai à 1800°C La densité escomptée n'étant pas atteinte à 1650°C, nous avons fait de nouveaux essais à 1800°C pour tous les échantillons. La Figure 3.27 présente les

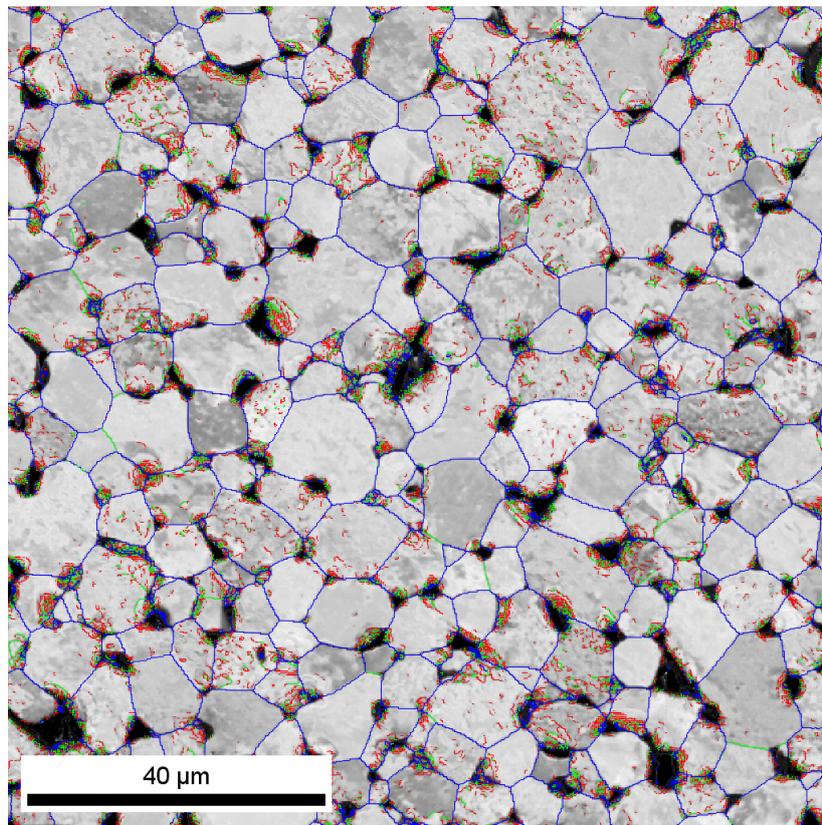


FIGURE 3.25 – Cartographie des joints de grains de l'échantillon W-GRSN-1800K-1650°C. En bleu les joints de grains supérieurs à 15° de désorientation, en vert de 5 à 15°, et en rouge de 2 à 5°.

cartographies EBSD obtenues. Ces dernières, comme celles obtenues à 1650°C, montrent des grains micrométriques présentant des gradients d'orientation cristalline. Toutefois, ces gradients sont moins marqués qu'à 1650°C. L'augmentation de la température n'a cependant pas permis d'atteindre la densité maximale. De plus, elle favorise une augmentation de la taille de grains, qu'on cherche précisément à éviter. Cette augmentation ne se caractérise pas par la taille maximale mais plutôt par la taille moyenne, la proportion comprise entre 10 et 15 µm ayant fortement augmenté pour tous les échantillons. La taille des grains ne dépasse pas les 30 µm (Figure 3.28). Par rapport à la mise en échelle, l'échantillon W-GRAN-1800K présente comme précédemment des gradients d'orientation plus marqués au sein des grains, mais une taille de grains plus élevée que W-PRSN-1800K et W-GRSN-1800K.

3.5.5.2.3 Essai à 2000°C Les essais à 2000°C ont été faits dans la continuité de la recherche de densité afin de répondre aux spécifications d'ITER. Malheureusement, comme montré dans la partie mesure de densité, nous n'avons pas atteint la densité maximale. Les cartographies EBSD des différents échantillons montrent une fois de plus des grains mi-

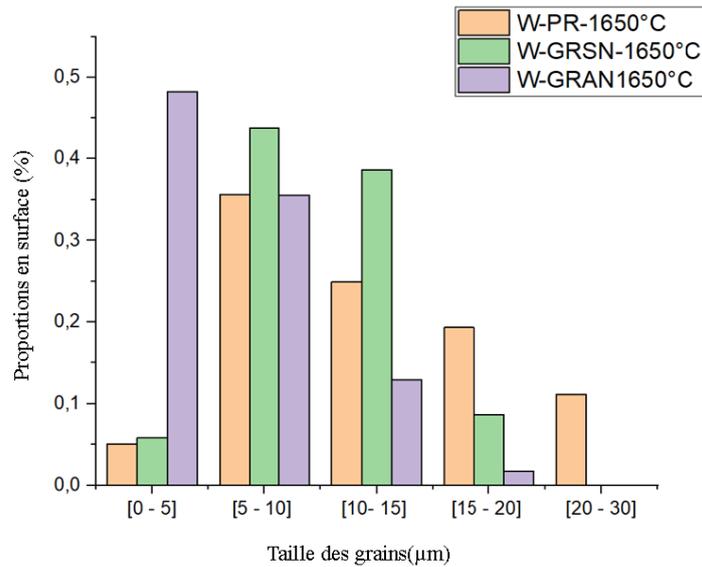


FIGURE 3.26 – Répartitions en taille de grains des échantillons densifiés à 1650°C.

crométriques avec des gradients d'orientation cristalline (Figure 3.29). L'augmentation de la température favorise une fois de plus la diminution des gradients d'orientation et une augmentation de la taille des grains pour tous les échantillons. Pour l'échantillon W-PRSN-2000°C, l'analyse n'a pas été faite en raison d'un souci lors du démoulage de la matrice.

3.6 Essais de recuits

Dans les réacteurs de fusion, le tungstène présente une forte tendance à la recristallisation en raison des températures d'exposition assez haute, mais également l'impact des chocs thermiques. Par conséquent, l'étude de sa recristallisation à haute température demeure un paramètre primordial pour sa qualification comme matériaux face au plasma. De fait, pour nos matériaux, nous avons réalisé une campagne d'essai de recuits à 1000°C pendant 1h. Cette campagne a été effectuée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Nous avons fait une sélection d'échantillon parmi le tungstène W et les alliages W (chapitre 4). Pour le tungstène pur seul l'échantillon W-GRAN-1650°C a subi un traitement thermique. La Figure 3.30 présente les cartographies EBSD de l'échantillon avant et après recuit. On observe un faible grossissement des grains, mais une augmentation de la porosité. Dans ces conditions, le tungstène pur présente une bonne résistance à la recristallisation. Toutefois, la problématique d'une densité non optimale reste encore un inconvénient pour nos matériaux.

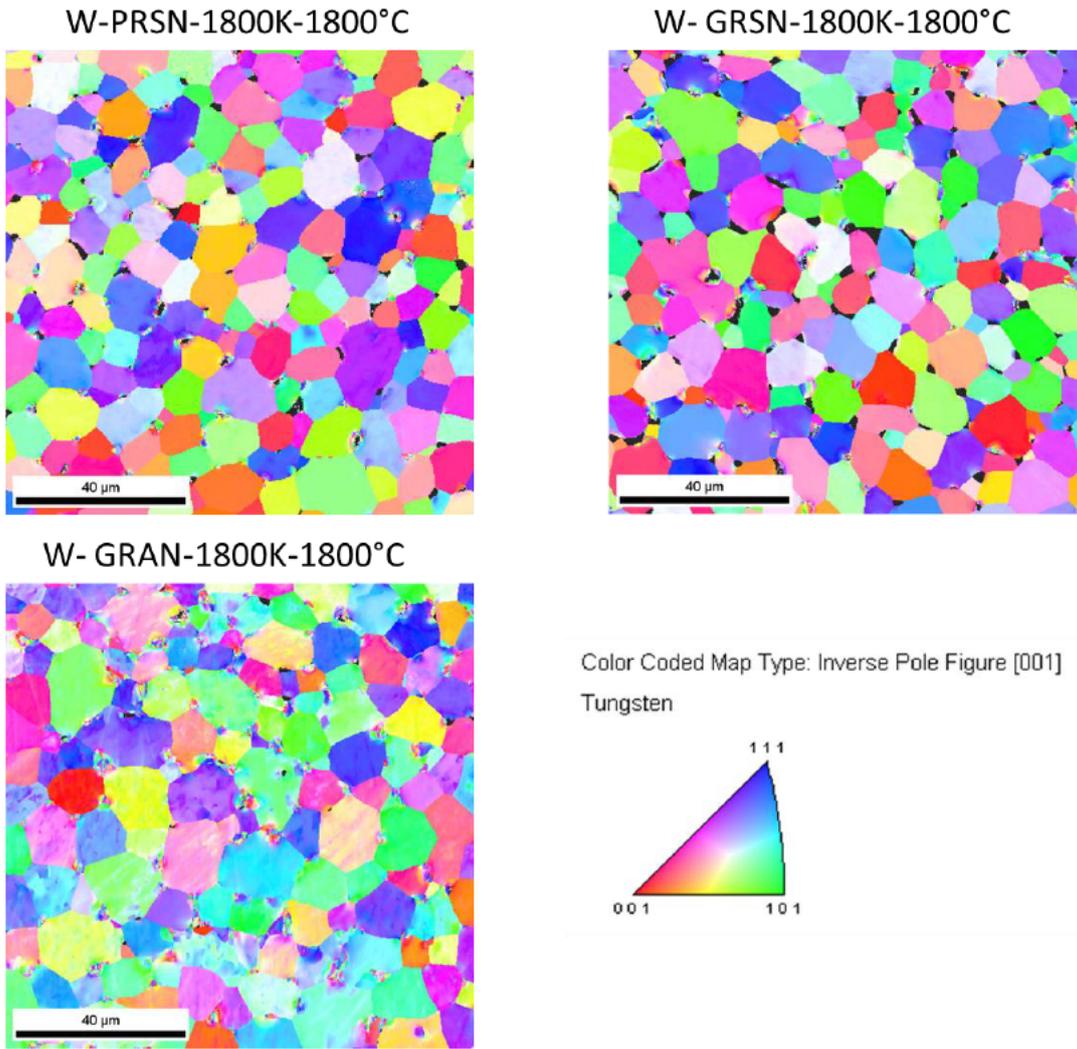


FIGURE 3.27 – Cartographie EBSD des échantillons densifiés à 1800°C.

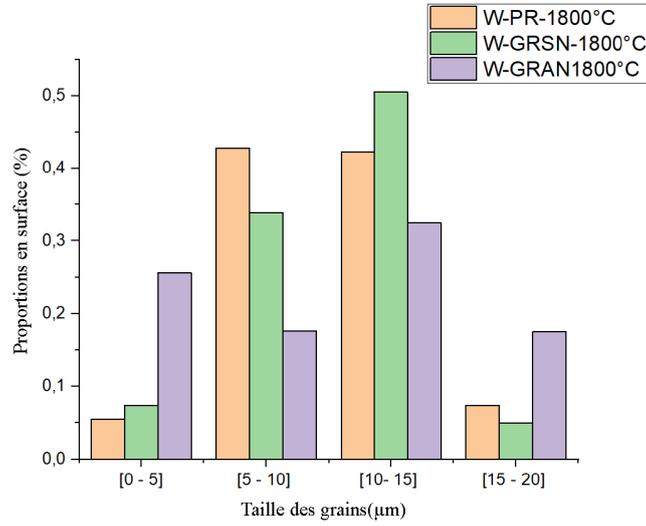


FIGURE 3.28 – Répartitions en taille de grains des échantillons densifiés à 1800°C.

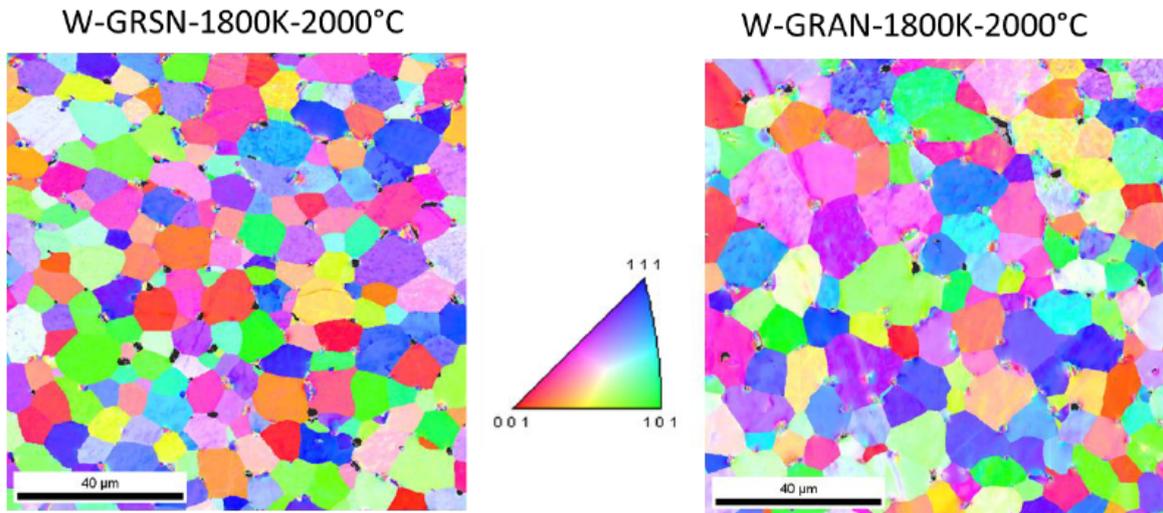


FIGURE 3.29 – Cartographie EBSD des échantillons densifiés à 2000°C.

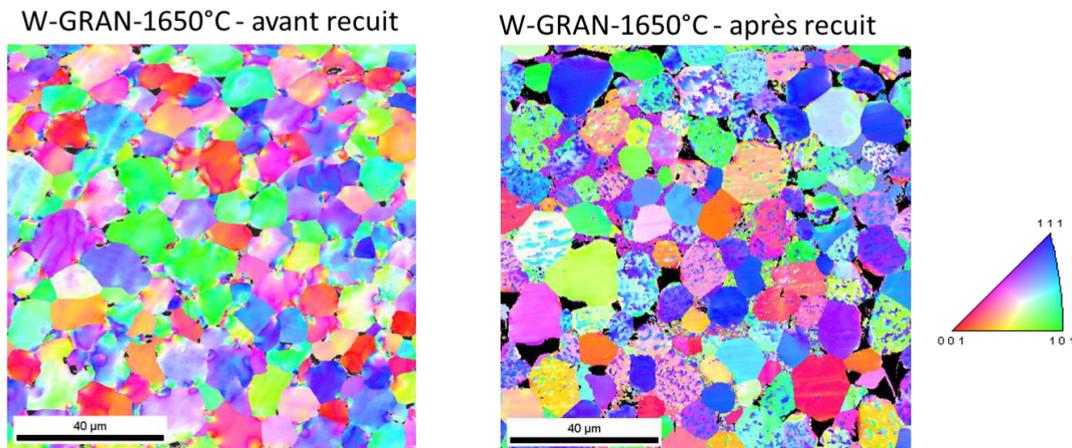


FIGURE 3.30 – Cartographies EBSD avant et après recuits de l'échantillon W-GRAN-1650°C.

Echantillons	Microdureté Vickers (HV)		
	1650°C	1800°C	2000°C
W-PRSN-1800K	309,6 ± 5	327,5 ± 6	—
W-GRSN-1800K	308,7 ± 10	313,1 ± 7	336,3 ± 5
W-GRAN-1800K	310 ± 13	319,2 ± 17	335,7 ± 5

TABLE 3.5 – Evolution de la microdureté en fonction de la température de densification.

3.7 Etudes des propriétés mécaniques

3.7.1 Mesures de microdureté

Les mesures de microdureté ont été faites pour tous les échantillons densifiés. Les valeurs de microdureté sont présentées dans le Tableau 3.5. La microdureté augmente avec la température pour tous les échantillons. Les empreintes ainsi obtenues ne présentent pas de fissures au coin de la pyramide, un exemple montré par la Figure 30. Cette absence de fissures laisse présager une possible ductilité. Par rapport à la mise en échelle, les différents échantillons donnent des valeurs assez similaires à la même température de densification. Toutefois, ces valeurs de microdureté sont faibles comparées au W obtenu dans les mêmes conditions lors des travaux de Dine *et al.* A 2000°C, ils avaient obtenus une microdureté de 428 HV. Cette différence de microdureté réside du fait qu'à cette température, ils avaient des massifs présentant une densité maximale (100%). Toutefois, nos échantillons présentent une résistance à la pénétration meilleure que le tungstène commercial utilisé dans la littérature [6].

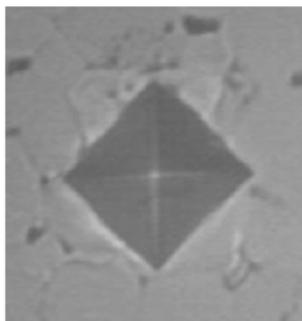


FIGURE 3.31 – Empreinte de l'échantillon W-GRSN-1800°C.

3.7.2 Essais de compression

Les échantillons densifiés à 1650°C, de diamètre 15 mm et d'une épaisseur de 5 mm ont été utilisés pour faire les essais de compression, car leurs dimensions permettent de prélever des éprouvettes adéquates pour ce type d'essais. La Figure 3.32 présente l'allure des courbes de compression des trois échantillons obtenus à partir de différentes géométries de réacteur. L'échantillon W-GRSN-1650°C présente une limite élastique et une contrainte maximale supérieure aux deux autres échantillons (W-PRSN et W-GRAN). La déformation plastique à la rupture est comprise entre 3-3,5%. L'échantillon W-GRAN, qui a montré une taille de grains plus petite que les deux autres échantillons, présente la meilleure ductilité. Ces résultats semblent confirmer l'effet de la diminution de la taille grains du W sur l'augmentation de la ductilité. Toutefois, il est nécessaire de mener une étude d'optimisation de la densité afin de confirmer cette hypothèse. De plus, dans nos conditions d'essais (température ambiante), il est difficile de se positionner par rapport à la littérature, car les essais de compression sont très souvent menés en haute température pour le W pur.

3.8 Conclusion

En résumé, l'étude de la densification par SPS a permis de consolider les résultats de la mise en échelle du procédé de synthèse des poudres. Bien que le caractère nanométrique ne fût conservé, les échantillons obtenus à partir des trois géométries de réacteurs ont donné des résultats très similaires en termes de microstructure et de taille de grains. Ces microstructures sont très différentes de celles qu'avait obtenu Dine lors de sa thèse, point de départ de nos travaux. Cette différence s'explique par le fait que nous avons testés 4 méthodes de polissage afin de voir celle qui révèle au mieux la microstructure. Ainsi la perte du caractère nanométrique des poudres après SPS n'est pas un échec pour la ductilité recherchée car les gradients d'orientations présents dans les grains peuvent l'induire. Les essais de densification ont été faits à trois températures pour avoir une densité maximale. Cette augmentation de la température favorise la croissance de grains qui est néfaste pour la ductilité recherchée pour le W. Ainsi, il est nécessaire de trouver le bon compromis entre

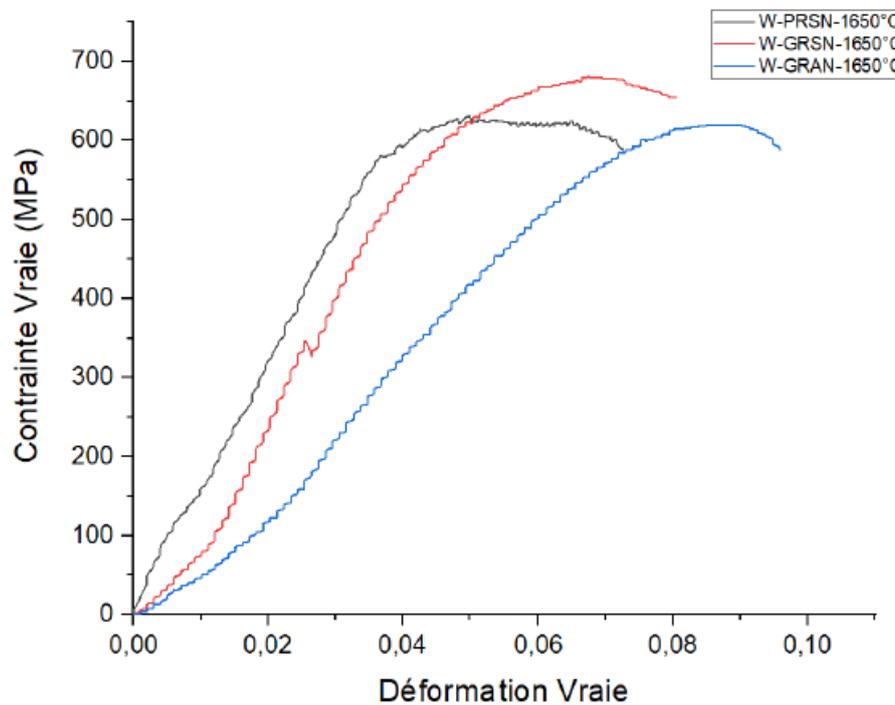


FIGURE 3.32 – Essai de compression des échantillons W-GRSN et W-GRAN densifiés à 1650°C.

la densité, qui doit respecter les spécifications d'ITER, et la taille des grains qui permettrait d'avoir une très bonne ductilité.

3.9 Bibliographie

- [1] Sarah Dine, Vasuki Kentheswaran, Dominique Vrel, Jean-Philippe Couzinié, and Guy Dirras. Synthesis of nanometric monobw alloy using self-propagating high-temperature synthesis. *Advanced Powder Technology*, 28(7) :1739–1744, 2017. [71](#)
- [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*, 20(8) :1701138, 2018. [71](#)
- [3] André A.N. Németh, Jens Reiser, David E.J. Armstrong, and Michael Rieth. The nature of the brittle-to-ductile transition of ultra fine grained tungsten (w) foil. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 50 :9–15, 2015. [71](#)

- [4] Sarah Dine. *Tungstène et alliages nanostructurés dans le système W-V-Cr pour la fusion : synthèse, densification et propriétés mécaniques*. PhD thesis, Université Paris 13, 6 juin 2018. [72](#), [85](#)

- [5] Sarah Dine, Elodie Bernard, Nathalie Herlin, Christian Grisolia, David Tingaud, and Dominique Vrel. Shs synthesis, sps densification and mechanical properties of nanometric tungsten. *Metals*, 11(2), 2021. [86](#), [90](#)

- [6] 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. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 50 :59–64, 2015. [97](#)

3.10 Annexe 1 : Diffractogrammes RX des poudres synthétisées à 2500K par SHS

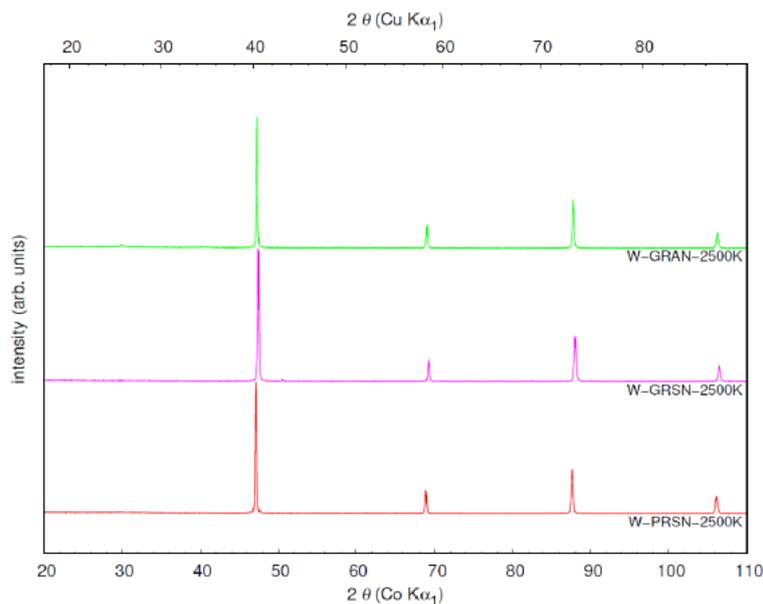


FIGURE 3.33 – Diffractogrammes RX des poudres synthétisées à 2500K par SHS.

3.11 Annexe 2 : Diffractogrammes RX des échantillons densifiés

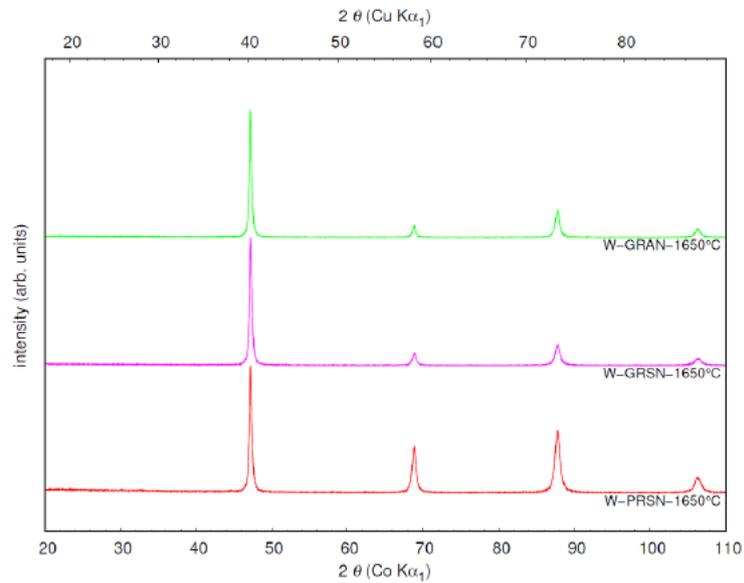


FIGURE 3.34 – Diffractogrammes RX des échantillons densifiés à 1650°C.

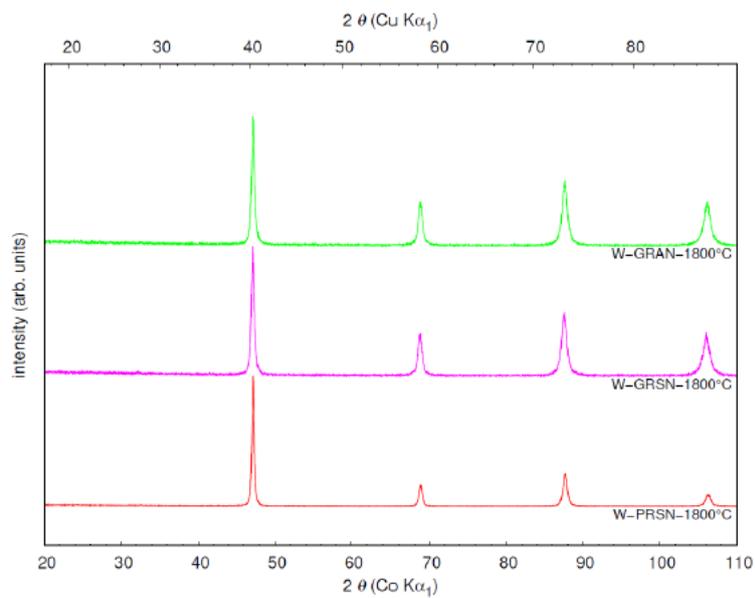


FIGURE 3.35 – Diffractogrammes RX des échantillons densifiés à 1800°C.

3.12 Annexe 3 : Analyse EBSD d'un échantillon W commercial avec les 3 méthodes de polissage

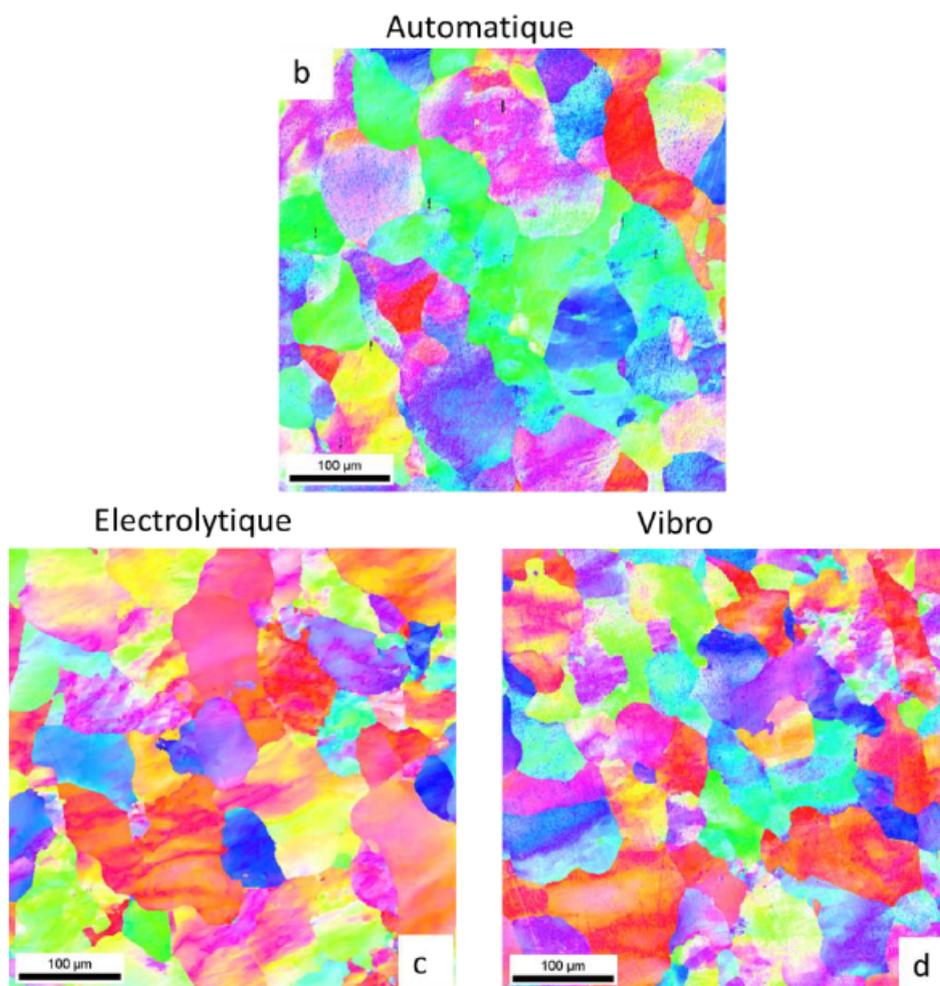


FIGURE 3.36 – Analyse EBSD d'un échantillon W commercial avec les 3 méthodes de polissage.

ETUDES DES ALLIAGES W-V-CR ET W-V

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous mettrons en évidence l'apport de l'ajout d'éléments d'alliages comme le chrome et/ou le vanadium sur les propriétés mécaniques et sur la résistance à la recristallisation du tungstène. Ces deux éléments ont montré par un passé récent leur apport bénéfique sur l'amélioration de la ductilité et la résistance à l'oxydation à haute température du tungstène. Ainsi, dans ce chapitre scindé en deux grandes parties, nous présenterons en premier les études menés sur l'alliage WV_2Cr_2 et en seconde partie l'étude des alliages W-V.

La première partie est consacrée à l'étude menée sur l'alliage WV_2Cr_2 , nous présenterons d'abord l'étude de l'optimisation du procédé SHS. En effet, tout au début de cette thèse, nous avons porté notre choix sur l'étude du tungstène (W) et de l'alliage WV_2Cr_2 . Le choix de cet alliage, WV_2Cr_2 est dû aux performances en compression très prometteuses qui avaient été obtenues par Sarah Dine lors de sa thèse [1]. L'essai de compression avait donné une ductilité de près de 30% à température ambiante. L'objectif est d'une part de continuer l'optimisation du procédé de synthèse SHS, notamment parce que nous travaillons sur des volumes plus importante, et, d'autre part, étudier l'influence de l'ajout de ces deux éléments d'alliages sur les propriétés mécaniques et sur la résistance à la recristallisation.

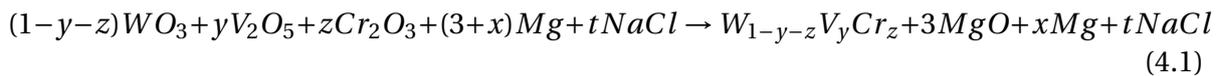
Dans la seconde partie, nous présenterons les résultats des études menées sur les alliages W-V. En effet, l'étude de l'alliage WV_2Cr_2 a montré l'effet bénéfique que le vanadium semble avoir sur la limitation de la croissance cristalline du tungstène [2]. En plus de cela, de récentes études ont montré que l'ajout du vanadium permettait de réduire la taille des grains, mais aussi d'améliorer les propriétés mécaniques du tungstène [3]. Dans

cette étude, nous avons effectué un travail d'optimisation de la composition des alliages afin de voir l'influence de la proportion massique en vanadium sur la taille des grains, mais également sur la résistance mécanique et thermique.

4.2 Alliage W-V-Cr

4.2.1 Synthèse SHS

Au regard des résultats de la mise en échelle du W pur, nous avons fait la synthèse de l'alliage WV₂Cr₂ aux deux températures, 1800K et 2500 K, mais uniquement avec les deux modèles utilisant un grand réacteur (GRAN et GRSN) dans le but de produire un maximum de poudre et d'éviter un changement d'échelle par la suite. Les synthèses ont été faites de la même manière qu'avec le W (Chapitre 2). Le calcul de la masse des réactifs nécessaire à la synthèse de l'alliage a été fait à partir de l'équation suivante :



Le magnésium est toujours mis en excès de 50% ($x=1,5$), y et z sont calculés de manière à obtenir la stœchiométrie désirée et t est une variable permettant d'obtenir la température adiabatique (T_{ad}) voulue. Le détail des calculs est présenté en annexe 1, section 4.7. Après synthèse SHS, les poudres sont caractérisées par DRX, MEB, et ICP.

4.2.1.1 Analyse DRX

La Figure 4.1 présente les diffractogrammes obtenus. Les diffractogrammes du W fabriqués avec GRSN et GRAN à 1800K sont sur la figure pour rappel. Ils montrent les pics associés à la phase cubique centrée du tungstène. En regardant la raie principale (110), on observe pour les deux alliages un élargissement du pic de diffraction couplé à une forte asymétrie. Cette asymétrie est plus marquée pour l'échantillon WV₂Cr₂-GRAN-1800K. Cet élargissement couplé d'asymétrie peut avoir plusieurs origines : microstructure, contraintes, inhomogénéité de composition... Dans ce cas précis de synthèse d'alliage W-V-Cr par SHS, ces élargissements asymétriques semblent provenir de l'inhomogénéité de composition car les conditions de synthèse peuvent favoriser soit une démixtion soit une hétérogénéité de l'alliage. En effet, la réaction étant trop rapide, elle ne permet pas aux éléments d'atteindre leur équilibre par diffusion. En faisant un zoom sur le premier pic, on observe également un léger déplacement des pics vers la droite, donc vers la position théorique des pics du vanadium et/ou du chrome.

Ainsi, pour mieux expliquer l'origine de cette asymétrie, nous avons fait à l'aide du logiciel Fityk une déconvolution du pic principal (110) de l'échantillon WV₂Cr₂-GRAN-1800K. Sur la Figure 4.2, la forme du pic peut ainsi s'expliquer si on considère qu'il résulte de la superposition de deux ou de plusieurs pics légèrement décalés les uns par rapport aux

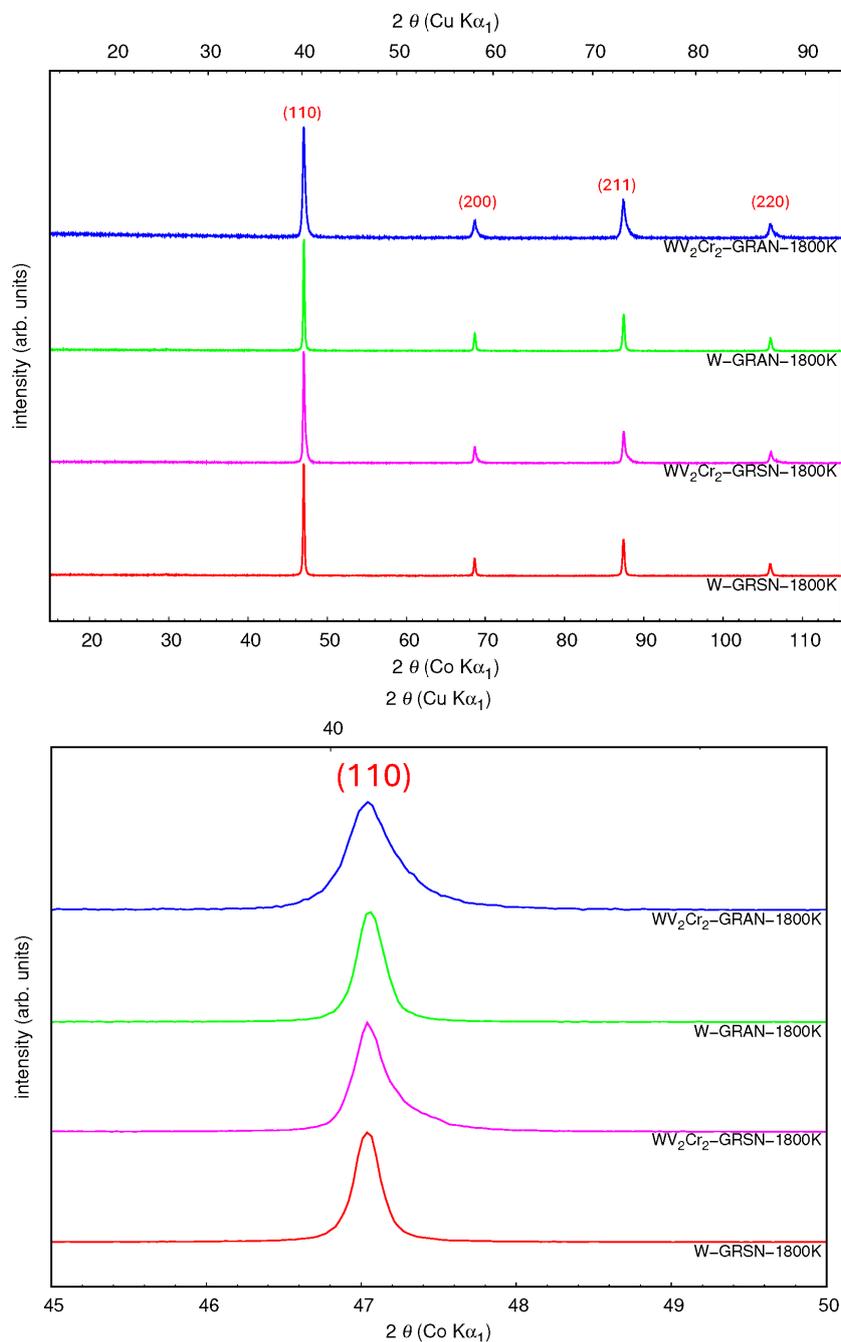


FIGURE 4.1 – Diffractogrammes des poudres de l'alliage W_2Cr_2 et W obtenues à partir des réacteurs GRSN et GRAN.

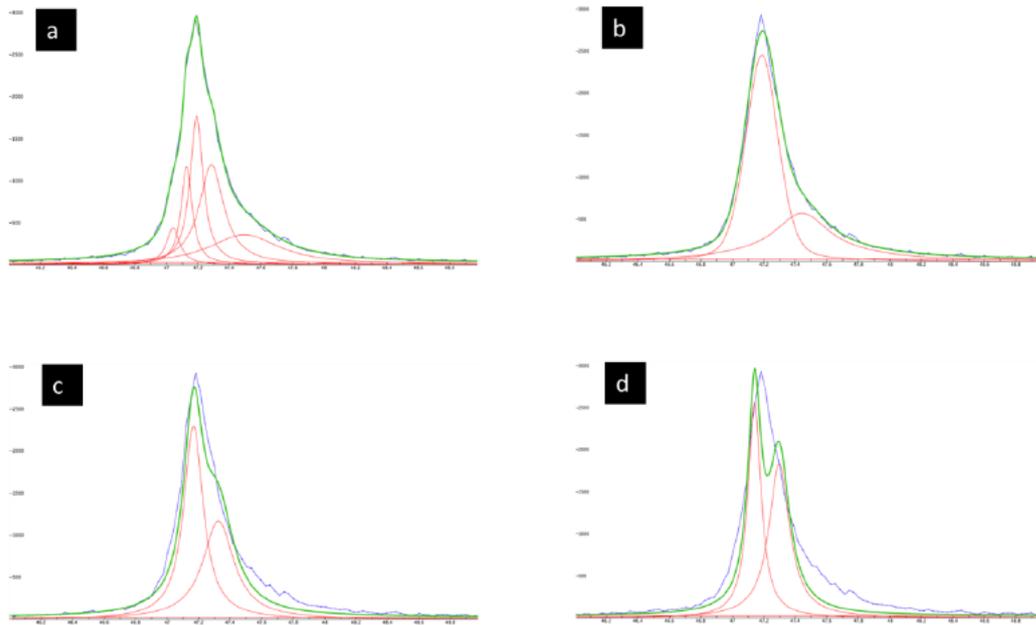


FIGURE 4.2 – Explications possibles relatives à la forme des pics.

autres, la présence de ces différents pics s'expliquant par l'existence de grains d'alliages W-V-Cr dont la composition peut théoriquement varier continument, puisque le diagramme de phase le permet et que la rapidité du procédé laisse penser que l'on peut rester loin de l'équilibre thermodynamique. Du fait que ces trois éléments cristallisent tous dans une maille cubique centrée avec des paramètres de mailles différents, il en résulte un élargissement couplé d'asymétrie ce qui est naturel si au moins l'une des conditions suivantes est remplie : (i) il existe une continuité de composition chimique, et le pic observé est la résultante d'un nombre important de pics proches Figure 4.2a et/ou (ii) il y a au moins deux pics larges, du fait de la présence d'au moins deux compositions distinctes, la largeur de chacune des composantes s'expliquant par une microstructure fine, Figure 4.2b. Si ces deux conditions sont imparfaitement remplies, on observera alors plutôt un pic présentant un épaulement 4.2c, et si aucune de ces conditions n'est remplie, même imparfaitement, le pic observé présentera la forme d'un doublet 4.2d dont la première partie sera la signature d'une phase riche en tungstène, la deuxième, celle d'une phase riche en V/Cr, et la largeur des pics sera alors instrumentale.

4.2.1.2 Analyse MEB

La Figure 4.3 présente les résultats de l'analyse MEB des poudres synthétisées à 1800K et 2500K. Les micrographies sont similaires à celles obtenues pour le W. Les poudres sont fortement agglomérées et les particules sont polydisperses. La taille de poudres obtenues à partir de GRSN est plus petite que celle obtenue avec GRAN. L'augmentation de la tem-

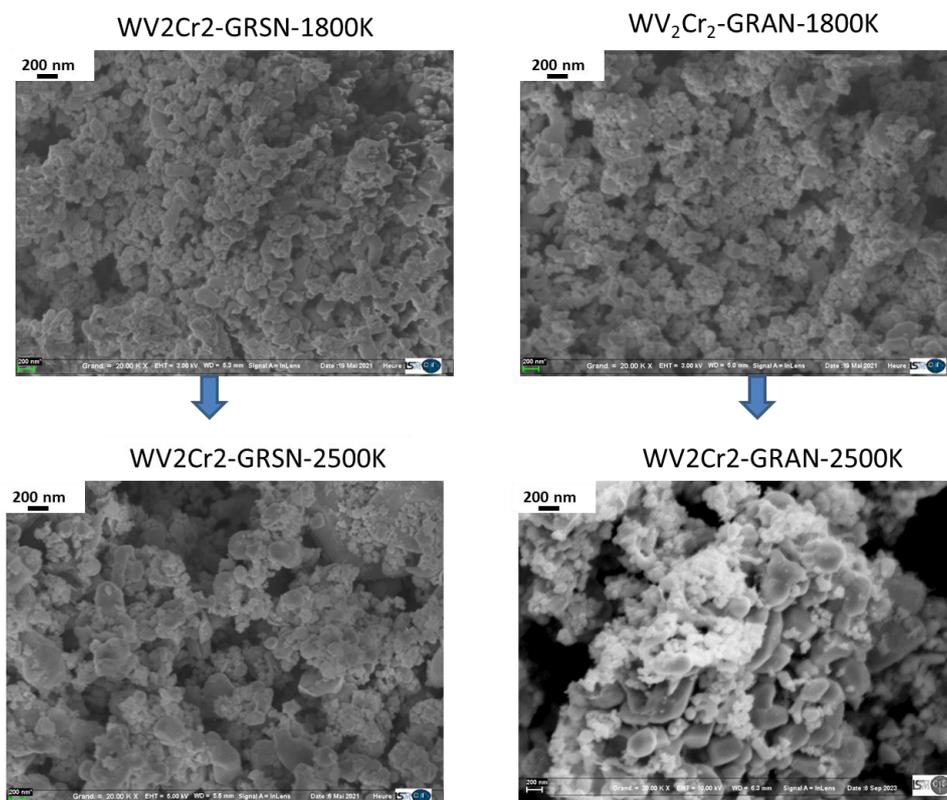


FIGURE 4.3 – Micrographies des poudres de l’alliage WV_2Cr_2 obtenues à partir des réacteurs GRSN et GRAN à 1800K et 2500K.

pérature présente ici encore le même effet, avec une taille des particules plus grandes à 2500K.

4.2.1.3 Mesures ICP

Le Tableau 4.1 présente les résultats des mesures ICP faites pour évaluer les vraies proportions (2% massique en V et Cr) des éléments d’alliages après synthèse SHS. Ces résultats montrent une perte massique des proportions du vanadium et du chrome, mais les quantités obtenues restent équivalentes pour les deux éléments d’alliage comme avant réaction. Pour expliquer cette perte nous devons considérer la possibilité que les oxydes V_2O_5 et Cr_2O_3 présentent une solubilité importante dans le NaCl. Soit la réaction est incomplète, malgré l’excès de 50% de l’agent réducteur, Mg, laissant des oxydes qui disparaissent lors de la lixiviation, soit la réaction est bien complète mais, lors de la lixiviation, le chrome et le vanadium présents à la surface des poudres s’oxydent et se dissolvent, ne laissant que les éléments d’alliages situés loin de la surface des poudres. Cet effet serait en effet d’autant plus marqué que les poudres présentent une faible granulométrie. Ainsi, pour vérifier cette hypothèse, il faudrait étudier les poudres par DRX et par ICP avant lixiviation afin de voir respectivement si les oxydes V_2O_5 et Cr_2O_3 sont présents, et si les proportions massiques

Echantillon	Pourcentage massique		
	Cr	V	W
WV2Cr2-GRSN-1800K	1,22	1,16	97,62
WV2Cr2-GRAN-1800K	1,03	1,23	97,74
WV2Cr2-GRSN-2500K	1,15	1,03	97,82
WV2Cr2-GRAN-2500K	1,49	1,19	97,32

TABLE 4.1 – Proportions massiques des éléments après synthèses SHS.

sont identiques avec celles obtenues après synthèse. Si l'on observe des oxydes par DRX avant lixiviation, alors la réaction était incomplète, si on ne les observe pas, mais que la proportion mesurée par ICP est la même qu'avant réaction, alors une partie des éléments d'alliages initialement inclus dans l'alliage, et vraisemblablement à la surface des poudres, disparaît lors de la lixiviation. Malheureusement, cette hypothèse ne peut être vérifiée car les mesures ICP n'ont été réalisées que bien après la synthèse du lot d'alliage W-V-Cr. Toutefois, elle sera vérifiée dans la partie destinée aux alliages W-V présentée plus loin.

4.2.2 Densification par SPS

Les résultats de la synthèse des poudres nous ont amenés à densifier uniquement les poudres obtenues à 1800K, en raison de leur taille de particules plus petites que celles obtenues à 2500K. Les essais de densification ont été faits à trois températures, 1650°C, 1800°C et 2000°C avec un temps de palier de 5min et une pression de 100MPa.

4.2.2.1 Profil de déplacement

La Figure 4.4 présente les profils de déplacements des pistons lors de la densification des échantillons à 2000°C pour les poudres synthétisées avec GRSN et GRAN. Les profils pour les densifications à 1800°C sont présentés en annexe 2, section 4.8. Les profils sont assez similaires pour les deux échantillons. On remarque que le premier pic de densification apparaît à 600°C, température à laquelle la pression maximale de 100 MPa est atteinte. Pour ces deux échantillons, on remarque un décalage du pic de densification et du pic de fusion des oxydes. L'échantillon WV2Cr2-GRSN-2000°C présente une température de fin de densification plus basse et un pic de fusion moins intense (1100°C et 1550°C). Cette différence de profil semble être due à la différence de granulométrie présentée ci-dessus.

4.2.2.2 Densité

Le Tableau 4.2 présente les valeurs de densité obtenues par pycnométrie. La Figure 4.5 illustre l'évolution de la densité des deux échantillons en fonction de la température de densification. Les deux échantillons présentent des valeurs similaires à la même température. Ces résultats diffèrent avec ceux qu'avait obtenus S. Dine lors la densification du même échantillon à 2000°C [1]. Cette différence est sans doute liée à la différence du

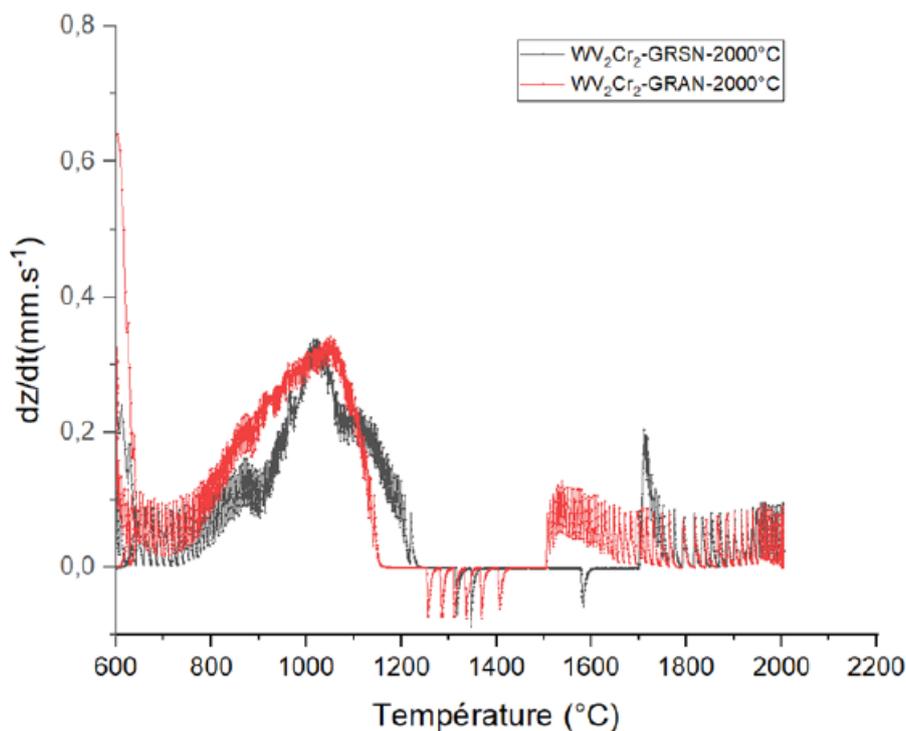


FIGURE 4.4 – Profils de déplacement des pistons lors de la densification des échantillons GRSN et GRAN densifiés à 2000°C.

Echantillon	Température de densification		
	1650°C	1800°C	2000°C
WV2Cr2-GRSN-1800K	83,9	92,4	94,5
WV2Cr2-GRAN-1800K	85,8	93,9	94,8

TABLE 4.2 – Densité relative des massifs WV2Cr2 densifiés au trois températures.

taux d'oxyde amorphe présente dans la poudre lors de la synthèse SHS. Le taux d'oxyde amorphe était plus élevé, et se traduisait par un pic de fusion très intense. Cette fusion importante facilitait également l'obtention d'une densité de maximale de 100% pour leurs massifs. Toutefois, ils avaient une difficulté à obtenir des massifs très épais comme les nôtres lors de leurs études car ils avaient une perte de matière importante, la fusion des oxydes entraînant leur sortie du moule.

4.2.2.3 Analyse structurale

A la suite du polissage, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X. La Figure 4.6a montre les diffractogrammes des échantillons frittés à 1650°C. On remarque les

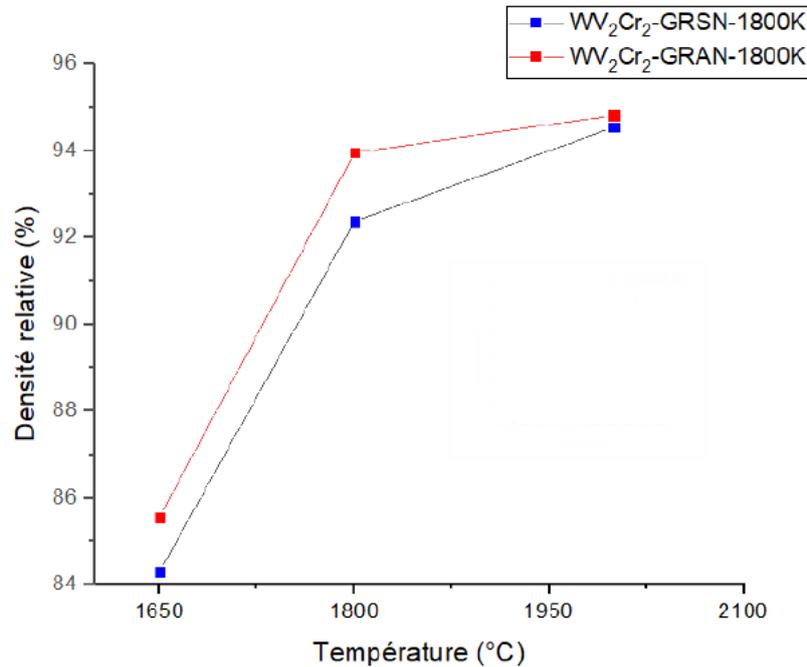


FIGURE 4.5 – Evolution de la densité en fonction de la température de consolidation SPS des alliages WV_2Cr_2 à partir de poudres synthétisés dans GRSN et GRAN à 1800 K.

pics associés à la phase cubique centrée du W, mais aussi la présence d'une autre phase en très faible proportion pour l'échantillon WV_2Cr_2 -GRAN-1650°C. Cette phase est un oxyde mixte de tungstène vanadium WVO_4 . Elle confirme la présence d'oxyde amorphe dans nos poudres, la température étant suffisante pour cristalliser cet oxyde, mais insuffisante pour le fondre. En comparant les diffractogrammes des poudres, Figure 4.1, nous constatons que les massifs présentent un plus grand élargissement des pics avec une asymétrie moins marquée. Toutefois, lorsqu'on augmente la température de frittage (1800°C et 2000°C) cet oxyde mixte disparaît comme le montrent les diffractogrammes de la Figure 4.6b qui présentent uniquement les pics de la phase du W. Les pics deviennent plus fins en raison du grossissement des grains sous l'effet de l'augmentation de la température.

4.2.2.4 Analyse EBSD

Les cartographies de la Figure 4.7 montrent la microstructure des deux alliages en fonction de la température de densification et du type de réacteur. Les microstructures présentent des grains micrométriques avec des gradients d'orientations cristallines. Ces gradients sont plus marqués pour les échantillons obtenus à partir du grand réacteur avec noyaux (GRAN). Ils ont tendance à disparaître avec l'augmentation de la température. En termes de taille de grains, à 1650°C, on constate que l'échantillon GRAN présente une taille de grains plus petite que celle obtenue pour GRSN. Toutefois, à 1800 et 2000°C, les deux échantillons présentent des tailles de grains assez similaires. En comparaison au tungstène

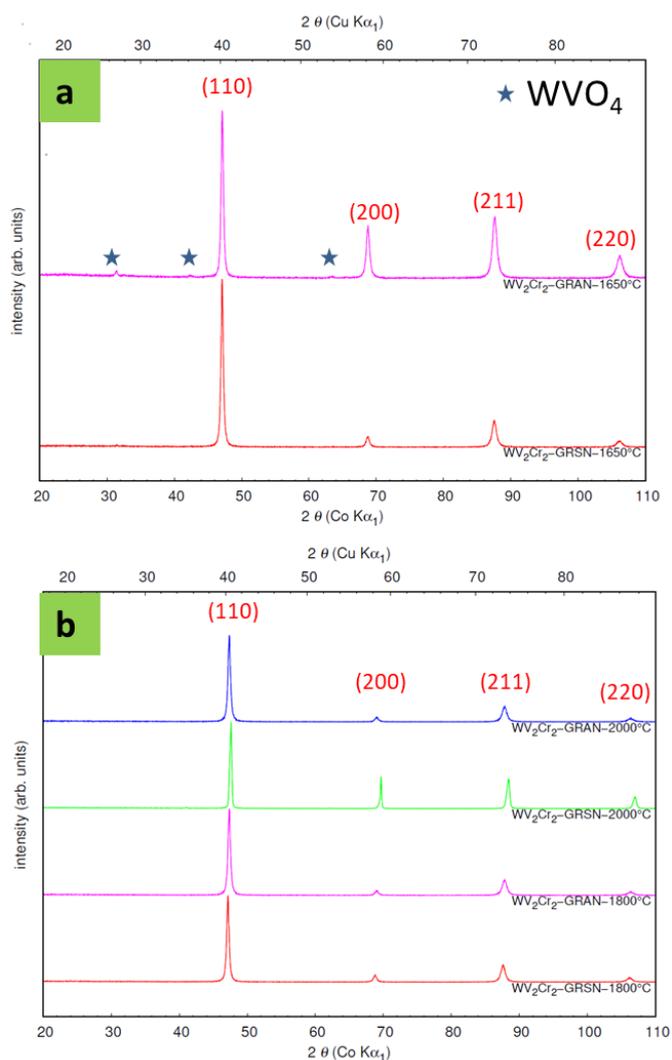


FIGURE 4.6 – Diffractogrammes des massifs de l’alliage WV₂Cr₂ consolidés par SPS à 1650°C, 1800°C et 2000°C à partir de poudres obtenues à partir des deux modèles de grands réacteurs, GRSN et GRAN, à 1800K.

Echantillons	Microdureté Vickers (HV)		
	1650°C	1800°C	2000°C
WV2Cr2-GRSN	339,9 ± 13	344,3 ± 6	332,7 ± 17
WV2Cr2-GRAN	375 ± 15	316,4 ± 8	318,7 ± 10
W-GRSN	308,7 ± 10	313,1 ± 7	336,3 ± 5

TABLE 4.3 – Microdureté en fonction de la température de densification pour WV2Cr2-GRSN et WV2Cr2-GRAN. Pour comparaison, les valeurs du W-GRSN sont rappelées.

obtenu dans les mêmes conditions (Figure 3.24 à 1650°C, 3.27 à 1800°C, 3.29 à 2000°C), on voit clairement une taille des grains plus petits pour les alliages WV2Cr2. Cette taille de grain semble être liée à la présence des deux éléments d'alliage (le vanadium et le chrome), mais, sans doute, plus particulièrement au vanadium qui a déjà montré sa capacité à empêcher la croissance cristalline du W [3].

4.2.2.5 Analyse EDX

Les analyses EDX ont été faites dans le but de d'évaluer la répartition des éléments dans l'alliage. La microstructure montre une hétérogénéité de l'alliage, avec des zones riches en W (marquées 1 sur la Figure 4.8) et en V et Cr (marquées 2). Toutefois, malgré cette forte ségrégation des éléments d'alliage dans ces deux zones, la cartographie élémentaire de l'échantillon WV2Cr2-GRAN-1650°C montre bien que toutes les zones de l'échantillon comportent, à des degrés variables, donc, les trois éléments : cette cartographie montre en effet que dans les zones très riches en W, les deux éléments d'alliages sont présents et inversement. Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature pour des massifs binaires de W-V et W-Cr denses, présentant des régions plus ou moins riches en W et V ou Cr [4, 5].

4.2.3 Essais mécaniques

4.2.3.1 Test de microdureté

Comme pour le tungstène, les mesures de microdureté ont été faites pour ces alliages WV2Cr2 en appliquant une charge de 200 g (1,96 N) pendant 10s. Cette étude permet de voir l'influence des deux éléments (V et Cr) sur la résistance à la pénétration des alliages base W. La Figure 4.9 présente l'empreinte de l'échantillon qui ne présente pas de fissure aux coins comme ce qui a été observé avec le tungstène pur (Figure 3.31). Les valeurs de microdureté sont présentées dans le Tableau 4.3. A 1650°C, l'échantillon WV2Cr2-GRAN-1650°C qui a présenté la taille de grains la plus petite à une microdureté plus élevée. Cette microdureté diminue avec la taille de grains qui augmente avec la température (1800 et 2000°C). Ces résultats montrent l'effet bénéfique de l'ajout du chrome et du vanadium sur la dureté du tungstène. De plus, ils sont en accord avec ceux présentés dans la littérature, et qui ont été élaborés par voie de métallurgie des poudres.

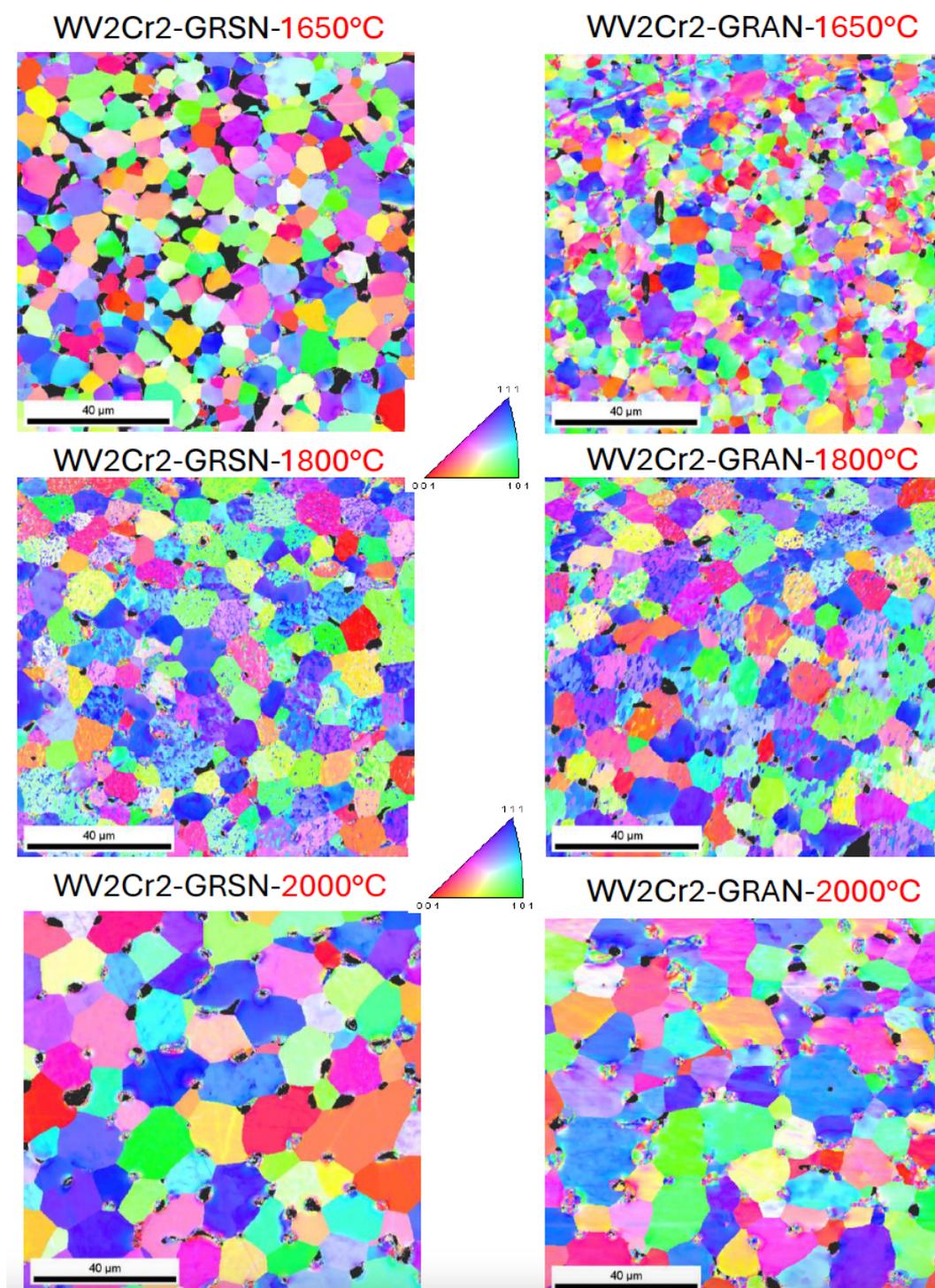


FIGURE 4.7 – Cartographies EBSD des massifs de l’alliage WV2Cr2 consolidés par SPS à 1650°C et 1800°C à partir de poudres synthétisés avec GRSN et GRAN à 1800K.

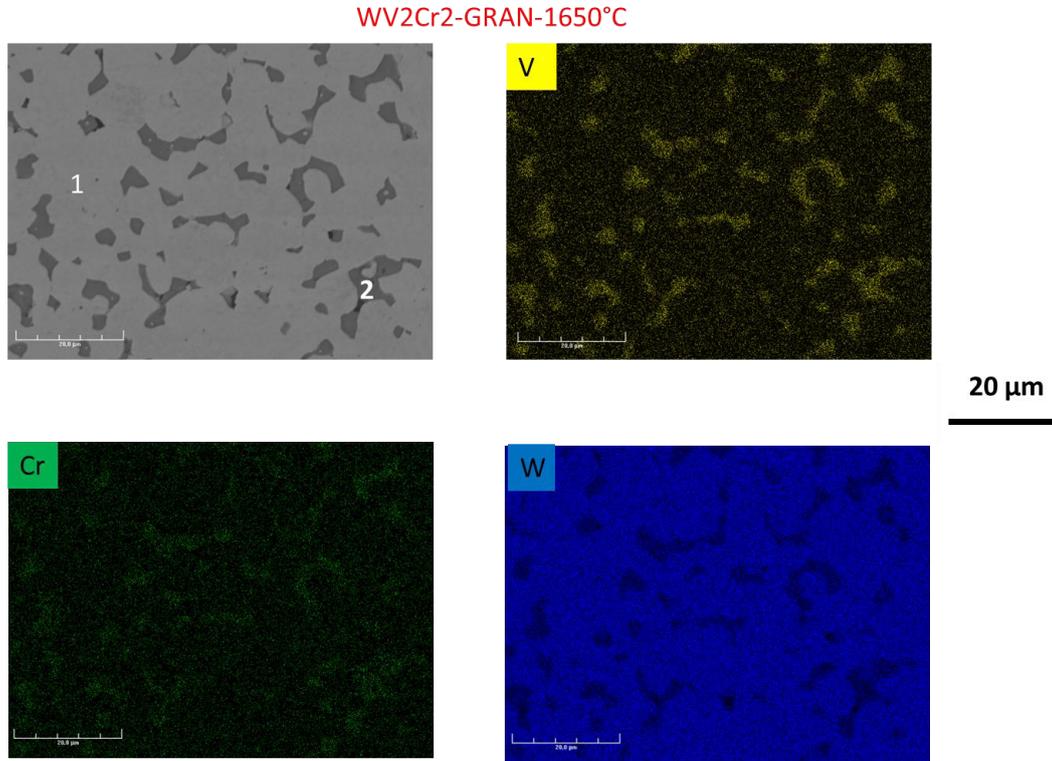


FIGURE 4.8 – Analyse EDX de l'échantillon WV2Cr2-GRAN-1650°C.

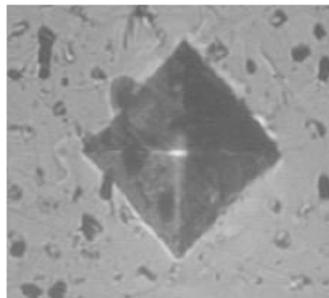


FIGURE 4.9 – Empreinte de l'alliage WV2Cr2-GRSN-1800°C.

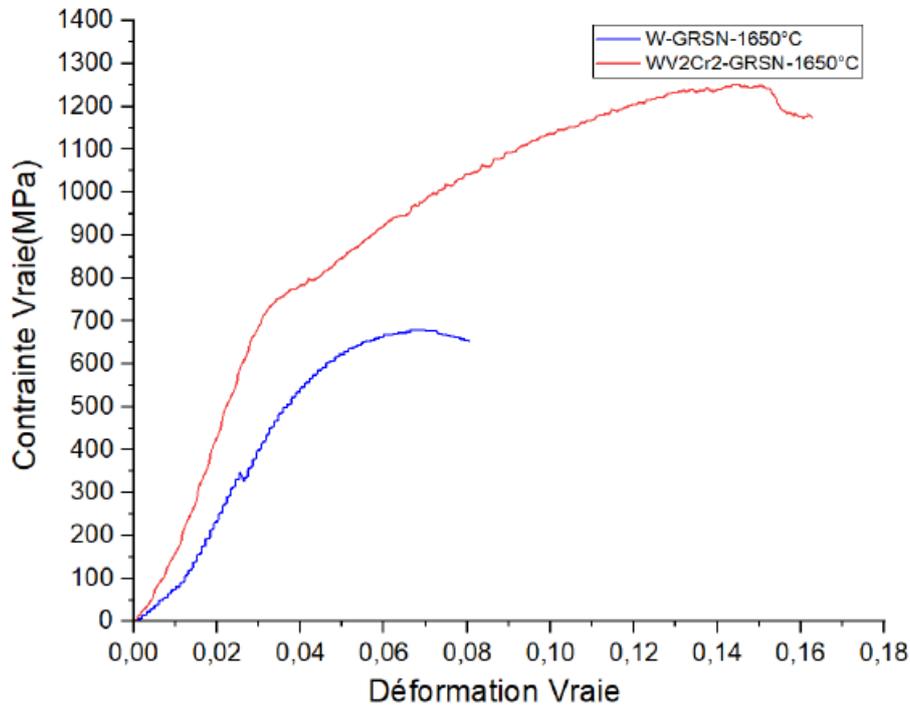


FIGURE 4.10 – Essai de compression des alliages WV2Cr2.

4.2.3.2 Essais de compression

Les échantillons densifiés à 1650°C, de diamètre 15 mm et d'une épaisseur de 5 mm ont été utilisés pour faire les essais de compression, car leurs dimensions permettent de prélever des éprouvettes adéquates pour ce type d'essais. Pour l'échantillon WV2Cr2-GRAN-1650°C, nous n'avons pas pu faire l'essai de compression en raison d'une erreur de dimensionnement lors de la découpe. La Figure 4.10 présente l'allure des courbes de compression de l'alliage WV2Cr2-GRSN-1650°C à température ambiante en comparaison au tungstène pur obtenu dans les mêmes conditions (W-GRSN-1650°C). Nous observons que la limite élastique, la contrainte maximale et la ductilité (11%) sont plus grandes que celles obtenues pour le W-GRSN-1650°C. Cet essai montre l'effet bénéfique de l'ajout d'élément d'alliage comme le V et le Cr sur l'amélioration de la ductilité du tungstène. Toutefois, on n'obtient pas la même ductilité que l'échantillon WV2Cr2 de référence (30%) présenté dans le chapitre 1 (Figure 1.16). Cette différence est due à la différence de densité entre les échantillons. En effet, lors de notre étude nous avons une très grande difficulté à avoir une densité relative > 99% en raison d'une limitation de la machine SPS, mais aussi de la faible présence d'oxyde amorphe dans nos poudres : l'optimisation de la procédure de lixiviation a en effet permis de limiter les oxydes résiduels, limitant la quantité des produits fusibles, permettant d'obtenir des échantillons plus épais, mais rendant le frittage plus difficile.

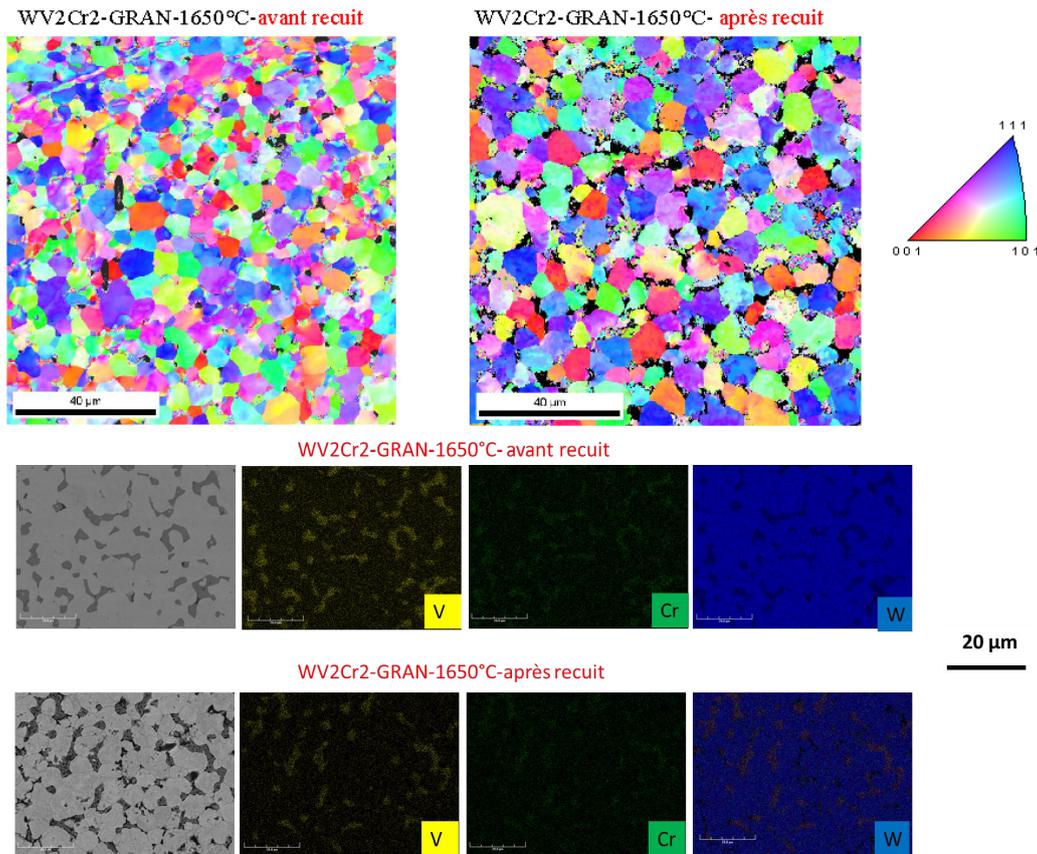


FIGURE 4.11 – Cartographies ABSD et EDX de l'alliage WV2Cr2 avant et après recuits.

4.2.4 Essais de recuits

L'étude de la stabilité thermique des alliages de W permet de prédire leur comportement dans les réacteurs de fusion. Le tungstène est bien connu pour sa recristallisation à haute température [6, 7], ce qui est naturellement exacerbé du fait de la nanostructure. Ainsi, nous avons fait des essais de recuits en collaboration avec les Mines de Saint-Etienne afin de voir l'influence des éléments d'alliages sur la recristallisation. Les essais ont été faits à 1000°C pendant 1 heure sous atmosphère d'argon. Il ressort de ces tests que les alliages WV2Cr2 présentent une bonne stabilité thermique, car les analyses EBSD et EDS avant et après test présentent la même microstructure avec une taille de grains qui évolue très peu (Figure 4.11). De plus, cette caractérisation par EDX montre aussi des joints de grains plus marqués après recuit.

4.2.5 Conclusion sur les alliages W-V-Cr

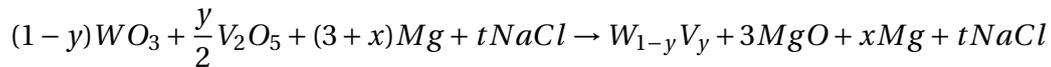
L'étude des alliages WV2Cr2 a été faite dans le but de consolider la mise en échelle du procédé de synthèse SHS et d'évaluer l'apport potentiel des deux éléments d'alliages (V

et Cr) destinés à une future utilisation comme matériaux d'armure du divertor de futures machines de fusion magnétique. Il ressort de cette étude une consolidation de la mise en échelle du procédé SHS car la synthèse de l'alliage à partir des deux modèles de grands réacteurs (GRSN et GRAN) a donné des résultats similaires en analyse par DRX et par MEB. Les poudres ne présentent que la phase cubique centrée du W. Les microstructures sont les mêmes que celles du W pur. Elles sont constituées de particules sphériques fortement agglomérées avec une taille ne dépassant pas les 500 nm. Après synthèse de la poudre, l'étude de la densification a également montré une consolidation de la mise en échelle. Les deux alliages présentent des grains micrométriques avec des gradients d'orientations cristallines, ces gradients pouvant induire la ductilité du matériau. Cette ductilité est très faible au regard des essais de compression. Cela est sans doute lié à la faible densité des échantillons (85% à 1650°C). En effet, la difficulté majeure de cette étude est l'obtention de massifs denses. L'amélioration de la synthèse des poudres par la modification de la procédure de lixiviation a pour conséquence une réduction de la quantité d'oxyde en surface des poudres, pourtant nécessaires à l'obtention d'une phase liquide essentielle à l'obtention d'échantillons denses. L'étude de la stabilité thermique a montré une bonne résistance à haute température (1000°C, 1h) des alliages WV₂Cr₂. Dans l'avenir un travail d'optimisation de la densification est donc nécessaire pour améliorer la densité mais également, par voie de conséquence, pour améliorer les propriétés mécaniques en compression comme en traction.

4.3 Alliages W-V

4.3.1 Synthèse SHS

Les résultats de l'étude des alliages WV₂Cr₂ synthétisés à partir des deux modèles de grand réacteur nous ont montré l'effet que le vanadium semble avoir sur la croissance cristalline. En plus de cela, de récentes études ont montré que l'ajout du vanadium permettait de réduire la taille des particules, mais aussi d'améliorer les propriétés mécaniques du tungstène [8, 9]. De ce fait, nous avons choisi de nous concentrer sur la synthèse d'alliage tungstène - vanadium (W-V), en choisissant initialement des proportions massiques de 3, 4 et 8% V. Les synthèses ont été faites de la même façon que pour le W, mais uniquement à partir du grand réacteur sans noyaux (GRSN) à 1800K. Le choix de cette configuration de réacteur et de cette température de synthèse a été dicté par les résultats obtenus précédemment. En effet, les deux modèles de grand réacteur ont donné des résultats très similaires lors de la synthèse de W et WV₂Cr₂. De plus, le grand réacteur sans noyaux (GRSN) permet d'obtenir des masses de poudres plus conséquentes que grand réacteur avec noyaux (GRAN), et est plus simple à mettre en œuvre. La plus basse des températures de synthèse a été choisie (1800K), car les synthèses ont montré que la taille des particules augmente avec l'augmentation de la température. Les masses des réactifs ont été déterminées grâce aux tables thermodynamiques en se basant sur la réaction ci-dessous :



Nous travaillons toujours avec un excès de 50% en Mg ($x=1,5$). Le détail des calculs est présenté en annexe 1, section 4.7. Après synthèse, nous avons fait les différentes caractérisations pour voir l'effet du vanadium sur la taille des particules et la microstructure après densification.

4.3.1.1 Analyse DRX

La Figure 4.12 illustre les résultats d'analyse par DRX des échantillons obtenus comparés au tungstène pur obtenu dans les mêmes conditions de synthèse. Les diffractogrammes montrent les pics caractéristiques de la structure cubique centrée du tungstène avec l'absence de phase d'oxyde cristallisé. Ces pics présentent comme ceux des alliages WV2Cr2 un élargissement doublé d'asymétrie, provenant sans doute d'une inhomogénéité chimique des alliages. Or, à la température où la synthèse se produit, il ne devrait pas avoir cette inhomogénéité au regard du diagramme binaire W-V (Figure 4.13). Les conditions de réaction SHS seraient donc trop rapides pour que l'alliage puisse atteindre l'équilibre thermodynamique. En faisant un zoom sur le premier pic, on remarque, par rapport au tungstène pur, un décalage à droite, la position des pics se rapprochant de la position des pics du vanadium selon la loi de Vegard. Ce décalage est plus important avec l'échantillon WV8. Pour obtenir ce résultat de décalage des pics, un travail de correction liée à une erreur de positionnement de l'échantillon lors de l'analyse RX a été fait et est détaillé en Annexe 3, section 4.9. Ces résultats diffèrent de ceux de W. Guo *et al.* lors de la synthèse d'alliage W-V par mécanosynthèse [10]. En effet, l'élargissement et l'asymétrie des pics n'étaient pas mis en évidence. Seule, l'apparition d'une seconde phase d'alliage Mo-V était mise en évidence, la présence du molybdène étant due aux billes utilisées lors de leur broyage.

4.3.1.2 Analyse MEB

L'analyse par MEB a été faite pour les trois échantillons (WV3, WV4, WV8) synthétisés à 1800K dans GRSN) en mode électrons secondaires. Les micrographies de la Figure 4.14 montrent des particules sphériques pour tous les échantillons avec la présence d'aiguilles de diamètre nanométrique (whiskers) pour les deux échantillons WV4 et WV8. Cette présence d'aiguilles est plus marquée pour l'échantillon WV8 qui a la proportion en vanadium la plus élevée. La taille des particules sphériques ne dépasse pas les 500 nm, et celle des aiguilles 50 nm de diamètre. Si la composition de ces aiguilles se relevaient être plus riche en vanadium, elle pourrait expliquer partiellement l'asymétrie des pics. Toutefois, nous ne pouvons pas la vérifier de façon qualitative par EDX en raison de leur taille nanométrique, laquelle est donc beaucoup plus petite que la poire d'interaction, (i.e. entre la matière et le faisceau d'électrons), et cette technique ne peut donc pas être utilisée ici. Comme pour le tungstène pur, les microstructures sont très fortement agglomérées et les particules polydisperses.

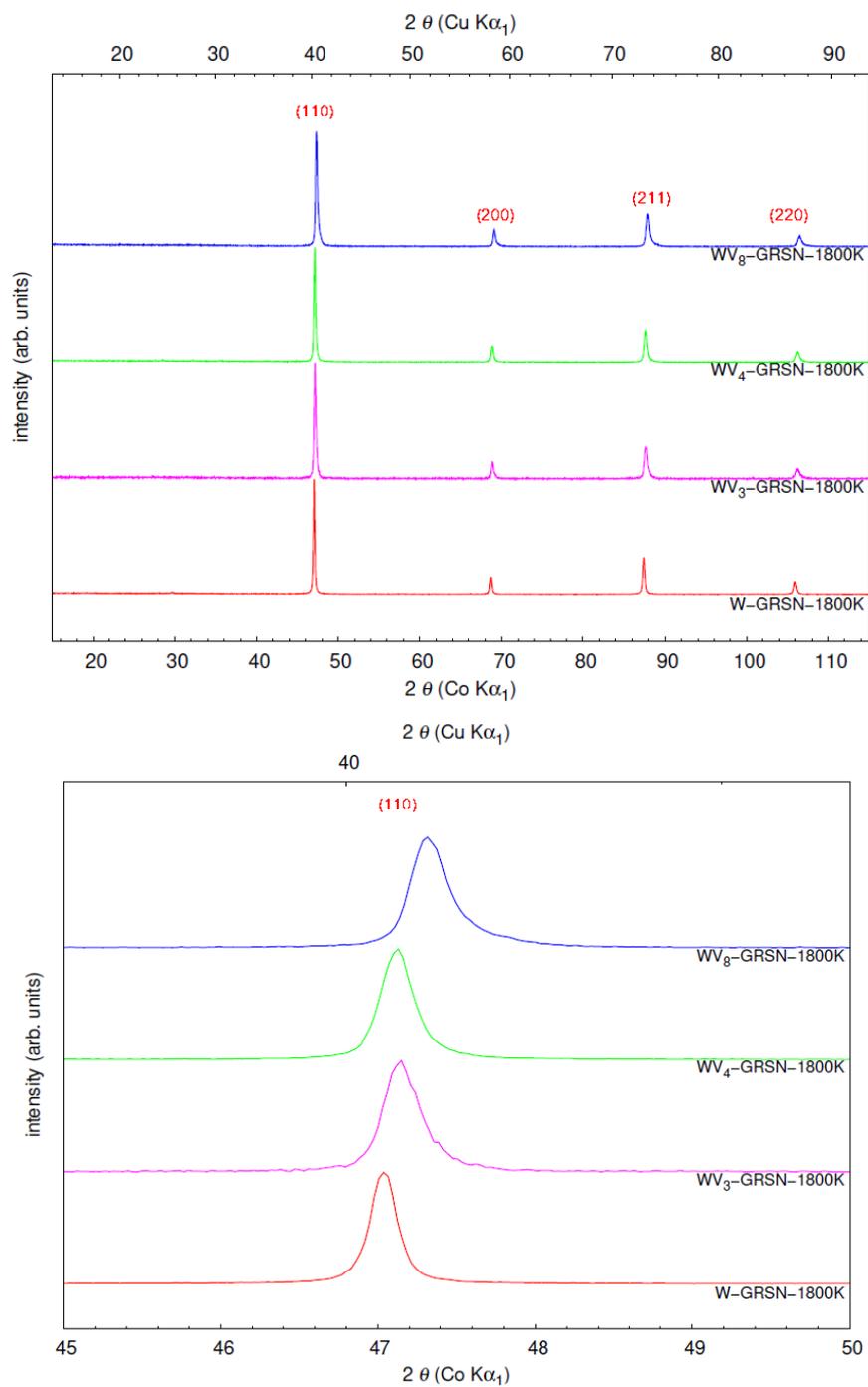


FIGURE 4.12 – Diffractogrammes poudres des alliages WV3, WV4 et WV8 obtenus à partir des réacteurs GRSN.

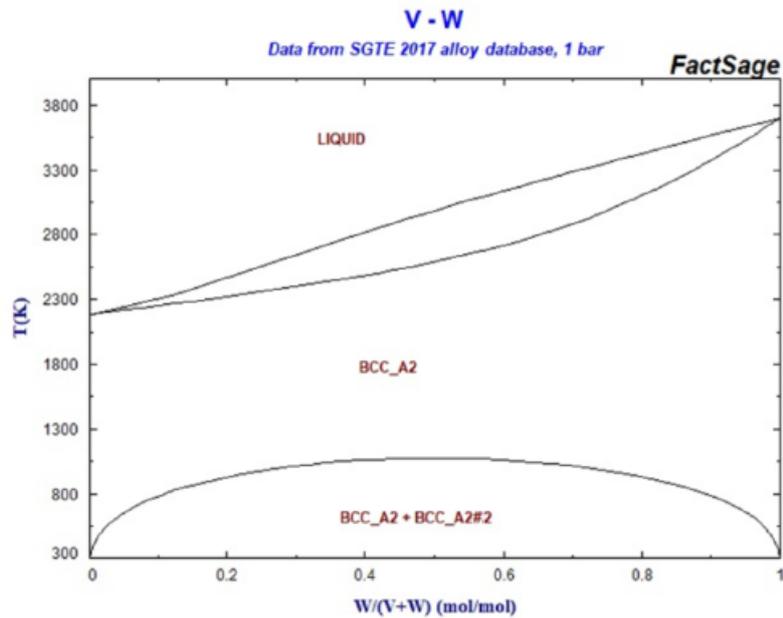


FIGURE 4.13 – Diagramme de phase binaire W-V (SGTE 2017 Alloy database, 1 bar).

4.3.1.3 Analyse DLS

L'analyse par DLS permet d'avoir une vision complémentaire sur la répartition granulométrique des poudres en apportant une information sur les poudres polycristallines et les agglomérats. La Figure 4.15 montre les proportions en taille des différents alliages W-V étudiés. Ces trois alliages présentent une répartition en taille de grain assez similaire. Ils présentent la même polydispersité avec une taille de particules légèrement plus petite pour l'échantillon WV4.

4.3.1.4 Analyse ICP

Comme pour les alliages WV2Cr2, les mesures par ICP ont été faites dans but de vérifier si les proportions massiques en vanadium dans les poudres finales correspondaient à ce qui était attendu. Les résultats des mesures sont présentés dans le Tableau 4.4 et illustrés sur la Figure 4.16. Ils montrent que l'on n'atteint pas les proportions initiales en vanadium pour tous les échantillons (courbe bleue). L'étude de cette différence de composition sera effectuée par la suite, en élargissant le domaine de compositions analysé.

4.3.2 Densification SPS

La densification des alliages W-V a été faite suivant le même programme utilisé pour les poudres de tungstène. Nous avons fixé la pression à 100 MPa et le temps de palier à 5 min. Pour ce lot, nous avons uniquement choisi de faire une densification à partir des

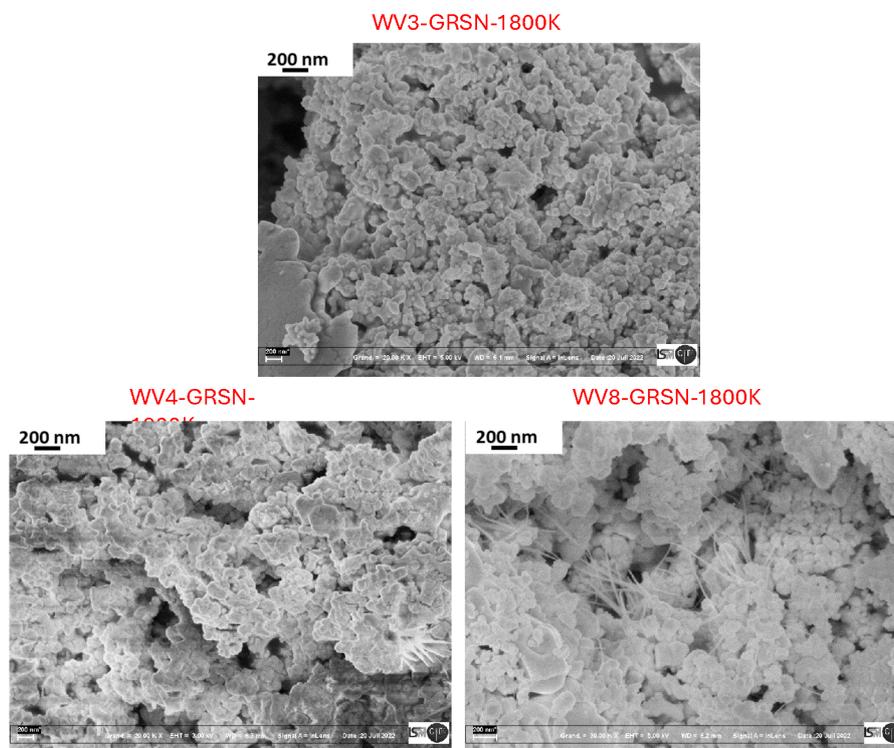


FIGURE 4.14 – Micrographies des poudres des alliages W-V obtenus à partir des réacteurs GRSN à 1800K.

Echantillons	Pourcentage massique	
	V	W
WV3-GRSN-1800K	2,1	97,9
WV4-GRSN-1800K	2,8	97,2
WV8-GRSN-1800K	5,1	94,9

TABLE 4.4 – Proportions massiques en V et W mesurées après synthèses SHS.

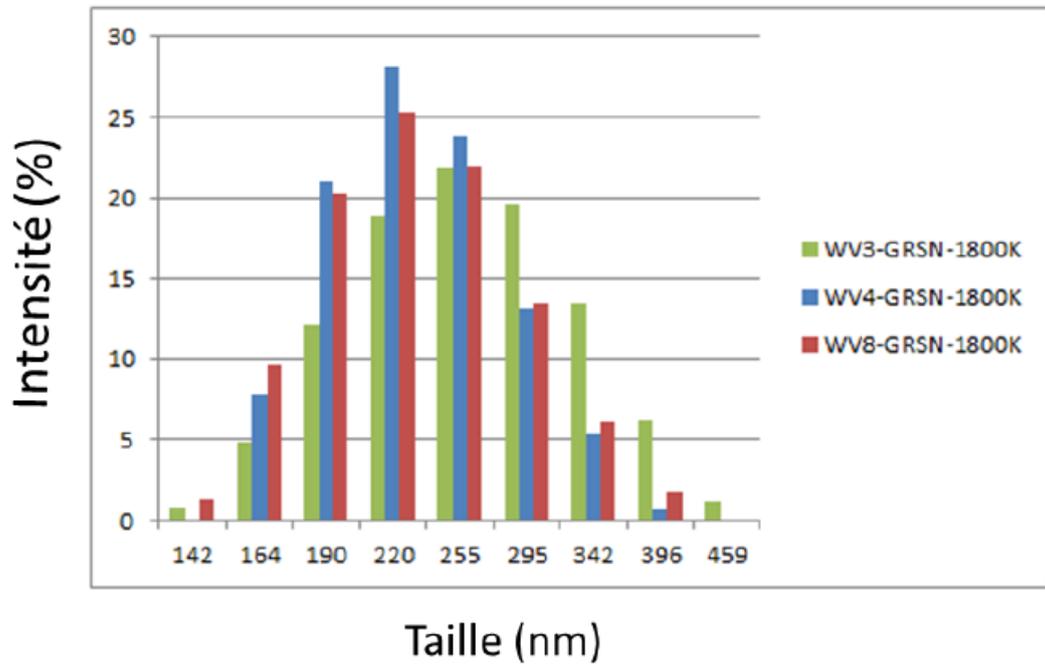


FIGURE 4.15 – Répartitions granulométriques des alliages W-V.

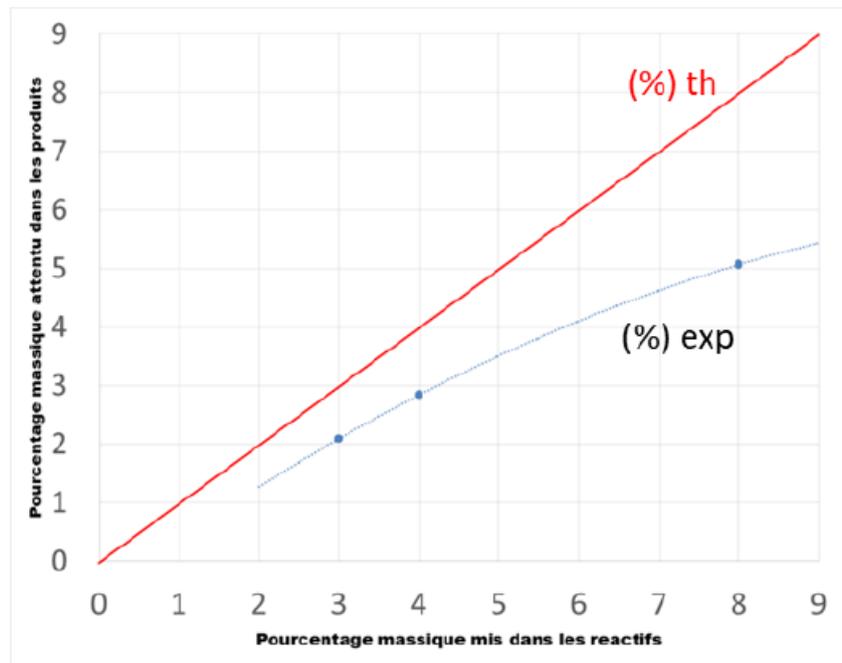


FIGURE 4.16 – Mesures ICP de la teneur en vanadium des échantillons WV3, WV4 et WV8.

moules de diamètre 15 mm et d'épaisseur 5 mm afin d'obtenir des éprouvettes permettant de faire d'autres essais (Chocs thermique, traction, ...). En raison de la taille des échantillons à consolider, seules les températures de densification 1650°C et 1750°C ont été essayées. Il est à rappeler que les essais réalisés à une température supérieure à 1650°C se faisaient en utilisant des moules de diamètre 8 ou 10 mm à cause des limites de la machine. Néanmoins, pour ce lot, nous avons essayé avec des moules de diamètre 15 mm à une température de 1750°C.

4.3.2.1 Profils de déplacement

La Figure 4.17 présente les profils de déplacement de trois échantillons (W-V synthétisés à 1800K dans GRSN) pour les deux températures de densification (1650°C et 1750°C). Les profils présentent une petite différence. Pour les deux échantillons, WV3-GRSN-1750°C et WV4-GRSN-1750°C, on observe un début de frittage dès l'application de la pression maximale à 600°C. Ce pic se termine vers 1100°C, et vers 1300°C comme indiqué par la flèche orange, un nouveau pic plus intense apparaît. Ce pic correspond probablement à la fusion des oxydes de WV_xO_y et W_xO_y . L'identification de ces oxydes a été faite en arrêtant le frittage de l'échantillon WV4-GRSN-1800K à 1050°C juste avant l'apparition du pic présenté en orange sur les profils (Figure 4.18). Ces oxydes étaient sans doute amorphes dans la poudre de base, ce qui expliquerait qu'ils n'aient pas été détectés aux rayons X. De plus, il est plus intense pour l'échantillon WV4. Enfin, vers 1750°C apparaît le dernier pic qui correspond probablement à la fusion de l'oxyde mixte WVO_4 (flèche violette). A la fusion, cet oxyde mixte doit fluier à l'extérieur de l'échantillon et ne reste visible que sur les diffractogrammes des échantillons densifiés à 1650°C. Toutefois, pour l'échantillon WV8, le pic de densification vers 1300°C n'est pas présent. Cette absence serait due à une proportion d'oxyde beaucoup plus faible et il semblerait donc que la présence de vanadium, dans nos conditions de synthèse (y compris la lixiviation) ait un rôle favorable à une augmentation de la résistance à l'oxydation des poudres.

4.3.2.2 Densité relative

Les valeurs de la densité relative des trois échantillons densifiés par SPS sont reportés dans le Tableau 4.5. La densité relative des deux alliages augmente avec la température. Une densité optimale est atteinte à 1750°C pour les échantillons WV4 et WV8. Si l'on compare avec les résultats obtenus sur le W pur, il semblerait que le vanadium facilite la densification. Les densités sont plus importantes que celles obtenues pour l'alliage WV2Cr2.

4.3.2.3 Analyse DRX

La Figure 4.19 montre les diffractogrammes des échantillons frittés à 1650°C et à 1750°C. Pour l'échantillon WV3, on note la présence de trace d'oxyde WVO_4 à 1650°C. Cette phase d'oxyde a tendance à disparaître à 1750°C, et semble correspondre à un pic observé à 1700°C sur le profil de déplacement de la Figure 4.17 lors de la densification. Ces résultats diffèrent de ceux des échantillons WV4 et WV8 qui ne présentent que la structure cubique centrée du tungstène aux deux températures de synthèse. Comparés aux diffractogrammes des

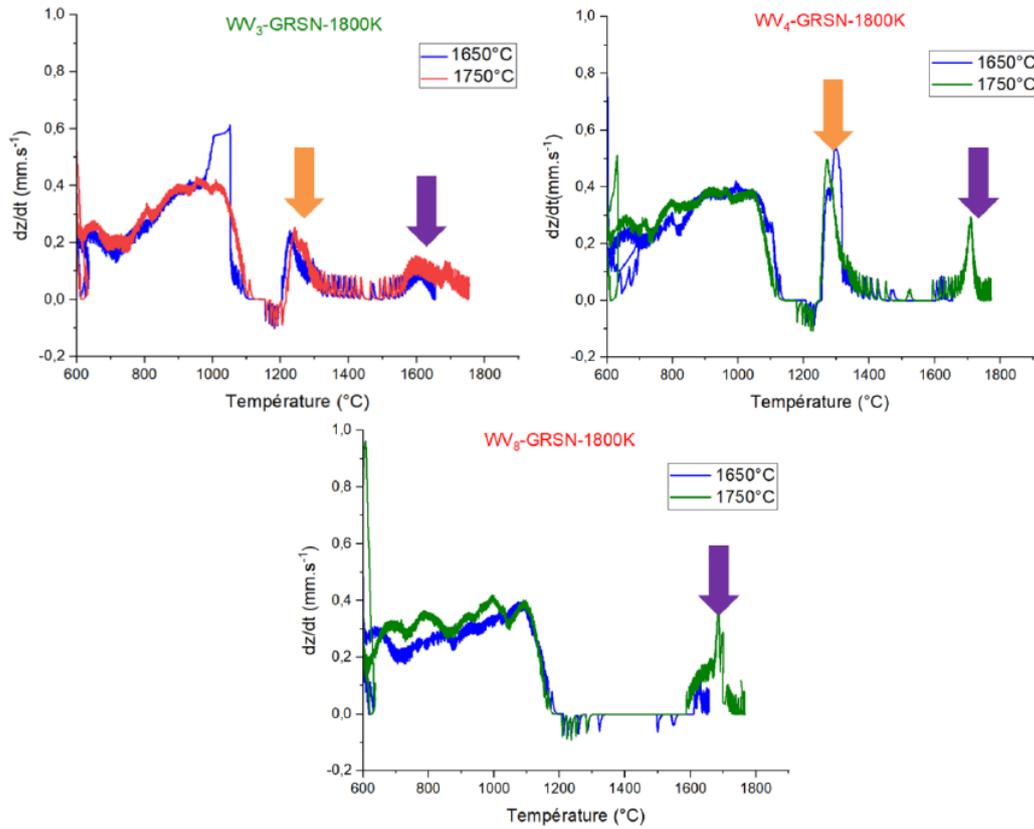


FIGURE 4.17 – Profils de déplacement des pistons du SPS lors de la densification des échantillons W-V aux différentes températures de densification.

Echantillons	densité relative (%)	
	1650°C	1750°C
WV3-GRSN-1800K	90,1	94,5
WV4-GRSN-1800K	84,4	100
WV8-GRSN-1800K	85,8	100

TABLE 4.5 – Mesures de densité relative (%) des alliages W-V en fonction de la température de densification.

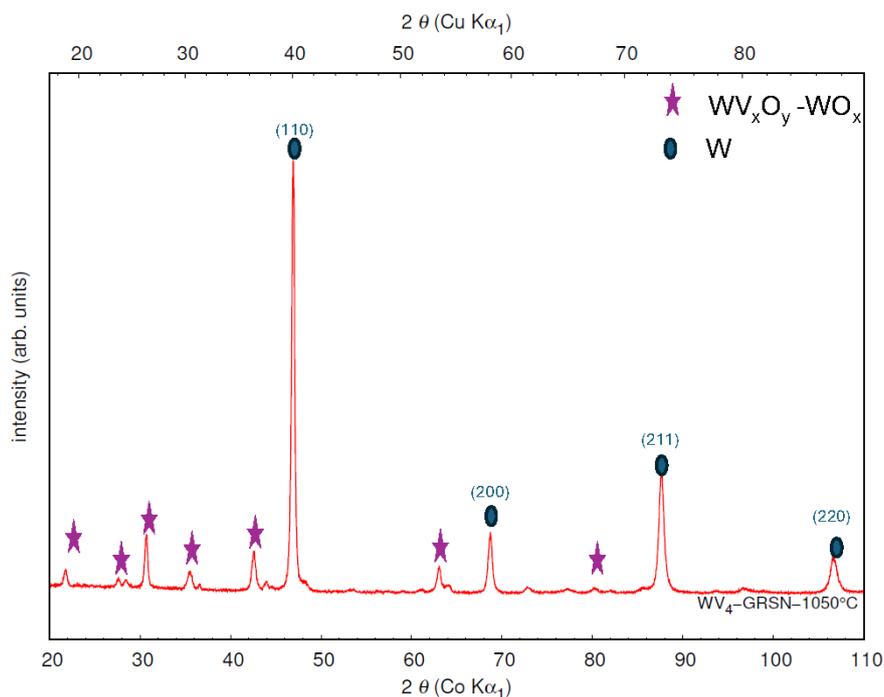


FIGURE 4.18 – Diffractogramme de l'échantillon WV4 densifié à 1050°C.

Echantillon	1650°C		1750°C	
	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)
WV3-GRSN	3,1597	274,3	3,1622	46,7
WV4-GRSN	3,1579	147,9	3,1637	48,8
WV8-GRSN	3,1575	145,7	3,1620	75,1

TABLE 4.6 – Analyse Rietveld de massifs W-V frittés à 1650°C et 1750°C.

poudres de base, les pics des massifs présentent un plus grand élargissement des pics avec une asymétrie moins marquée indiquant sans doute une meilleure homogénéité chimique. Les résultats de l'analyse Rietveld sont présentés dans le Tableau 4.6 et présentent contre? intuitivement par rapport à l'effet de la température une taille de particule significative-ment plus petite pour les échantillons frittés à 1750°C. Nous pensons ainsi que la méthode de Rietveld attribue ici un élargissement des pics à un affinement de la structure alors que celui-ci pourrait également provenir d'une répartition imparfaite du V dans le W.

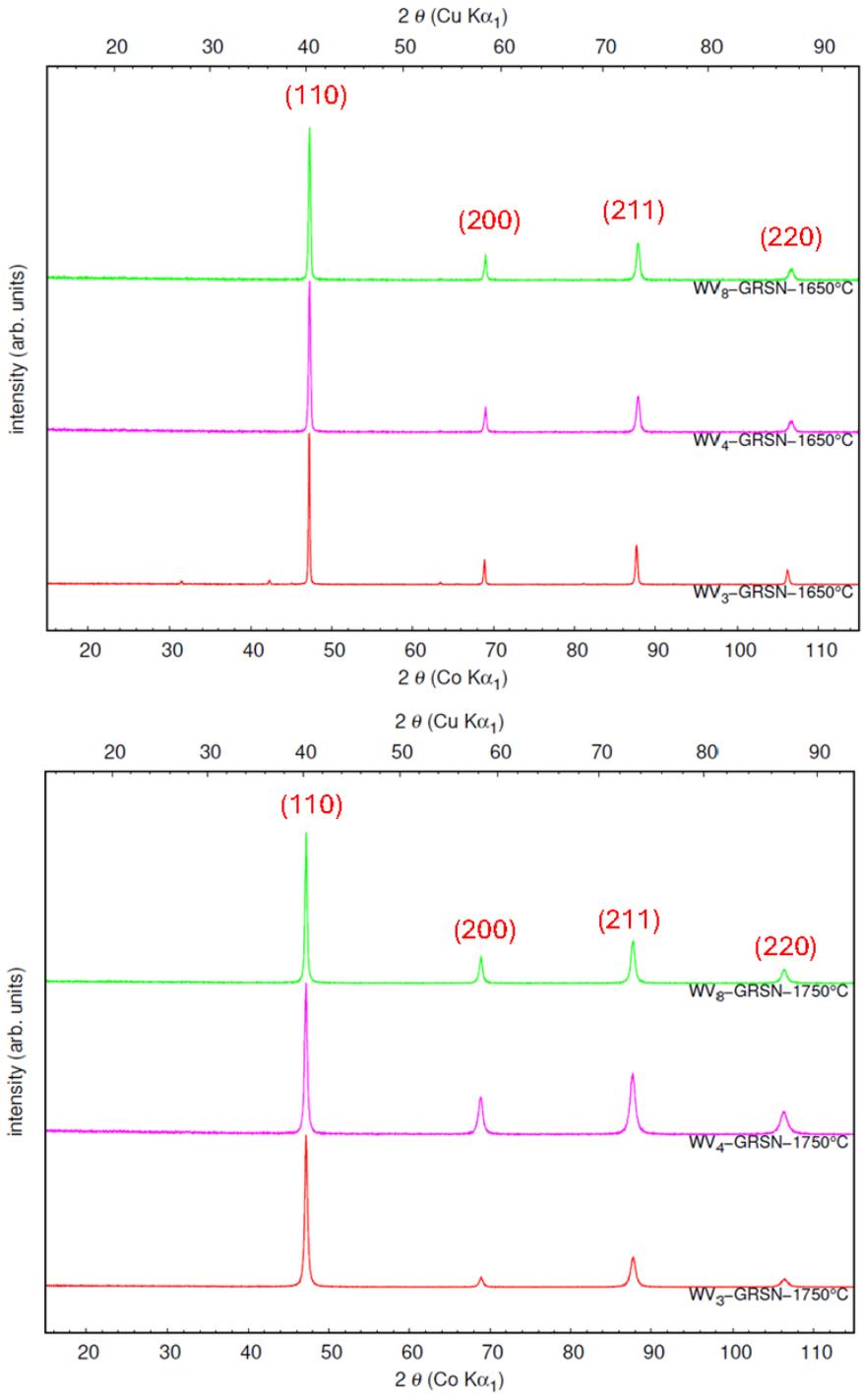


FIGURE 4.19 – Diffractogrammes des alliages WV3, WV4, et WV8 obtenus aux deux températures de densification partir des réacteurs GRSN.

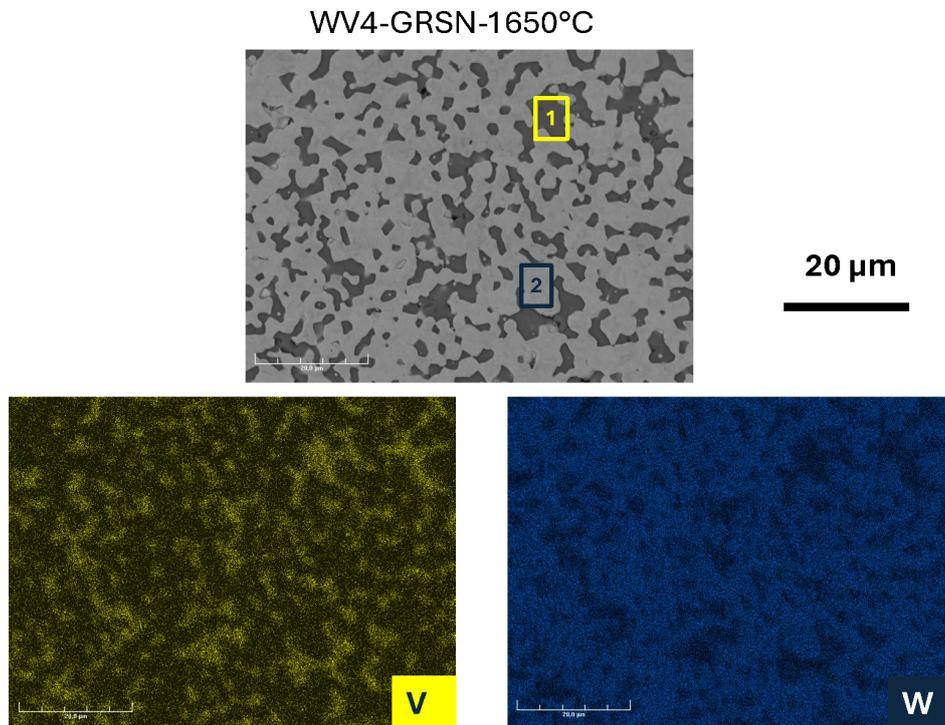


FIGURE 4.20 – Cartographie EDX de l'échantillon WV4-GRSN-1650°C.

4.3.3 Analyse EDX

La Figure 4.20 présente la cartographie EDX de l'échantillon WV4-GRSN-1650°C. Cette cartographie montre que l'échantillon est hétérogène en composition chimique avec une forte ségrégation du vanadium. On distingue des zones sombres (1) très riches en vanadium et des zones claires (2) très riches en W. Mais, malgré cette forte ségrégation du vanadium, il y a bien formation d'une solution solide dans l'alliage, le vanadium étant bien présent dans zones riches en tungstène, et inversement. Ce résultat est le même pour les alliages WV3-GRSN-1650°C, dont la cartographie est placée en annexe 4, section 4.10, et WV8-GRSN-1650°C. Ces observations sont également les mêmes que celles des alliages W-V-Cr précédemment étudiés, il y a bien formation d'une solution solide W-V. Des résultats similaires ont été observés dans la littérature lors de l'étude d'alliage de W-V par HP et SPS [11].

4.3.4 Analyse EBSD

4.3.4.1 Essais à 1650°C

La Figure 4.21 présente les résultats des cartographies EBSD des trois alliages W-V en comparaison avec le tungstène pur obtenu dans les mêmes conditions. Ces cartographies montrent toutes des grains micrométriques présentant des gradients d'orientations cris-

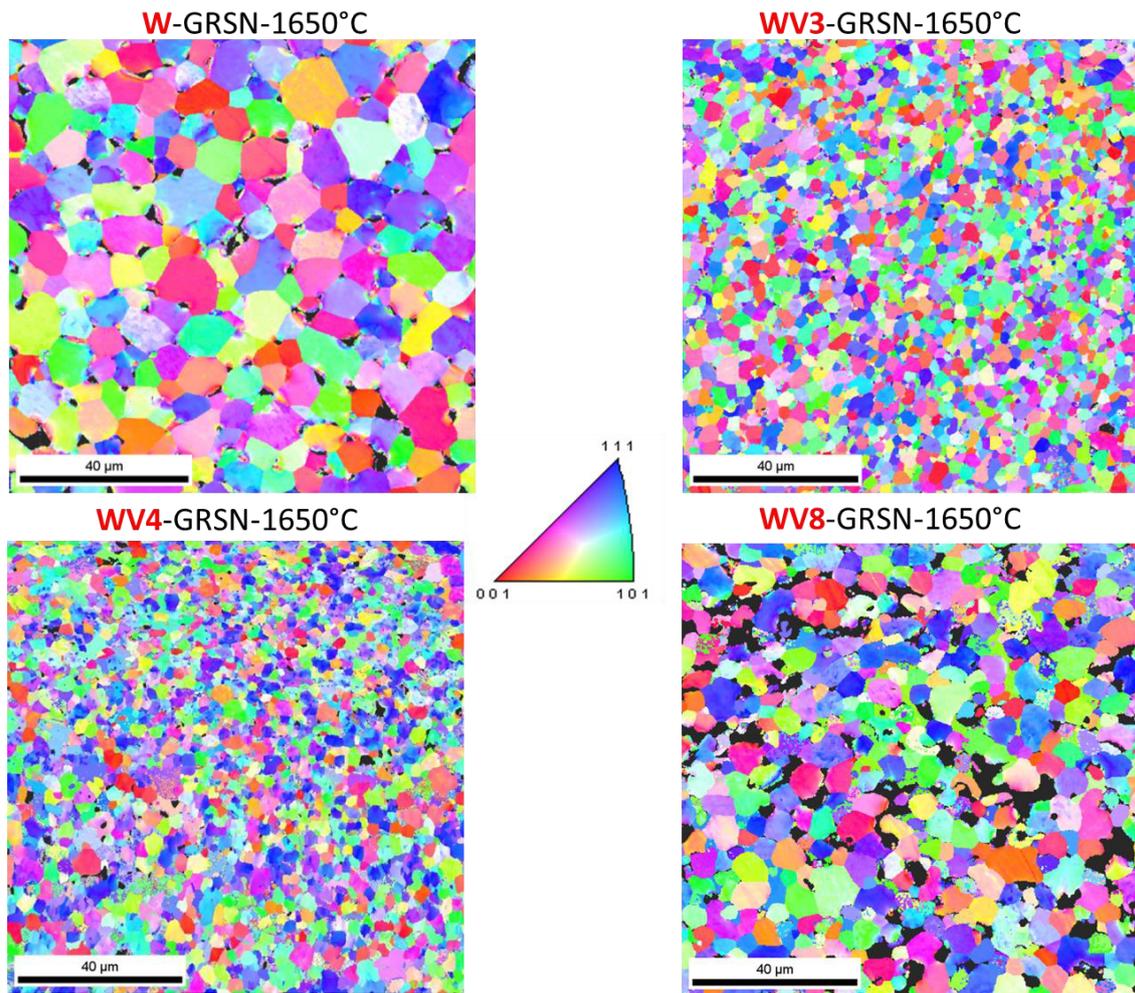


FIGURE 4.21 – Influence du vanadium sur la taille des grains des alliages W-V densifiés à 1650°C.

tallines. La taille des grains des trois alliages est très inférieure à celle du tungstène pur. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature en confirmant l'effet bénéfique du vanadium sur la limitation de la croissance cristalline du W. Toutefois, l'obtention d'une taille de grains plus petite pour les alliages WV3 et WV4 par rapport à WV8 est contraire à ceux de Guo *et al.* car ils ont montré, lors de la synthèse d'alliage W-V par mécanosynthèse, que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la teneur en vanadium [10]. Cette contradiction peut être due à la différence de méthode de synthèse. Ainsi, pour mieux se placer par rapport à la littérature et vérifier que cette différence vient de la méthode de synthèse des poudres, nous avons fait un travail d'optimisation de la synthèse SHS et de la proportion massique en vanadium.

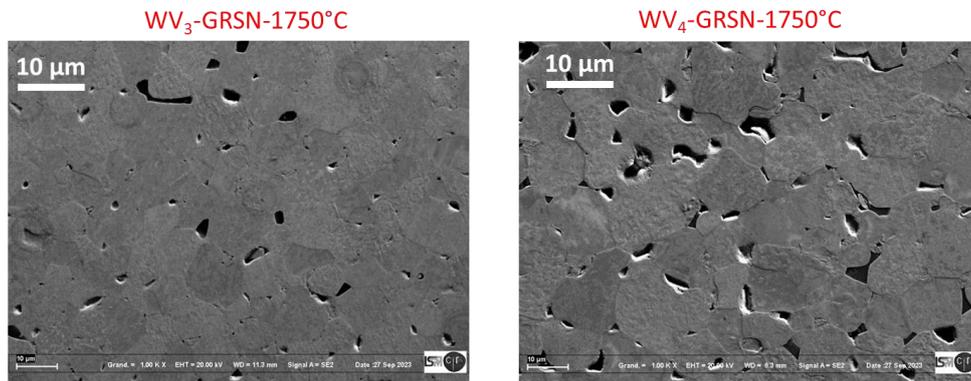


FIGURE 4.22 – Images SE des échantillons WV3 et WV4 frittés à 1750°C.

4.3.4.2 Essais à 1750°C

Dans la continuité de la recherche de densité pour produire des échantillons répondants aux spécifications d'ITER, nous avons fait des essais de densification à 1750°C, dont nous avons déjà présenté les diffractogrammes. La Figure 4.22 présente les cartographies des échantillons WV3 et WV4 qui montrent un fort grossissement des grains par rapport aux grains observés sur les échantillons densifiés à 1650°C avec la présence d'une porosité. Cette porosité est très surprenante au regard des mesures de densité qui ont montré pour les échantillons WV4 et WV8 une densité de 100%.

Pour comprendre la différence entre la mesure de densité et l'observation SE, nous avons fait le frittage de l'échantillon WV4-GRSN à 1800°C et 2000°C à partir des moules de diamètre 10mm. La Figure 4.23 montre les cartographies EBSD des échantillons de l'alliage WV4-GRSN obtenus aux 4 températures. Pour l'échantillon fritté à 1800°C, nous constatons le même comportement que celui obtenu à 1750°C : un fort grossissement des grains par rapport à l'échantillon densifié à 1650°C. Ce grossissement est accompagné d'une porosité ce qui est à l'opposé des mesures de densité. Cette porosité semble être due à la fusion des oxydes de tungstène à 1700K, fusion mise en évidence dans les profils de déplacement de la Figure 4.17. En effet, lors du calcul de la densité par pycnométrie à 1650°C, la présence d'oxyde de tungstène non pris en compte lors du calcul de la densité théorique fait qu'on n'obtient pas une densité maximale, alors qu'au regard de la cartographie EBSD l'échantillon semble être dense. Cet oxyde qui fond à 1700°C pourrait être lié au fait qu'on observe cette porosité et ce fort grossissement des grains à 1750°C et 1800°C. Par analyse d'image EBSD, on remarque que l'échantillon densifié à 2000°C est plus dense.

4.3.5 Essai de recuits

Comme les alliages WV2Cr2, les essais de recuits ont été faits à 1000°C sous argon pendant 1h. La Figure 4.24 présente les cartographies EBSD de l'échantillon WV3-GRSN-1650°C et WV4-GRSN-1650°C avant et après recuits. On observe une faible évolution de la taille

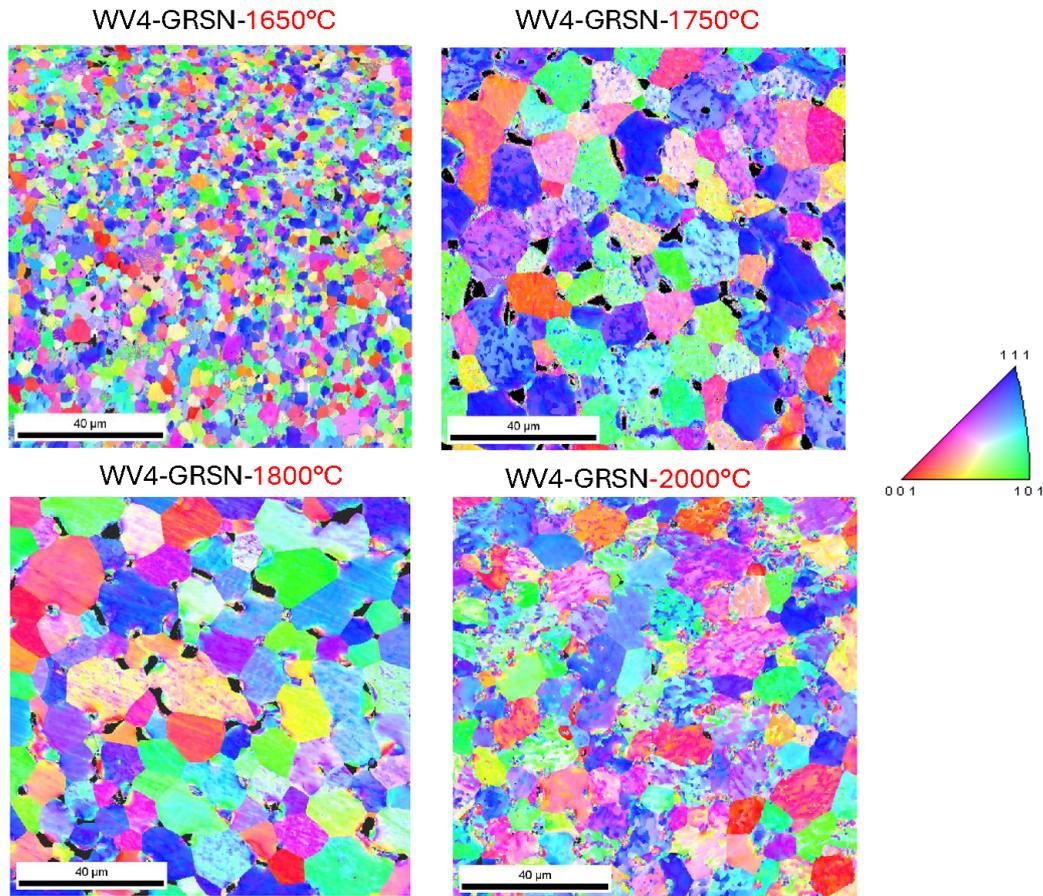


FIGURE 4.23 – Cartographies EBSD des échantillons WV4 densifiés à 1650, 1750, 1800 et 2000°C.

des grains. Les deux alliages sont donc stables thermiquement pour cette condition de recuit. Pour l'autre échantillon du lot (WV8) nous n'avons pas pu faire une caractérisation EBSD, mais une analyse EDX qui nous a permis de d'évaluer une stabilité de la microstructure (Annexe 5, section 4.11). De plus, nous remarquons le même phénomène qui avait été observé avec les alliages WV2Cr2, les joints de grains sont plus marqués après recuits (Figure 4.25). Ces résultats sont prometteurs pour l'utilisation de ces alliages dans l'environnement des réacteurs de fusion. Néanmoins, il est important de vérifier la ductilité de ces matériaux.

[12]

4.3.6 Essais de microdureté

Pour évaluer l'influence du vanadium sur les propriétés mécaniques, nous avons réalisé des mesures de microdureté en utilisant les mêmes conditions que lors des mesures pour le

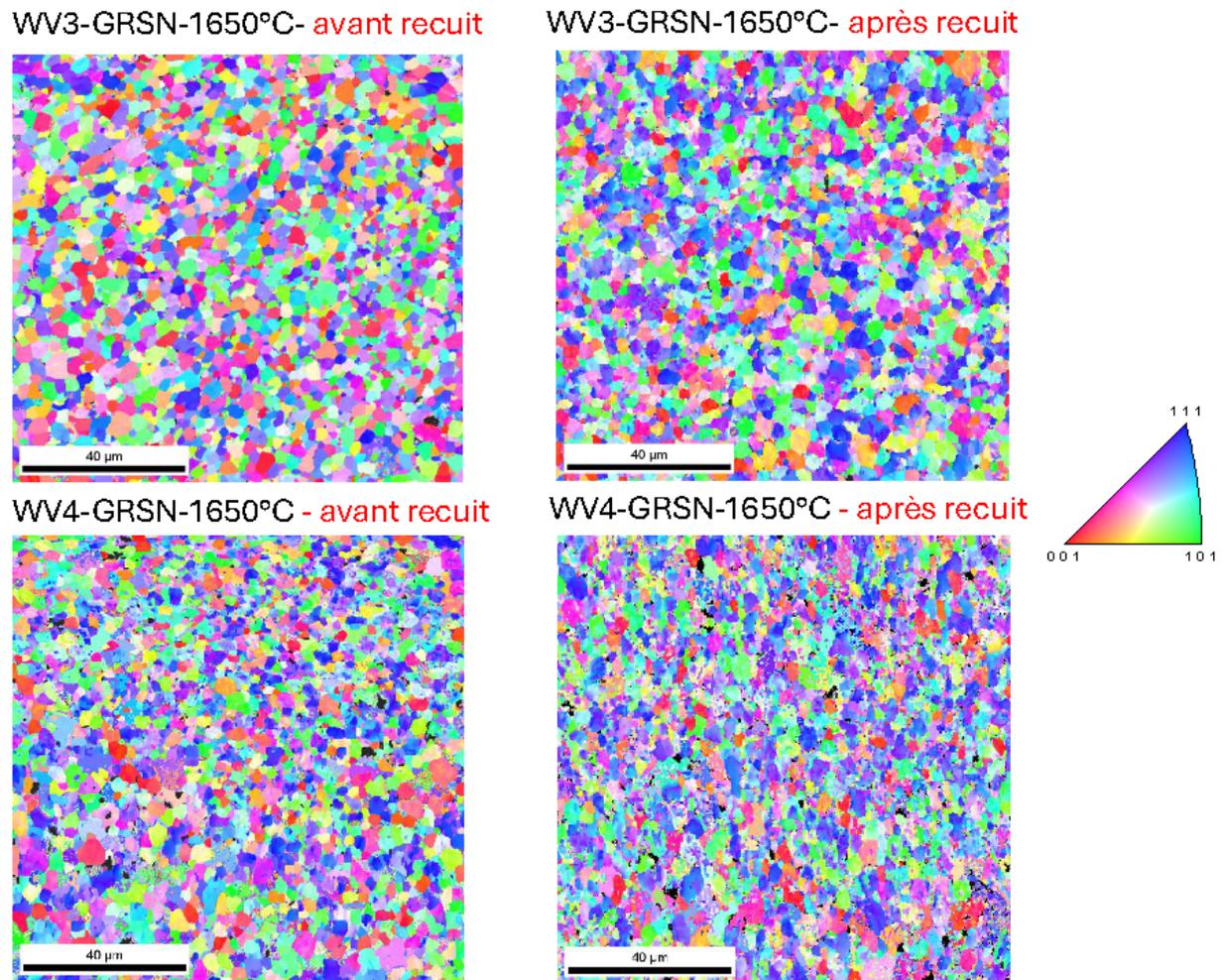


FIGURE 4.24 – Cartographie EBSD des alliages WV3-GRSN-1650°C et WV4-GRSN-1650°C avant et après recuits.

W pur et les alliages (WV3, WV4, WV8). Le Tableau 4.7 présente les valeurs de microdureté des trois alliages densifiés à 1650°C. Comme pour le tungstène pur et les alliages WV2Cr2, les empreintes ne présentent pas de fissures au coin de la pyramide (Figure 4.26). Les deux alliages WV3 et WV4 présentant une taille de grains plus fine donnent des valeurs de microdureté assez similaires. Or, pour l'échantillon WV8 présentant la teneur en vanadium la plus élevée, la microdureté diminue, ce qui est en contraction avec la littérature quant à l'influence de la proportion massiques en vanadium sur la microdureté. Néanmoins, ces valeurs de microdureté de ces alliages sont plus importantes que celles rapportées dans la littérature (+ 21% pour WV6 [3].) Cette différence s'explique par une taille de grains plus fine qui favorise une meilleure résistance à la pénétration. La microdureté est supérieure de 45% à la microdureté mesurée sur le W et WV2Cr2 fabriqué dans les mêmes conditions.

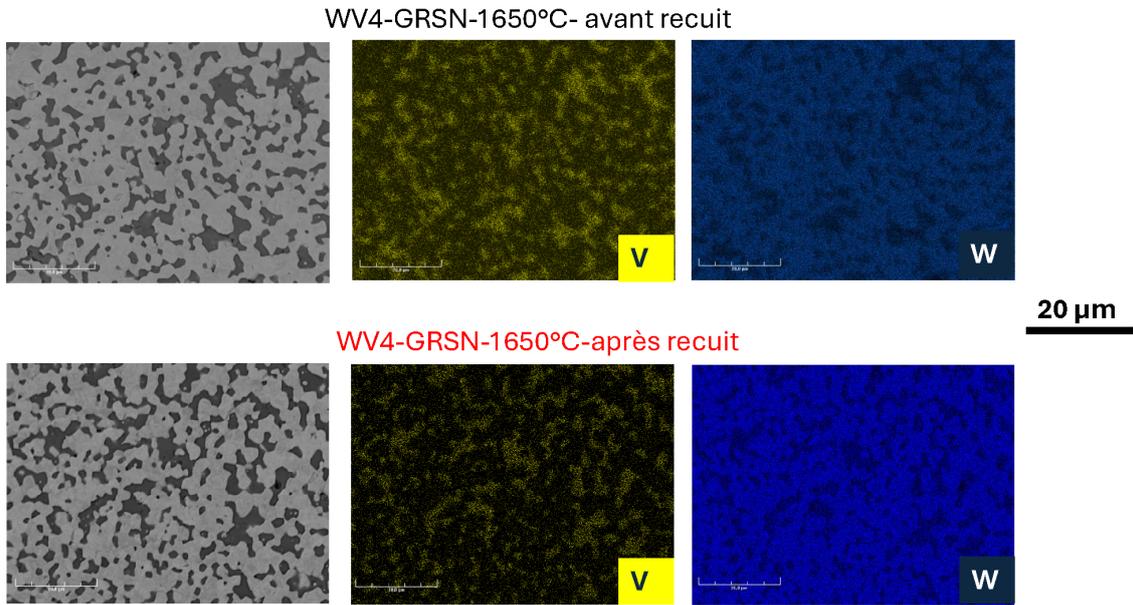


FIGURE 4.25 – Cartographie EDX de l’alliage WV4-GRSN-1650°C avant et après recuits.

Echantillons	Microdureté Vickers (HV)
W-GRSN-1650°C	308,7
WV2Cr2-GRSN-1650°C	339 ± 13
WV3-GRSN-1650°C	577 ± 25
WV4-GRSN-1650°C	580 ± 26
WV8-GRSN-1650°C	529 ± 22

TABLE 4.7 – Valeurs de la microdureté des échantillons W, WV2Cr2 WV3, WV4, WV8 synthétisés à 1800K à partir de GRSN et densifiés à 1650°C.

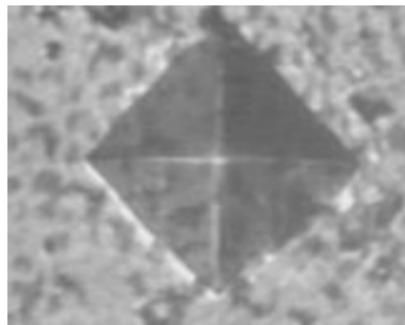


FIGURE 4.26 – Empreinte de microdureté sur l’alliage WV4-GRSN-1650°C

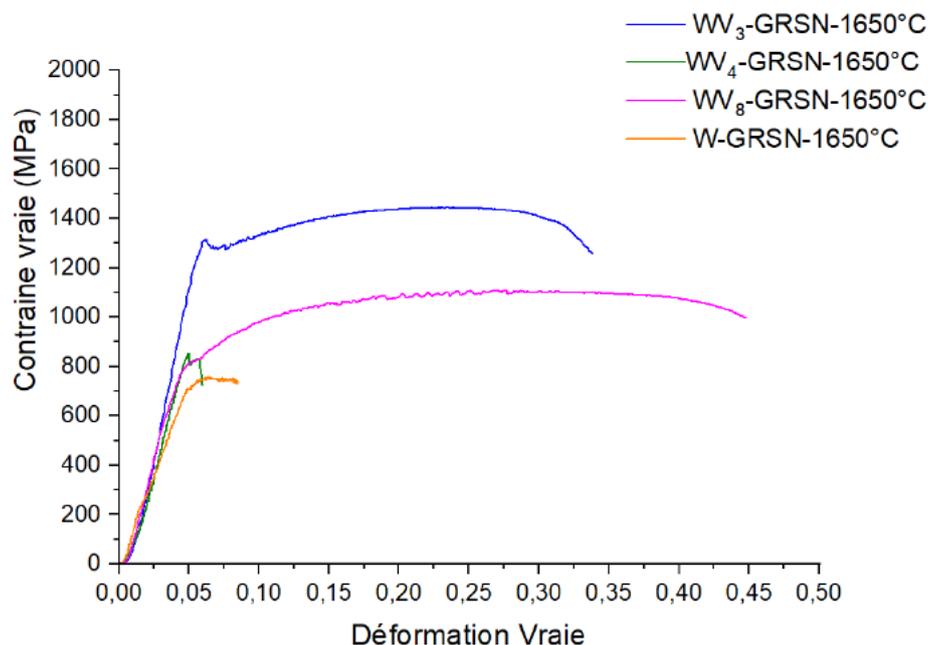


FIGURE 4.27 – Essais de compression à température ambiante des alliages W-V- GRSN densifié à 1650°C

4.3.7 Essais de compression

La Figure 4.27 présente les résultats d'essais de compression à température ambiante effectués avec ce lot d'alliage (W-V), les courbes sont superposées à celle obtenues pour le W pur obtenu dans les mêmes conditions (SHS et SPS). On voit très clairement une augmentation significative de la ductilité avec l'ajout du vanadium. Ces résultats confirment les observations déjà mentionnées dans la littérature quant à l'influence du vanadium sur l'amélioration de la ductilité. En revanche, il est difficile de comparer ces résultats à la littérature, du fait que les essais de compression y sont souvent menés à haute température. Par contre, pour l'effet de la taille des grains, nous remarquons que l'alliage WW3-GRSN-1650°C présente la meilleure contrainte maximale, mais une plus faible ductilité par rapport à l'alliage WW8-GRAN-1650°C qui présente la de taille de grains la plus élevée.

4.4 Optimisation de la composition et de la synthèse des poudres W-V

4.4.1 Synthèse SHS

Le travail d'optimisation de la composition a été fait en augmentant progressivement la proportion massique de vanadium. Nous avons fait la synthèse SHS de WW5 et une nou-

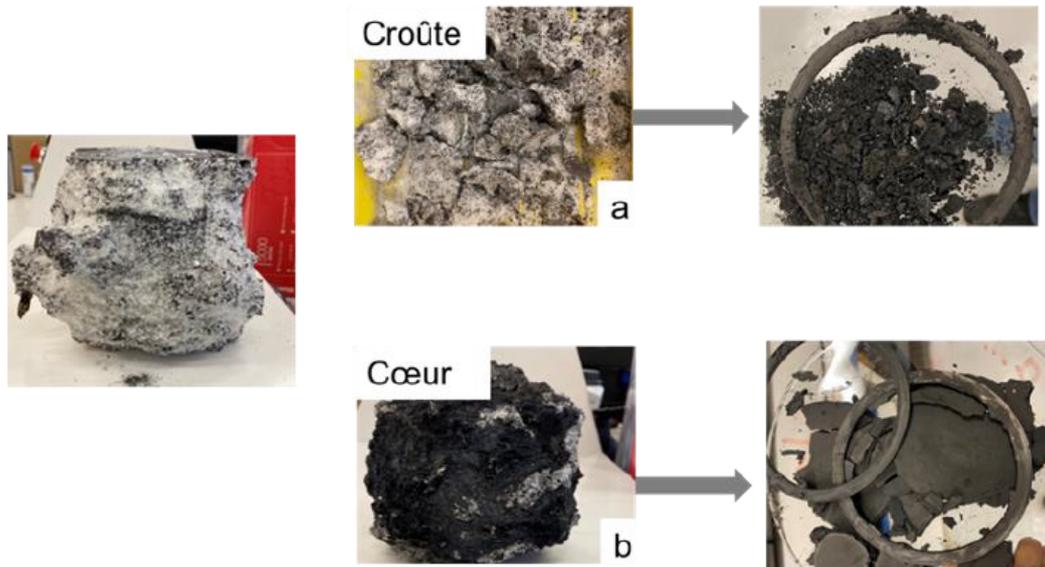


FIGURE 4.28 – Lixiviation séparée de la croûte (a) et du cœur (b) de l'échantillon.

velle synthèse de WV8 dans les mêmes conditions que précédemment, mais en modifiant la procédure de lixiviation lors de la synthèse. Pour rappel la lixiviation est faite après réaction SHS, en mettant tout le produit de la réaction dans un bécher, pour ensuite y ajouter de l'eau et de l'acide (HCl) afin d'éliminer le NaCl et le MgO, les deux sous-produits de la réaction. Ici, pour la lixiviation de ces deux échantillons WV5 et WV8, le cœur de l'échantillon et la croûte ont été lixiviés séparément, contrairement à ce que nous avons fait pour tous les échantillons synthétisés auparavant (Figure 4.28).

Ces nouveaux échantillons prélevés au cœur sont dénommés WV5-GRSN-1800K-cœur et WV8-GRSN-1800K-cœur. Pour la partie relative à la croûte, les échantillons sont nommés WV5-GRSN-1800K-croûte et WV8-GRSN-1800K-croûte. Le choix de ces compositions d'alliage nous permettra d'évaluer de façon simultanée l'influence de la lixiviation, mais également celle de l'augmentation de la proportion en vanadium sur la taille des particules.

4.4.1.1 Analyse DRX

Il ressort de l'analyse par DRX, la présence d'une phase d'oxyde de MgO en plus de la phase cubique centrée du W pour l'échantillon WV8-GRSN-1800K-croûte. En revanche, pour l'échantillon cœur, il n'y a pas de présence de phase d'oxyde (Figure 4.29). Ces résultats d'analyse par DRX des échantillons WV5-cœur et WV8 -cœur montrent une similitude avec ceux des alliages WV3, WV4 et WV8, avec la présence des pics associés à la phase cubique centrée (CC) du W. Ces pics présentent des élargissements couplés d'asymétrie. Ils ont aussi une tendance à se décaler vers les pics du vanadium. Comme précédemment, ce

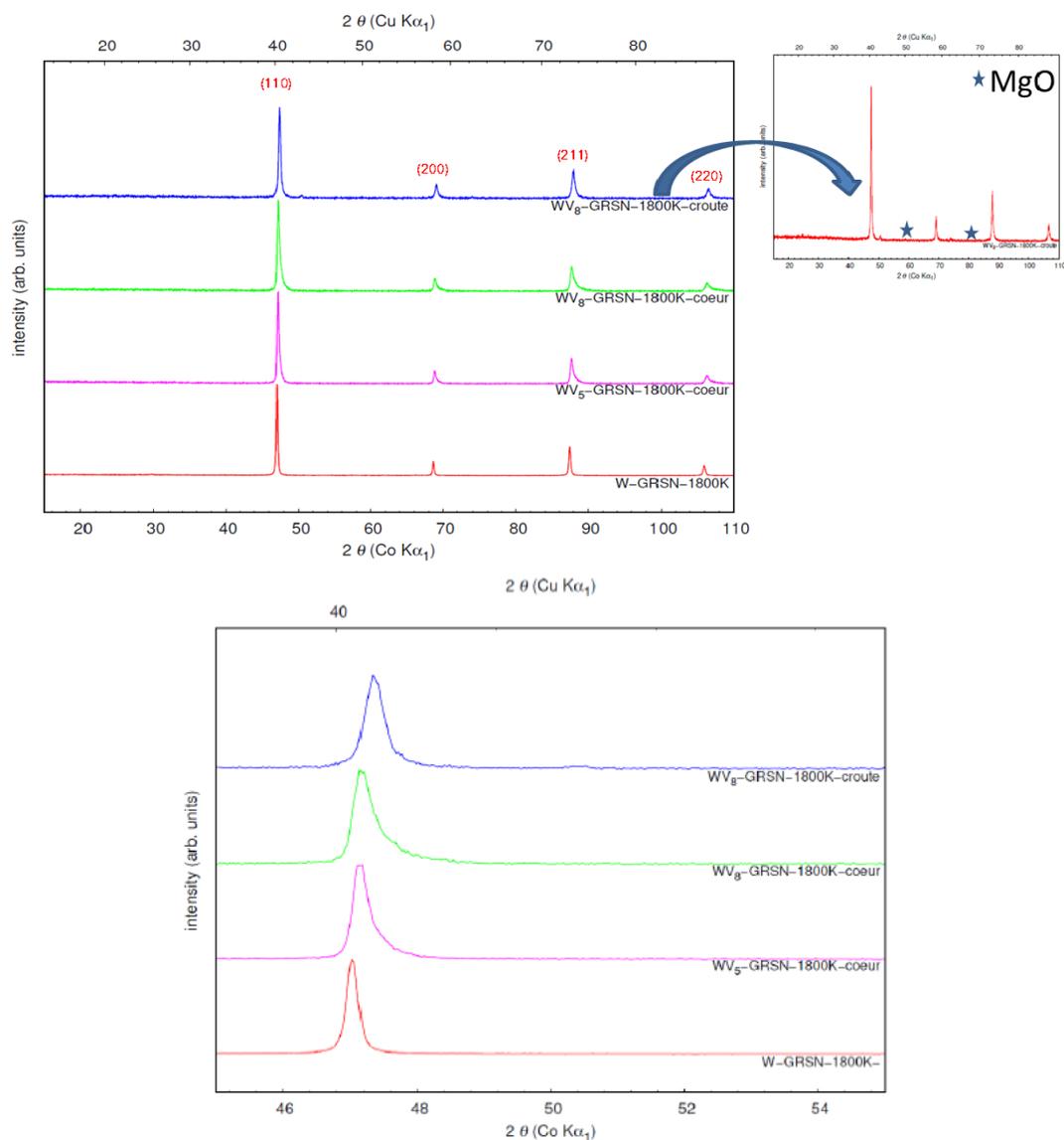


FIGURE 4.29 – Diffractogrammes poudres des alliages WV5-GRSN-1800K-cœur, WV8-GRSN-1800K-cœur et WV8-GRSN-1800K-croûte obtenus à partir des réacteurs GRSN [haut], zoom sur les premiers pics [bas].

décalage est d'autant plus marqué lorsque la teneur en vanadium augmente. Les microstructures sont également agglomérées avec des particules nanométriques (Figure 4.30). A cette étape de la caractérisation des poudres, nous n'observons pas une influence de la lixiviation séparée sur la microstructure et la taille des particules, seule une différence quant à la présence d'oxyde est mise en évidence.

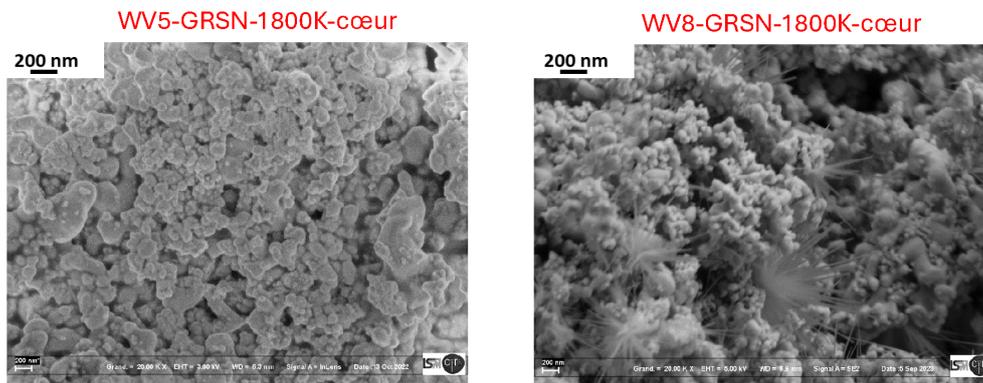


FIGURE 4.30 – Micrographies poudres des alliages WV5-cœur et WV8-cœur obtenus à partir des réacteurs GRSN à 1800K.

Toutefois, la répartition granulométrique des deux poudres obtenues par DLS et présentée dans la Figure 4.31 montre que les deux échantillons ont une taille de particules plus petite que celles des échantillons précédemment étudiés (WV3, WV4 et WV8 (Figure 4.15)) avec une plus grande polydispersité. Les poudres WV8-cœur présente des particules de tailles plus grandes que celles présentent dans la poudre WV5-cœur et une polydispersité plus importante. En comparaison au lot d'alliages présenté ci-dessus, on voit clairement que la lixiviation séparée influence la taille de particules. Ainsi, nous allons vérifier par l'étude de la densification l'effet de cette différence.

4.4.1.2 Analyse MET

Tout au long de cette étude nous n'avions considéré que les informations obtenues à partir des techniques comme la DRX, le MEB, la DLS et ICP pour la caractérisation des poudres fabriqués. Toutefois, la taille de grains obtenue lors de la modification de la procédure de lixiviation avec les échantillons WV5-cœur et WV8-cœur, nous a poussé à faire une caractérisation plus complète par MET. Il résulte de cette caractérisation une confirmation des résultats obtenus par DLS et MEB quant à la polydispersité, la taille et la forme sphérique des particules et nous apporte une information importante sur la couche d'oxyde amorphe présente à la surface des poudres. En effet, sur les particules de taille très petite (environ 50 nm de diamètre), on observe la présence d'une couche d'oxyde plus importante en volume que la particule elle-même (Figure 4.32a). Cette couche d'oxyde qui est amorphe, car non détectée par DRX, a tendance à devenir négligeable lorsque la taille des particules devient plus grande (Figure 4.32b). Donc, une taille plus petite semble favoriser la formation d'une phase d'oxyde qui, lors de la densification par SPS apportera une phase fusible, facilitant la densification mais augmentant la perte de masse, les oxydes fondus ayant tendance à sortir de l'échantillon.

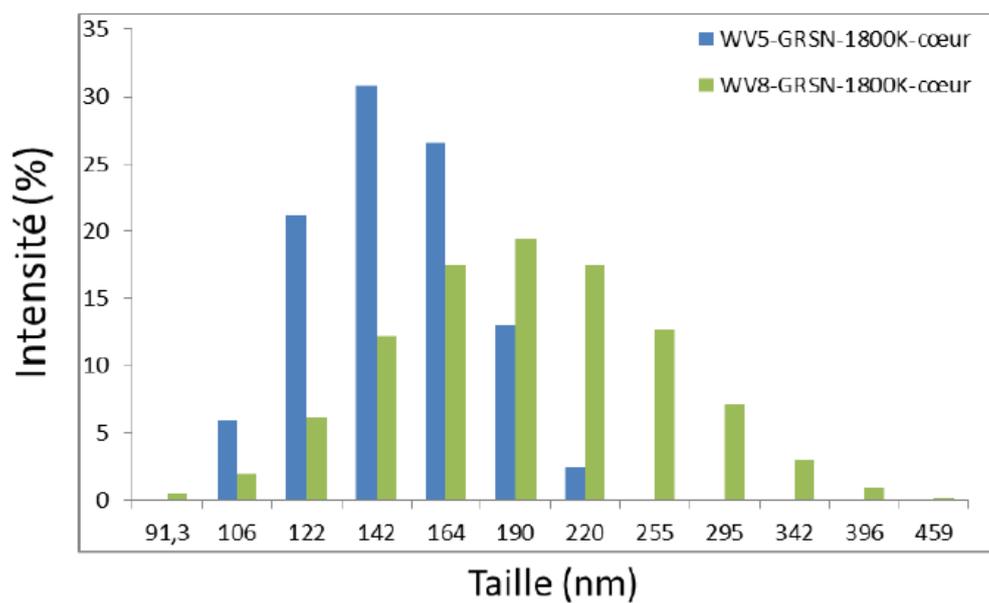


FIGURE 4.31 – Répartition granulométrique des deux échantillons WV5-GRSN-1800K-cœur et WV8-GRSN-1800K-cœur obtenus à partir des réacteurs GRSN.

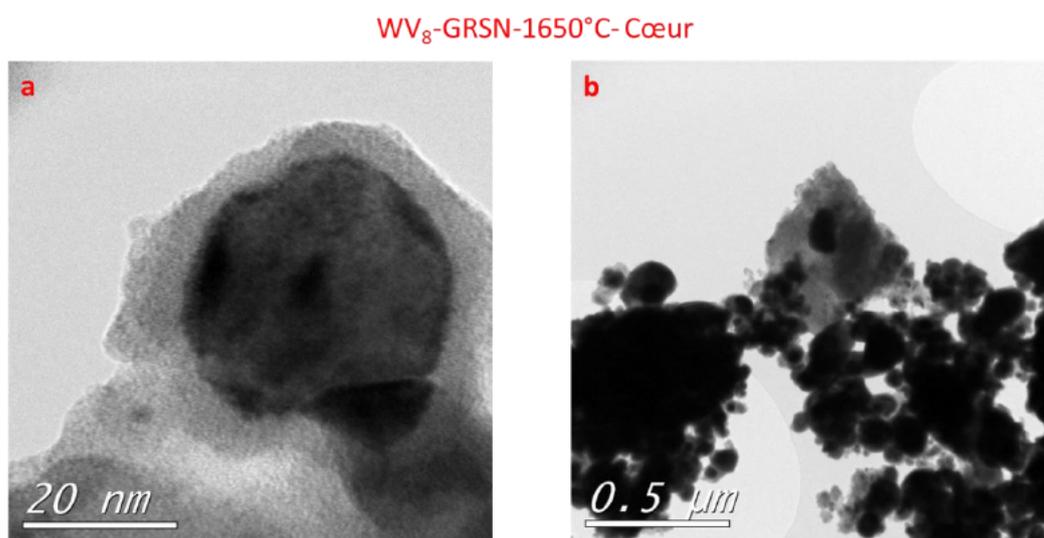


FIGURE 4.32 – Images MET de l'échantillon WV8-cœur-1800K.

Echantillons	Pourcentage massique	
	V	W
WV5-GRSN-1800K-cœur	3,4	96,6
WV8-GRSN-1800K-cœur	5,9	94,1
WV8-GRSN-1800K-cœur-avant lixiviation	7,8	92,1

TABLE 4.8 – Mesures ICP des échantillons WV5-cœur et WV8-cœur.

4.4.1.3 Analyse ICP

L'analyse ICP des deux poudres (WV5-cœur, WV8-cœur) a été réalisée. Le Tableau 4.8 montre que les proportions massiques de départ ne sont pas atteintes pour les deux alliages. Il est donc nécessaire de comprendre l'origine de cette perte massique des éléments d'alliage pour mieux maîtriser leurs synthèses. Pour cela, nous allons répondre à l'hypothèse posée lors de l'étude des alliages W-V-Cr. Cette hypothèse stipulait que l'absence des phases caractéristiques d'oxydes de chrome et/ou de vanadium dans nos diffractogrammes poudres pourrait être liée à leur plus forte solubilité dans le HCl utilisé lors de la lixiviation. Ainsi, pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait l'analyse DRX et une mesure ICP de l'échantillon WV8-cœur avant lixiviation, afin d'analyser la présence de l'oxyde V_2O_5 , à cette étape, et avons également analysé la proportion massique en vanadium avant et après lixiviation. Le diffractogramme a montré l'absence de V_2O_5 qui peut cependant être présent sous forme amorphe. Ce diffractogramme également met en évidence la présence des sous-produits de la réaction tels que l'oxyde de magnésium MgO, le chlorure de sodium NaCl et le magnésium (Figure 33). La mesure ICP de l'échantillon WV8-cœur avant lixiviation a montré que la proportion massique en vanadium après synthèse est presque équivalente à celle avant réaction (7,8%). De fait, la perte en masse provient bien de la lixiviation et semble provenir de la dissolution de l'oxyde de vanadium produit par oxydation du vanadium à la surface des grains lors de la lixiviation.

4.4.2 Densification par SPS

Après synthèse SHS, les échantillons WV5-cœur et WV8-cœur sont densifiés par SPS à 1650°C pour un temps de palier de 5 minutes et une pression de 100 MPa.

4.4.2.1 Profils de déplacements

La Figure 4.34 présente les profils de déplacements des deux échantillons densifiés. Ils présentent des profils qui sont similaires et caractérisés par un unique pic très large qui débute vers 750°C et se termine vers 1400°C. Ces profils diffèrent avec ceux qu'on avait obtenu pour les échantillons WV3, WV4 et WV8. Cette différence de profils peut s'expliquer par la différence de taille de particule de poudre mais également par les effets de la lixiviation séparée cœur-croûte (oxydes). La densité relative est de 93 et 93,8% respectivement pour WV5-cœur et WV8-cœur à 1650°C.

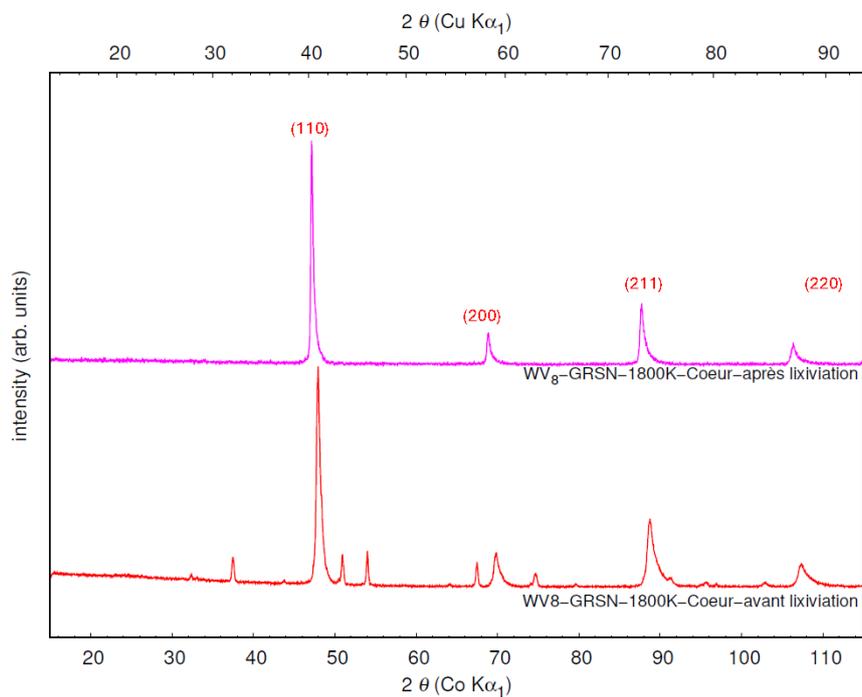


FIGURE 4.33 – Diffractogrammes des poudres des échantillons WV₈-GRSN-1800K-cœur avant et après lixiviation.

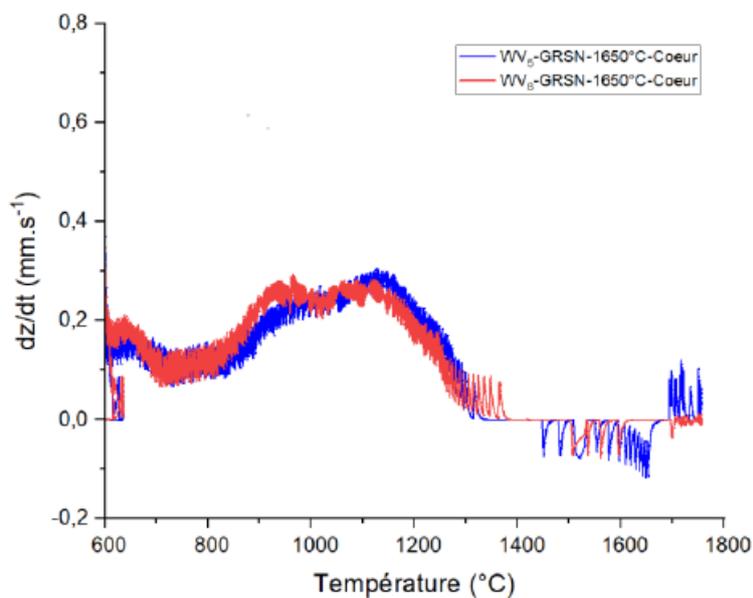


FIGURE 4.34 – Profils de déplacement des échantillons W-V-cœur aux différentes températures de densification.

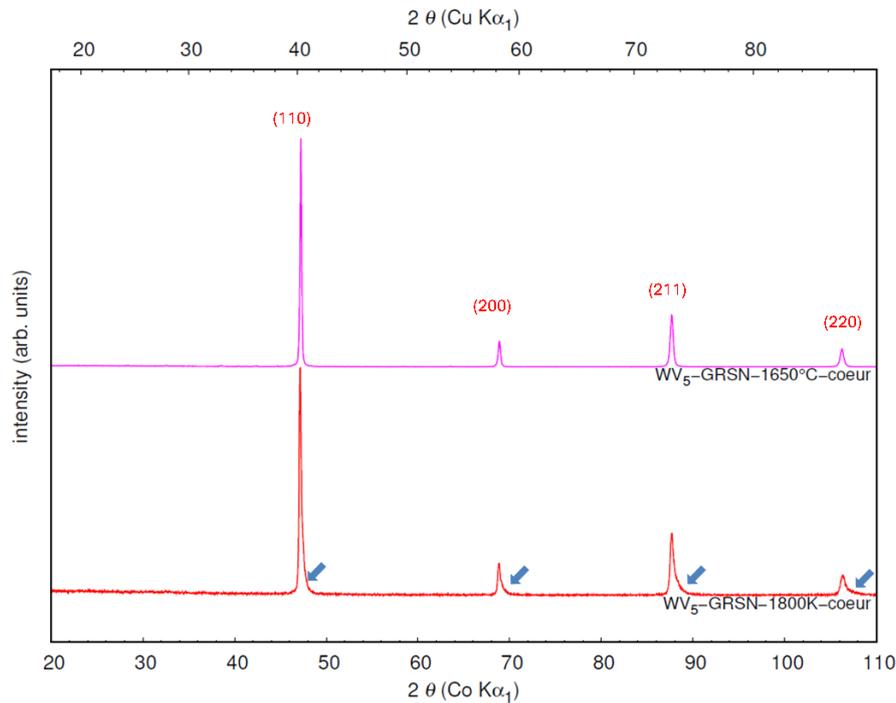


FIGURE 4.35 – Diffractogrammes des massifs WV5-cœur densifiés à 1650°C et à 1750°C.

4.4.2.2 Analyses DRX

La Figure 4.35 montre les diffractogrammes de l'alliage WV5-GRSN-1800K-cœur densifié à 1650°C en comparaison avec celui de la poudre. Ils ne présentent que la structure cubique centrée associée au tungstène. La différence principale avec le diffractogramme de la poudre tient donc dans la disparition de l'asymétrie des pics (flèches bleues). La densification par SPS semble favoriser l'homogénéité de l'alliage. Des résultats similaires ont été obtenus pour l'échantillon WV8-GRSN-1800K-cœur dont les diffractogrammes sont placés en annexe 5, section 4.13.

4.4.2.3 Analyse EDX

L'analyse EDX a été faite pour les deux alliages W-V-cœur. La Figure 4.36 montre la cartographie de l'échantillon WV5-GRSN-1650°C-cœur, celle de WV8-GRSN-1650°C-cœur similaire est placée en annexe, section 4.12. L'échantillon présente une forte ségrégation en vanadium. Comme pour le lot précédent, il y a la formation d'une solution solide W-V malgré la présence de régions sombres V(W) plus riches en vanadium et de régions claires W(V) plus riches en tungstène. En plus de ces deux régions, on observe différents niveaux de gris, indiquant la présence de régions plus ou moins riches en vanadium. Ces résultats montrent clairement que le fait de réaliser une lixiviation différenciée uniquement sur le

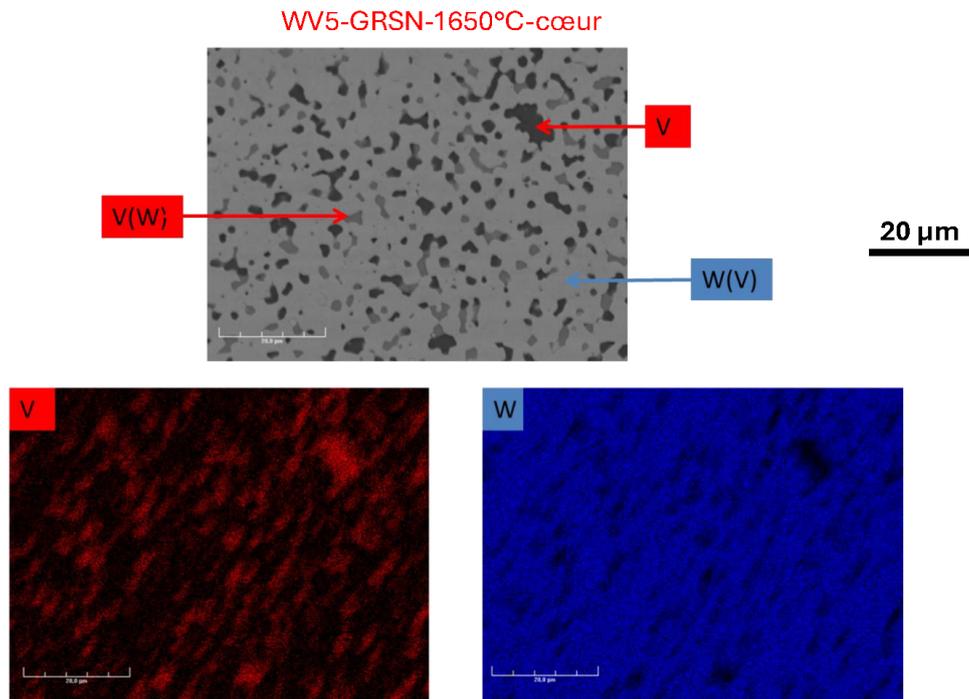


FIGURE 4.36 – Cartographies des échantillons WV5-GRSN-1650°C-cœur.

cœur de l'échantillon, en plus d'avoir un effet sur la taille des grains, influence également la microstructure.

4.4.2.4 Analyses EBSD

Les cartographies EBSD des deux échantillons frittés à 1650°C sont présentées dans la Figure 4.37. L'examen de ces cartographies montre l'effet considérable du vanadium sur la limitation de la croissance cristalline. Pour les deux alliages WV5-cœur et WV8-cœur, la taille des grains est très petite comparée à celle précédemment citée à la même échelle. En faisant, un zoom comme le montre les cadres noirs, on observe bien les gradients d'orientations avec une taille de grains ne dépassant pas les 3μ . Ces résultats confirment une fois de plus l'effet de la lixiviation séparée sur la synthèse de la poudre comme sur la densification. L'ajout en proportion massique croissante de vanadium dans le tungstène réduit très fortement la taille des grains. Ce résultat est en corrélation aux ceux de la littérature [3, 12]. Ces résultats sont très prometteurs et répondent aux spécifications d'ITER sur la taille des grains qui ne doit pas dépasser 3μ . Toutefois, il est nécessaire d'étudier leur résistance mécanique et leur résistance à la recristallisation afin de franchir une nouvelle étape leur applicabilité pour les machines de fusion magnétique.

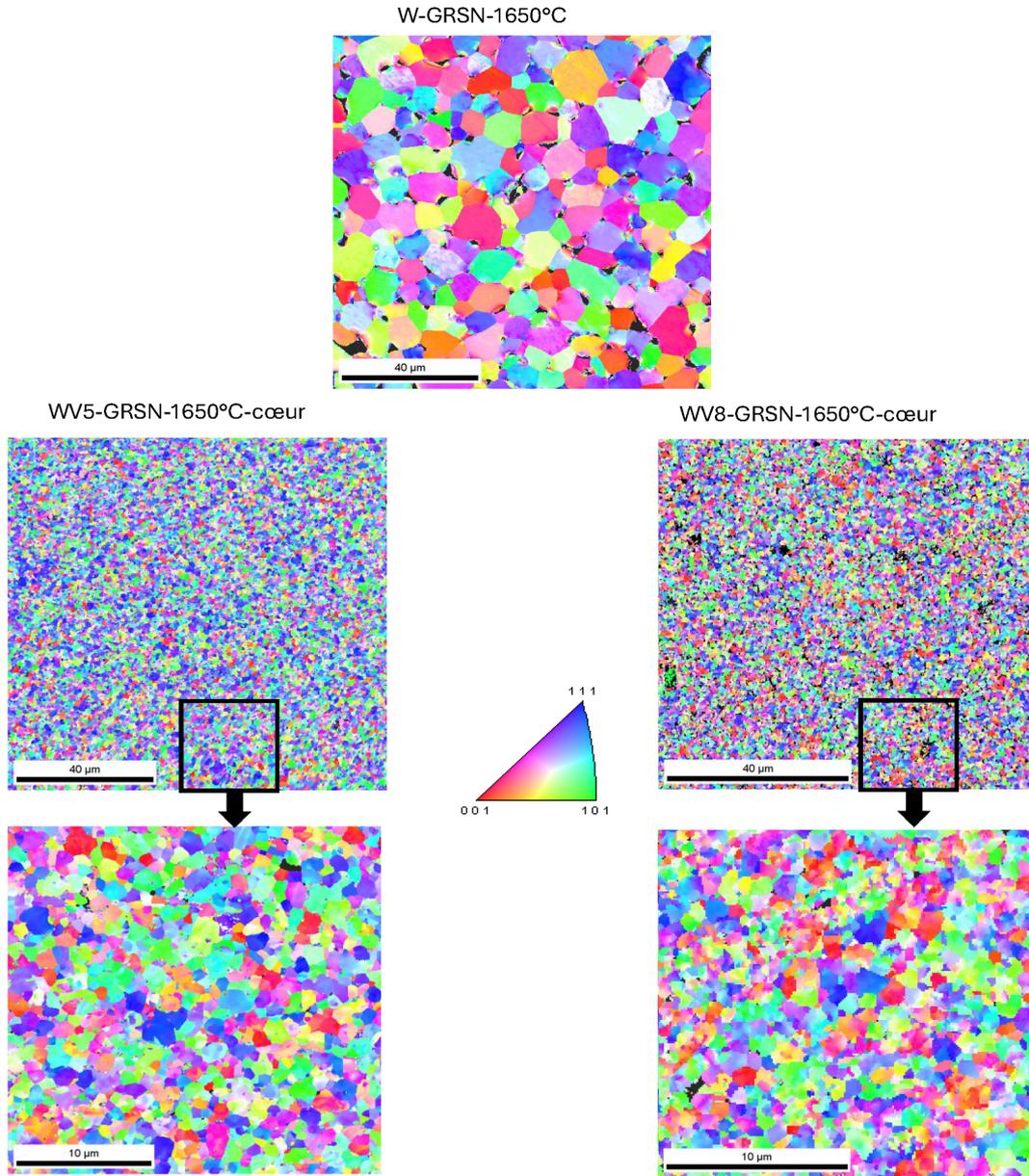


FIGURE 4.37 – Cartographie EBSD des alliages, WV3, WV5-cœur et WV8-cœur obtenus à partir du GRSN et densifiés à 1650°C.

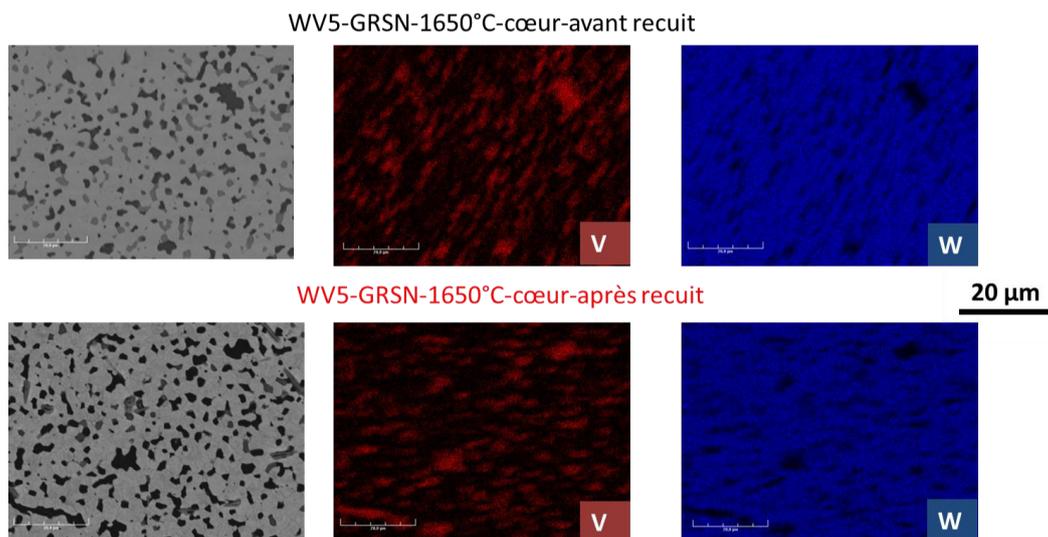


FIGURE 4.38 – Essai de recuit de l’alliage WV5-GRSN-1650°C-cœur.

4.4.3 Essais de recuits

Pour les lots d’alliages W-V-cœur, nous avons uniquement pu faire l’essai de recuit pour l’échantillon WV5-GRSN-1650°C-cœur à 1000°C pendant 1h, car la synthèse de WV8-GRSN-1650°C-cœur a été faite bien après la campagne de recuits menée à l’Ecole des Mines de Saint-Etienne. La Figure 4.38 présente les résultats d’analyse EDX avant et après recuits de l’échantillon WV5-GRSN-1650°C-cœur. Cette microstructure après recuit est similaire à celle avant recuit. Ainsi, il donc est nécessaire d’étudier la ductilité des alliages W-V-cœur pour étudier si la taille de grains et la microstructure obtenus après lixiviation à une influence.

4.4.4 Essais de microdureté

Le Tableau 4.9 présente les résultats des mesures de microdureté des deux échantillons densifiés à 1650°C, et la Figure 4.39 présente un exemple d’empreinte de l’échantillon WV8-cœur. La dureté de l’échantillon WV8-cœur est plus élevée que celle de WV5-cœur. Les valeurs de microdureté des deux échantillons sont supérieures (double) à celle obtenue pour le tungstène pur à la même température de densification SPS. Ces résultats sont meilleurs que ceux présentés dans la littérature. Par exemple, avec la même teneur en vanadium, l’alliage WV5-cœur présente une microdureté plus élevée de 22% que l’échantillon WV5 obtenu lors de l’étude de Guo *et al.* (602,2 HV) [11]. Par ailleurs concernant l’effet de l’augmentation de la microdureté avec la teneur en vanadium, nos alliages suivent la logique présentée dans la littérature [9]. Au regard des deux lots d’alliages W-V, nous observons également l’augmentation de la microdureté avec la diminution de la taille des grains. Ces

Echantillons	Microdureté Vickers (HV)
WV5-GRSN-1650°C-cœur	730 ± 17
WV8-GRSN-1650°C-coeur	786 ± 7

TABLE 4.9 – Mesures de microdureté des deux échantillons.

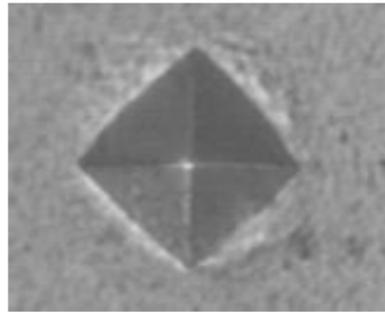


FIGURE 4.39 – Exemple d’empreinte de l’échantillon WV8-cœur.

résultats sont en adéquation avec la loi de Hall-Petch qui stipule que la dureté augmente avec la diminution de la taille des grains.

4.4.5 Essais de compression

La Figure 4.40 présente les résultats des essais de compression à température ambiante des deux alliages. L’échantillon WV8-cœur présente une contrainte maximale et une limite élastique plus élevées que l’échantillon WV5-cœur. Ce résultat est sans nul doute lié à la différence de densité des deux échantillons, mais également à la teneur en vanadium plus élevée dans l’échantillon WV8-cœur qui favorise davantage la formation d’une solution solide. Toutefois, ces deux alliages sont fragiles. Cette fragilité semble provenir de la taille très fine des grains. En effet, lorsqu’on compare avec le lot précédemment étudié sans distinction de la croûte et du cœur (WV3- WV4-WV8), et qui présentait une taille de grains plus grande, nous constatons que la loi Hall-Petch s’applique, car la ductilité augmente et la microdureté diminue lorsque la taille des grains augmente. Néanmoins, nous constatons l’impact de la présence en vanadium sur les propriétés mécaniques avec une augmentation de la limite élastique et de la contrainte maximale par rapport du W pur présenté dans le Chapitre 3. Ainsi, l’utilisation de la nanostructuration du tungstène pour augmenter sa ductilité, bien référencée dans la littérature, semble ici atteindre une limite lorsqu’il s’agit d’alliages W-V.

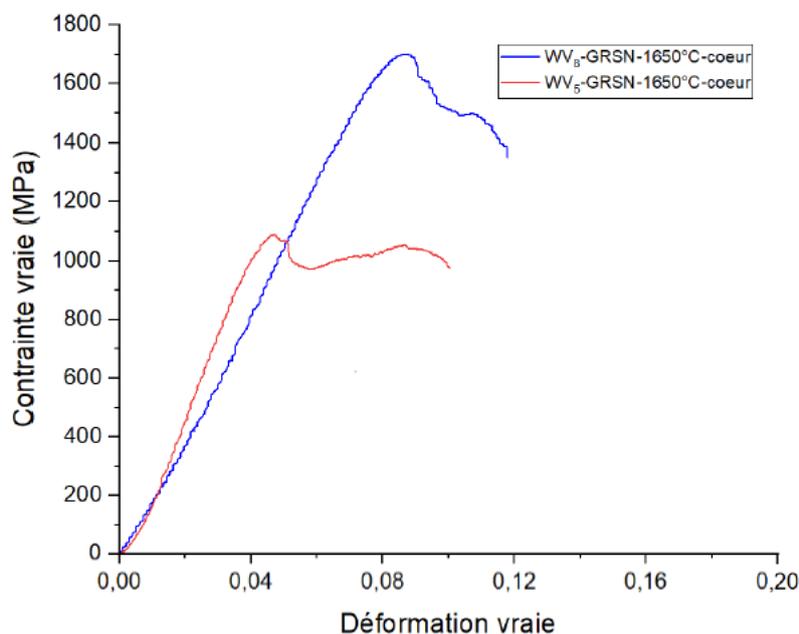


FIGURE 4.40 – Essais compression de WV5-GRSN-1800K-1650°C et WV8-GRSN-1800K-1650°C à température ambiante.

4.5 Conclusion sur les alliages W-V

Dans cette partie du chapitre consacrée aux alliages W-V, nous avons étudié deux lots d'alliages qui ne diffèrent que par la teneur en vanadium et par la méthode de lixiviation après synthèse SHS. Il ressort des caractérisations poudres que les lots (WV5-cœur et WV8-cœur) dont la lixiviation a été faite pour le cœur de l'échantillon présentent une taille de particule plus petite. Cette tendance à la diminution de la taille des grains a été confirmée par les caractérisations EBSD après densification SPS. Ces résultats ont confirmé l'effet bénéfique du vanadium sur la réduction de la taille des grains du W. De plus, l'étude des propriétés mécaniques et de la résistance à la recristallisation ont montré une amélioration de la ductilité à température ambiante et bonne stabilité thermique à 1000°C pendant 1 heure. Par rapport, aux deux lots d'alliages (cœur et global), il est nécessaire de compléter les caractérisations des échantillons cœur, mais également d'optimiser la densité afin de voir qu'elle est la procédure de lixiviation la plus adéquate plus l'obtention d'alliage répondant aux spécifications d'ITER.

4.6 Bibliographie

- [1] Sarah Dine. *Tungstène et alliages nanostructurés dans le système W-V-Cr pour la fusion : synthèse, densification et propriétés mécaniques*. PhD thesis, Université Paris 13,

Echantillons	Densité	Taille moyenne en aire (μm)	Microdureté (HV)	Limite élastique (MPa)	Ductilité (%)
W-GRSN-1650°C	91,3	20	308,7 \pm 10	700	5
WV2Cr2-GRSN-1650°C	83,9	15	339 \pm 13	750	10
WV3-GRSN-1650°C	90,1	4	577 \pm 25	1300	24
WV4-GRSN-1650°C	84,4	4	580 \pm 26	840	0
WV8-GRSN-1650°C	85,8	12	529 \pm 22	840	37,5
WV5-GRSN-1650°C-cœur	93	1	730 \pm 17	1100	0
WV8-GRSN-1650°C-cœur	93,8	1	786 \pm 7	1700	0

TABLE 4.10 – Evolution de la taille des grains, de la densité et des propriétés des échantillons synthétisés à 1800K à partir de GRSN et densifiés à 1650°C.

6 juin 2018. [103](#), [108](#)

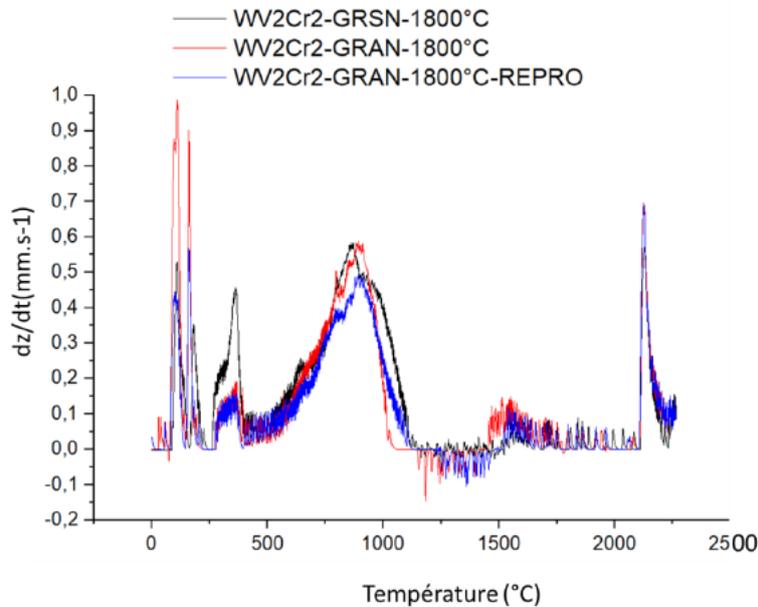
- [2] K. Arshad, Z. Ming-Yue, Y. Yue, Z. Ying, Z. Zhen-Hua, W. Bo, Z. Zhang-Jian, and L. Guang-Hong. Effects of consolidation conditions on microstructures and properties of tungsten-vanadium alloy. *11th International Bhurban Conference on Applied Sciences and Technology (IBCAST)*, pages 12–17, 2014. [103](#)
- [3] 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. [103](#), [112](#), [131](#), [141](#)
- [4] 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. [112](#)
- [5] 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. [112](#)
- [6] Xiao-Xin Zhang, Qing-Zhi Yan, Chun-Tian Yang, Tong-Nian Wang, Min Xia, and Chang-Chun Ge. Recrystallization temperature of tungsten with different deformation degrees. *Rare Metals*, 35(7) :566–570, 2016. [116](#)
- [7] A. Alfonso, D. Juul Jensen, G.-N. Luo, and W. Pantleon. Recrystallization kinetics of warm-rolled tungsten in the temperature range 1150–1350°C. *Journal of Nuclear Materials*, 455(1) :591–594, 2014. Proceedings of the 16th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-16). [116](#)
- [8] 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. [117](#)

- [9] 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(1) :508–511, 2011. Proceedings of ICFRM-14. [117](#), [143](#)
- [10] 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. [118](#), [128](#)
- [11] Kameel Arshad, Jun Wang, Yue Yuan, Ying Zhang, Zhang-Jian Zhou, and Guang-Hong Lu. Development of tungsten-based materials by different sintering techniques. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 50 :253–257, 2015. [127](#), [143](#)
- [12] 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. [130](#), [141](#)

4.7 Annexe 1 : Pesées des réactifs

Echantillons	Masse des réactifs (g)					Masse des produits (g)	
	WO ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Mg	NaCl 1800K	2500K	
WV2Cr2- GRSN	630,5	14,62	17,85	313,96	562,46	237,42	500
WV2Cr2- GRAN	423,72	10,23	12,50	219,77	393,73	166,20	350
WV3- GRSN	611,62	–	26,78	315,36	578,30	–	500
WV4- GRSN	605,31	–	35,70	321,34	585,46	–	500
WV5- GRSN	599,01	–	44,63	327,31	592,62	–	500
WV8- GRSN	580,09	–	71,41	345,22	614,09	–	500

4.8 Annexe 2 : Profils de déplacements des pistons des échantillons WV2Cr2 à 1800°C



4.9 Annexe 3 : Correction liée à une erreur de positionnement de l'échantillon

4.9.1 Analyse géométrique

Lorsque l'échantillon n'est pas exactement placé au centre géométrique du diffractomètre, un décalage des pics sera observé. Ce décalage est illustré sur la figure 4.41 ci-dessous, et doit être impérativement corrigé si l'on veut pouvoir analyser un décalage véritablement associé à une modification de la structure du matériau. Naturellement, les logiciels d'affinement de Rietveld possèdent une fonction permettant d'estimer le décalage vertical de l'échantillon par rapport au centre géométrique du diffractomètre, mais, à notre connaissance, aucun ne permet de corriger ce décalage et d'afficher ce à quoi ressemblerait le diffractogramme si l'échantillon avait été correctement placé. A l'inverse, ces logiciels calculent en effet les diffractogrammes *avec* décalage pour s'ajuster aux diffractogrammes expérimentaux, alors que ce qui nous intéresserait vraiment serait d'obtenir une correction des diffractogrammes expérimentaux. Afin de pouvoir étudier le décalage de chaque pic en fonction de la composition, une telle correction est donc nécessaire, et la présente annexe se propose de présenter une étude géométrique de l'influence d'un tel décalage dans l'objectif de pouvoir le corriger.

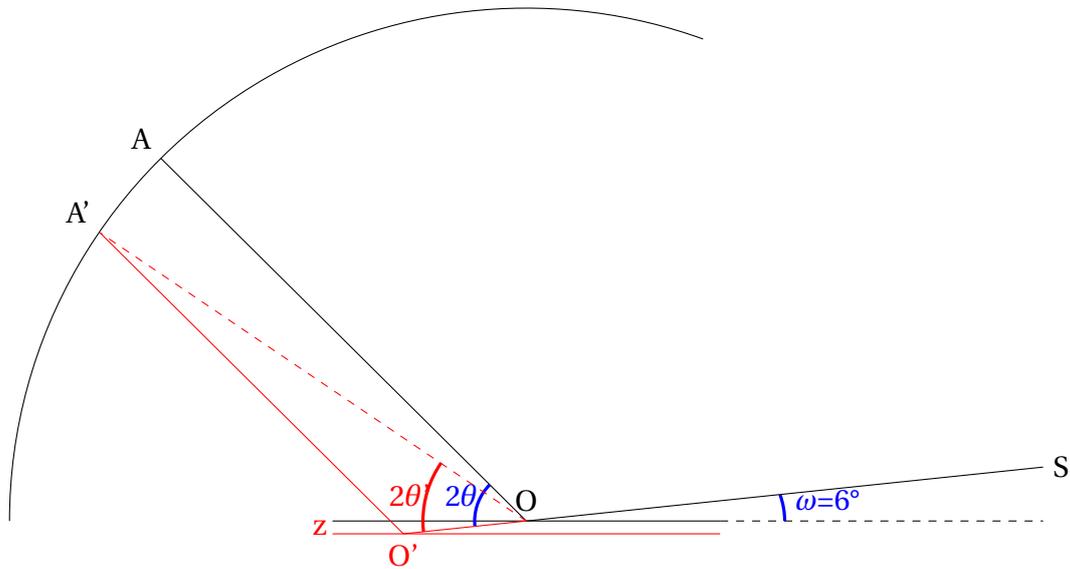


FIGURE 4.41 – description géométrique du décalage des pics obtenue pour une erreur de positionnement verticale de l'échantillon analysé.

Un matériau idéalement positionné, ici représenté en noir, est irradié par une source monochromatique S avec une incidence de $\omega = 6^\circ$, et ce rayonnement parvient sur l'échantillon au centre géométrique du diffractomètre, positionné en O. Le diffractomètre travaillant en géométrie Bragg-Brentano asymétrique, pour un pic donné positionné en 2θ , le rayon diffracté touchera le détecteur en A, l'angle entre la surface de l'échantillon et le rayonnement diffracté étant égal à $2\theta - \omega$.

Si l'échantillon est positionné à une hauteur incorrecte, ici représenté de manière exagérée en rouge, le décalage étant égal à z , le rayonnement incident touchera l'échantillon en O' , et le rayon diffracté atteindra en détecteur en A' , et nous lirons alors une position du pic égale à $2\theta'$ au lieu de 2θ .

Pour calculer l'erreur introduite par une erreur de positionnement en z , il nous faut connaître la position de A' en fonction de z et de 2θ

Le point O' possède les coordonnées suivantes :

$$O' \begin{pmatrix} -z \cdot \tan(\omega) \\ -z \end{pmatrix}$$

La droite $(O'A')$ a une pente égale à $-\tan(2\theta - \omega)$, égale à celle de la droite (OA) . Cette droite devant passer par O' , elle a pour équation :

$$y = -\tan(2\theta - \omega) \cdot x - z \cdot (1 + \tan(2\theta - \omega) \cdot \tan(\omega))$$

Pour déterminer la position du point A', il suffit de se rappeler que, non seulement il appartient bien entendu à la droite (O'A'), mais qu'il se trouve à une distance R du point O, R étant le rayon de courbure du détecteur :

$$\begin{cases} y_{A'} = -\tan(2\theta - \omega) \cdot x_{A'} - z \cdot (1 + \tan(2\theta - \omega) \cdot \tan(\omega)) \\ y_{A'}^2 + x_{A'}^2 = R^2 \end{cases}$$

En substituant $y_{A'}$ par sa valeur donnée par la première équation, dans la deuxième, on se retrouve avec une équation du second degré à résoudre pour obtenir $x_{A'}$, mais le calcul étant un peu lourd, on l'allège en posant :

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial x} = y' = -\tan(2\theta - \omega) \\ y_0 = -z \cdot (1 + \tan(2\theta - \omega) \cdot \tan(\omega)) \end{cases}$$

Notre système devient donc

$$\begin{cases} y_{A'} = y' \cdot x_{A'} + y_0 \\ y_{A'}^2 + x_{A'}^2 = R^2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} y_{A'} = y' \cdot x_{A'} + y_0 \\ (y' \cdot x_{A'} + y_0)^2 + x_{A'}^2 = R^2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} y_{A'} = y' \cdot x_{A'} + y_0 \\ (1 + y'^2) \cdot x_{A'}^2 + 2y'y_0 \cdot x_{A'} + y_0^2 - R^2 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} y_{A'} = y' \cdot x_{A'} + y_0 \\ x_{A'} = \frac{-2y'y_0 \pm \sqrt{4y'^2 y_0^2 - 4(1 + y'^2)(y_0^2 - R^2)}}{2(1 + y'^2)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} y_{A'} = y' \cdot x_{A'} + y_0 \\ x_{A'} = \frac{-y'y_0 \pm \sqrt{y'^2 y_0^2 - (1 + y'^2)(y_0^2 - R^2)}}{1 + y'^2} \end{cases}$$

Par suite, l'angle $2\theta'$ s'obtient par l'équation :

$$2\theta' = \arctan \frac{y_{A'}}{x_{A'}} + \omega$$

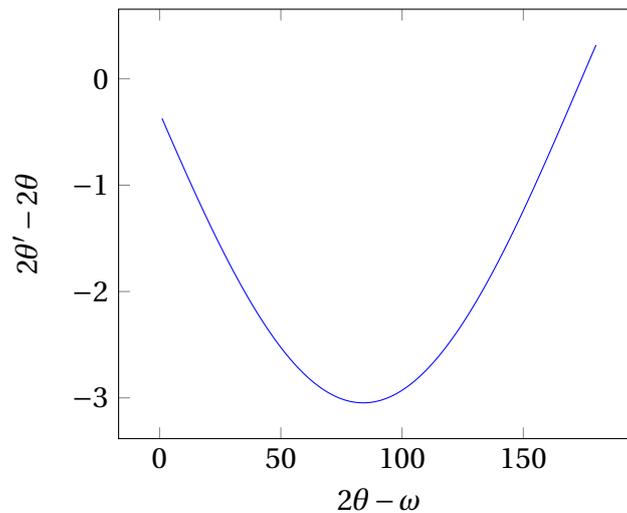


FIGURE 4.42 – Décalage des pics calculé pour une erreur de positionnement de $z = -1$ mm.

Ceci étant posé, nous savons maintenant comment le diffractogramme est décalé pour une valeur de z donnée, et nous pouvons donc tracer, Figure 4.42, le décalage des pics qui serait observé pour une erreur en positionnement vertical de -1 mm.

Pour cette valeur de z , qui est une valeur extrême, le réglage du positionnement en z étant toujours largement meilleur qu'une erreur de 1 mm, la figure 4.42 suggère que le décalage en z peut être presque décrit par une fonction sinus :

$$2\theta' - 2\theta = -3,046274972 \cdot \sin(2\theta)$$

L'équation ci-dessus n'est naturellement valable que pour la valeur de $z = -1$ mm. Pour généraliser cette équation, nous avons donc exploré la variation de cette équation en fonction de z , et nous avons pu montrer que cette équation est généralisable car le décalage des pics est directement proportionnel à z , exprimé en mm :

$$2\theta' - 2\theta = z \cdot (-3,046274972 \cdot \sin(2\theta))$$

On sait donc parfaitement comment les pics peuvent être décalés en fonction de z , mais on ignore toujours totalement sa valeur. Il nous reste donc à trouver un moyen pour l'estimer, afin de pouvoir corriger les diffractogrammes et ainsi avoir une vision améliorée d'un possible décalage des pics lié véritablement à une différence de structure du matériau. C'est typiquement ce dont ont besoin les logiciels d'analyse de Rietveld pour repositionner les diffractogrammes calculés sur les positions des diffractogrammes expérimentaux.

Or, expérimentalement, ce qui nous intéresse ici, ce ne sera pas de déterminer $2\theta'$ connaissant 2θ , mais exactement le contraire, puisque nous mesurons le premier et cherchons à

déterminer le second. En faisant varier 2θ de 0 à 180° , nous calculons donc la valeur de $2\theta'$, puis nous effectuons le même type de régression nous donnant $2\theta = f(2\theta')$. Cependant, pour obtenir la même précision, une fonction plus complexe doit être recherchée :

$$\begin{aligned} 2\theta = 2\theta' + z \cdot & (-3,04519796184736 \cdot \sin(2\theta')) \\ & - 8,0924313390861 \cdot 10^{-2} \cdot \sin(4\theta') \\ & - 2,86979495068924 \cdot 10^{-3} \cdot \sin(6\theta') \end{aligned}$$

4.9.2 Détermination de la hauteur de l'échantillon

Pour déterminer z , nous allons mesurer les positions des pics obtenus expérimentalement, dont les indices de Miller nous sont connus. En effet, la structure du tungstène est une structure cubique centrée, et les pics apparaissant sur nos diffractogrammes sont les pics (110), (200), (211), et (220) et ont été obtenus avec une anode de cobalt ($\lambda = 0,178897nm$). A titre d'exemple, nous prenons ci-dessous le cas de l'échantillon référencé « WV8 GRSN 1800K-essai2 ». Les positions mesurées de ces pics, obtenues par déconvolution du diffractogramme par une parabole pour la ligne de base et par des fonctions Pearson VII asymétriques pour les pics, cette fonction étant une référence pour les diffractogrammes depuis 1977, à l'aide du logiciel Fityk sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2\theta_{110} = 47,1589^\circ \\ 2\theta_{200} = 68,8162^\circ \\ 2\theta_{211} = 87,6281^\circ \\ 2\theta_{220} = 106,163^\circ \end{array} \right.$$

Pour chacun de ces pics, la valeur de paramètre de maille a peut être calculée, en utilisant la loi de Bragg :

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

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}} \\ d_{200} = \frac{a}{\sqrt{4}} \\ d_{211} = \frac{a}{\sqrt{6}} \\ d_{220} = \frac{a}{\sqrt{8}} \end{array} \right.$$

Du fait de l'existence d'un décalage en z , et du fait que ce décalage implique un décalage non linéaire en 2θ , Figure 4.42, les quatre pics vont nous donner des valeurs du paramètre de maille différentes, ce qui naturellement ne devrait pas être si l'échantillon était correctement positionné.

Nous pouvons alors calculer, pour chacun de ces pics, la valeur du paramètre de maille pour une valeur de z variant typiquement de -200 à $+200 \mu\text{m}$, et nous retiendrons pour valeur de z celle qui nous donnera un écart-type minimum entre les quatre valeurs des paramètres de maille ainsi corrigés.

Le résultat de ces opérations nous donne, en règle générale, une erreur expérimentale sur la position verticale z de l'ordre de $\pm 50 \mu\text{m}$, pouvant donc induire une erreur de positionnement des pics ($2\theta' - 2\theta$) de $\pm 0,15^\circ$. Si ce type d'erreur peut être acceptable pour une simple identification de phase, elle est cependant critique dans notre cas, puisque nous cherchons à analyser des variations de position faibles.

Afin d'avoir un critère simple d'évaluation de la meilleure valeur de z , nous utilisons pour critère l'écart-type sur les différentes valeurs du paramètre de maille :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^4 (a_i - \bar{a})^2}{4}}$$

$$\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^4 a_i}{4}$$

Le calcul, effectué initialement sur une feuille Excel, en faisant varier z de -200 à $+200 \mu\text{m}$ par pas de $10 \mu\text{m}$, nous donne alors une valeur de z de l'ordre de $20 \mu\text{m}$, et à cette position, le paramètre de maille calculé est $a=3,165 \pm 0,003 \text{\AA}$.

4.9.3 Automatisation de la procédure

La procédure ci-dessus pouvant impliquer l'utilisation de feuilles de calculs assez volumineuses, il a été décidé de l'automatiser par l'utilisation d'un programme en Java. En première option, il est possible de rentrer simplement les valeurs des positions des pics, et le programme calcule alors directement le décalage en z et le paramètre de maille correspondant, figure 4.43, dès que l'on clique sur le bouton « proceed ».

Naturellement, si l'automatisation de la procédure se limite à cela, il faut d'une part obtenir la position des pics indépendamment, une fois encore ici déterminée par le logiciel Fityk, et d'autre part effectuer par après la correction du diffractogramme. Cependant, le logiciel donne ici une position en z avec une précision supérieure à ce qui était obtenu

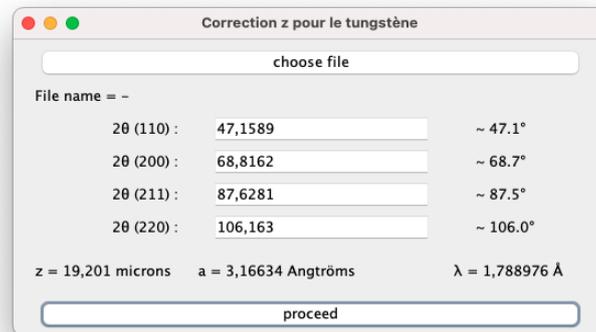


FIGURE 4.43 – Calcul automatisé de z

précédemment, et la raison en est que, contrairement à ce qui était fait précédemment, où la position en z était progressivement incrémentée par pas de 10 μm , la procédure ici choisie a été celle dite du nombre d'or, décrite un peu plus loin.

Deux opérations restent relativement chronophages dans l'obtention du diffractogramme corrigé, à savoir (1) la détermination précise de la position des pics et (2) la correction proprement dite de l'axe des abscisses du diffractogramme.

Pour automatiser la première de ces opérations, nous avons repris la formule de Pearson VII, telle qu'utilisée dans le logiciel Fityk :

$$y = \frac{a_0}{\left[1 + \left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)^2 \left(2^{\frac{1}{a_3}} - 1\right)\right]^{a_3}}$$

où a_0 est la hauteur du pic, a_1 sa position, a_2 sa largeur à mi-hauteur, et a_3 son facteur de forme.

Dans notre cas cependant, il faut tenir compte d'une possible ligne de base et nous utilisons donc une forme légèrement modifiée pour en tenir compte :

$$y = \frac{a_0}{\left[1 + \left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)^2 \left(2^{\frac{1}{a_3}} - 1\right)\right]^{a_3}} + a_4$$

Enfin, expérimentalement, les pics du tungstène, lorsqu'il est allié, présentent une asymétrie qui peut être importante. Pour cette raison, nous utiliserons plutôt des split-Pearson VII, où à la fois la demi-largeur à mi-hauteur et le facteur de forme sont différents à gauche

et à droite du maximum :

$$y = \begin{cases} \frac{a_0}{\left[1 + \left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)^2 \left(2^{\frac{1}{a_3}} - 1\right)\right]^{a_3}} + a_6 & \text{si } x < a_1 \\ \frac{a_0}{\left[1 + \left(\frac{x - a_1}{a_4}\right)^2 \left(2^{\frac{1}{a_5}} - 1\right)\right]^{a_5}} + a_6 & \text{sinon.} \end{cases}$$

Pour trouver l'optimum, nous pourrions effectuer une optimisation séquentielle (algorithme de Friedman et Savage) ou imbriquée de ces 7 paramètres, toujours par la méthode du nombre d'or, et boucler l'ensemble de cette séquence une trentaine de fois afin de minimiser la possibilité de nous trouver loin d'un minimum absolu. Cette méthode présente cependant le risque d'obtenir un minimum local sur l'une des variables lorsque les autres sont fixées, et, pour bien faire, il faudrait soit faire varier l'ordre dans lequel ces variables sont optimisées, soit, idéalement, utiliser l'optimisation imbriquée.

Cette façon de procéder est assez couteuse en temps de calcul. Pour une optimisation idéale, donc imbriquée, en effectuant une boucle de 30 cycles sur chacun des paramètres, un total de $30^7 \approx 2,2 \cdot 10^{10}$ calculs seraient nécessaires, et chacun de ces calculs implique lui même un nombre significatif d'opérations. L'algorithme de Friedman et Savage serait significativement moins gourmand, avec $30 \times 7 \times 30 = 6300$ calculs. Pour éviter ces biais, nous avons préféré utiliser une méthode de recherche d'optimum simultanément sur l'ensemble des 7 paramètres, en utilisant la méthode Simplex, décrite plus loin. L'analyse comparée de cette méthode d'optimisation a montré que l'on peut obtenir une précision identique à l'algorithme de Friedman et Savage en seulement 241 itérations sur le premier pic de notre diffractogramme de référence, nous permettant de choisir un critère d'arrêt de la boucle d'optimisation beaucoup plus sévère.

Cette opération est réalisée successivement sur chacun des 4 pics de la structure.

Pour réaliser cette détermination de la position des pics, il est inutile de rentrer quoi que ce soit, il suffit d'ouvrir le fichier correspondant en cliquant sur le bouton « choose file », figure 4.44. Il est évident, au vu de cette figure, que le logiciel donne beaucoup plus que le nombre de chiffres significatifs.

Il est très important de se rappeler que la valeur de z affichée résulte de la pression sur le bouton « proceed ». La valeur affichée sur la figure 4.44 pour z et a n'est donc pas celle issue du calcul des pics. De fait, la position des pics variant légèrement, le logiciel calcule une valeur de z différente, à $19,720 \mu\text{m}$, pour un paramètre de maille de $a = 3,16562 \text{ \AA}$.

De plus, contrairement au calcul présenté sur la figure 4.43, le logiciel, ayant ici un fichier d'entrée, va pouvoir sauvegarder un autre fichier, en y ajoutant l'extension « .csv », qui comprendra dans une première colonne la position corrigée de l'axe des abscisses, et les valeurs correspondantes de l'intensité dans une deuxième colonne.

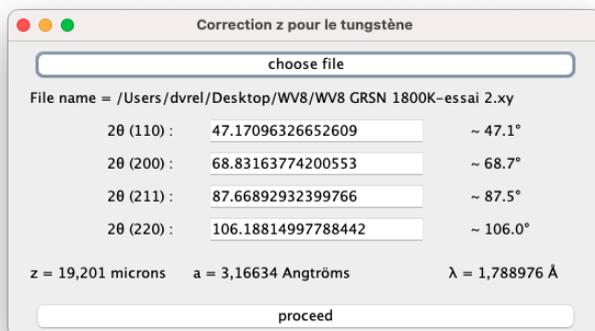


FIGURE 4.44 – Calcul automatisé de la position des pics

En quelques secondes, l'utilisation de ce logiciel permet donc de corriger tout diffractogramme, pour peu que les pics soient dans un intervalle de $\pm 2^\circ$ de leur position théorique. Il peut être modifié pour être utilisé sur un autre matériau, mais, tel quel, ne peut être utilisé que sur le tungstène et ses alliages. Il pourrait être également adapté pour des matériaux non cubiques, mais cela complexifierait considérablement la procédure.

Cependant, toute médaille ayant son revers, l'inconvénient de ce logiciel est de fonctionner comme une boîte noire, c'est-à-dire qu'un diffractogramme particulier pourrait induire une grossière erreur d'interprétation. Pour contourner ce biais, le logiciel sauvegarde de plus deux autres fichiers avec l'extension « .csv », utilisables directement sur Excel, et trois fichiers « .tex » directement compilables par un compilateur \LaTeX .

Le premier de ces fichiers, auquel l'extension « -chk-fit.csv » a été ajoutée, permet de tester la validité de la première étape, où l'interpolation des 4 pics par les fonctions split-Pearson VII est effectuée, en se rappelant que dans cette interpolation, seule la position du centre de la courbe nous est utile ici. Ce fichier comporte dans une première colonne la position angulaire, dans une deuxième l'intensité expérimentale, et dans une troisième les courbes de chaque fonction de Pearson VII calculée.

```
;;;110;47,17653001092596;2796,084398531102;0,10483895626090836;1,195465
    38494556;0,1607198249697353;0,8791879456112299;27,793500381182273
45,1102751663348;35,0;30,7762706257596
45,139836252386;36,0;30,88047483868862
45,1693974826388;39,0;30,989913557107133
45,1989588574484;50,0;31,10493202125862
45,2285203771701;40,0;31,22590382168174
....
```

La version française d'Excel utilise en effet des points-virgules comme séparateur de colonne et des virgules comme séparateur décimaux. Avant chaque série de points, pour chacun des 4 pics, une première ligne donne, dans l'ordre, le nom du pic, sa position angulaire

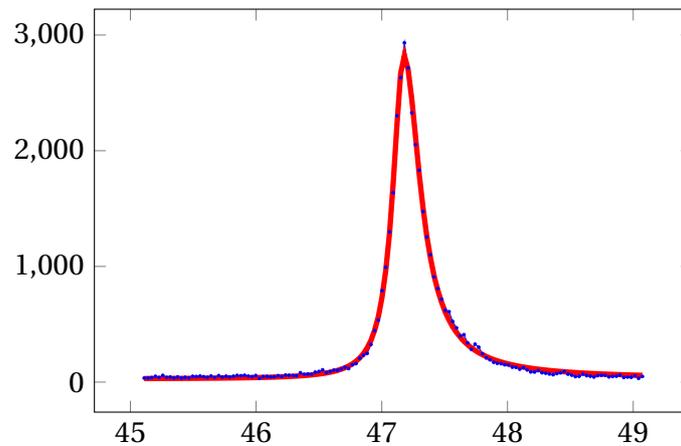


FIGURE 4.45 – Analyse de la qualité de l'interpolation des pics par des fonctions de Pearson VII. En bleu, données expérimentales, en rouge, fonction de Pearson VII.

(a_1), son intensité (a_0), sa demi-largeur à mi-hauteur à gauche du maximum (a_2), son facteur de forme, toujours à gauche du maximum (a_3), sa demi-largeur à mi-hauteur et son facteur de forme à droite du maximum (a_4 et a_5), et finalement la hauteur de sa ligne de base (a_6). Si l'asymétrie possible des pics n'est pas considérée dans le calcul, les valeurs retournées par les variables a_4 et a_5 sont relativement aléatoires et ne doivent pas être considérées.

Un deuxième fichier est généré au même moment, avec l'extension « -chk-fit.tex » et permet de générer une figure par pic telle que celle de la figure 4.45.

Le troisième de ces fichiers, auquel l'extension « -chk-z.csv » a été ajoutée, permet de tester la qualité du positionnement en z, en vérifiant autour de quelle valeur les courbes se croisent, et autour de quelle valeur l'écart-type est minimisé. Noter que du fait de la précision de la méthode du nombre d'or, l'essentiel des 30 valeurs de chacune de ces courbes est très proche de l'optimum, malgré un intervalle d'analyse initial très large (de -1 à +1 mm).

```
-0,23606797749978958;3,1270707558970154;3,137650763788378;3,14289741737
8886;3,1495927437432467;0,008233412762394582
0,23606797749978958;3,19619199705828;3,192578008650768;3,18419642815143
5;3,1778032039059907;0,0071786200030533685
0,23606797749978983;3,19619199705828;3,192578008650768;3,18419642815143
5;3,1778032039059907;0,0071786200030533685
0,5278640450004206;3,2406104226885035;3,2277282092012873;3,210522502548
9363;3,1957192520995297;0,017004038967845834
0,055728090000841335;3,1693982219196934;3,1713191777485057;3,1682353107
96483;3,1669155468727412;0,0016172910616148379
0,23606797749978972;3,19619199705828;3,192578008650768;3,18419642815143
5;3,1778032039059907;0,0071786200030533685
```

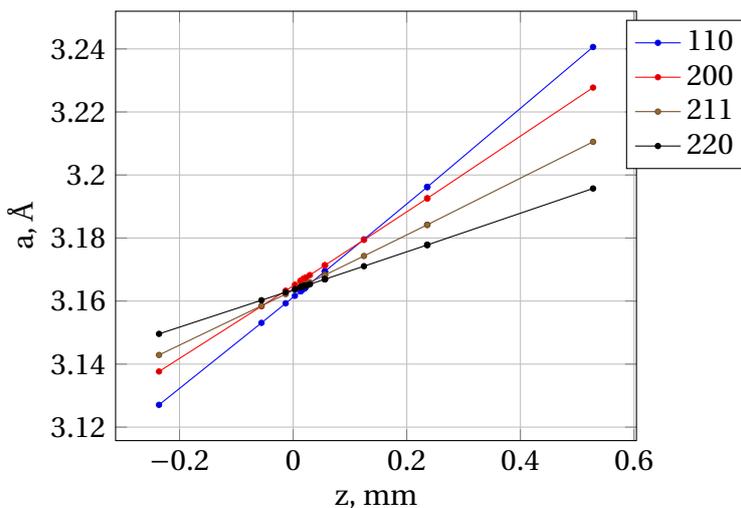


FIGURE 4.46 – Analyse de la qualité de la détermination de la position en z par l'estimation du point de croisement des droites.

```
-0,055728090000841111;3,15308304395415;3,1583538966870472;3,158486630466
953;3,160256270424632;0,0026833291286623975
...
```

Dans ce fichier, la première colonne contient la valeur de z à laquelle le calcul a été fait, les quatre colonnes suivantes les valeurs des paramètres de maille calculés pour chacun de pics, et la dernière colonne l'écart-type entre les différentes valeurs de ces paramètres de maille, permettant de générer les figures 4.46 et 4.47.

Simultanément, deux fichiers \LaTeX sont également générés, avec les extensions « -chk-z-a.tex » et « -chk-z-sigma.tex » permettant de générer des figures similaires.

Pour s'assurer de la validité de ces résultats, il est possible de relancer l'analyse avec le fichier corrigé. Du fait d'une très légère erreur liée à l'utilisation de la régression $2\theta = f(2\theta')$ et, dans une moindre mesure, du fait que l'incrément en 2θ n'est plus tout à fait constant, nous n'obtenons pas tout à fait 0, mais la valeur de z , initialement calculée à $19,720\mu\text{m}$ tombe à $0,095\mu\text{m}$.

Enfin, un dernier fichier, avec la simple extension « .csv », donne les valeurs de 2θ corrigée dans une première colonne, et de l'intensité correspondante dans la deuxième :

```
X-corrected ; Acquisition
-2,28894402869849;0,0
-2,259447286894766;0,0
-2,2299505430477082;1,0
-2,2004537971475395;0,0
-2,1709570491844974;0,0
```

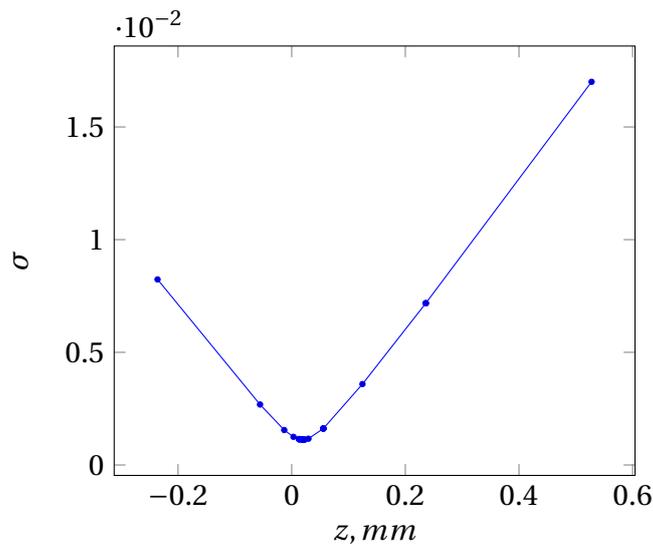


FIGURE 4.47 – Analyse de la qualité de la détermination de la position en z par l'estimation du minimum de l'écart-type.

```
-2,141460299148791;1,0
-2,111963547030675;0,0
-2,0824667928203646;0,0
-2,052970036508112;1,0
-2,0234732...
```

4.9.4 Méthode du nombre d'or

Cette méthode classique d'optimisation¹, utilisée ici pour déterminer avec précision z , vise à déterminer le minimum d'une fonction, en posant comme hypothèse que la fonction, dans l'intervalle d'analyse possède un minimum et un seul. L'idée donc, est de choisir, sur un intervalle normalisé $[0;1]$ deux points pour lesquels la fonction va être analysée. Dans un cas comme celui présenté sur la figure 4.48, si la fonction n'a bien qu'un seul minimum, celui-ci ne peut que se trouver dans le premier intervalle (cas de la courbe noire) ou dans le deuxième (cas de la courbe rouge), car la présence d'un minimum dans le troisième impliquerait nécessairement l'existence de deux minima.

La même procédure peut-être ensuite itérée sur un intervalle réduit, en amputant notre domaine d'étude du troisième intervalle. Mais pour rendre la procédure optimale, et minimiser le nombre de calculs, il ne faut pas choisir la position des deux points d'analyse au hasard. On aurait naturellement tendance à considérer $\frac{1}{3}$ et $\frac{2}{3}$, mais on peut faire beaucoup mieux, et c'est ici qu'intervient le nombre d'or.

1. Catherine Porte, Méthodes directes d'optimisation - Méthodes à une variable et Simplex, Techniques de l'ingénieur P228.

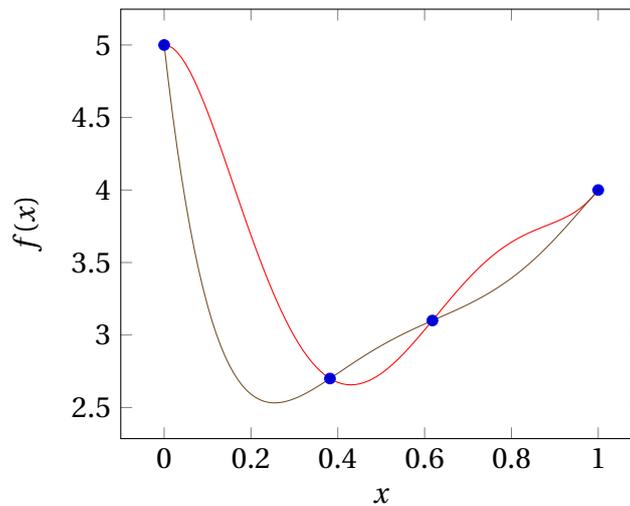


FIGURE 4.48 – Méthode du nombre d'or.

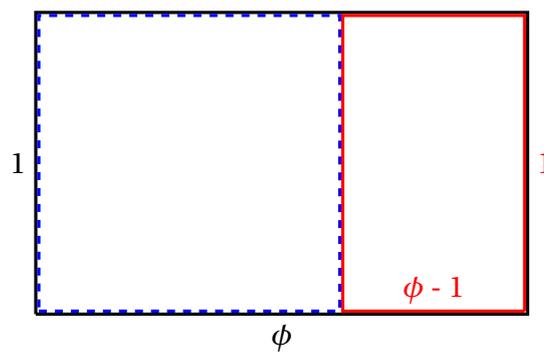


FIGURE 4.49 – construction du nombre d'or : les rectangles noir et rouge ont les mêmes proportions.

Le nombre d'or, appelé au Moyen-Age la divine proportion, est une considération à l'origine purement esthétique qui se calcule simplement. Considérons un rectangle dont d'un des côtés est de longueur 1, l'autre de longueur ϕ . Si l'on retire un carré de côté 1 à ce rectangle, ϕ est le nombre d'or si le rectangle restant possède les mêmes proportions que le rectangle initial (Figure 4.49).

On a alors

$$\frac{\phi}{1} = \frac{1}{\phi - 1}$$

d'où l'on tire

$$\phi = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \approx 1,618$$

et

$$\frac{1}{\phi} \approx 0,618$$

avec notamment les propriétés suivantes :

$$\phi^2 = \phi + 1$$

$$\frac{1}{\phi^2} = \frac{\phi - 1}{\phi} = 1 - \frac{1}{\phi}$$

Pourquoi ce nombre est-il si important dans le cas qui nous préoccupe? L'intervalle $[0;1]$ dans la figure 4.48 a été analysé aux points $1 - \frac{1}{\phi}$, à gauche, et $\frac{1}{\phi}$, à droite. Lors de notre première itération, nous avons pu éliminer l'intervalle $[\frac{1}{\phi};1]$ de notre domaine d'analyse, et nous nous retrouvons donc avec un domaine à étudier large de $\frac{1}{\phi} \sim 0,618$ fois la largeur initiale. Pour notre deuxième itération, nous devons à nouveau considérer deux points dans ce nouvel intervalle. Si l'on garde les mêmes proportions, le premier point sera à $\frac{1}{\phi} \cdot (1 - \frac{1}{\phi})$, et le deuxième à $\frac{1}{\phi} \cdot \frac{1}{\phi} = 1 - \frac{1}{\phi}$. Le deuxième point de notre deuxième itération est donc strictement identique au premier point de la première itération, et, pour multiplier à nouveau la largeur de notre intervalle d'analyse d'un facteur $\sim 0,618$, l'étude d'un seul point est nécessaire.

Dans nos analyses ci-dessus, nous avons effectué 30 itérations, soit 31 calculs, 2 à la première itération et 1 pour les 29 suivantes. Ces trente itérations divisent notre incertitude par rapport au segment initial d'un facteur $\phi^{30} \simeq 1,86 \cdot 10^6$, ce qui représente une précision qu'il ne serait pas raisonnable de rechercher par une méthode incrémentielle qui, elle, aurait donc nécessité, pour la même précision, presque 2 millions de calculs ... même si dans ce cas, cette précision du calcul n'est pas significative, du fait d'une précision de la mesure des diffractogrammes elle-même significativement inférieure.

4.9.5 Méthode Simplex

Considérons à titre d'exemple² le cas où on cherche un optimum sur une fonction de deux variables, illustré sur la figure 4.50 avec les variables a_0 et a_1 . On considère alors trois points, dont les positions sont le plus astucieusement possible choisies, pour lesquels la fonction dépendant de ces deux variables sera calculée. Si W est le plus mauvais point (*worst*), on considèrera alors le symétrique de ce point par rapport au barycentre G des deux autres points B (*best*) et N, R_1 . Si ce nouveau point n'est pas à nouveau le plus mauvais, on effectue alors la même procédure sur le nouveau triangle (N, R_1 ,B), en prenant donc le symétrique de N (qui est donc le plus mauvais dans ce nouveau triangle), et, de proche en proche, la procédure va nous approcher de la position optimale dans le plan (a_1, a_2) . La méthode de base du Simplex propose des procédures de contournement si le point R_1 est à nouveau le plus mauvais. Nous avons choisi, par simplicité, d'adopter une variation de la méthode de Nelder et Mead³ : dans le cas où le point R_1 est à nouveau le plus mauvais, on procède à une contraction du triangle en considérant alors le point R_2 .

2. Catherine Porte, Méthodes directes d'optimisation - Méthodes à une variable et Simplex, Techniques de l'ingénieur P228.

3. Catherine Porte, Méthodes directes d'optimisation - Méthodes dérivées de la méthode Simplex, Techniques de l'ingénieur P229.

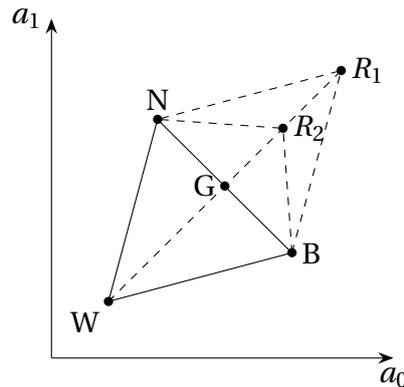


FIGURE 4.50 – principe de la méthode Simplex utilisée.

Cette méthode peut naturellement être étendue à des problèmes possédant davantage de variables. Dans le cas d'une fonction de trois variables, nous serons donc dans un espace à trois dimensions, et nous considérerons alors 4 points initiaux formant un tétraèdre. En généralisant, si on est dans un problème à n variables, il faudra considérer $n + 1$ points dans un espace à n dimensions, l'aspect critique étant de choisir une répartition de ces points telle qu'aucun sous-ensemble de trois points ne soient alignés.

Dans le cas qui nous occupe ici, où l'on cherche à minimiser l'écart-type entre un diffractogramme expérimental et une fonction split-Pearson VII, laquelle possède 7 paramètres à optimiser, nous nous plaçons donc dans un espace à 7 dimensions et partons d'un hyper-tétraèdre constitué de 8 points.

Cet hyper-tétraèdre est construit initialement sur des coordonnées a_x et en considérant des pas de variation dans chaque dimension, impérativement non nuls, ∂a_x . Considérant, avec $k=7$, le nombre de dimensions considérées, les nombres

$$p = \frac{1}{k \cdot \sqrt{2}} (\sqrt{k+1} + k - 1) \approx 0,89181$$

et

$$q = \frac{1}{k \cdot \sqrt{2}} (\sqrt{k+1} - 1) \approx 0,18470$$

nous construisons notre hyper-tétraèdre avec les points P_x ayant les coordonnées suivantes :

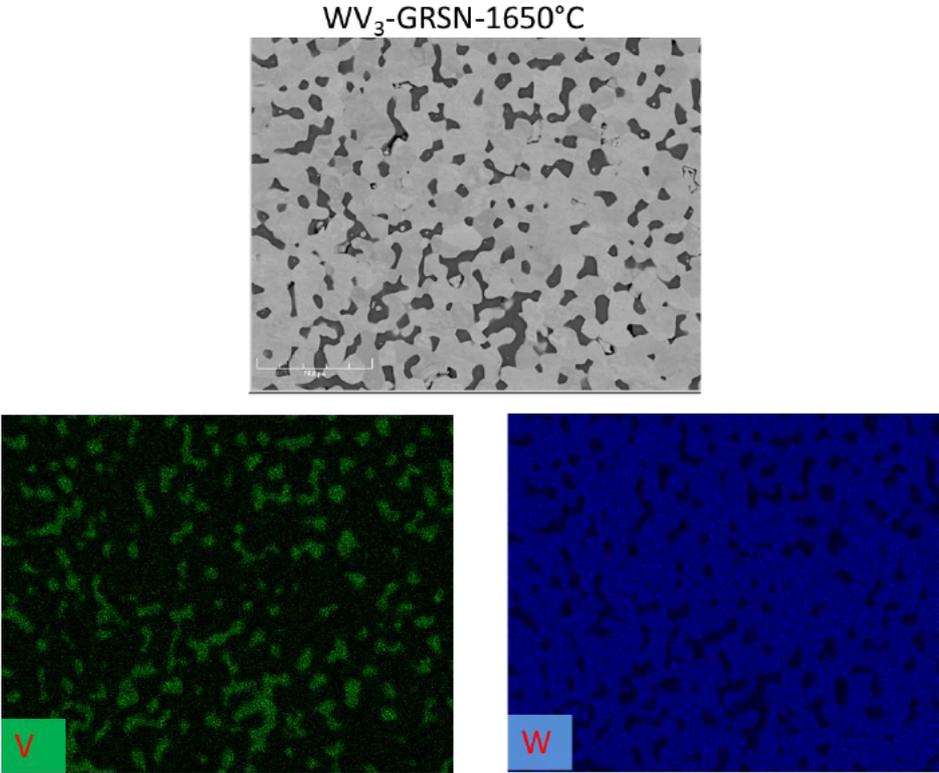
$$\begin{aligned}
P_0 &= (a_0 & a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_5 & a_6) \\
P_1 &= (a_0 + p \cdot \partial a_0 & a_1 + q \cdot \partial a_1 & a_2 + q \cdot \partial a_2 & a_3 + q \cdot \partial a_3 & a_4 + q \cdot \partial a_4 & a_5 + q \cdot \partial a_5 & a_6 + q \cdot \partial a_6) \\
P_2 &= (a_0 + q \cdot \partial a_0 & a_1 + p \cdot \partial a_1 & a_2 + q \cdot \partial a_2 & a_3 + q \cdot \partial a_3 & a_4 + q \cdot \partial a_4 & a_5 + q \cdot \partial a_5 & a_6 + q \cdot \partial a_6) \\
P_3 &= (a_0 + q \cdot \partial a_0 & a_1 + q \cdot \partial a_1 & a_2 + p \cdot \partial a_2 & a_3 + q \cdot \partial a_3 & a_4 + q \cdot \partial a_4 & a_5 + q \cdot \partial a_5 & a_6 + q \cdot \partial a_6) \\
P_4 &= (a_0 + q \cdot \partial a_0 & a_1 + q \cdot \partial a_1 & a_2 + q \cdot \partial a_2 & a_3 + p \cdot \partial a_3 & a_4 + q \cdot \partial a_4 & a_5 + q \cdot \partial a_5 & a_6 + q \cdot \partial a_6) \\
P_5 &= (a_0 + q \cdot \partial a_0 & a_1 + q \cdot \partial a_1 & a_2 + q \cdot \partial a_2 & a_3 + q \cdot \partial a_3 & a_4 + p \cdot \partial a_4 & a_5 + q \cdot \partial a_5 & a_6 + q \cdot \partial a_6) \\
P_6 &= (a_0 + q \cdot \partial a_0 & a_1 + q \cdot \partial a_1 & a_2 + q \cdot \partial a_2 & a_3 + q \cdot \partial a_3 & a_4 + q \cdot \partial a_4 & a_5 + p \cdot \partial a_5 & a_6 + q \cdot \partial a_6) \\
P_7 &= (a_0 + q \cdot \partial a_0 & a_1 + q \cdot \partial a_1 & a_2 + q \cdot \partial a_2 & a_3 + q \cdot \partial a_3 & a_4 + q \cdot \partial a_4 & a_5 + q \cdot \partial a_5 & a_6 + p \cdot \partial a_6)
\end{aligned}$$

où chaque ligne donne donc les coordonnées de l'un de 8 points de notre hyper-tétraèdre dans chacune des 7 dimensions de notre espace. Noter que si les ∂a_x étaient identiques, nous aurions un hyper-tétraèdre régulier. Mais les différentes variables de nos fonctions ayant une influence très différentes sur la forme de la fonction, tel n'est pas le choix que nous avons fait.

Finalement, nous avons choisi, comme critère d'arrêt de la procédure, le fait que l'amélioration de la poursuite devienne négligeable, là où les hyper-tétraèdres deviennent extrêmement petits, et, σ étant la somme des carrés des différences entre la portion du diffractogramme expérimental et la fonction calculée, la boucle s'arrête quand

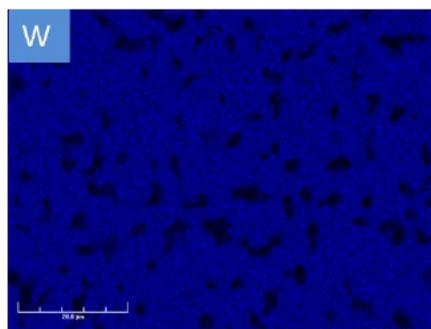
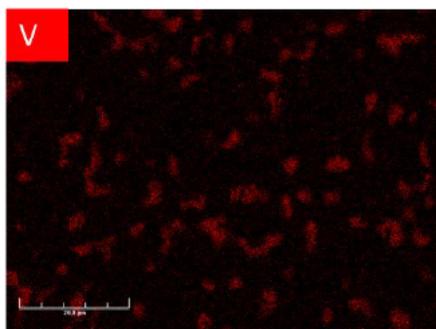
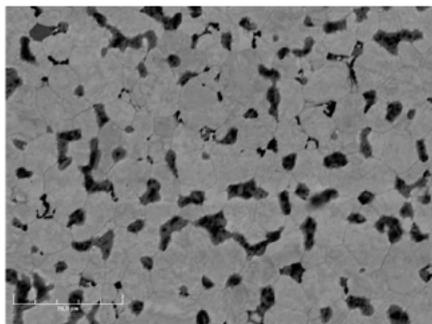
$$\frac{\sigma_W - \sigma_B}{\sigma_B} < 10^{-7}$$

4.10 Annexe 4 : Cartographies EDX des échantillons WV3 à 1650°C



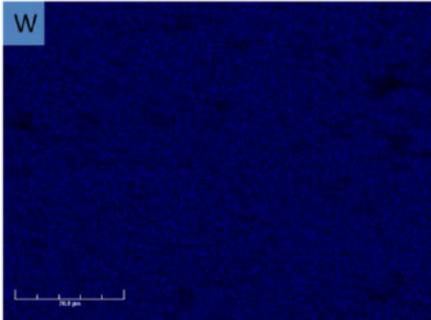
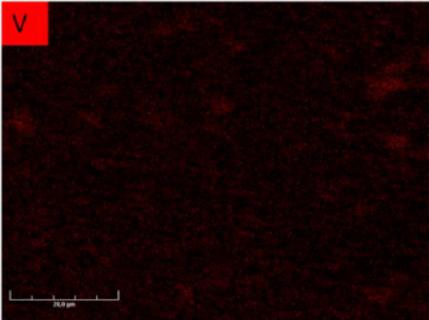
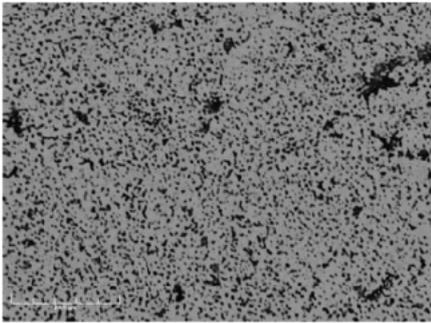
4.11 Annexe 5 : Cartographie de l'échantillon WV8-GRSN-1650°C après recuits

WV₈-GRSN-1650°C- après recuits

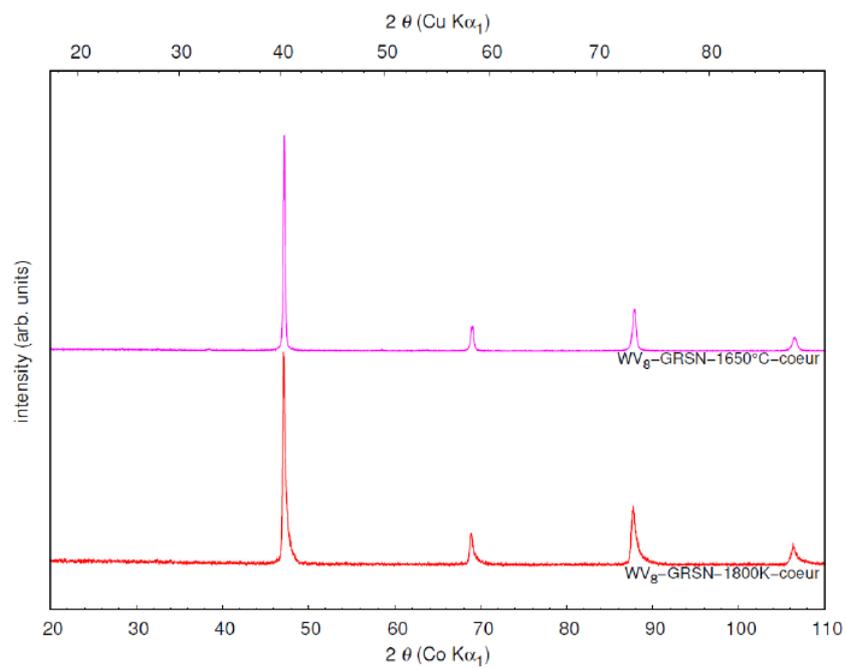


4.12 Annexe 6 : Cartographie EDX de l'échantillon WV8-GRSN-1650°C-cœur

WV₈-GRSN-1650°C-Coeur



4.13 Annexe 7 : Diffractogrammes de l'échantillon WV8-cœur à 1800K et 1650°C



CONCLUSION GÉNÉRALE.

Ce travail de thèse avait pour objectif l'obtention de tungstène et d'alliages de tungstène présentant des propriétés thermo-mécaniques améliorées par rapport au tungstène de référence, actuellement utilisé pour les composants des machines de fusion par confinement magnétique. Le tungstène de référence est fragile à température ambiante et recristallise pour certaines des conditions de fonctionnement des composants. Pour les types de composants actuellement installés dans les machines, lorsque le tungstène est sollicité de façon cyclique à de hautes températures, la recristallisation induit, par l'accumulation de déformation plastique, la formation d'une fissure dans le tungstène. Cette fissure n'altère pas la fonction d'extraction de chaleur du composant mais si la fissure se propage elle peut représenter une limite d'utilisation des composants. Afin de faciliter la mise en forme des composants constitués de tungstène et afin d'éviter la formation de cette fissure, l'objectif de cette thèse a été de proposer un matériau tungstène présentant une meilleure ductilité et une meilleure résistance à la recristallisation que le tungstène de référence. Dans la partie bibliographique, nous avons montré que le tungstène choisi comme candidat idéal pour le matériau face plasma est fragile à température ambiante, mais qu'il existait diverses méthodes permettant de le rendre ductile. Parmi ces méthodes, nous avons choisi la métallurgie des poudres en utilisant le procédé SHS pour la synthèse et le procédé SPS pour la densification. En effet, ces procédés ont pour avantage une facilité de fabrication en masse de poudres nanométriques et une rapidité de mise en forme des massifs respectivement. De fait, pour atteindre ces objectifs nous avons répondu à plusieurs problématiques. La première consistait à comprendre la différence de microstructure observée après densification SPS des poudres obtenues lors d'un changement d'échelle de production SHS, ce changement d'échelle ayant été réalisé à l'aide de réacteurs SHS présentant différentes tailles et configurations (volume, noyaux dans le volume). En effet, les travaux de Sarah Dine *et al.* avaient montré la présence d'une nanostructure dans les échantillons préparés à partir de lots issus du réacteur permettant la synthèse de 20 à 50g de poudre. Cependant, un essai préliminaire, dont l'analyse avait été menée conjointement à l'EMSE montrait clairement que cette nanostructure n'était pas présente sur des échantillons densifiés à partir d'un lot de poudre issu de la fabrication réalisée sur le grand réacteur (500g produit en une seule fois). La configuration du grand réacteur permettant de produire 500g de poudre a été optimisée en réalisant des simulations permettant de comprendre les paramètres qui influent sur la microstructure.

Trois géométries de réacteurs ont été simulés et testés, en intégrant également l'insertion de puits de chaleur sous forme de noyaux de sel dans le volume du réacteur. Les résultats de ce travail présentés dans le chapitre 3 montrent que la microstructure et la granulométrie des poudres sont similaires pour les trois géométries de réacteur testés (petit réacteur sans noyaux (PRSN), grand réacteur sans noyaux (GRSN) et grand réacteur avec 4 noyaux (GRAN)). Si peu de différences ont été observées en fonction des conditions de synthèse des poudres, en revanche, l'analyse de la microstructure des échantillons a permis de révéler des microstructures différentes suivant le polissage réalisé. Les échantillons réalisés dans le cadre de cette étude ont une microstructure présentant des grains avec des gradients d'orientations cristallines qui peuvent induire la ductilité recherchée et ce pour tous les réacteurs utilisés, et il semblerait que ces gradients d'orientation cristalline se transforment en une apparente nanostructure pour les méthodes de polissage classiques, mais n'apparaissent pas en vibro-polissage ni en polissage électrolytique. Grâce à l'étude de l'influence du polissage sur la microstructure, on comprend les différences de microstructures observées entre Dine *et al.* et les travaux décrits dans ce manuscrit. On montre également une stabilité de la microstructure vis-à-vis du changement d'échelle de production de poudre. Les essais de compression à température ambiante ont montré une ductilité assez faible pour le tungstène pur. Cette faible ductilité est sans nul doute liée à la faible densité des massifs obtenus après frittage SPS à 1650°C (<92%). Néanmoins, on obtient une bonne résistance à la recristallisation; en effet, un faible grossissement des grains après recuit de 1000°C pendant 1h a été obtenu. L'ensemble de ces résultats nous ont permis d'entreprendre l'étude des alliages WV2Cr2 et W-V présentée dans le chapitre 4.

L'étude de ces alliages, particulièrement l'alliage WV2Cr2, nous a permis de consolider les résultats de la mise en échelle du procédé de synthèse par l'obtention de microstructures de poudres (SHS) et de massifs (SPS) similaires pour les deux géométries de grand réacteur (GRSN et GRAN). L'effet de la température pendant le procédé SHS sur l'augmentation de la taille des poudres fabriquées après SHS a été également consolidé par les résultats des synthèses à 1800K et 2500K. Les mesures de la composition chimique par Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) après SHS ont montré qu'une certaine quantité d'éléments d'alliages introduite au moment de la synthèse (2% en V et en Cr) n'était pas contenue dans la poudre après fabrication SHS. Pour les deux températures de synthèse, nous obtenons pratiquement les mêmes proportions massiques en vanadium et en chrome, mais celles-ci sont significativement inférieures à ce que l'on aurait attendu de par les quantités de réactifs utilisés. La densification par SPS a montré une difficulté d'obtenir des matériaux 100% denses. Nous avons montré que ceci est lié à la présence d'oxydes amorphes présents dans la poudre. Ce constat a également été rapporté lors de l'étude de la densification du tungstène pur (Chapitre 3). Néanmoins, nous observons une ductilité plus importante de ces alliages en comparaison du tungstène pur. La résistance à la recristallisation étant également bonne pour ces alliages car seule une augmentation faible de la taille des grains est observée après un recuit réalisé pendant à 1000°C/1h. L'étude de la composition chimique des alliages a montré une ségrégation des éléments d'alliages, même si les cartographies EDX révèlent bien la formation de solutions solides. Cette ségrégation étant plus marquée pour le vanadium, nous a conduits à étu-

dier les alliages W-V. Enfin, grâce à ces résultats, nous sommes revenus à des conditions où les synthèses pouvaient bénéficier de l'intégralité du volume du réacteur, maximisant ainsi la quantité de poudre produite, fixant les conditions optimales de polissage, et nous nous sommes consacrés à l'optimisation de la formulation des alliages W-V.

Pour cette étude d'alliage W-V, deux lots d'alliages qui diffèrent par leurs proportions massiques, et par la procédure de lixiviation ont été étudiés. Le premier lot, dont la procédure de lixiviation est similaire à celle utilisée pour le tungstène pur et pour les alliages WV2Cr2, permet de mettre en évidence l'effet bénéfique du vanadium sur la diminution de la taille des nanopoudres. L'analyse ICP-OES a révélé aussi une perte massique du vanadium après synthèse comme ce qui a été observé avec les alliages WV2Cr2. L'étude de la microstructure du matériau obtenu après la densification par SPS montre que les grains sont sub-micrométriques et plus fins que le W pur et les alliages WV2Cr2. La caractérisation mécanique montre une augmentation respective de 45% et de 20% de la microdureté et de la ductilité par rapport au tungstène pur. Ces alliages sont également stables d'un point de vue taille de grains après recuit réalisé pendant 1h à 1000°C. Toutefois, par rapport à la littérature, nous observons une incohérence quant à la diminution de la taille des grains avec l'ajout croissant de la teneur en vanadium. En effet, l'alliage WV8-GRSN-1800K présente une taille de grains plus élevée que celle présente dans WV3 et WV4. Cette différence semble provenir de la différence de synthèse des poudres, même si les mesures ICP-OES montraient bien que, malgré la perte en V lors de la lixiviation le pourcentage de V continuait bien à croître. De ce fait, pour expliquer cela, nous avons fait l'étude d'un nouveau lot d'alliage W-V avec des proportions de 5 et 8% en modifiant la procédure de lixiviation. Pour rappel, la procédure de lixiviation a lieu après réaction SHS. Le produit de la réaction est plongé dans un bécher contenant de l'eau et de l'acide chlorhydrique afin de dissoudre les sous-produits de la réaction. Déjà, le passage d'un à deux lavages a permis de réduire la quantité d'oxyde dans les poudres de W et de WV2Cr2 par rapport à l'étude de Dine *et al.*

Ainsi, pour ce lot d'alliage, nous avons fait une lixiviation séparée entre le cœur et la croûte du produit issu de la réaction SHS. Cette lixiviation séparée a montré un effet bénéfique avec une réduction de la taille des particules constituant les poudres, mais également de la taille des grains des matériaux après leur densification par SPS. La taille de grains diminue avec l'ajout de vanadium, ce qui est cohérent avec les résultats issus de la littérature. L'étude du lot lixivié de façon séparée entre le cœur et la croûte a également permis de comprendre d'où provenait la perte en élément d'alliage observée lors de la synthèse des alliages WV2Cr2. En effet, les poudres s'oxydent partiellement après SHS, et ces oxydes dissolvent lors de la lixiviation. L'étude des propriétés mécaniques de ces alliages montre une fragilité en corrélation avec la loi de Hall-Petch. Ceci est contraire à ce qui est présenté dans la littérature en effet la nanostructuration du W permet théoriquement d'améliorer la ductilité. Nous en déduisons donc que, pour ces alliages W-V, il existerait une limite en taille de grains permettant de conserver la ductilité. De plus, la difficulté à obtenir des massifs denses est un inconvénient pour l'étude de ces alliages destinés à la fusion nucléaire.

Perspectives

En termes de perspectives, il serait opportun d'optimiser la synthèse SHS et la procédure de densification par SPS afin d'obtenir une densité maximale. Une fois que la densité des échantillons fabriqués sera proche de 100%, il conviendra de réaliser les autres tests nécessaires à la validation du tungstène comme matériau face au plasma.

Cette optimisation peut se faire au niveau de la synthèse de poudre par SHS, car lors des travaux de Dine *et al.* les oxydes mixtes WO_3/WO_2 facilitaient l'obtention d'une densité maximale à 2000°C. De fait, une optimisation de la procédure de lixiviation permettant de définir la quantité d'oxyde nécessaire pour faciliter la densification maximale serait d'intérêt. D'autre part, l'optimisation des paramètres SPS telles que la température, la pression, le temps de palier afin d'obtenir un matériau dense serait une voie à investiguer pour obtenir une densité maximale.

Concernant les alliages W-V et W-V-Cr, l'étude de l'impact de l'homogénéité chimique des matériaux fabriqués sur leurs propriétés mécaniques et sur leur résistance à la recristallisation me semble essentielle. Pour cela l'étude de la vitesse de refroidissement qui contrôle la microstructure peut se faire par deux voies antagonistes :

- la première consiste à augmenter la vitesse de refroidissement parce que le matériau passe trop de temps à haute température en dessous du point de démixtion si le refroidissement est trop lent.
- la seconde voie est de rester davantage de temps dans la zone de solution solide de la synthèse SHS. Pour cela, il faut diminuer la vitesse de refroidissement pour permettre la disparition des hétérogénéités produites localement par la réduction des grains (WO_3 , V_2O_5 et Cr_2O_3), et qui n'ont pas le temps de disparaître par diffusion à l'état solide.

Alliages réfractaires à microstructure contrôlée

Résumé : Cette thèse a été menée dans le but de répondre à certains défis concernant la production en masse de nanopoudres de tungstène (W) et d'alliages de tungstène (W-V-Cr et W-V), mais également l'étude de leurs propriétés mécaniques (ductilité, limite élastique) et de leur résistance à la recristallisation après frittage, en perspective à une utilisation comme matériau face au plasma dans le cadre du projet ITER.

Concernant la production en masse, les synthèses de nanopoudres de W et d'alliages de W ont été faites à partir du procédé de synthèse par combustion, Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS). Des synthèses de lots compris entre 50 et 500 g de poudres ont été effectuées à deux températures (1800K et 2500K) afin de répondre à tous les défis relatifs à la mise en échelle de ce procédé SHS. Ces poudres après caractérisations par Diffraction des rayons X, par microscopie électronique à balayage et Dynamic Light Scattering (DLS) ont montré des particules nanométriques et une microstructure assez similaire (avant et après mise en échelle).

A suite de cela, l'étude des propriétés mécaniques (ductilité et microdureté) et de la résistance à la recristallisation a été menée sur des massifs obtenus après frittage par Spark Plasma Sintering (SPS). Ces caractérisations ont montré que les alliages binaires W-V présentent une meilleure ductilité par rapport au W pur et à l'alliage ternaire WV₂Cr₂. En effet, une ductilité de près de 37,5% a été obtenue lors de l'essai de compression à température ambiante de l'alliage W-V₈. L'ensemble des échantillons ont présenté une bonne résistance à la recristallisation à 1000°C pendant 1h. Ces résultats sont prometteurs pour une utilisation comme matériaux du divertor. Néanmoins, il est nécessaire de compléter par d'autres caractérisations comme l'étude de la résistance à l'oxydation à haute température, l'étude des chocs thermiques, etc.

Mots-clés : tungstène; alliages de tungstène; Self-propagating High-temperature Synthesis; Spark Plasma Sintering; ductilité; ITER.

Refractory alloys with controlled microstructure

Abstract : The aim of this thesis was to address certain challenges concerning the mass production of tungsten nanopowders (W) and tungsten alloys (W-V-Cr and W-V), but also the study of their mechanical properties (ductility, yield strength) and their resistance to recrystallization after sintering, with a view to their use as a plasma-facing material in the ITER project.

For mass production, syntheses of W nanopowders and W alloys were made from the combustion synthesis process, Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS). Batch syntheses of between 50 and 500 g of powders were carried out at two temperatures (1800K and 2500K) in order to meet all the challenges relating to the scaling of this SHS process. These powders after characterization by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and dynamic light scattering (DLS) showed nanometric particles and a fairly similar microstructure (before and after scaling).

As a result, the study of the mechanical properties (ductility and microhardness) and the resistance to recrystallization was carried out on blocks obtained after sintering by Spark Plasma Sintering (SPS). These characterizations have shown that W-V binary alloys have better ductility compared to pure W and ternary alloy WV₂Cr₂. All the samples showed good resistance to recrystallization at 1000° C. for 1 h. These results are promising for use as materials of the divertor. However, it is necessary to supplement this with other characterizations such as the study of resistance to oxidation at high temperature, the study of thermal shocks, etc.

Keywords : tungsten; tungsten alloys; Self-propagating High-temperature Synthesis; Spark Plasma Sintering; ductility; ITER.