

50376
2003
145

N° d'ordre : 3435

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

UFR de Physique

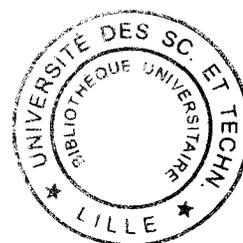
Pour obtenir le titre de **Docteur**

Discipline : **Sciences des Matériaux**

par

Marie-Noëlle AVETTAND-FENOEL

Ingénieur E.N.S.C.L.



INFLUENCE DES PARAMETRES DE BROYAGE ET DE FRITTAGE SUR LA MICROSTRUCTURE D'ALLIAGES O.D.S. A BASE DE TUNGSTENE

Soutenue le 12 décembre 2003 devant la commission d'examen :

Président	J. FOCT	Professeur, U.S.T.L., Lille
Rapporteurs	F. NARDOU	Professeur, Université de Limoges
	G. LE CAËR	Directeur de Recherches au C.N.R.S., Rennes
Examineurs	J. DHERS	Chef de laboratoire, C.E.A. Valrhô / Pierrelatte
	N. LLORCA	Chef de laboratoire, C.E.A. Saclay
	G. NICOLAS	Directeur technique, CIME BOCUZE, La Roche sur Foron
Directeur de thèse	R. TAILLARD	Professeur, Polytech'lille

« On m'a appris que le chemin du progrès n'était ni rapide, ni facile »

Marie CURIE (1867-1934)

Remerciements

Un très grand merci à Monsieur le Professeur Jacques FOCT, directeur du Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux à l'Université de Lille. Merci en particulier pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein du laboratoire, pour la confiance qu'il m'a témoignée pour mener à bien ce projet de thèse et pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Roland TAILLARD, mon directeur de thèse pour son aide précieuse dans la réalisation de ce travail. Son ingéniosité, son enthousiasme, ses encouragements et toute sa rigueur ont contribué au bon déroulement de mes recherches. Qu'il soit aussi remercié pour sa patience et tous les conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie chaleureusement Monsieur Jean DHERS, chef de laboratoire au C.E.A. de Pierrelatte, site de Valrhô, qui a été l'instigateur de ce travail. Ses remarques pertinentes et sa collaboration fructueuse durant ces trois années ont grandement facilité mes recherches.

J'exprime ma plus profonde gratitude :

- *à Madame le Professeur Françoise NARDOU de l'Université de Limoges et à Monsieur Gérard LE CAËR, directeur de recherches au CNRS à l'Université de Rennes qui ont accepté la lourde tâche de rapporteurs.*
- *à Madame Nuria LLORCA, chef de laboratoire au C.E.A. de Saclay et à Monsieur Guy NICOLAS, directeur technique de CIME BOCUZE qui ont accepté de participer au jury.*

Merci également à toutes les personnes qui ont participé à mes recherches et en particulier :

- *au C.E.A., centre de Saclay :*
 - *à Monsieur Philippe PARMENTIER, actuellement au Ministère de l'Industrie, qui m'a introduite sur le site de Saclay, pour son accueil chaleureux et son enthousiasme.*
 - *à Madame Nuria LLORCA qui l'a remplacé en tant que chef du laboratoire LESMH et à toute son équipe, Patrick OLIER, Sophie DROLON et Daniel NUNES, pour leur accueil et leur aide précieuse.*
 - *à tous les membres de l'équipe du LECMA pour leur disponibilité et en particulier à Nicolas LOCHET ainsi qu'à Odile DUPLESSIS.*
 - *à Laurent CHAFFRON pour ses conseils.*
- *au C.E.A., centre de Valrhô :*
 - *à l'équipe d'Olivier DUGNE et de Fabienne LE GUYADEC et en particulier à Catherine FUCILI pour sa gentillesse et son efficacité lors des analyses en microsonde de Castaing.*
- *au CEREM de l'Université de Marseille :*
 - *à Wahib SAIKALY pour la réalisation de lames minces par FIB.*
- *au CERMEP de Grenoble*
 - *à Jean-François LARTIGUES pour les analyses chimiques.*
- *à l'Institut des Matériaux de Nantes :*
 - *à Philippe DENIARD pour son aide dans l'apprentissage de WINFIT.*

- à l'I.E.M.N. à Villeneuve d'Ascq :
 - à Christophe BOYAVAL pour sa contribution aux analyses au FEG/SEM
- à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille :
 - à Rose Noëlle VANNIER (Laboratoire de cristallographie) pour l'initiation au programme Fullprof.
 - à Monsieur et Madame LE MAGUER (Laboratoire de cristallographie) pour les analyses en microsonde de Castaing.
- à l'Université de Lille :
 - à Léon GENGEMBRE (Laboratoire de catalyse) pour les analyses XPS.
 - à Maria BACIA, Ahmed ADDAD, Jean-François DHENIN et Jean-Marie GLOAGUEN (LSPES) pour leur aide en microscopie.
 - à Jean-Paul MORNIROLI (LMPGM) pour son aide en microscopie électronique en transmission et à Pierre PERROT (LMPGM).
 - à l'ensemble des membres du LMPGM pour leur aide et leur bonne humeur.

Merci à toutes les personnes que j'aurais oubliées.

Merci à mes parents et à ma sœur pour leurs encouragements et leur soutien.

Marie-Noëlle, le 12 Décembre 2003

LEXIQUE.....	1
INTRODUCTION GENERALE.....	5
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Introduction.....	8
I.1. Le fluage.....	8
I.1.1. Le fluage : généralités.....	8
I.1.1.1. Essais de fluage.....	8
I.1.1.2. Divers stades de fluage.....	8
I.1.1.3. Mécanismes de fluage.....	9
I.1.2. Matériaux résistant au fluage à haute température.....	11
I.1.2.1. Moyens envisagés pour développer la résistance au fluage	11
I.1.2.2. Types de matériaux résistant au fluage à haute température.....	13
I.1.3. Conclusions.....	16
I.2. Propriétés du tungstène et de ses alliages.....	17
I.2.1. Propriétés du tungstène pur.....	17
I.2.1.1. Dureté.....	17
I.2.1.2. Température de transition ductile-fragile.....	17
I.2.1.3. Nitruration et oxydation du tungstène.....	21
I.2.2. Alliages à base de tungstène et avec des secondes phases dispersées.....	22
I.2.2.1. Avec dispersions d'oxydes.....	22
I.2.2.2. Avec Y ₂ O ₃ et élaborés par broyage mécanique.....	24
I.2.3. Fluage du tungstène et de ses alliages.....	26
I.2.3.1. Fluage du tungstène.....	26
I.2.3.2. Fluage des alliages de tungstène.....	26
I.2.3.3. Fluage de type Harper-Dorn du tungstène et de ses alliages.....	28
I.2.4. Conclusions.....	29
I.3. Broyage à haute énergie.....	30
I.3.1. Historique.....	32
I.3.2. Divers appareils de broyage.....	34
I.3.3. Mécanismes du broyage	34
I.3.3.1. Processus de formation des nanostructures.....	34
I.3.3.2. Comportement mécanique.....	37
I.3.3.3. Contrôle du procédé.....	39
I.3.4. Paramètres du broyage	40
I.3.4.1. Trajectoire des billes.....	41
I.3.4.1.1. Trajectoire des billes et type de régime.....	41
I.3.4.1.2. Simulation de la trajectoire des billes par la méthode des éléments finis.....	42
I.3.4.1.3. Calcul de la vitesse et de l'accélération des billes.....	44
I.3.4.1.4. La trajectoire des billes est fonction de son gainage par les particules de poudre.....	44
I.3.4.2. Conséquence de la trajectoire des billes.....	45
I.3.4.2.1. Energie de collisions.....	45
I.3.4.2.1.1. Effet de la vitesse de broyage.....	45

I.3.4.2.1.2. Effet d'un dépôt de poudre sur les billes et du nombre de billes (facteur de remplissage) sur la nature des chocs.....	47
I.3.4.2.2. Fréquence des chocs.....	49
I.3.4.2.3. Puissance des chocs.....	50
I.3.4.2.4. Température.....	50
I.3.4.2.5. Volume de poudre piégée par impact.....	51
I.3.5. Conséquences du broyage sur la microstructure des poudres obtenues.....	53
I.3.5.1. Taille des particules de poudre.....	53
I.3.5.2. Taille des grains.....	54
I.3.5.3. Taux de déformation du réseau.....	56
I.3.5.4. Nature des phases.....	57
I.3.5.5. Contamination.....	57
I.3.5.6. Paramètres critiques qui conditionnent l'obtention rapide du produit final (nanostructure ou alliage).....	58
I.3.6. Conclusions.....	59
I.4. Compaction et frittage.....	61
I.4.1. Généralités.....	61
I.4.1.1. Compactage.....	61
I.4.1.2. Frittage.....	61
I.4.1.2.1. Principe du frittage.....	62
I.4.1.2.2. Mécanismes et forces motrices.....	62
I.4.1.2.3. Types de frittage.....	65
I.4.1.2.3.1. Frittage en phase solide.....	65
I.4.1.2.3.2. Frittage en phase liquide.....	66
I.4.1.2.3.3. Frittage activé.....	69
I.4.2. Frittage des matériaux à base de tungstène.....	72
Cas des composites binaires W-Y ₂ O ₃ et W-ThO ₂	72
Autres cas.....	76
Cas du tungstène	
Cas des alliages gradés à base de tungstène	
Cas des composites à base de tungstène	
I.4.3. Conclusions.....	80
Synthèse et conclusions.....	80
Références bibliographiques.....	82

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES :
MATERIAU, ELABORATION & CHARACTERISATION

Introduction.....	94
II.1. Techniques d'élaboration.....	94
II.1.1. Poudres initiales.....	94
II.1.2. Broyage mécanique.....	94
II.1.3. Pastillage.....	94
II.1.4. Frittage.....	97
II.2. Techniques de caractérisation.....	97
II.2.1. Analyse au FEG/SEM/EDS.....	98

II.2.1.1. Préparation des échantillons.....	98
II.2.1.2. Analyse d'images.....	98
II.2.1.3. Microanalyse EDS (Energy Dispersive Spectrometry).....	99
II.2.2. Microsonde de Castaing (EPMA : Electron Probe Microanalyzer).....	100
II.2.2.1. Préparation des échantillons.....	100
II.2.2.2. Microanalyse WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry).....	100
II.2.3. Analyse au TEM/STEM/EDS/Diffraction électronique.....	101
II.2.3.1. Préparation des lames minces.....	101
II.2.3.2. Microscopie Electronique en Transmission.....	104
II.2.4. Diffractométrie laser.....	104
II.2.5. Diffraction des Rayons X.....	105
II.2.5.1. Préparation des échantillons.....	105
II.2.5.2. Principe et configuration.....	105
II.2.5.3. Traitement des données.....	105
II.2.6. Analyse chimique.....	108
II.2.7. XPS (X-Ray induced Photoelectron Spectroscopy).....	108
II.2.8. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et dilatométrie.....	109
II.2.9. Mesure de la densité.....	109
II.2.10. Microdureté Vickers.....	110
II.2.11. Essai de Small Punch Test.....	110

Conclusions.....	112
-------------------------	------------

Références bibliographiques.....	113
---	------------

CHAPITRE III : ETUDE DES MELANGES PULVERULENTS

Introduction.....	116
--------------------------	------------

III.1. Poudres initiales.....	116
--------------------------------------	------------

III.1.1. Morphologie.....	116
III.1.1.1. Poudre de tungstène.....	116
III.1.1.2. Poudre d'oxyde d'yttrium.....	117
III.1.2. Granulométrie.....	117
III.1.2.1. Poudre de tungstène.....	117
III.1.2.2. Poudre d'oxyde d'yttrium.....	118
III.1.3. Contamination.....	119
III.1.3.1. Poudre de tungstène.....	119
III.1.3.2. Poudre d'oxyde d'yttrium.....	119

III.2. Poudres broyées.....	120
------------------------------------	------------

III.2.1. W-1%Y.....	120
III.2.1.1. Morphologie et granulométrie.....	120
III.2.1.1.1. W-1%Y broyé sous argon.....	120
III.2.1.1.2. W-1%Y broyé sous vide.....	122
III.2.1.2. Seconde phase à base d'yttrium.....	124
III.2.1.3. Contamination.....	128
III.2.1.3.1. W-1%Y broyé sous argon.....	128
III.2.1.3.2. W-1%Y broyé sous vide.....	133
III.2.1.4. Structure cristalline.....	134

III.2.2. W-17%Y.....	136
III.2.2.1. Morphologie et granulométrie.....	136
III.2.2.2. Seconde phase à base d'yttrium.....	140
III.2.2.3. Contamination.....	140
III.2.2.4. Structure cristalline.....	142
III.3. Discussion.....	144
III.3.1. Effet de la durée de broyage.....	144
III.3.1.1. sur la contamination des poudres.....	144
III.3.1.2. sur la distribution de la seconde phase à base d'yttrium.....	145
III.3.1.3. sur la géométrie et la cristallographie des particules de poudre.....	145
III.3.2. Effet de la vitesse de broyage.....	153
III.3.2.1. sur la granulométrie.....	153
III.3.2.2. sur la contamination.....	153
III.3.3. Effet de l'atmosphère de broyage.....	153
III.3.4. Effet du système de broyage.....	155
III.3.4.1. sur les mécanismes de broyage.....	155
III.3.4.2. sur la contamination.....	157
III.3.4.3. sur l'efficacité du broyage.....	158
III.3.5. Effet de la nature des secondes phases.....	158
III.3.5.1. sur le comportement mécanique des poudres.....	158
III.3.5.2. sur l'efficacité du broyage mécanique.....	161
III.3.6. Effet de la fraction volumique des secondes phases.....	161
III.3.6.1. W-Y broyé sous argon dans le système en WC/Co.....	161
III.3.6.1.1. Contamination.....	161
III.3.6.1.2. Mécanisme et efficacité du broyage.....	163
III.3.6.2. W-Y ₂ O ₃ broyé sous air dans le système en WC/Co.....	164
III.3.6.2.1. Contamination.....	164
III.3.6.2.2. Mécanismes et efficacité du broyage.....	164
III.3.6.3. W-Y ₂ O ₃ broyé sous air dans le système en acier inoxydable.....	165
III.3.6.3.1. Contamination.....	165
III.3.6.3.2. Mécanismes et efficacité du broyage.....	165
III.3.7. Réduction de la contamination.....	166
Conclusions.....	166
Références bibliographiques.....	169

CHAPITRE IV : ETUDE DES PASTILLES COMPACTEES

Introduction.....	173
IV.1. Densité des pastilles compactées.....	173
IV.2. Discussion.....	174
IV.2.1. Effet de la durée de broyage.....	174
IV.2.2. Effet de la composition du système de broyage.....	177
IV.2.3. Effet de la teneur en secondes phases.....	178
IV.2.4. Effet de la nature de la seconde phase.....	181
Conclusions.....	183

Références bibliographiques.....	185
----------------------------------	-----

CHAPITRE V : ETUDE DES ECHANTILLONS FRITTES

Introduction.....	186
V.1. Densité des frittés.....	186
V.2. Microstructure des frittés.....	187
V.2.1. Secondes phases.....	188
V.2.1.1. Localisation.....	188
V.2.1.2. Distribution.....	190
V.2.1.2.1. Effet de la durée de broyage.....	190
V.2.1.2.1.1. sur leur répartition spatiale.....	190
V.2.1.2.1.2. sur leur granulométrie.....	191
V.2.1.2.2. Effet du frittage sur la granulométrie de la seconde phase à base d'yttrium.....	191
V.2.1.2.3. Effet de la teneur en seconde(s) phase(s).....	191
V.2.1.3. Nature des secondes phases.....	193
V.2.2. Microstructure interne.....	200
V.2.2.1. Taille de grains.....	200
V.2.2.2. Défauts.....	201
V.3. Analyses thermiques.....	202
V.3.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD) sous vide.....	202
V.3.2. Dilatométrie sous vide.....	202
V.4. Propriétés mécaniques des frittés.....	206
V.4.1. Microdureté HV100.....	206
V.4.2. Essais de Small Punch Test.....	206
V.4.2.1. Courbes : effort = f (allongement).....	208
V.4.2.2. Faciès de rupture.....	212
V.5. Discussion.....	212
V.5.1. Effet des divers paramètres sur la densification des frittés.....	212
V.5.1.1. Effet de la compaction uniaxiale sur l'aspect des échantillons frittés.....	212
V.5.1.2. Effet de l'atmosphère de frittage.....	212
V.5.1.3. Effet du préfrittage lors du frittage sous hydrogène.....	214
V.5.1.4. Effet de la durée du palier de frittage sous vide.....	214
V.5.1.5. Porosités ouvertes / fermées.....	214
V.5.2. Comparaison des densités du compact et du fritté.....	215
V.5.2.1. Effet de la contamination par le système de broyage.....	217
V.5.2.2. Effet de l'atmosphère de frittage.....	218
V.5.2.3. Effet de la nature chimique du mélange pulvérulent.....	219
V.5.3. Mécanismes de frittage.....	219
V.5.3.1. Indices et hypothèses.....	219
V.5.3.2. Eléments supplémentaires.....	222
V.5.4. Maturation des secondes phases.....	223
V.5.5. Nanostructuration.....	224
V.5.5.1. Evolution de la nanostructure après frittage.....	224
V.5.5.2. Effet de la nanostructure sur la densification des frittés.....	227
V.5.6. Analyse des propriétés mécaniques.....	227

V.5.6.1. Température de transition ductile – fragile.....	227
V.5.6.2. Dureté des échantillons de W-1%Y frittés sous vide.....	227
V.5.6.3. Essais de Small Punch Test.....	229
Conclusions.....	232
Références bibliographiques.....	233
 CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES.....	 237
 ANNEXES	
 Annexes du chapitre I	
<u>Annexe I.1.1.</u> : Conditions expérimentales du broyage pour divers alliages.....	241
<u>Annexe I.1.2.</u> : Conditions expérimentales du broyage pour divers alliages contenant du tungstène.....	247
<u>Annexe I.2.</u> : Exemples de contamination lors du broyage.....	249
<u>Annexe I.3.</u> : Conditions d'élaboration et densité des frittés à base de tungstène.....	251
 Annexes du chapitre II	
<u>Annexe II.1.</u> : Facteur de forme.....	259
<u>Annexe II.2.</u> : Techniques de microanalyse des RX : EDS et WDS.....	260
<u>Annexe II.3.</u> : Technique de nanousinage ionique (Focused Ion Beam).....	261
<u>Annexe II.4.</u> : Dosage volumique des phases par diffractométrie des RX.....	262
 Annexes du chapitre III	
<u>Annexe III.1.</u> : Microstructures typiques de poudres broyées.....	269
<u>Annexe III.2.</u> : Exemples de diffractogrammes de RX.....	271
<u>Annexe III.3.</u> : Exemples de micrographies en TEM.....	274
<u>Annexe III.4.</u> : Étude de la poudre de tungstène broyée.....	276
1. Granulométrie.....	276
1.1. Poudre de tungstène broyée sous air dans le système en acier inoxydable.....	276
1.2. Poudre de tungstène broyée sous air dans le système en WC/Co.....	276
1.3. Poudre de tungstène broyée sous argon dans le système en WC/Co.....	277
1.4. Effet de la vitesse de broyage sur la granulométrie de la poudre de tungstène.....	277
2. Contamination.....	278

2.1. Effet du système et de l'atmosphère de broyage.....	278
2.1.1. Effet de la durée de broyage pour la poudre de tungstène.....	279
2.1.2. Effet de la nature du système de broyage pour la poudre de tungstène broyée sous air.....	279
2.1.3. Effet de l'atmosphère de broyage pour la poudre de tungstène broyée dans le système en WC/Co.....	280
2.2. Effet de la vitesse et de la durée de broyage dans le système en acier.....	280
Annexe III.5. : Etude des mélanges pulvérulents W-Y₂O₃.....	282
1. W-1%Y ₂ O ₃	282
1.1. Morphologie et granulométrie.....	282
1.1.1. Poudre W-1%Y ₂ O ₃ broyée dans le système en acier inoxydable.....	282
1.1.2. Poudre W-1%Y ₂ O ₃ broyée dans le système en WC/Co.....	282
1.2. Contamination.....	283
1.3. Seconde phase Y ₂ O ₃	284
2. W-17%Y ₂ O ₃	284
2.1. Morphologie et granulométrie.....	284
2.1.1. Poudre W-17%Y ₂ O ₃ broyée dans le système en acier inoxydable.....	284
2.1.2. Poudre W-17%Y ₂ O ₃ broyée dans le système en WC/Co.....	285
2.2. Contamination.....	287
2.3. Seconde phase Y ₂ O ₃	288

Annexes du chapitre IV

Annexe IV.1. : Exemple de comparaison des paramètres pouvant influencer sur la densité à vert.....	293
---	------------

Annexes du chapitre V

Annexe V.1. : Diagrammes d'équilibres de phases binaires.....	294
Système C-W	
Système C-Y	
Système Co-W	
Système Co-Y	
Système O-W	
Système O-Y	
Système W-Y	

Annexe V.2. : Analyse thermique.....	298
1) Analyse Thermique Différentielle	
2) Essais de dilatométrie sous vide	

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES GENERALES.....	301
---	------------

LEXIQUE

Paramètres cristallographiques, mécaniques, microstructuraux et thermodynamiques

a (m)	distance entre les centres de la jarre et du plateau
A_L	coefficient de Fourier
A_L^{PF}	fonction de l'inverse de la taille des cristallites
A_L^c	fonction de la moyenne du carré de la distorsion des cristallites
b (m)	vecteur de Burgers
c_e (mol.m ⁻³)	concentration d'équilibre en soluté avec un précipité infiniment grand
c_α, c_β	fraction volumique de la phase α et de la phase β
C (m.s ⁻¹)	célérité de la lumière
C_{WW}	contiguïté du tungstène
d_1 (cm)	taille de grain
d_{eau} (g.cm ⁻³)	densité de l'eau à T
d_{hkl} (Å)	distance interréticulaire
d_l (µm)	diamètre du grain dans le sens longitudinal
d_{lt} (µm)	diamètre du grain dans le sens travers long
d_{st} (µm)	diamètre du grain dans le sens travers court
d_{th} (%)	densité théorique du fritté
D (m ² .s ⁻¹)	coefficient de diffusion du soluté
D_1	constante de diffusion de l'oxygène dans le tungstène
$D(hkl)_\alpha$	facteur de température ou de Debye-Waller
e (C)	charge électrique de l'électron
E	énergie
f	fraction volumique des particules de seconde phase
f_n	facteur de diffusion atomique de l'atome n
F (s ⁻¹)	fréquence des chocs
$F(hkl)_\alpha$	facteur de structure de la famille de plans (hkl) de la phase α
g	une constante dont la valeur dépend de la géométrie du problème et de la nature du matériau
G (MPa)	module de cisaillement
G_p (m)	taille des particules
h, k, l	indices de Miller
h_o (m)	hauteur de poudre piégée
H (MPa)	dureté
$I(hkl)_\alpha$	intensité du faisceau diffracté par une famille de plans réticulaires (hkl) d'une phase donnée α
I_o	intensité du faisceau incident
k	constante
k'	fonction de $\exp(-P_1^{1/2}/T)$
K	constante de la loi de Norton
L	fonction de d_{hkl}
L_1 (m)	distance minimale entre deux dislocations coin
L_T (mm)	longueur de l'échantillon à la température T (essai de dilatométrie)
L_{T0} (mm)	longueur de l'échantillon à la température T_0 (essai de dilatométrie)
$L(hkl)_\alpha$	facteur de Lorentz de la famille de plans (hkl) de la phase α
$PL(hkl)_\alpha$	facteur de Lorentz - polarisation de la famille de plans (hkl) de la phase α
m (kg)	masse de l'électron
m_b (kg)	masse de la bille
M	exposant de la contrainte dans la loi de Norton

M_s (g)	masse sèche du fritté
M_h (g)	masse humide du fritté
M_{eau} (g)	masse du fritté dans l'eau à la température T de l'eau
$n(\text{hkl})_\alpha$	facteur de multiplicité de la famille de plans (hkl) de la phase α
N	nombre d'atomes dans la maille élémentaire
N_{WM}	nombre d'aires interfaciales W-Matrice
N_{ww}	nombre d'aires interfaciales W-W
ppm	parties par million
P	pression effective
$P(\text{hkl})_\alpha$	facteur de polarisation de la famille de plans (hkl) de la phase α
P_1	pression
$P(s)$	profil du pic de Bragg
PO (%)	porosité ouverte
PF (%)	porosité fermée
PT (%)	porosité totale
Q (J)	énergie d'activation
r (m)	taille des pores
r^*	rayon d'une particule
r_b (m)	rayon de la bille
r_j (m)	rayon de la jarre
rh (m)	rayon de Hertz
rpm	tours par minute
R	rayon du goniomètre utilisé pour l'enregistrement de l'intensité
$R_i = \frac{\omega}{\Omega}$	rapport entre les vitesses angulaires de la jarre et du plateau
R (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	constante des gaz parfaits
R_p (m)	rayon du plateau
s	section du faisceau incident
\vec{s}_0	vecteur unité indiquant la direction du faisceau primaire
\vec{s}	vecteur unité indiquant la direction du faisceau diffracté
t (s)	durée (de broyage ou d'essai)
t_1 (s)	temps
t^* (s)	durée de maturation
T (K)	température
T_0 (K)	température initiale
T_f (K)	température de fusion
u_n, v_n, w_n	coordonnées réduites d'un même atome dans la maille
V_a (m.s ⁻¹)	vitesse absolue de la bille
V_α (Å ³)	volume de la maille élémentaire de la phase α
$V_{\text{fermé}}$ (cm ³)	volume fermé du fritté
V_{ouvert} (cm ³)	volume ouvert du fritté
V_p (m ³ .mol ⁻¹)	volume molaire partiel de précipité
w_α, w_β	fractions pondérales des phases α et β .
W	gain en poids
Z	numéro atomique
δ	retrait de l'échantillon
ΔE (J)	énergie transférée et reçue par la poudre
$\overline{\Delta X^2}$ (Å ²)	déplacement quadratique moyen des atomes sous l'effet de la température
ε (%)	déformation de réseau ou déformation lors du fluage
ε_1	porosité
γ (J.m ⁻²)	énergie de surface
γ_a (m.s ⁻²)	accélération absolue de la bille

γ_s (J.m ⁻²)	énergie de l'interface précipité / matrice
ϕ_0 (°)	position angulaire de la bille au moment de l'éjection
Φ (cm)	diamètre des particules de seconde phase
λ (Å)	longueur d'onde du rayonnement X
$\mu_\alpha, \mu_\beta, \mu_m$	coefficients d'absorption linéaire des phases α et β et du mélange
ν	coefficient de Poisson
θ (°)	angle de Bragg
$\rho_m, \rho_\alpha, \rho_\beta$ (g.cm ⁻³)	densités respectives du mélange ou de la phase α ou β
σ (MPa)	contrainte
τ (s)	temps
ω (rad.s ⁻¹ ou rpm)	vitesse angulaire ou non de la jarre en valeur relative sauf mention contraire
Ω (rad.s ⁻¹ ou rpm)	vitesse angulaire ou non du plateau en valeur relative sauf mention contraire

Abréviations

ATD	Analyse Thermique Différentielle
BSE	Back Scattering Electrons
CIP	Cold Isostatic Pressing
DBTT	Ductile-to-Brittle Transition Temperature
EDS/EDX	Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy
EPMA	Electron Probe MicroAnalysis
FEG	Focused Electron Gun
FIB	Focused Ion Beam
GAR	Grain Aspect Ratio
G5, G7, P5, P6	types de broyeurs planétaires
HIP	Hot Isostatic Pressing
MA	Mechanical Alloying
MEB (SEM)	Microscopie Electronique à Balayage (Scanning Electron Microscopy)
MET (TEM)	Microscopie Electronique à Transmission (Transmission Electron Microscopy)
ODS	Oxide Dispersion Strengthened
SE	Secondary Electrons
SPT	Small Punch Test
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy
XPS	X Ray induced Photoelectron Spectroscopy
XRD	X Ray Diffractometry

Notations

Alliage / matériau gradé	matériau dans lequel la seconde phase est mise en solution soit partiellement soit totalement pour former un alliage avec le matériau de base
Grain	crystallite (domaine de diffraction cohérente) ou microstructure interne d'une particule de poudre ou sens usuel utilisé lors du frittage
Liant / matrice	seconde phase
Mode	la plus grande fréquence en volume (diffractométrie laser) ou en nombre (distribution bidimensionnelle / SEM)
Particule	grain de poudre
Rapport de charge	rapport entre la masse des billes et la masse de poudre introduite dans la jarre

Remarque : dès que le terme «matrice» est cité dans une publication, le matériau envisagé a été classé dans la catégorie composites sauf dans les cas où une mise en solution solide était mentionnée (voir § I.4).

INTRODUCTION GENERALE

L'importance stratégique des matériaux réfractaires, privilégiés pour leurs applications à haute température, ne cesse de s'accroître dans divers secteurs de l'industrie. Le présent travail s'inscrit dans ce contexte. Il consiste à développer un alliage qui sera soumis à une faible contrainte et à haute température. Le tungstène qui est le plus réfractaire des éléments chimiques est le matériau de base idéal pour satisfaire à ce premier objectif.

Mais, l'un des inconvénients majeurs du tungstène réside dans sa fragilité à température ambiante [MAK01, MAK02, KIT99]. Sa température de transition ductile - fragile est proche de 300°C. Deux solutions ont été proposées pour remédier à cette fragilité :

- Un affinement des grains du tungstène permet d'abaisser sa température de transition ductile - fragile. Il accroît la résistance du matériau à la propagation des fissures de type fragile [MAK01]. Une réduction de la taille des grains est également synonyme d'une fraction volumique élevée des joints de grains, qui contribue à réduire la ségrégation intergranulaire des impuretés [MAK01]. Des nanograins de tungstène améliorent par ailleurs sa ductilité de manière sensible [MAK01].

Une nanostructure présente l'avantage supplémentaire d'augmenter la cinétique de frittage [POV98]. Cette nanostructure pourrait être stabilisée lors de montées en température par des particules d'oxydes prévenant la croissance des grains lors de traitements thermiques, tels que le frittage [ITO96]. Cet avantage peut aussi être précieux lors de la mise en forme du matériau.

- L'insertion d'oxydes réfractaires tels que des particules d'oxyde d'yttrium au sein des alliages de tungstène contribue également à augmenter l'usinabilité de ces alliages à basse température [MAK01]. Les alliages W-Y₂O₃ présentent en outre une bonne résistance à la corrosion par les métaux liquides [ISH95, ISH96, ITO96], qui peut être un atout pour l'application industrielle. La découverte de ce type d'alliages résistant à la corrosion, et destinés à être en contact avec des terres rares à l'état fondu, i.e. à température élevée, a d'ailleurs été brevetée par des japonais [ISH97]. Les alliages de type O.D.S. (Oxide Dispersion Strengthened) sont aussi bien connus pour résister au fluage (chapitre I).

L'idée consiste donc à élaborer par métallurgie des poudres des nanomatériaux à base de tungstène et renforcés par des dispersions d'oxyde d'yttrium, et à les caractériser. Des alliages W-Y₂O₃ ont déjà été élaborés par broyage mécanique, compactage et frittage [ISH95, ISH96, ITO96]. La démarche relativement novatrice et originale qui est retenue ici consiste à partir d'un mélange de poudres élémentaires d'yttrium et de tungstène, et non plus d'yttrine et de tungstène, à les broyer mécaniquement, à les compacter puis à les fritter. L'yttrium pourrait d'une part, entrer en solution solide dans le tungstène par broyage mécanique en une quantité très supérieure à la solubilité d'équilibre et d'autre part, se combiner avec l'oxygène qui fragilise le tungstène [YIH79], le nettoyant ainsi des ségrégations intergranulaires d'oxygène.

Des matériaux de référence obtenus à partir de poudres initiales de tungstène et d'oxyde d'yttrium ont également été élaborés dans un souci de comparaison.

Dans le cas présent, la teneur en seconde phase préconisée pour l'application industrielle est de 1% en volume :

- d'yttrium soit 0,23% en masse d'yttrium, c'est-à-dire 0,29% en masse d'oxyde d'yttrium dans l'hypothèse où tout l'yttrium est oxydé
- ou d'oxyde d'yttrium, soit 0,26% en masse d'oxyde d'yttrium.

Des mélanges beaucoup plus chargés contenant 17% en volume d'yttrium (c'est-à-dire 0,26% en masse d'yttrium soit 0,32% en masse d'oxyde d'yttrium dans l'hypothèse d'une oxydation complète de l'yttrium en oxyde d'yttrium), ou d'oxyde d'yttrium (soit 0,29% en masse d'oxyde d'yttrium) ont également été préparés afin de mieux appréhender le rôle des secondes phases. Toutes les valeurs pondérales en oxyde d'yttrium considérées restent inférieures à l'intervalle 1,5-2% conseillé par Povarova et al, qui permet d'assurer une aptitude correcte à la déformation plastique de ces alliages O.D.S. à base de tungstène [POV98].

Le manuscrit s'articule en cinq chapitres.

Le chapitre I consiste en une synthèse bibliographique non exhaustive :

- sur le fluage en général, et sur les matériaux O.D.S. qui sont particulièrement adaptés à ce type de sollicitation à haute température.
- sur les propriétés du tungstène - en particulier sa fragilité et ses origines - et de ses alliages parmi lesquels les quelques composites connus à base de W et de Y_2O_3 .
- et enfin, sur les techniques d'élaboration envisagées, c'est-à-dire le broyage mécanique et le frittage qui sont adaptés au développement d'alliages ODS.

Le chapitre II précise les techniques expérimentales employées pour élaborer et caractériser les matériaux.

Les trois chapitres suivants : III, IV et V décrivent les évolutions de la microstructure au fil de l'élaboration. **Le chapitre III** est consacré à l'étude des échantillons pulvérulents initiaux et broyés tandis que **les chapitres IV et V** s'intéressent aux matériaux densifiés compactés et frittés, respectivement.

Le chapitre 'Conclusions Générales & Perspectives' fait la synthèse des principaux résultats. Cette synthèse aboutit à la présentation de solutions possibles aux problèmes de nature expérimentale ou technologique qui ont été rencontrés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ISH95] Y. ISHIWATA, Y. ITOH, R. WATANABE
Comportement d'un composite de tungstène comportant une dispersion d'oxyde d'yttrium soumis à la corrosion dans un métal fondu et mécanisme de cette corrosion.
J. Japan Inst. Metals, 59, n°7, (1995), pp. 761-768
- [ISH96] Y. ISHIWATA, Y. ITOH
Development of Y₂O₃ Dispersed Tungsten Composite and Its Applications
Proceedings of the 7th International Tungsten Symposium. September 24th-27th 1996, Goslar, Germany, International Tungsten Industry Association, pp. 371-382
- [ISH97] Y. ISHIWATA, Y. ITOH
Matériau résistant à la corrosion destiné au contact avec un métal fondu à température élevée et procédé pour sa fabrication
Brevet n° enregistrement national 9502169, n° publication 2716396
- [ITO96] Y. ITOH, Y. ISHIWATA
Strength Properties of Yttrium-Dispersed Tungsten Alloy
JSME International Journal, series A, 39, n°3, 1996, pp.429-434
- [KIT99] Y. KITSUNAI, H. KURISHITA, H. KAYANO, Y. HIRAOKA, T. IGARASHI, T. TAKIDA
Microstructure and Impact Properties of Ultra-fine Grained Tungsten Alloys Dispersed with TiC
Journal of Nuclear Materials, 271 & 272, 1999, pp. 423-428
- [MAK01] P. MAKAROV, K. POVAROVA
Principles of the Alloying of Tungsten and Development of the Manufacturing Technology for the Tungsten Alloys
15th International Plansee Seminar, Eds G. Kneringer, P. Rödhammer, H. Wildner, Plansee Holding AG, Reutte, 1, 2001, pp. 464-484
- [MAK02] P. MAKAROV, K. POVAROVA
Development of Tungsten- based Vacuum Melted and Powder Structural Alloys
International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 20, 2002, pp. 277-285
- [POV98] K.B. POVAROVA, O.A. BANNYKH, E.K. ZAVARZINA
Tungsten Alloys with Rhenium, Carbides and Oxides : Production and Properties
Proceedings of the 4th International Conference on Tungsten Refractory Metals and Alloys : Processing, Properties and Applications. Eds : Animesh Bose, Robert J. Dowding, MPIF, Princeton, New Jersey, USA, 1998, pp. 279-289
- [YIH79] S.W.H. YIH, C.T. WANG
Tungsten : Sources, Metallurgy, Properties and Applications, Plenum Press, New York, 1979

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LE FLUAGE	8
I.1.1. LE FLUAGE : GENERALITES.....	8
I.1.1.1. Essais de fluage.....	8
I.1.1.2. Divers stades de fluage	8
I.1.1.3. Mécanismes de fluage.....	9
I.1.2. MATERIAUX RESISTANT AU FLUAGE A HAUTE TEMPERATURE	11
I.1.2.1. Moyens envisagés pour développer la résistance au fluage.....	11
I.1.2.2. Types de matériaux résistant au fluage à haute température	13
I.1.3. CONCLUSIONS	16
I.2. PROPRIETES DU TUNGSTENE ET DE SES ALLIAGES	17
I.2.1. PROPRIETES DU TUNGSTENE PUR.....	17
I.2.1.1. Dureté.....	17
I.2.1.2. Température de transition ductile-fragile.....	17
I.2.1.3. Nitruration et oxydation du tungstène.....	21
I.2.2. ALLIAGES A BASE DE TUNGSTENE ET AVEC DES SECONDES PHASES DISPENSEES.....	22
I.2.2.1. Avec dispersions d'oxydes	22
I.2.2.2. Avec Y_2O_3 et élaborés par broyage mécanique	24
I.2.3. FLUAGE DU TUNGSTENE ET DE SES ALLIAGES	26
I.2.3.1. Fluage du tungstène	26
I.2.3.2. Fluage des alliages de tungstène	26
I.2.3.3. Fluage de type Harper-Dorn du tungstène et de ses alliages	28
I.2.4. CONCLUSIONS	29
I.3. BROUYAGE A HAUTE ENERGIE	30
I.3.1 HISTORIQUE	30
I.3.2. DIVERS APPAREILS DE BROUYAGE	32
I.3.3. MECANISMES DU BROUYAGE.....	34
I.3.3.1. Processus de formation des nanostructures.....	34
I.3.3.2. Comportement mécanique	37

I.3.3.3. Contrôle du procédé	39
I.3.4. PARAMETRES DU BROYAGE	40
I.3.4.1. Trajectoire des billes	41
I.3.4.1.1. Trajectoire des billes et type de régime	41
I.3.4.1.2. Simulation de la trajectoire des billes par la méthode des éléments finis	42
I.3.4.1.3. Calcul de la vitesse et de l'accélération des billes	44
I.3.4.1.4. La trajectoire de la bille est fonction de son gainage par les particules de poudre	44
I.3.4.2. Conséquences de la trajectoire des billes	45
I.3.4.2.1. Energie de collisions	45
I.3.4.2.1.1. Effet de la vitesse de broyage	45
I.3.4.2.1.2. Effet d'un dépôt de poudre sur les billes et du nombre de billes (facteur de remplissage) sur la nature des chocs	47
I.3.4.2.2. Fréquence de chocs	49
I.3.4.2.3. Puissance de chocs	50
I.3.4.2.4. Température	50
I.3.4.2.5. Volume de poudre piégée par impact	51
I.3.5. CONSEQUENCES DU BROYAGE SUR LA MICROSTRUCTURE DES POUDRES OBTENUES	53
I.3.5.1. Taille des particules de poudre	53
I.3.5.2. Taille des grains	54
I.3.5.3. Taux de déformation du réseau	56
I.3.5.4. Nature des phases	57
I.3.5.5. Contamination	57
I.3.5.6. Paramètres critiques qui conditionnent l'obtention rapide du produit final (nanostructure ou alliage)	58
I.3.6. CONCLUSIONS	59
I.4. COMPACTION ET FRITTAGE	61
I.4.1. GENERALITES	61
I.4.1.1. Compactage	61
I.4.1.2. Frittage	61
I.4.1.2.1. Principe du frittage	62
I.4.1.2.2. Mécanismes et forces motrices	62
I.4.1.2.3. Types de frittage	65
I.4.1.2.3.1. Frittage en phase solide	65
I.4.1.2.3.2. Frittage en phase liquide	66
I.4.1.2.3.3. Frittage activé	69
I.4.2. FRITTAGE DES MATERIAUX A BASE DE TUNGSTENE	72
Cas des composites binaires W-Y ₂ O ₃ et W-ThO ₂	72

Autres cas	76
Cas du tungstène	
Cas des alliages gradés à base de tungstène	
Cas des composites à base de tungstène	
I.4.3. CONCLUSIONS	80
SYNTHESE ET CONCLUSIONS.....	80
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	82

L'alliage qu'il s'agit de développer et de caractériser devra résister à une sollicitation de fluage à haute température (proche de 1000-1200°C) et sous une contrainte de l'ordre de 50MPa. Le chapitre I à vocation bibliographique est composé de 4 parties. Il présente tout d'abord le fluage et ses caractéristiques. A la vue de ces données et en fonction de l'objectif visé, il est possible de choisir le matériau de base de l'alliage à développer. Ses propriétés ainsi que celles de ses alliages sont détaillées dans une seconde partie qui permet de préciser le type d'alliage à élaborer en fonction du cahier des charges. Les deux dernières parties sont consacrées aux techniques de métallurgie des poudres indispensables à l'élaboration du matériau retenu de type O.D.S., à savoir : le broyage à haute énergie et le frittage.

I.1. Le fluage

Ce premier paragraphe est composé de trois entités successives concernant premièrement des remarques générales sur les mécanismes des divers types de fluage, deuxièmement les familles de matériaux capables de résister au fluage et leurs caractéristiques et finalement les conclusions issues de la réflexion sur cette première partie du chapitre bibliographique.

I.1.1. Le fluage : généralités

Le fluage traduit la **déformation progressive d'un matériau soumis à une contrainte constante**. Après la présentation des essais de fluage sont détaillés succinctement les divers stades puis les différents mécanismes de fluage possibles. Des développements et précisions additionnels sur le comportement en fluage et ses mécanismes sont répertoriés dans un rapport rédigé dans le cadre de ce travail [AVE01].

I.1.1.1. Essais de fluage

L'essai classique de fluage consiste à soumettre une éprouvette maintenue à une température T à une contrainte constante. Il s'agit alors de déterminer l'allongement de l'éprouvette en fonction du temps.

Un cas particulier d'essai particulièrement adapté aux poudres est le fluage par nanoindentation. Une charge constante est appliquée sur un indenteur et l'impact de l'indenteur dans le matériau (taille et profondeur de l'empreinte) est enregistré en fonction du temps. Ce type d'essai est utile quand la température du test est élevée et que le volume de l'échantillon est très petit [SYE97].

I.1.1.2. Divers stades de fluage

Pour une faible température homologue (définie par le rapport de la température de service T sur la température de fusion T_f en Kelvins), la déformation de fluage tend à saturer avec la durée.

La figure I.1 schématise, pour une température homologue usuelle plus élevée comprise entre 0,2 et 0,7, les différents stades de fluage rencontrés, à savoir les fluages primaire, secondaire et tertiaire [LEM81]. La forme de la courbe résulte de la compétition entre deux phénomènes antagonistes :

- la consolidation qui est provoquée par la multiplication et l'interaction des dislocations générées par la déformation plastique et
- la restauration qui correspond à une diminution de la densité des dislocations suite à leur réarrangement en configurations plus stables.

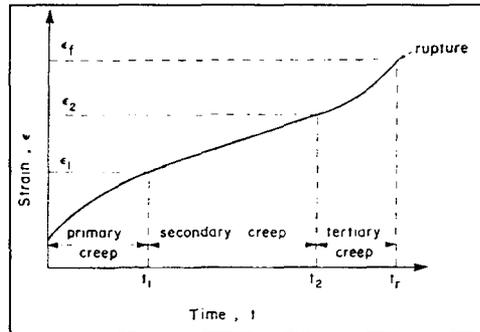


Figure I.1. : Courbe type de fluage
Usual creep behaviour

Le **fluage** est dit **primaire** ou logarithmique quand la déformation plastique est une fonction logarithmique du temps. A ce stade, la vitesse de déformation décroît régulièrement car la consolidation domine [MUR74]. Le fluage primaire correspond en effet à la mise en place de la microstructure, c'est-à-dire d'un réseau de dislocations adapté à la contrainte appliquée. L'activation thermique du fluage primaire est faible par rapport aux autres stades de fluage [MUR74].

Puis la déformation augmente proportionnellement au temps. Le **fluage** est alors dit **secondaire** ou **stationnaire**. La vitesse de déformation est minimale et indépendante du temps. Le fluage secondaire se produit au moment où s'équilibrent les processus de consolidation et de restauration [MUR74].

Pendant le **fluage tertiaire**, la vitesse de déformation croît jusqu'à rupture du matériau [ASH98, BAR97, MUR74]. L'accélération de la déformation a plusieurs origines liées à l'amorçage de décohésions intergranulaires, à la striction et / ou à l'efficacité dominante d'un mécanisme d'adoucissement.

I.1.1.3. Mécanismes de fluage

Différentes lois de comportement à caractère empirique et reliant la déformation au temps, sur la totalité ou uniquement pour un seul stade de fluage, ont été proposées [HON68, MUR74]. A un stade de fluage donné, ces lois dépendent du mécanisme dominant de fluage. Les domaines de température et de contrainte dans lesquels se rencontrent les différents mécanismes de déformation peuvent être représentés sur des cartes dites d'Ashby (figure I.2).

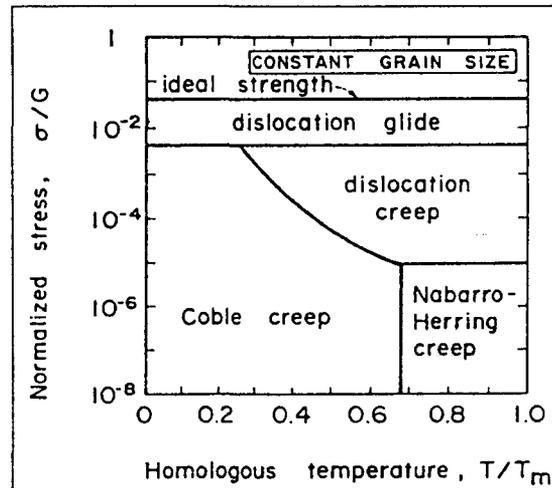


Figure I.2. : Carte générale de déformation en fonction des coordonnées normalisées [HON68].
General map of deformation vs normalized parameters [HON68]

Deux familles de mécanismes de fluage sont généralement distinguées :

1) le fluage dislocations à contrainte élevée

Fonction de la taille de grains, ce type de fluage regroupe deux mécanismes :

- le **fluage-dislocations**. Le processus qui entre en jeu dans ce cas est la montée des dislocations favorisée par une température homologuée élevée. Ce mécanisme débloque les dislocations ancrées sur des précipités et le glissement peut ensuite opérer de nouveau. Plus la contrainte est grande, plus la force de montée est élevée. Les dislocations désancrées par seconde sont alors plus nombreuses, leur vitesse de glissement et la vitesse de déformation sont alors élevées. Dans ce cas, l'exposant M de la contrainte dans la loi de Norton* est généralement compris entre 3 et 5.
- le **fluage glissement-dislocations** qui opère à très forte contrainte. Dans ces conditions, le rôle de l'activation thermique est secondaire.

2) le fluage diffusion sous plus faible contrainte

Egalement **fonction de la taille de grains**, il se traduit par une vitesse de déformation directement proportionnelle à la contrainte appliquée à la puissance 1. Deux catégories de mécanismes sont différenciées, à savoir :

- le **fluage de Coble** où la diffusion opère le long des joints de grains [HON68] à faible température homologuée
- le **fluage de Nabarro-Herring** pour lequel la diffusion se fait dans le volume [HON68] à température homologuée élevée. Un flux de lacunes arrive dans les zones en compression tandis que les atomes migrent vers les zones en tension (figure I.3).

* : La loi de Norton est du type :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \left(\frac{\sigma}{K}\right)^M \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [\text{Equation I.1}]$$

ε , σ , M , K , Q , R , T et t sont respectivement la déformation, la contrainte, l'exposant de la contrainte, une constante, l'énergie d'activation, la constante des gaz parfaits, la température absolue et la durée de fluage.

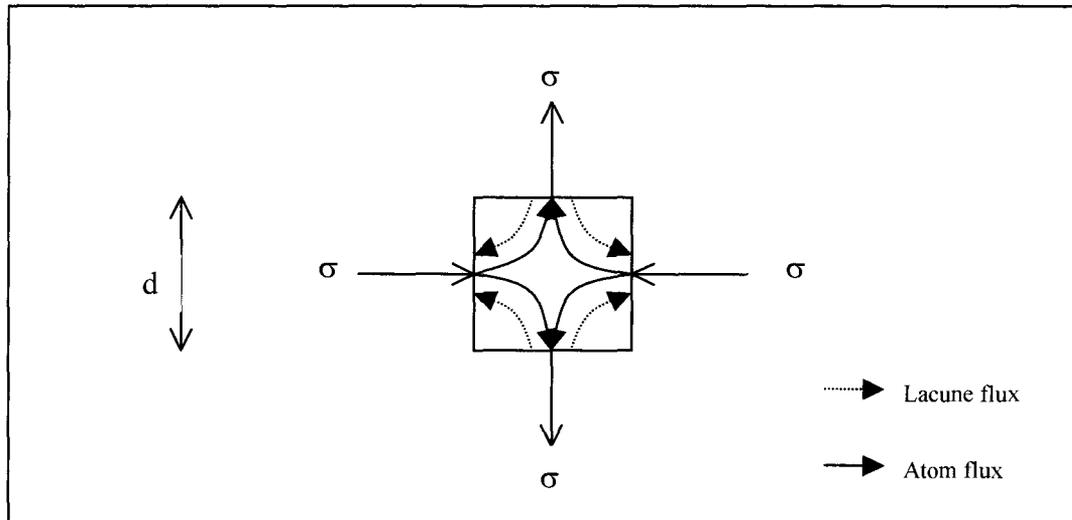


Figure I.3. : Schéma explicatif du fluage de Nabarro-Herring
Schematics explaining Nabarro-Herring creep

Le **fluage de Harper-Dorn** peut être considéré comme un cas particulier du fluage de Nabarro-Herring puisqu'il opère à haute température homologue et faible contrainte. Les phénomènes de diffusion mis en jeu sont toutefois strictement intragranulaires si bien que le fluage de Harper-Dorn **ne dépend pas de la taille de grains**. Il est **caractérisé par une faible énergie d'activation**. La **densité de dislocations est faible** et reste **indépendante de la contrainte appliquée**. Divers modèles sont proposés pour rendre compte des mécanismes qui sont susceptibles d'opérer lors de ce type de fluage [HAR58, RUA88, LAN00, LEM81b, WAN95, NAB89, WAN94, ARD97, PRZ02].

I.1.2. Matériaux résistant au fluage à haute température

Dans ce paragraphe sont dégagées successivement dans une première sous-partie les différentes solutions pour développer la résistance au fluage des matériaux et dans une seconde sous-partie, les diverses familles de matériaux usuels résistant au fluage à haute température.

I.1.2.1. Moyens envisagés pour développer la résistance au fluage

La **résistance au fluage** va être **améliorée par tous les facteurs qui permettent** :

1) soit, d'une part, de **réduire la cinétique de diffusion**. De ce point de vue, les **métaux et alliages à point de fusion (T_f) élevé** sont tout à fait adaptés. Pour une température homologue supérieure à 0,5, le fluage est contrôlé par la vitesse de montée des dislocations qui est elle-même régie par la vitesse d'autodiffusion et par l'agitation thermique. Ce phénomène est donc réduit aux températures usuelles dans un métal à haut point de fusion. Pour une température homologue inférieure à 0,5, le mécanisme de montée des dislocations n'intervient pas [HON68b].

2) soit, d'autre part, de **entraver le déplacement des dislocations**, comme l'illustrent les cinq points suivants :

✧ La résistance au fluage est plus élevée dans une **matrice à basse énergie de faute d'empilement**. Les dislocations sont alors dissociées, ce qui rend plus difficiles les mécanismes de glissement dévié et de montée des dislocations [HON68b]. L'énergie de faute d'empilement d'un alliage dépend de sa composition chimique et de la valence du soluté [HON68b].

✧ **L'ordre à longue portée** améliore la résistance au fluage car les superdislocations délimitent une zone de désordre et sont ainsi équivalentes aux dislocations partielles intrinsèques aux frontières d'une faute d'empilement [HON68b].

✧ **Le durcissement par solution solide** est aussi un moyen pour améliorer la résistance au fluage si les solutés diffèrent de manière significative du métal parent quant à leur taille atomique et à leur valence [HON68b].

✧ **Les précipités** sont essentiels pour augmenter la résistance au fluage. Suite à une étude théorique [HON68b], il a été montré qu'il existe une distance de dispersion critique (environ 10 nm) des précipités pour obtenir une résistance optimale, c'est-à-dire pour empêcher les dislocations de contourner les particules. Or, des dispersions si fines ne sont jamais stables pour une température homologue supérieure à 0,7 à cause de la maturation induite par l'énergie des interfaces qui provoque la remise en solution des petits précipités au profit des gros. La maturation en volume est régie par la loi de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) :

$$r^3(t^*) - r_0^3(t^* = 0) = \frac{8\gamma_s D c_e V_p^2}{9RT} t^* \quad [\text{Equation I.2}]$$

Dans cette relation, r est le rayon moyen de la particule pour une durée t^* de maturation, γ_s est l'énergie de l'interface précipité / matrice, D est le coefficient de diffusion du soluté, c_e est la concentration d'équilibre en soluté avec un précipité infiniment grand, V_p est le volume molaire partiel de précipité dont la formule est écrite de manière à ne contenir qu'un atome de soluté.

Différentes possibilités existent donc pour minimiser la maturation :

- le choix de précipités constitués d'éléments qui diffusent lentement (D), ce qui privilégie les structures cristallines compactes.
- l'utilisation de phases dispersées pratiquement insolubles dans la matrice pour que la maturation des particules soit lente (c_e faible).
- l'emploi d'un précipité compatible du point de vue cristallographique avec la matrice afin qu'il reste cohérent le plus longtemps (γ_s faible).

Par ailleurs, on peut également tirer profit de l'association de précipités avec des défauts cristallins. Certains précipités se forment plus facilement que d'autres sur les dislocations et sont ainsi à l'origine de la résistance au fluage aussi bien à haute qu'à basse température. Les précipités qui se forment durant le fluage sont particulièrement utiles s'ils germent sur des dislocations mobiles. La germination associée aux fautes d'empilement est une forme de durcissement (effet Suzuki). La précipitation aux joints de grains est utile pour réduire le

glissement aux joints de grains mais dans beaucoup de cas, ceci conduit à une formation prématurée de cavités et à une fissuration intergranulaire précoce [HON68b].

Les solutions proposées précédemment telles que l'ordre à longue portée, le durcissement de solution solide... ne sont pas toutes stables à haute température.

✧ La résistance au fluage est par ailleurs abaissée par la présence de joints de grains. A haute température, la rupture en fluage résulte souvent du glissement au niveau des joints de grains, d'où le développement de **matériaux à orientation contrôlée des grains** (voir § I.2.3.2, p26 - le GAR) et à **solidification orientée ou monocristalline**, ces deux derniers matériaux étant utilisés pour les aubes de turbine [BAR97].

En conclusion, **pour améliorer la résistance au fluage, il apparaît intéressant de durcir non seulement la matrice mais aussi les joints de grains** et de favoriser une bonne architecture des grains pour empêcher le glissement des joints. Il faut cependant rester prudent car les précipités qui permettent de durcir les joints de grains peuvent agir en tant que concentrateurs de contraintes et provoquer la rupture intergranulaire du matériau. Il est donc nécessaire de trouver un compromis pour optimiser la résistance au fluage du matériau.

I.1.2.2. Types de matériaux résistant au fluage à haute température

D'après ce que nous venons de voir, les matériaux adaptés au fluage sont des alliages multiphasés qui présentent une bonne résistance à chaud grâce à la dispersion de particules de seconde phase stables jusqu'à des températures élevées : carbures (aciers ou alliages base cobalt) ou composés intermétalliques (alliages base nickel). Des matériaux composites dont l'effet durcissant du renfort se maintient à température élevée peuvent également convenir. Les renforts sont souvent constitués de particules d'oxydes (cas des ODS), de fibres de métal réfractaire (tungstène) [GUE86].

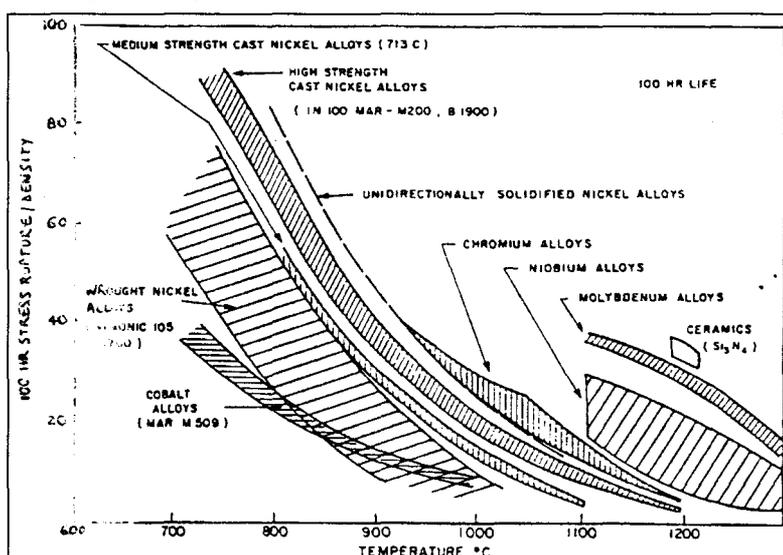


Figure 1.4 : Contrainte spécifique de rupture de divers alliages au bout de 100 h en fonction de la température d'utilisation [GUE86].

Specific creep fracture of different alloys maintained for 100 hours at various temperatures [GUE86].

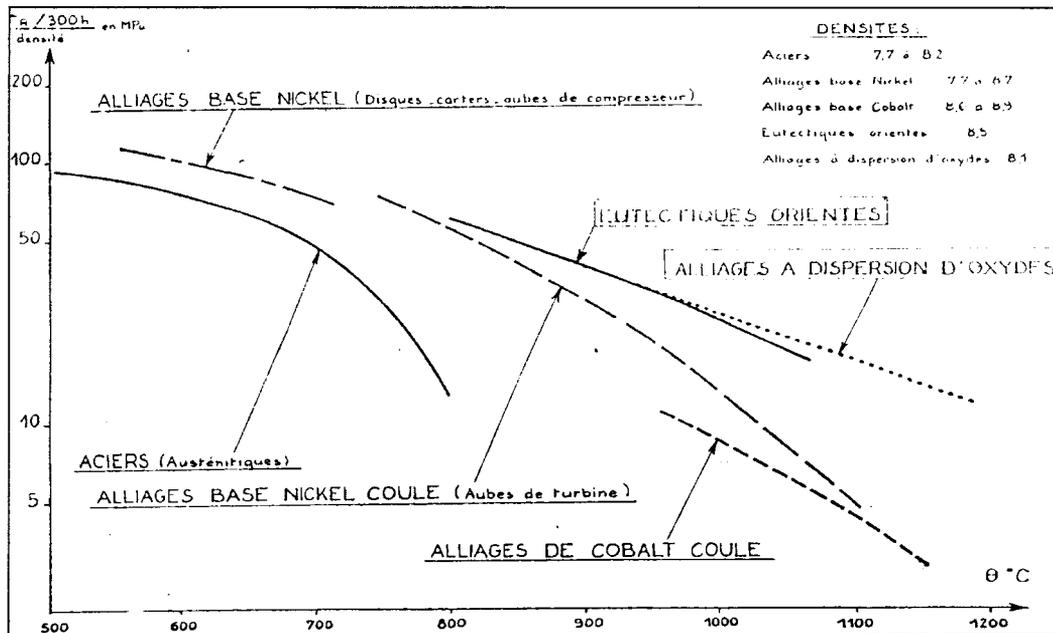


Figure I.5 : Comparaison du comportement en fluage de divers matériaux sur l'intervalle des températures : 500 à 1200°C [GUE86]

Comparison of the creep behaviour of various materials for the [500-1200°C] temperature range [GUE86]

Dans le cadre de la présente étude, le matériau sera sollicité à des températures de 1000 à 1200°C. Les superalliages classiques à base de cobalt et de nickel (figure I.5) atteignent leurs limites du point de vue de leur résistance au fluage aux températures souhaitées. Les superalliages renforcés par des dispersions d'oxydes s'avèrent beaucoup plus intéressants (figures I.5 et I.6). L'avantage des alliages avec dispersion d'oxydes, représentés par le cas du MA 6000 (figure I.6), réside dans leur capacité à résister à des températures homologues supérieures ou égales à 0,9 (c'est-à-dire à des températures allant jusqu'à 1200°C) où d'autres mécanismes de durcissement, tels que le durcissement par précipitation ou par solution solide perdent rapidement de leur efficacité en cours de fluage [KOC91]. Des superalliages base nickel (PM1000) et base fer (PM2000) avec une fine dispersion d'oxyde d'yttrium ajoutée par mécanosynthèse sont des candidats potentiels pour les composants de turbine à gaz car ils sont très résistants à des températures supérieures à 1200°C [HEI97, LOU97, WEI97]. Au même titre que les superalliages ODS, les alliages de molybdène se révèlent résistants au fluage sur l'intervalle de températures considérées (figure I.4). Néanmoins, la comparaison de la résistance au fluage de cinq matériaux réfractaires recristallisés : le tungstène, le molybdène, le tantale, le chrome et le niobium [TIE65b] montre que le tungstène est le matériau qui a la meilleure tenue en fluage (contrainte à la rupture de 103,5MPa) à 1200°C, pour une durée de 100h [AVE01]. La résistance au fluage du tungstène pour des températures allant jusqu'à 1800 °C (c'est-à-dire pour une température homologues atteignant une valeur de 0,56) peut être améliorée si on lui ajoute du rhénium [IVA98]. Les alliages base tungstène les plus courants contenant du rhénium sont le W5Re et le W26Re avec des teneurs respectives de 5 et 26 % de rhénium mais il est préférable de rester prudent quant à la véracité de ces dires car aucune précision supplémentaire n'est mentionnée dans la référence [HOC].

L'ensemble de ces remarques suggère qu'il serait judicieux de considérer le cas du matériau le plus réfractaire i.e. le tungstène qui constituerait la matrice d'un alliage de type ODS.

Tableau I.1. : Composition chimique (% massique) des superalliages mentionnés sur la figure I.6 [TIE86]
 Table I.1. : Chemical composition (wt.%) of the superalloys on figure I.6 [TIE86]

Alloy	Ni	Fe	Cr	Co	W	Mo	Nb	Al	Ti	C	B	Zr	Others
Hastelloy X	47.3	18.5	22	1.5	0.6	9				0.1			0.5Mn, 0.5Si
Inconel 617	55.4		22	12.5		9		1		0.07			
Inconel 718	52.6	18.5	19			3	5.1	0.5	0.9	0.04			0.2Mn, 0.2Si
Waspaloy	58.2		19.5	13.5		4.3		1.3	3	0.08	0.006	0.06	
Udimet 700	53.4		15	18.5		5.2		4.3	3.5	0.08	0.03		
Nimonic 115	60.2		14.3	13.2		3.3		4.9	3.7	0.15	0.16	0.04	
Mar M200	60.8		9	10	12		1	5	2	0.15	0.015	0.05	
B-1900	64.8		8	10		6		6	1	0.1	0.015	0.1	4Ta
MERL 76	54.5		12.5	18.5		3.2	1.4	5	4.4	0.02	0.02	0.06	0.4Hf
Alloy 454	62.5		10	5	4			5	1.5				1.2Ta
Inconel MA 6000	68.6		15		4	2		4.5	2.5	0.05	0.1	0.15	2Ta, 1.1Y ₂ O ₃
MA 758	68.6		30					0.3	0.5				0.6 Y ₂ O ₃
MA 758	68.9		15		4	2		4.5	2.5				2Ta, 1.1 Y ₂ O ₃
TM-O2	59.1		6	9.7	12.4	2		4.2	0.8				4.7Ta, 1.1 Y ₂ O ₃
COTAC 744	63.6		4	10	10	2	4	6		0.4			
PM1000	balance		20					0.3	0.5				0.6 Y ₂ O ₃
PM2000		balance	20					5.5	0.5				0.5 Y ₂ O ₃

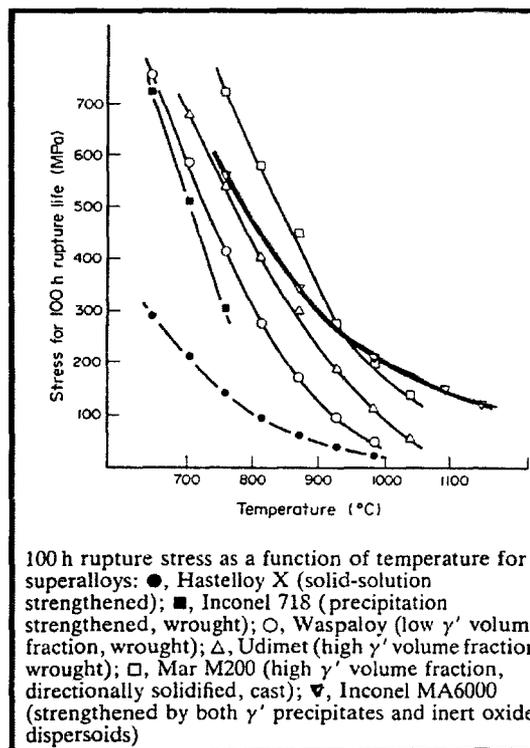


Figure I.6. : Charge à la rupture au bout de 100h en fonction de la température pour les superalliages [TIE86]
 Fracture stress of superalloys after 100h vs. temperature [TIE86]

I.1.3. Conclusions

Compte tenu des conditions de service auxquelles le matériau devra résister, i.e. à une température proche de 1000-1200°C et à une faible contrainte, la majorité des superalliages précédemment cités présente des tenues en fluage insuffisantes. Parmi les superalliages, seuls les matériaux à dispersion d'oxydes paraissent susceptibles de convenir. La prise en considération de matériaux à **matrice plus réfractaire**, tels que le **tungstène**, et **renforcés par dispersion d'oxydes** paraît donc intéressante.

Le paragraphe suivant a ainsi trait aux propriétés du tungstène et de ses alliages.

I.2. Propriétés du tungstène et de ses alliages

Les propriétés ainsi que le comportement en fluage du tungstène pur et de ses alliages sont successivement présentés. Toutefois, la résistance au fluage d'alliages de tungstène renforcés par des dispersions d'oxydes est peu développée dans la littérature.

I.2.1. Propriétés du tungstène pur

Ce paragraphe regroupe les propriétés mécaniques et chimiques du tungstène utiles au développement de l'étude.

I.2.1.1. Dureté

Vashi et al. (1970) [YIH79b] ont relié la dureté d'un comprimé de tungstène élaboré par compression à chaud à sa taille de grains à l'aide de la relation de Hall et Petch [YIH79b] (figure I.7).

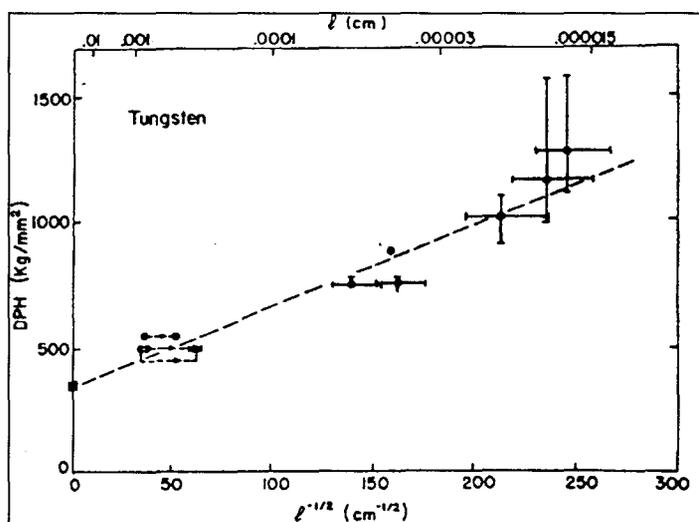


Figure I.7 : Dureté Vickers en fonction de la taille de grain moyenne du tungstène [YIH79b]
Vickers hardness vs tungsten mean grain size [YIH79b]

I.2.1.2. Température de transition ductile-fragile

La température de transition varie entre 100 et 450°C pour le tungstène [PAS]. Le tungstène présentant un comportement fragile à température ambiante, un grand nombre d'études a été consacré à son comportement ductile-fragile [TIE65].

La température de transition ductile-fragile est fonction de la microstructure et donc des conditions d'élaboration ainsi que des paramètres de sollicitation (vitesse de déformation) qui conditionnent l'état de contraintes [TIE65].

- La température de transition ductile-fragile est d'autant plus élevée que l'état de surface est rugueux [PAS].
- L'augmentation bien connue de la température de transition avec la vitesse de déformation [TIE65] est curieusement contredite dans certains travaux [PAS].

• Un matériau recuit sous vide a une température de transition plus faible qu'un matériau recuit sous hydrogène [TIE65].

Allen et al. ont montré que la température de transition du matériau écroui était de 150 à 200°C inférieure à celle du matériau recristallisé. Pour les matériaux recristallisés, plus la taille de grain est faible, plus la température de transition est faible : si la taille de grains du matériau passe de 1,6µm à 4µm, la température de transition augmente de 40°C [TIE65].

Le tableau I.2 montre l'influence de la température de recuit sur la température de transition ductile-fragile du tungstène élaboré par métallurgie des poudres [YIH79] ; la vitesse de déformation ainsi que le type d'éprouvette employée n'étaient pas précisés.

Tableau I.2 : Détermination par un essai de flexion 4 points des températures de transition ductile-fragile du tungstène élaboré par métallurgie des poudres [YIH79].

Table I.2 : Determination with a four points bending test of the ductile to brittle transition temperature of tungsten produced by powder metallurgy [YIH79]

1-hr annealing temperature [C (F)]	Average grain diameter [mm (in.)]*	Interstitial impurities (ppm)			Thickness [mm (in.)]	DBTT [C (F)]	Reference
		C	N	O			
<i>Powder metallurgy material</i>							
1099 (2010)	N.A.		57	46	1.524 (0.06)	77 (170)	Ogden, 1962
1199 (2190)						121 (250)	Ogden, 1962
1293 (2360)						349 (660)	Ogden, 1962
1393 (2540)						435 (815)	Ogden, 1962
1800 (3272)	0.046 (0.0018)	38	<0.4	6	0.508 (0.02)	420 (788)	Allen et al., 1959
2600-2800 (4712-5072)	0.071 (0.0028)					450 (842)	Allen et al., 1959
1300 (2372)	0.02-0.04 (0.00079-0.0016)	4	7	14	1.524 (0.06)	-	Farrell et al., 1967
2100 (3812)		21	<5	10		235-280 (455-536)	Farrell et al., 1967
2300 (4172)		4	<5	16			Farrell et al., 1967
2500 (4532)		15	<5	10			Farrell et al., 1967

• La température de transition atteint curieusement un maximum pour une taille de grain intermédiaire : ce maximum (230 à 430°C) se rencontre pour une taille de grain moyenne de 0.2 à 0.3 mm [PAS] (figure I.8).

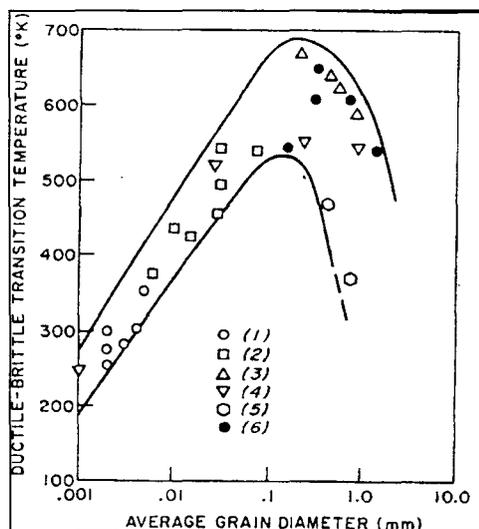


Figure I.8 : Effet de la taille de grain sur la température de transition ductile-fragile du tungstène [YIH79]
Effect of grain size on the ductile to brittle transition temperature of tungsten [YIH79]

• La transition ductile-fragile du tungstène monocristallin est contrôlée essentiellement par la mobilité des dislocations. L'activation des sources de dislocations a donc une influence importante sur la ténacité dans le régime semi-fragile [GUM98].

Allen, Maykuth et Jaffer ont trouvé que le tungstène pur monocristallin pouvait être ductile à température ambiante alors que pour le tungstène polycristallin, la température de transition atteignait 320°C, ou une valeur légèrement inférieure suivant la teneur en impuretés. Ils en ont conclu que la présence de joints de grains dans le matériau avait une forte influence sur la température de transition, beaucoup plus importante que ce que pouvait entraîner la présence d'impuretés [TIE65]. L'orientation cristalline du monocristal n'était pas précisée dans la référence.

• Ioshi et Stein (1970) [YIH79] ont trouvé à l'aide de la spectroscopie Auger que la **ségrégation du phosphore** aux joints de grains est la première cause de **fragilisation intergranulaire** du tungstène élaboré par métallurgie des poudres et que l'oxygène et le carbone ne sont pas responsables de la variation de la température de transition ductile-fragile [YIH79].

Contrairement à ces auteurs, d'autres chercheurs considèrent que les impuretés interstitielles (**O et C**) sont **responsables de la valeur importante de la température de transition ductile-fragile du tungstène** (figure I.9) [YIH79].

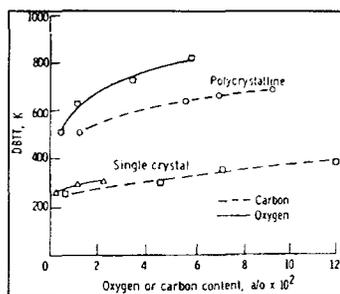


Figure I.9 : Influence de l'oxygène et du carbone sur la température de transition ductile-fragile du tungstène monocristallin ou polycristallin [YIH79]. Les auteurs n'ont pas précisé l'orientation du monocristal.

Effect of oxygen and carbon on the ductile to brittle transition temperature of single crystalline or polycrystalline tungsten [YIH79]. The authors have not indicated the single crystal orientation.

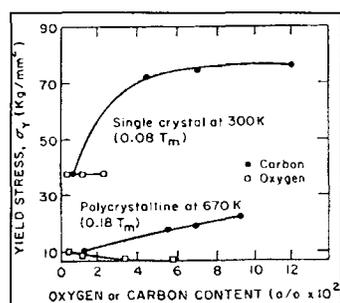


Figure I.10 : Limite d'élasticité du tungstène monocristallin ou polycristallin en fonction de la teneur en impuretés [YIH79]. Les auteurs n'ont pas précisé l'orientation du monocristal.

Yield strength of a single crystal or a polycrystal of tungsten vs. the impurities content [YIH79]. The authors have not indicated the single crystal orientation.

Les figures I.9 et I.10 montrent que si la concentration en carbone augmente, la limite d'élasticité et la température de transition augmentent curieusement de concert, que le tungstène soit monocristallin ou polycristallin. De plus, si la teneur en oxygène croît, la température de transition augmente pour le tungstène monocristallin et polycristallin ; par contre, la limite d'élasticité reste stable pour le monocristal et baisse légèrement pour le polycristal.

Stephens (1964) [YIH79] a ainsi suggéré l'existence de deux mécanismes différents pour la fragilisation du tungstène :

- la **fragilisation par l'oxygène** ségrégué aux joints de grains favorise la rupture intergranulaire en diminuant l'énergie de surface mais aucune mesure de teneur en oxygène n'a été effectuée.
- la **fragilisation par le carbone** résultant de l'interaction des particules de carbures avec les dislocations conduit à une augmentation de la contrainte pour désépinglez les dislocations et ainsi à une augmentation de la limite d'élasticité.

• Une équipe de chercheurs russes [POV87] a montré qu'il existe **deux températures de transition pour le tungstène** (voir figure I.11) :

- T_b^b comprise entre 280 et 330°C qui correspond à la **température de fragilisation intergranulaire** et qui est supérieure à :
- T_b^g : **température de transition ductile-fragile transgranulaire.**

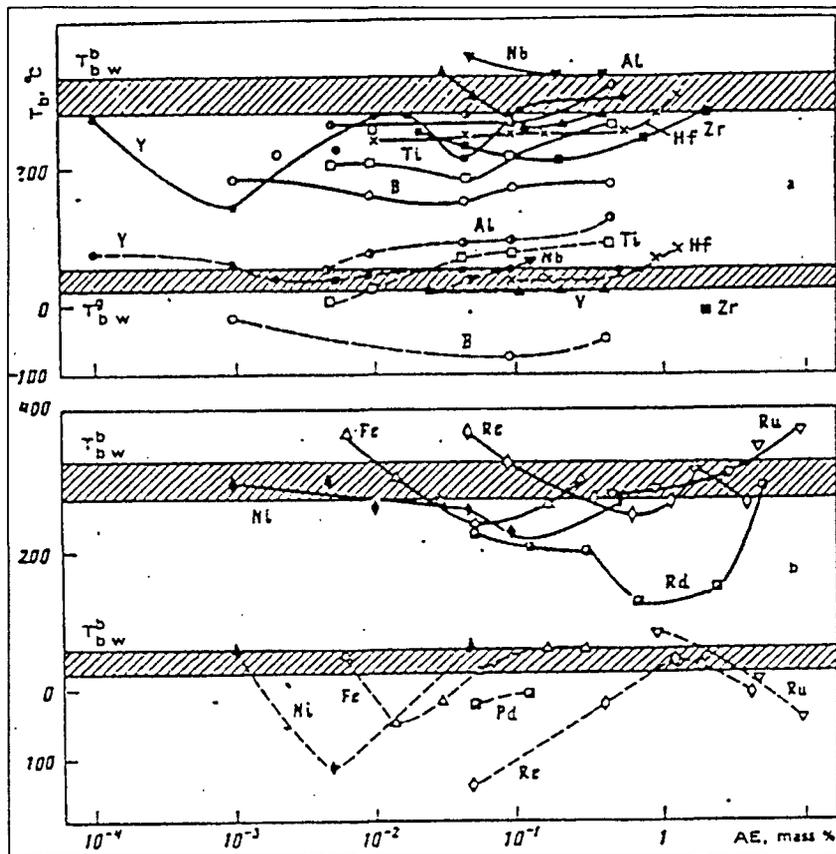


Figure I.11 : Evolutions de T_b^b (courbe continue) et de T_b^g (courbe discontinue) en fonction de la quantité d'éléments d'alliages des groupes III-IV (a) et VII-VIII (b) [POV87].

Evolutions of T_b^b (continued curve) and of T_b^g (discontinued curve) vs contents of alloying elements of III-IV (a) and VII-VIII (b) groups [POV87].

La **fragilité intergranulaire est due** à la fois :

- à la **ségrégation d'impuretés** au niveau des joints de grains : des impuretés de teneur massique inférieure ou égale à 10^{-3} - 10^{-4} % sont déjà présentes dans la poudre de tungstène initiale : ce sont l'**oxygène**, le potassium, le sodium, l'azote, le **carbone**, le soufre, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine qui sont pratiquement insolubles dans le tungstène [POV87].
- et à l'existence de **précipités** : films d'oxydes, oxydes fusibles, carbures et borures dans les joints de grains qui agissent en tant que concentrateurs de contraintes et affaiblissent les liens intergranulaires [POV87].

Pour **réduire la température de transition ductile-fragile**, il est possible de **doper le tungstène avec un élément d'alliage**.

Les auteurs ont par exemple constaté les effets suivants [POV87].

- 1) L'ajout de bore en teneur inférieure à 0,001% (sinon un eutectique se forme aux joints de grains, ce qui rend le matériau moins usinable et réduit sa résistance à haute température) permet de **diminuer la température de transition transgranulaire** : T_b^g : la résistance du grain à la propagation de la fissure est améliorée par l'existence de borures de tungstène dans les grains [POV87].

L'ajout des éléments chimiques suivants : **fer** (0,01 à 0,05% en teneur massique) ou **nickel** (0,005% en teneur massique) ou **rhénium** (0,05 à 0,5% en teneur massique) [il augmente la concentration électronique au niveau des défauts dans le cristal et diminue ainsi la ségrégation des impuretés dans ces zones] ou **ruthénium** (10% en teneur massique) ou **zirconium** ou **hafnium** [qui se combinent avec l'oxygène et le carbone pour former ZrO_2 , HfO_2 , ZrC , HfC] permet de réduire T_b^g [POV87].

- 2) Il est également possible de **réduire la température de transition intergranulaire** T_b^b à 130 – 180 °C par ajout d'éléments qui facilitent la **purification du métal vis-à-vis de l'oxygène** comme le **bore** -l'effet bénéfique du **bore** comme '**nettoyeur des joints de grains**' a également été montré par Krasko [KRA]-, l'**yttrium** (teneur massique de 0,001 à 0,005%), [l'yttrium forme un composé stable avec l'impureté oxygène, et la fissuration du matériau se fera essentiellement de manière transgranulaire], le **titane** (teneur massique de 0,005 %) [le **titane** se combine avec l'oxygène pour former TiO_2], **ou** par addition de **palladium** (teneur massique de 0,8 à 2,5%) [l'énergie de liaison du palladium est maximale avec les joints de grains du tungstène : le palladium permet donc d'éloigner les impuretés des joints]. La réduction de T_b^b sera moins importante si on insère du **nickel**, du **zinc**, de l'**hafnium**, ou du **vanadium** [POV87].

I.2.1.3. Nitruration et oxydation du tungstène

Le tungstène peut dissoudre jusqu'à 0,2 à 0,5 at% d'azote pour des températures comprises entre 1200 et 2400°C. Il existe aussi diverses formes de nitrures de tungstène qui vont de W_2N à W_3N_6 [YIH79c].

Par ailleurs, la solubilité de l'oxygène dans le tungstène est très faible [WRI90]. Le tungstène devient sensible à l'oxydation à partir d'environ 500°C sous une atmosphère contenant de l'oxygène.

- Aux faibles températures et jusqu'à environ 400°C, le tungstène s'oxyde suivant une loi parabolique en conditions isothermes :

$$W^2 = kD_1t_1 \quad \text{[Equation I.3]}$$

avec W le gain en poids
 D_1 le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le tungstène
 k une constante
 t_1 le temps.

Ce comportement est attribué à l'existence d'une couche protectrice de WO_2 ou de $W_{18}O_{49}$ ou de $W_{20}O_{58}$ (suivant les auteurs) et à travers laquelle l'oxygène doit diffuser pour atteindre le métal.

- Au delà de 1000°C, le tungstène s'oxyde suivant une loi linéaire

$$W = k't_1 \quad \text{[Equation I.4]}$$

avec t_1 le temps
 k' une fonction de $\exp\left(\frac{-P_1^{1/2}}{T}\right)$ où P_1 et T sont la pression et la température, respectivement.

Cette loi est gouvernée par l'absence de protection de la couche verte (600-950°C) ou jaune (1000-1100°C) de trioxyde.

- Pour des températures intermédiaires comprises entre 400 et 1100°C, l'oxydation du tungstène suit une loi mixte qui tend vers une loi linéaire quand le temps d'exposition et la quantité de défauts dans le cristal de tungstène augmentent. Au delà de 500°C, des fissures apparaissent dans le film d'oxyde. Au delà de 800°C, l'évaporation de WO_3 devient substantielle et au delà de 1100°C, WO_3 se sublime aussi rapidement qu'il est formé.
- Au delà de 2000°C, la vitesse d'oxydation devient indépendante de la température et directement proportionnelle à la pression d'oxygène sur l'intervalle de pression compris entre 10^{-6} et 10^{-3} atmosphère. La vitesse d'oxydation dépend aussi de la vitesse du film de gaz adjacent à la surface [RIE67b, YIH79d].

I.2.2. Alliages à base de tungstène et avec des secondes phases dispersées

I.2.2.1. Avec dispersions d'oxydes

Divers alliages à base de tungstène et contenant des dispersions d'oxydes à base de terres rares, d'oxyde d'yttrium et de zircon ont déjà été élaborés.

La solubilité des oxydes réfractaires dans le tungstène est très faible [POV98] (figure I.12). Elle est de l'ordre de 10^{-6} mol.% à 2700°C [MAK01].

La décroissance importante de l'aptitude à la déformation plastique de ces alliages limite la teneur en oxydes à 1,5, voire 2 wt% en ThO_2 ou Y_2O_3 [POV98]. L'usinabilité et la qualité du durcissement de ces alliages de tungstène sont déterminées par la taille et la distribution des particules fines et durcissantes de composés à base d'interstitiels [POV98].

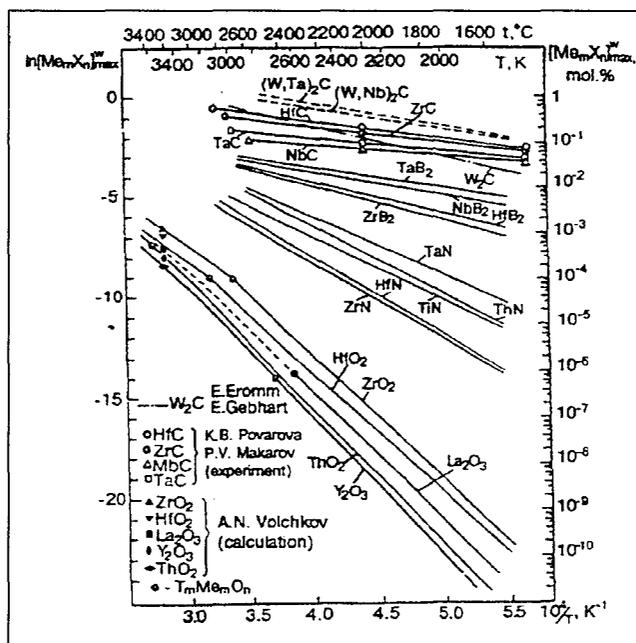


Figure I.12 : Solubilité des composés réfractaires Me_mX_n à base d'interstitiels (X) dans le tungstène [POV98, MAK02].

Solubility product of the refractory phases Me_mX_n in tungsten (with the X interstitial element) [POV98, MAK02].

Une dispersion de fines particules de ThO_2 dans les alliages de tungstène permet de retarder la recristallisation car elle inhibe la croissance des grains à haute température [WIT92]. Les particules d'oxyde de thorium empêchent par ailleurs le glissement des joints de grains lors du fluage [LEI]. Elles interagissent aussi avec les dislocations durant la déformation, ce qui assure le durcissement du matériau [WIT92]. Les alliages W-2% ThO_2 allient ainsi de bonnes propriétés mécaniques à une bonne résistance aux chocs thermiques et à une bonne usinabilité [LEI] nécessaires pour les applications électriques (filament de lampe...) et électroniques dans lesquelles ils apparaissent. Les propriétés radioactives de ThO_2 ont toutefois conduit les chercheurs à tester d'autres types d'oxydes pour doper le tungstène [MAB97, LEI].

Leichtfried et al. [LEI] ont élaboré, par métallurgie des poudres, des alliages W-1% La_2O_3 . Les particules dispersées d'oxyde de lanthane se déforment avec la matrice de tungstène. Quand la déformation augmente, les particules s'affinent, ce qui augmente la température de recristallisation et l'allongement à la rupture [LEI].

Mabuchi et al. [MAB97] ont aussi élaboré des alliages W-0,8% La_2O_3 . Les propriétés en traction avec une vitesse de déformation de $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour des températures comprises entre

1273 et 1973K ont été testées pour des échantillons bruts de laminage et recuits. L'alliage W-0,8%La₂O₃ recuit présente une meilleure résistance mécanique que le tungstène recuit en raison de la stabilisation de la structure par la dispersion d'oxydes. De plus, la fracture intergranulaire est limitée à 1273K pour l'alliage ODS.

D'autres travaux ont été effectués sur des alliages à base de tungstène et de type ODS pour leurs propriétés fonctionnelles. Il s'agit :

- des alliages W-2%CeO₂, W-1%Y₂O₃, W-1,5%Er₂O₃ [LEI] (émissivité, densité de courant).
- des alliages W-Cu et W-Ag avec des teneurs de 0,5 à 2% de CeO₂ ou de Y₂O₃ ou de La₂O₃, ces alliages servant de matériaux de contact ou d'électrodes pour l'érosion à l'arc car ils allient une bonne résistance à l'usure et de bonnes conductivités électriques et thermiques [WOJ97].
- d'un alliage 93W-4,9Ni-2,1Fe (% pondéraux) contenant 0,1% d'oxyde d'yttrium et élaboré par mécanosynthèse [PAR01] (tests en torsion, propriétés d'impact).

On citera finalement les alliages W-Zr renforcés par des dispersions de zircon qui présentent l'intérêt d'avoir été préparés par oxydation interne [WIT92].

I.2.2.2. Avec Y₂O₃ et élaborés par broyage

Quelques travaux ont déjà été effectués sur des alliages base tungstène contenant de l'oxyde d'yttrium dispersé par broyage.

La dispersion de particules d'oxyde d'yttrium dans une matrice de tungstène conduit à des matériaux présentant une excellente résistance mécanique pour une température homologue supérieure à 0,7 d'où leur utilisation en tant que matériau de structure à haute température [ISH95] (figure I.13). Mais si la quantité d'oxyde d'yttrium devient trop élevée - quantité d'ailleurs non précisée par les auteurs -, la ductilité et la résistance de l'alliage ont tendance à décroître [ITO96].

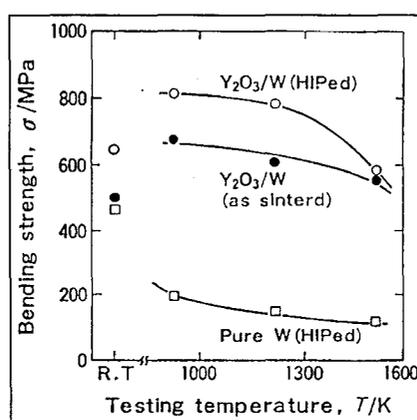


Figure I.13 : Résistance à la flexion en fonction de la température d'essai pour des échantillons de tungstène pur et de W-10%vol.Y₂O₃ [ITO96].

Bending strength vs. test temperature for samples of pure tungsten and of W-10%vol.Y₂O₃ [ITO96].

Remarque : Ces alliages possèdent également une très bonne résistance à la corrosion par les métaux fondus : l'alliage à base tungstène comportant une dispersion d'oxyde d'yttrium peut être utilisé comme matière première dans la fabrication des creusets servant à fondre des métaux actifs tels que les terres rares [ISH95, ISH96, ITO96].

Des chercheurs ont élaboré de la même manière, trois alliages base tungstène avec des teneurs volumiques différentes en oxyde d'yttrium : 5%, 10% et 20% [ISH95, ISH96, ITO96]. Povarova et al. ont aussi synthétisé des alliages de tungstène contenant des teneurs volumiques inférieures ou égales à 8 % d'oxyde d'yttrium par mécanosynthèse [POV94].

Il a été montré que les particules d'oxyde d'yttrium localisées au niveau des points triples du tungstène constituent un agent inhibiteur de la croissance des grains [ISH95, ISH96, ITO96] : leur fraction volumique étant de 20%, elles sont supposées former un réseau continu dans l'espace tridimensionnel et intergranulaire de la matrice de tungstène [ISH95, POV94].

L'addition des particules d'oxyde d'yttrium dans la matrice de tungstène permet en outre d'améliorer de manière significative sa résistance à la corrosion intergranulaire qui est due à la ségrégation intergranulaire de phosphore [ISH95, ITO96, POV94] déjà mentionnée au § I.2.1.2 (p17). Cette ségrégation est réduite car le phosphore se trouve piégé à l'intérieur des particules d'oxyde d'yttrium [ISH95, ITO96].

Plus la température de frittage augmente, plus le matériau est dense et plus la dureté est grande. La densité croît avec la proportion d'oxyde d'yttrium (figure I.14) [ISH96].

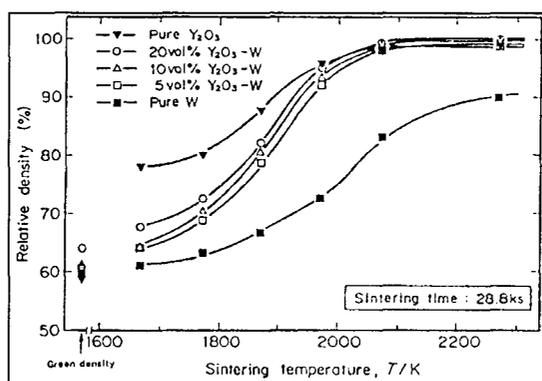


Figure I.14 : Densité relative en fonction de la température de frittage sous vide [ISH96].
Relative density vs temperature of sintering under vacuum [ISH96].

Dans le tungstène pur fritté, les pores sont sources d'amorçage des fissures tandis que dans l'alliage base tungstène fritté, ce sont les particules d'oxyde d'yttrium qui jouent ce rôle. La résistance des alliages base tungstène est donc fonction de la température de frittage mais aussi de la teneur en oxyde d'yttrium [ITO96].

En conclusion, **il se dégage de l'ensemble des résultats présentés que les alliages base tungstène contenant de l'oxyde d'yttrium présentent des propriétés mécaniques intéressantes à des températures très élevées proches de 1300°C** (voir figure I.13). Il paraît donc judicieux de considérer leur résistance au fluage qui est susceptible d'être supérieure à celle des superalliages base nickel et base nickel-fer de type ODS. La résistance au fluage et à la croissance des grains au cours de la recristallisation sera d'autant meilleure que la **répartition des particules d'oxyde sera plus fine et plus dense**. Par conséquent, **il peut paraître intéressant de procéder à une oxydation in situ de l'yttrium introduit dans les grains de poudre de tungstène par mécanosynthèse**. En effet, l'yttrium se combine plus

facilement à l'oxygène que le tungstène : l'énergie libre standard de formation de l'oxyde d'yttrium ($\Delta G_{f, 298K}(Y_2O_3) = -1936,3kJ/mol$ [BRA92]) est plus faible que celle de la formation de l'oxyde de tungstène : WO_3 ($\Delta G_{f, 298K}(WO_3) = -861,2kJ/mol$ [BRA92]) ; il sera donc plus stable du point de vue thermodynamique.

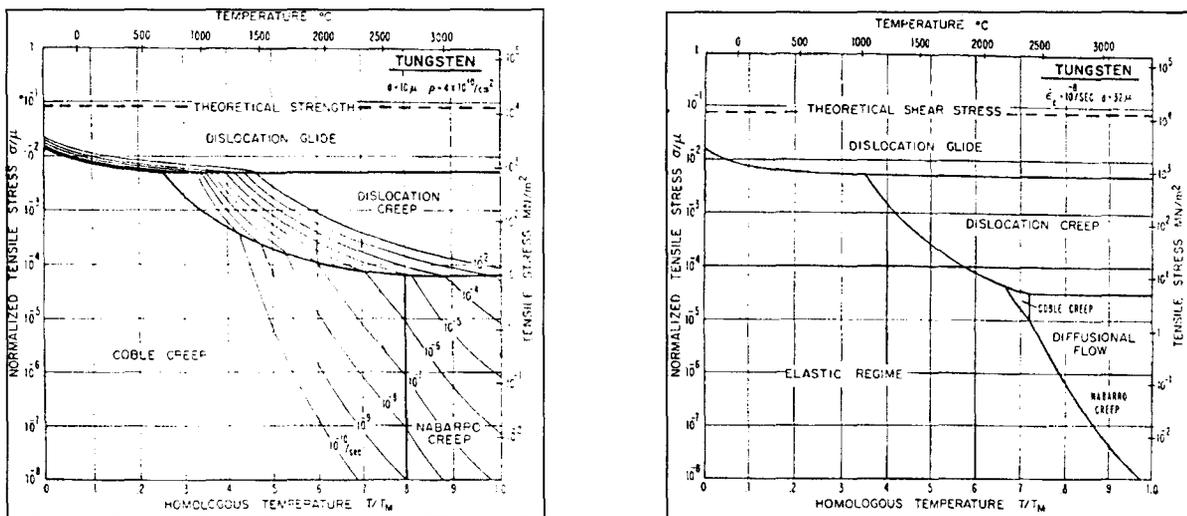
Nous insisterons aussi sur le fait que l'introduction d'oxydes paraît plus prometteuse que l'insertion de carbures car les dispersions de particules d'oxydes sont plus stables à haute température [HON68].

I.2.3. Fluage du tungstène et de ses alliages

I.2.3.1. Fluage du tungstène

Du fait de sa température de fusion qui est la plus élevée de tous les éléments ($\approx 3400^\circ C$), il apparaît tout à fait pertinent d'utiliser le tungstène pour sa résistance au fluage à des températures proches de $1200^\circ C$ (température homologue de 0,40).

Les figures I.15 représentent les cartes de déformations d'un échantillon de tungstène pur [ASH72, LEE90]. Elles permettent de se faire une idée du mécanisme de déformation en fluage du tungstène (présentant une taille de grain de 10 ou $32\mu m$) à une température homologue comprise entre 0,34 et 0,43. Toutefois ces cartes n'ont aucune valeur indicative car les mécanismes sont très sensibles à la pureté du matériau.



Figures I.15 : Mécanismes de déformations en fluage du tungstène pur [ASH72, LEE90].
Creep deformation mechanisms of pure tungsten [ASH72, LEE90].

I.2.3.2. Fluage des alliages de tungstène

- La tenue en fluage à une température donnée, et en particulier à haute température, dépend de la facilité du glissement des joints de grains et donc de l'orientation, de la taille et de la morphologie des grains.

➤ A cause de la présence de dispersoïdes, les joints de grains sont très vulnérables dans les matériaux ODS. Pour minimiser leur influence néfaste, il est conseillé d'avoir un GAR (Grain Aspect Ratio) élevé dans la direction de chargement [KOC91], le GAR étant défini par :

$$\text{GAR} = \frac{d_l}{\sqrt{d_{lt} \times d_{st}}} \quad [\text{Equation I.5}]$$

avec d_l diamètre du grain dans le sens longitudinal
 d_{lt} diamètre du grain dans le sens travers long
 d_{st} diamètre du grain dans le sens travers court

➤ C'est encore dans cette optique que des chercheurs, concernés par des matériaux de faible épaisseur, ont élaboré une architecture stabilisée de grains dans le tungstène à partir d'un empilement alterné de feuilles de tungstène pur ou dopé en potassium (avec une teneur atomique de 1 %). La présence de ces feuilletts liants parallèles à la surface empêchent les joints de grains de traverser l'échantillon en cours de recristallisation. Ceci conduit donc à la formation d'une structure de grains stabilisée ayant l'aspect de briques ; l'architecture ainsi édifiée défavorise le glissement des joints de grains dans une direction perpendiculaire au plan de la tôle [SZO99].

- En poursuivant le même objectif, il est possible d'améliorer la résistance au fluage du tungstène en lui ajoutant différentes secondes phases stables, par exemple de l'oxyde de thorium [RIE67, TIE65c]. Tout comme en présence d'oxyde d'yttrium, la quantité de thorine doit être limitée. A une température homologue donnée et sous vide, l'alliage avec une teneur en thorine de 2% présente une meilleure tenue en fluage qu'en présence de 4 ou 5% de thorine [TIE65c]. Il est aussi intéressant de noter que la résistance au fluage de l'alliage W-2%ThO₂ décroît de façon marquée avec la température d'essai : plus la température est élevée, plus la contrainte est réduite [TIE65c].

Sell et al. ont montré que la durée de vie de l'alliage W-0.38TaC soumis au fluage à 1480°C était environ sept fois plus importante que celle de W-2%ThO₂ aux mêmes niveaux de contraintes [TIE65c].

Il apparaît donc intéressant de comparer l'ensemble des données de fluage sous vide trouvées pour divers alliages à base de tungstène même si l'on ne connaît pas la composition chimique et la microstructure du tungstène initial. Le tableau I.3 fait le bilan des résultats trouvés dans la littérature et indique les contraintes à la rupture en fluage pour une durée de 50 heures et une température homologue légèrement supérieure à celle qui nous intéresse dans l'étude et qui est de 0,33 à 0,43.

Tableau I.3 : Comparaison des contraintes de rupture en fluage de divers alliages à base de tungstène (d'après [TIE65c]).

Table I.3 : Comparison between creep fracture stress of various tungsten alloys [TIE65c]

Alloy	T(°C)	Homologous temperature	Rupture strength (MPa)
W-2% ThO ₂	1480	0.48	88.9
W-0.38 TaC	1480	0.48	105.6
W-0.52 Nb	1648	0.52	109.8
W- 50 Mo (recrystallized)	1648	0.52	22.8

Nous constatons la supériorité de l'alliage W-0,52Nb. Cette conclusion reste à modérer compte tenu du manque d'informations concernant les alliages W-Re.

I.2.3.3. Fluage de type Harper-Dorn du tungstène et de ses alliages

Divers alliages à base de tungstène : W-B, W-La₂O₃, W-K, W-Re ainsi que du tungstène pur sont testés en fluage sous vide par essai de flexion 4 points sous vide pour des températures de 900 à 1000°C et des contraintes de 10 à 50 MPa pendant 1200 heures [GAL00] ou 500 heures [GAL01].

Tableau I.4 : Propriétés du tungstène pur (d'après [GAL00, GAL01])

Table I.4 : Properties of pure tungsten [GAL00, GAL01]

Pure tungsten	Treated under stress at 1000°C for 6 hours	Recrystallized for 4 hours
Properties	Grain size of 1 µm	Recrystallization temperatures : 1400°C (standard annealing temperature), 1500°C, 2000°C, 2200°C **
Process	Powder metallurgy (sheets of 1 mm thick)	

** : There are 2 grain sizes : 1 to 5 µm for some grains, whose number decreases with temperature and large grains whose size depends on annealing temperature: between 10 and 20 µm for a 1400°C annealing, between 20 and 50 µm for a 2000°C annealing and between 50 and 500 µm for a 2200°C annealing temperature.

Sous une sollicitation de 20MPa à 1000°C pendant 500h, l'alliage à base de tungstène renforcé par des dispersions d'oxydes de lanthane (avec une teneur pondérale de 1%) résiste bien au fluage. Seul parmi les matériaux testés, l'alliage de tungstène contenant 100ppm de bore présente une meilleure résistance que l'alliage ODS.

Les diverses observations faites montrent que le mécanisme de fluage testé ici :

- implique principalement des instabilités du réseau de dislocations de type Frank. Le tungstène recristallisé apparaît meilleur que le tungstène non recristallisé pour lequel la densité de dislocations est plus élevée.
- ne dépend pas de la taille des grains. Quelle que soit la température de recristallisation et par conséquent quelle que soit la taille de grains (tableau I.4), les échantillons de tungstène recristallisés présentent le même comportement en fluage. De même, dans l'alliage W-La₂O₃, les particules d'oxyde de lanthane aciculaires, qui présentent une bonne ductilité lors du laminage, apparaissent allongées suivant la direction de laminage. Bien distribuées, ces particules ont tendance à bloquer les joints de grains et à limiter la recristallisation. Or, les joints de grains jouent peu de rôle sur le mécanisme de fluage étudié ici car l'ajout d'oxyde de lanthane modifie peu la valeur de l'exposant proche de l'unité de la loi de Norton.
- s'accompagne de valeurs d'énergie d'activation faibles. Elles sont comprises entre 50 et 150 kJ/mole c'est-à-dire 3 à 10 fois plus faibles que les énergies d'activation habituelles pour le fluage diffusionnel dans le tungstène (qui sont pour le réseau de 580 kJ/mole et pour les joints de grains de 420 kJ/mole).

L'ensemble de ces caractéristiques suggère que le fluage est de type Harper Dorn.

I.2.4. Conclusions

Il ressort des paragraphes §§ I.2.1.2 et I.2.3 que d'une part, les alliages à base de tungstène et que d'autre part, les alliages renforcés par des dispersions d'oxydes possèdent une bonne résistance au fluage à haute température d'où l'intérêt d'élaborer des matériaux qui allient ces deux avantages. La littérature mentionne également que les alliages W-Y₂O₃ possèdent de bonnes propriétés de corrosion et que le tungstène est fragilisé par l'oxygène. Etant donné les objectifs visés et les informations tirées de l'étude bibliographique, l'idée consiste à **introduire de l'yttrium pur qui se combinera à l'oxygène contenu dans la poudre de tungstène de départ**, l'yttrium possédant une grande affinité pour l'oxygène. **L'alliage à base de tungstène sera alors élaboré par métallurgie des poudres, c'est-à-dire par broyage réactionnel et par frittage**. Le broyage du mélange des poudres de tungstène et d'yttrium générera d'une part, l'oxydation in-situ de l'yttrium dans le but de former un alliage O.D.S. à base de tungstène et d'autre part, une dispersion fine de la seconde phase à base d'yttrium dans la matrice. Le paragraphe suivant a ainsi pour objectif d'explicitier le procédé de broyage mécanique et ses avantages, et de préciser, dans la mesure du possible, les cas où ce procédé a été utilisé pour élaborer du tungstène massif ou des alliages à base de tungstène.

I.3. Broyage à haute énergie

La métallurgie des poudres est le moyen privilégié pour mettre en forme d'une part les matériaux réfractaires tels que le tungstène et d'autre part les matériaux contenant des dispersions d'oxydes encore appelés O.D.S. (Oxide Dispersion Strengthened). Le broyage est particulièrement adapté à la préparation de nanostructures avec de très fines dispersions sans ou avec changement de composition de la poudre. Le premier cas est connu sous le nom de broyage mécanique (mechanical grinding/milling) et le second sous le nom de mécanosynthèse (mechanical alloying) [KOC93]. Dans la suite de l'étude, le terme «broyage» sera employé quel que soit le résultat auquel il conduit.

Le présent paragraphe est une synthèse non exhaustive du broyage mécanique, de ses mécanismes et de l'effet des divers paramètres opératoires qui est examiné sous les angles de l'expérience et de la modélisation. Un certain nombre de généralités sont mentionnées et le cas du tungstène est dégagé dans la mesure du possible.

L'annexe I.1 précise les conditions des diverses expériences de broyage référencées dans cette étude suivant la nature des mélanges.

I.3.1 Historique

Le broyage permet de disperser de manière fine des composés chimiques dans une (nano)structure, de créer des solutions solides entre éléments habituellement immiscibles, de former des amorphes ou de mettre en œuvre des réactions chimiques.

- Dispensions fines et homogènes d'éléments chimiques

La mécanosynthèse fut mise au point en 1966 à l'International Nickel Company (INCO) pour élaborer des superalliages base nickel renforcés par des dispersions d'oxydes [ELE01].

En 1970, Benjamin a développé le broyage à haute énergie pour la production de (super)alliages contenant des dispersions fines et homogènes d'oxydes à partir d'un mélange composé soit de métal – oxyde (oxyde d'yttrium, oxyde de thorium, zircon, alumine) soit de métal et d'un élément avide d'oxygène (aluminium).

Il est de plus intéressant de souligner l'intérêt du *cryobroyage* pour l'obtention de dispersions très fines d'éléments chimiques. Le cryobroyage consiste à réaliser le processus de mécanosynthèse à basse température (à l'aide d'azote liquide le plus souvent). De nombreuses expériences ont déjà été réalisées dans ce domaine et le tableau I.5 présente les propriétés des poudres cryobroyées.

Tableau I.5. : Caractéristiques microstructurales et stabilité thermique des poudres cryobroyées.
Table I.5. : Microstructural features and thermal stability of cryomilled powders.

Matrix	Dispersoids		Thermal stability of crystallites up to an homologous temperature of	Reference
	Nature	Granulometry		
Fe-10 wt % Al (crystallites < 20 nm) (+ compaction + sintering)	γ Al ₂ O ₃ , AlN		0.68 (thermal treatment of 1 h) grains of about 10 nm	[PER96], [PER98]
Fe (crystallites of 100 nm) (+ compaction + sintering)	missing		0.45 (thermal treatment of 1h) grains of 50 nm	[PER96], [PER98]
Steel M50 + 5 wt % Al (+ compaction + HIP)	Al ₂ O ₃ , AlN, FeC, Fe ₃ C, V ₂ O ₅ , V ₃ O ₇	nanometric	After cryomilling, grains of 15 nm (XRD) and 10 nm (TEM) After HIP (950°C, 200 MPa, 2h), grains of 20 nm (XRD) and 17±11 nm (TEM)	[LAU97]
Ni (crystallites of 150 nm)	Ni ₃ N, NiO	5 nm	0.56	[LEE01]
Alloy Al 5083 (HIP + extrusion)	AlN, Al ₂ O ₃ , segregated Al	A few nm, spaced by about 10nm		[TEL01]
Al	Al ₂ O ₃ , Al ₄ C ₃	5 nm of diameter	0.78	[ZHO01]
Powder INCONEL 625 (grains of 240 nm)	NiO, Cr ₂ O ₃ inter and intragranular	3 nm	0.65 (4 h of thermal treatment)	[CHU02]

On constate que le cryobroyage conduit à des structures nanocristallines très stables thermiquement en raison de la présence d'une distribution nanométrique de dispersoïdes de dimension nanométrique qui empêchent la croissance des grains.

Cas du tungstène :

Dans le cas du tungstène comme dans celui des superalliages, le broyage permet d'améliorer l'uniformité de la distribution d'un constituant (phases durcissantes, oxydes...) dans les mélanges de poudres et d'accélérer les processus de diffusion lors du frittage. Ceci conduit à éviter la formation de gros agglomérats (10 – 60 μ m) de particules d'oxydes lors du mélange des poudres et la formation de grosses inclusions dans les échantillons frittés [POV98].

Diverses phases ont déjà été dispersées par mécanosynthèse dans les alliages de tungstène (voir Annexe I.1) :

- de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ :

✧ dans du tungstène avec des teneurs pondérales de 5, 10 ou 20vol.% [ISH96, ITO96].

✧ dans un alliage de tungstène : 93W-4,9Ni-2,1Fe (% pondéraux) avec une teneur de 0,1% en oxyde d'yttrium [PAR01].

- du carbure de titane :

✧ dans du tungstène avec une teneur pondérale de 0,2 à 0,5 % [KIT99]. Après compaction isostatique à chaud sous atmosphère d'argon, il a été constaté que la taille des grains est contrôlée par des dispersoïdes de TiC ou de carboxyde de titane de quelques nanomètres à 40 nm.

- Solutions solides dans des systèmes immiscibles

Le broyage permet de réaliser des alliages à partir d'éléments thermodynamiquement immiscibles. A titre d'exemple, l'évolution des paramètres de maille lors du broyage de W-Cu [GAF91b] ou plus précisément des mélanges 80W-20Cu (wt %) [KEC01] et Cu-2,38 wt. % W [RAG01] prouve l'existence de solutions solides métastables.

Suivant le diagramme d'équilibre thermodynamique binaire W-Y, la solubilité maximale de l'yttrium dans le tungstène est faible, voire très faible suivant les auteurs: 1 at.%, 0,0002 at.% ou inférieure à $1,12 \times 10^{-6}$ at.% [OKA00, PAN90]. **Dans le cadre de ce travail, le broyage du mélange tungstène-yttrium augmentera-t-il la limite de solubilité de l'yttrium dans le tungstène?**

- Formation d'amorphes

La formation de phases amorphes par broyage a été découverte au niveau de poudres élémentaires de Nb et de Sn à température ambiante [MUR98]. Puis, c'est en 1981 que Yermakov a mis au point la première technique pour former un alliage amorphe YCo par broyage à haute énergie [ELE01, MUR98].

- Broyage réactif

Vers la fin des années 1980, les travaux de Schaffer et de Mc Cormick ont conduit à un broyage réactif par combustion : la réduction de CuO par Ca [MUR98]. D'autres chercheurs ont réussi à élaborer des nitrures par broyage réactif [ELE01, FOC94, KRA03, MUR98].

Le broyage réactif est un des objectifs visés lors de notre étude : l'yttrium broyé avec le tungstène devrait piéger l'oxygène contenu dans le tungstène pour former de l'oxyde d'yttrium.

I.3.2. Divers appareils de broyage

Le classement, adopté dans le tableau I.6, répertorie les différents broyeurs en fonction de la masse croissante de poudre qu'il est possible de traiter. On distingue (figure I.16) :

- le Spex Mill (mouvements oscillatoires tridimensionnels)
- le broyeur planétaire (figure I.16.c).
- le broyeur unibille Anutech : le mouvement des billes est limité au plan vertical et contrôlé par un champ magnétique externe dont l'intensité et la direction peuvent être ajustées : la

vitesse d'impact et la fréquence peuvent être contrôlées de manière indépendante (figure I.16.d)

- le broyeur attriteur (à application de type industriel) : c'est le premier broyeur à haute énergie utilisé pour la mécanosynthèse par Benjamin (figure I.16.a).

- le broyeur horizontal (permet le traitement de grandes quantités de poudre) (figure I.16.b)

Il existe par ailleurs un broyeur à vibrations verticales mais qui est limité en termes d'énergie de chocs.

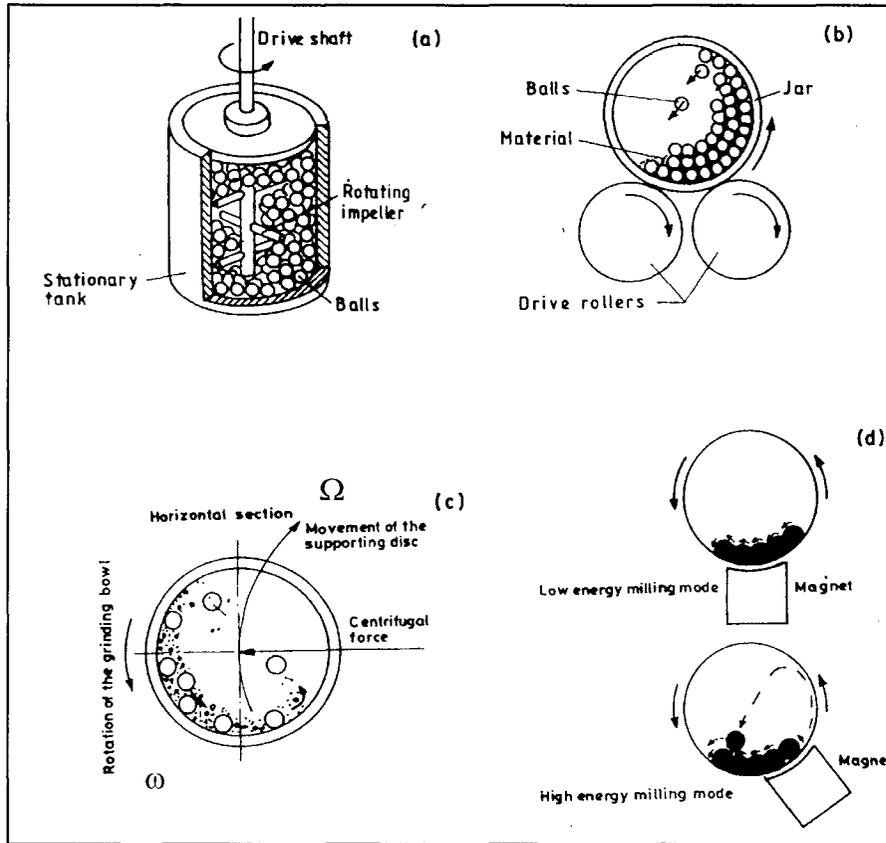


Figure I.16 : Différents types de broyeurs : attriteur (a), 'culbuteur' (b), planétaire (c), unibille (d) [MUR98].
 Various kinds of milling systems : attritor (a), 'tumbler' (b), planetary (c), uniball (d) [MUR98].

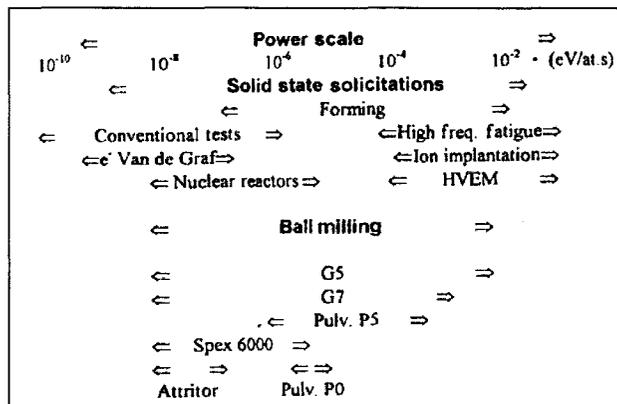


Figure I.17. : Echelle de puissance pour différents types de broyeurs et divers procédés de sollicitation [MUR98].
 Power scale for different kinds of milling systems and various sollicitation processes [MUR98].

Tableau I.6. : Comparaison de divers broyeurs à billes en termes de capacité et d'énergie [ABD95, MUR98] (données obtenues par simulation pour la plupart (voir § I.3.4)).

Table I.6. : Comparison between the capacity and the energy of various ball milling systems [ABD95, MUR98] (most of the data are obtained by simulation (see § I.3.4))

Milling system kind		Capacity	Balls speed (m/s)	Kinetic energy (10^{-3} J/hit)	Shock frequency (Hz)	Power of a ball (W/g of powder)
Vibrator	P0		0.14 – 0.24	3 – 30	15 – 50	0.005 – 0.14
	Spex	A few g	< 3.9	< 120	200	< 0.24
Planetary	P5	Up to 4*250g	2.5 - 4	10 – 400	$\sim \geq 100$	0.01 – 0.8
	G7		0.24 – 6.58	0.4 – 303.2	5 – 92.4	0 – 0.56
	G5		0.28 – 11.24	0.53 – 884	4.5 – 90.7	0 – 1.604
Attritor		0.5 up to 100 kg	0 – 0.8	< 10	> 1000	< 0.001
Uniball		Up to 4*2000g				

La figure I.17 et le tableau I.6 indiquent, en outre, diverses caractéristiques propres aux chocs dans les broyeurs à billes.

Le broyeur utilisé dans cette étude est du type planétaire. Il s'agit donc d'un broyeur à forte énergie qui va être présenté plus en détail.

- Principe du broyeur planétaire

Un broyeur planétaire est composé d'un plateau qui supporte au moins une jarre (figure I.16.c). Dans les appareils du commerce, le plateau tourne dans le sens opposé à celui de la jarre avec une vitesse environ deux fois moindre. Ceci permet d'induire une force centrifuge aux billes présentes à l'intérieur de la jarre. Les billes sont destinées à écraser la poudre. Durant les collisions bille / bille ou bille / paroi de la jarre, la poudre piégée subit des déformations plastiques qui augmentent leur rapport surface sur volume. Ceci génère à l'intérieur des particules de poudre une densité de défauts élevée, qui entraîne souvent la formation de phases métastables nanocristallines [BLO94].

I.3.3. Mécanismes du broyage

I.3.3.1. Processus de formation des nanostructures

Lors des premiers stades de broyage, la déformation est, selon Fecht, localisée dans des bandes de cisaillement de 0,5 à 1 μm de large. Dans ces bandes, la densité de dislocations et donc les déformations sont élevées [IVA97]. Pour un taux de déformation donné, les dislocations s'annihilent et se recombinent pour former des joints de grains faiblement désorientés. Une densité de dislocations élevée est nécessaire pour affiner la taille des grains de manière significative.

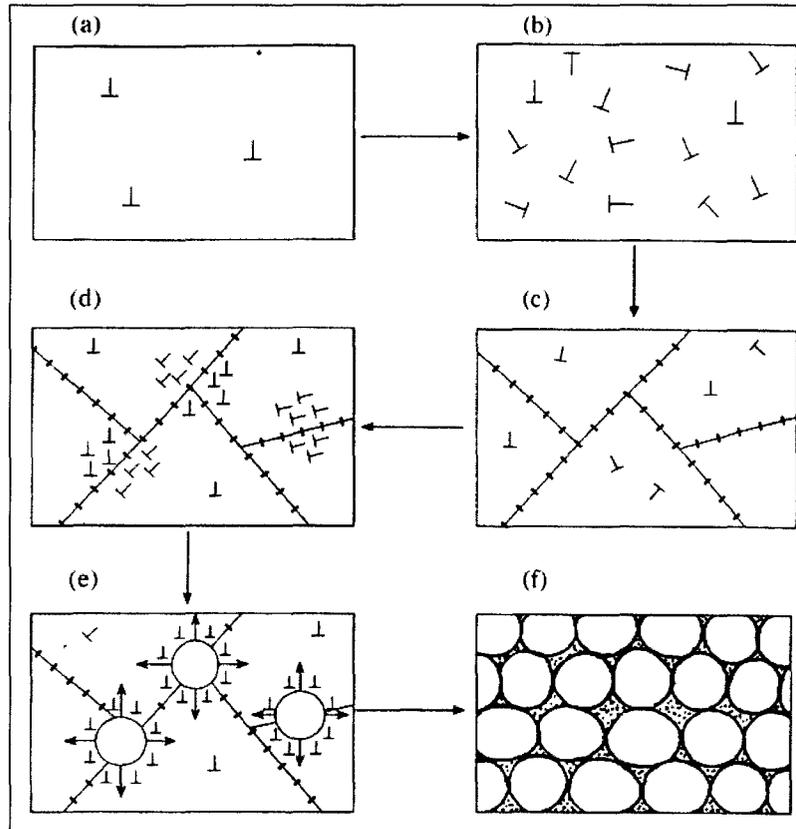


Figure I.18. : Schéma décrivant la succession des étapes conduisant à la formation de la structure nanométrique dans les poudres élaborées par mécanosynthèse :

structure initiale de défauts dans un grain isolé d'une particule polycristalline (a), croissance de la densité de dislocations au début du broyage (b), formation d'une sous-structure dans un grain par polygonisation à haute température (c), apparition de zones recristallisées à partir de microrégions sursaturées en dislocations (d), formation et croissance de nanograins isolés (e), achèvement des processus de recristallisation et formation de la nanostructure (f) (d'après [VAS02]).

Successive steps leading to the formation of nanostructure in the ball milled powders :

Initial structure of defects in an isolated grain in a polycrystal (a), increase of the dislocations density at the beginning of milling (b), substructure formation in a grain by high temperature polygonization (c), appearance of recrystallized areas from the dislocations sursaturated microregions (d), formation and growth of isolated nanograins (e), end of recrystallization process and nanostructure formation (f) (according to [VAS02])

Quand la durée de broyage augmente, la taille des cristallites diminue ; les bandes de cisaillement coalescent. Les joints de grains faiblement désorientés sont remplacés par des joints de grains à forte désorientation. Il y a rotation des grains. La taille minimale des grains correspond à un équilibre entre l'excédent d'énergie dû aux dislocations introduites par déformation plastique et l'abaissement d'énergie induit par leur réarrangement par processus thermique [KOC93, KOC97, ZHA01b]. La réduction de la taille des cristallites peut être un indice d'évaluation de l'importance de la déformation plastique [SHA03].

La figure I.18 schématise la formation de la nanostructure au sein des poudres broyées (d'après [VAS02]).

Pour les métaux purs, la taille de grain minimale est déterminée par la plus petite taille de grain qui peut contenir un empilement de dislocations et par la vitesse de restauration

durant le broyage. Nieh et Wadsworth ont formulé la distance minimale L_1 entre deux dislocations coin par l'expression [KOC93, KOC97] :

$$L_1 = \frac{3 \times G \times b}{\pi \times (1 - \nu) \times H} \quad [\text{Equation I.6}]$$

avec L_1 distance minimale entre deux dislocations
 G module de cisaillement
 b vecteur de Burgers
 ν coefficient de Poisson
 H dureté

Mise à part la formation des joints de grains, il peut exister des dislocations isolées dont le champ de déformation engendre une déformation de réseau qui peut passer par un maximum. Plus la température de fusion des métaux purs de structure cubique centrée est élevée, plus la durée de broyage nécessaire pour obtenir une déformation de réseau maximale est courte mais cette tendance n'est pas vérifiée pour les métaux purs de structure cubique à faces centrées [OLE96]. Ce phénomène résulte sans doute de la présence des interstitiels.

• Cas du tungstène

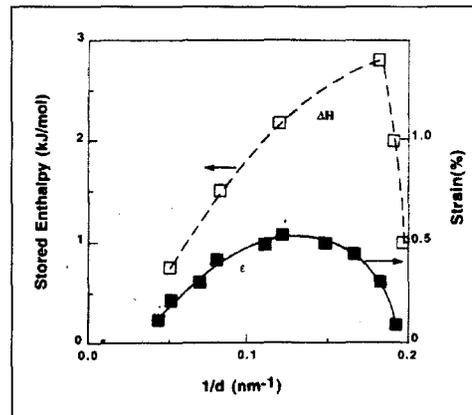


Figure I.19. : Energie stockée et déformation en fonction de l'inverse de la taille de grain pour le tungstène élaboré dans un broyeur horizontal de basse énergie [KOC97]

Stored energy and strain vs $1/$ grain size for tungsten produced in an horizontal and low energy milling system [KOC97]

L'enthalpie stockée ΔH mesurée par calorimétrie différentielle (DSC) provient essentiellement des joints de grains et de la déformation aux joints de grains [ZHA01b]. En accord avec cette remarque, la figure I.19 montre que, pour le tungstène, l'enthalpie stockée atteint un maximum pour des tailles de cristallites inférieures à celles constatées pour le maximum de la déformation en volume [ZHA01b]. Le maximum d'enthalpie stockée pour le tungstène équivaut à 8 % de sa chaleur de fusion [OLE96].

Les interprétations quant aux évolutions de ΔH et de la déformation de réseau sont controversées. Les passages par un maximum de ΔH et de la déformation du réseau cristallin

seraient dûs à la relaxation des contraintes [KOC97, ZHA01b]. Le maximum d'enthalpie est souvent supposé résulter d'une densité de dislocations maximale [KOC93, KOC97, ZHA01b] ou d'une augmentation de la teneur en impuretés (qui augmentent les températures de recristallisation et de restauration [OLE96]) [KOC93, OLE96]. La réduction de la déformation de réseau pourrait encore être due à une augmentation de la proportion des grains de dimension nanométrique exempts de dislocation [ZHA01b].

I.3.3.2. Comportement mécanique

Le comportement des poudres au cours du broyage dépend de leur aptitude à la déformation. Les mélanges de deux types de poudres se répartissent ainsi en trois catégories de systèmes.

- *Les systèmes ductile / ductile* [MUR98] :

Dans ce cas, les deux poudres présentent un comportement ductile. Les mécanismes ont été proposés par Benjamin et Volin et déduits des analyses au microscope optique. Ils se décomposent entre les diverses étapes successives décrites par la figure I.20.

1) Les particules ductiles équiaxes s'aplatissent. Il y a une augmentation de la surface spécifique, destruction des films d'oxydes superficiels et mise à nu des surfaces actives qui facilite le soudage des particules entre elles.

2) La surface et la taille moyenne des particules tendent à croître en même temps qu'apparaît une microstructure en sandwich.

3) Les particules deviennent de plus en plus dures car elles sont écrouies. Ce phénomène tend à favoriser la rupture qui conduit à une diminution de la taille des particules qui deviennent équiaxes.

4) Des colonies lamellaires se développent et s'orientent de manière aléatoire dans chaque particule composite [DAV88]. Cette formation de fines couches alternées des éléments constitutifs favorise leur **interdiffusion** et par conséquent la **mise en alliage**. L'augmentation de la température et l'existence de chemins de diffusion à courte distance créées par la déformation de broyage contribuent également à cette mise en alliage.

5) Un équilibre s'instaure alors entre les phénomènes de fracture et de soudage ; la dureté et la taille moyenne des particules n'évoluent plus. Par continuité avec les études des premiers stades de broyage, la distance interlamellaire dans chaque particule diminuerait de manière continue mais l'analyse en microscopie optique n'a pas une résolution suffisante pour visualiser ce phénomène [BEN76, MUR98].

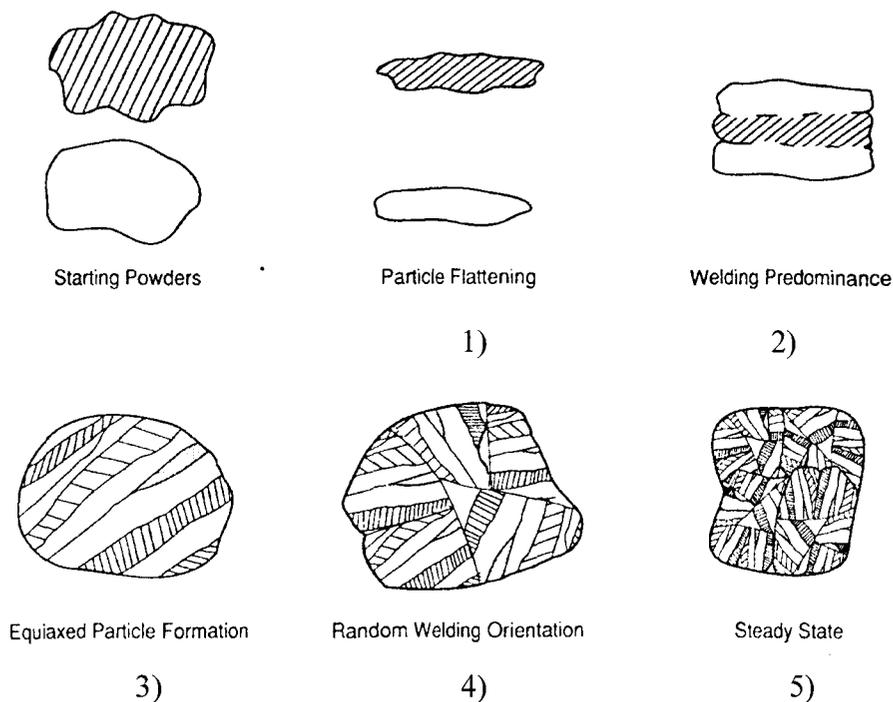


Figure I.20. : Etapes successives de la mécanosynthèse pour un système ductile / ductile proposées par Benjamin et Volin [AIK93].

Successive steps of mechanical alloying for a ductile / ductile system proposed by Benjamin and Volin [AIK93].

- Les systèmes fragile/fragile [MUR98] :

La formation d'alliages et le transfert de matière est possible pendant le broyage à haute énergie des mélanges constitués de deux poudres à comportement fragile.

Au début du broyage mécanique, les poudres des matériaux fragiles sont constituées de petits grains équiaxes de dimensions voisines. La disparition de cette microstructure qui s'accompagne de la formation de grosses particules et l'impossibilité de différencier les divers constituants suggèrent la formation de l'alliage.

Le transfert de matière dans ces systèmes serait dû à la diffusion causée par l'augmentation de température durant le broyage. L'activation thermique est nécessaire pour la mécanosynthèse de matériaux fragiles car le broyage de Si et de Ge dans une jarre refroidie par azote liquide n'a pas conduit à la formation d'un alliage. Les mécanismes responsables du transfert de matière pendant la mécanosynthèse de matériaux fragiles pourraient inclure une déformation plastique induite 1) par une augmentation de température locale, 2) ou plutôt par microdéformation des volumes exempts de défauts responsables de la fragilisation, 3) ou par déformation de surface favorisée soit par la présence de sources de dislocations préférentiellement activées, soit par des états locaux de contraintes triaxiales, soit par mécanismes d'abrasion / frottement [DAV88].

- Les systèmes ductile/fragile :

Il s'agit du cas des mélanges d'une poudre à comportement ductile avec une poudre à comportement fragile.

Lors des premiers stades de broyage, les particules de poudre de nature ductile sont fortement déformées et aplaties. La phase fragile est piégée aux interfaces de soudage entre les particules de poudre ductiles et elle se fragmente au même titre que la phase ductile (figure I.21).

A l'apparition du phénomène de soudage, la formation de structures en feuillets est accompagnée d'une augmentation de la taille des particules de poudre. La dureté des îlots fragiles augmente mais la déformation n'est pas suffisante pour provoquer la fragmentation des grosses particules de poudre.

Par la suite, ces particules deviennent équiaxes et présentent une sous-structure lamellaire. Elles atteignent une dureté maximale, se fragmentent puis se soudent aux points de contrainte maximale. Les événements de soudage et de fracture apparaissent de manière statistique.

Avec les processus de fracture et de soudage, les épaisseurs des lamelles diminuent de plus en plus et la taille moyenne des particules de poudre diminue. La phase fragile se répartit de manière à former une distribution uniforme et homogène sous forme de fines particules dans la matrice ductile.

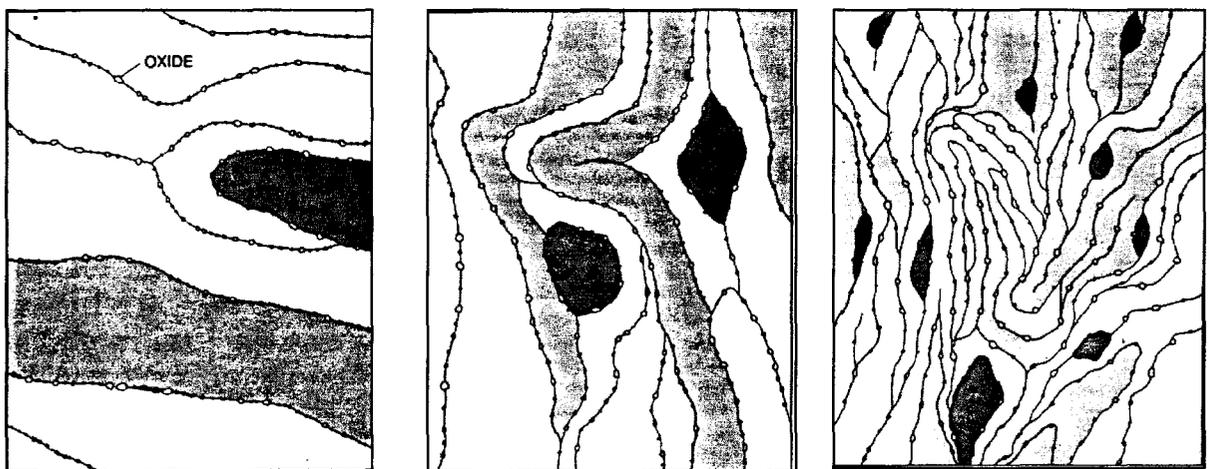


Figure I.21. : Schéma illustrant l'évolution de la distribution d'un oxyde réfractaire dans une matrice ductile avec la durée de broyage [BEN76]

Schematics of the evolution of a refractory oxide distribution in a ductile matrix with the milling time [BEN76]

Lors du régime stationnaire, un équilibre s'instaure entre les processus de soudage et de fracture. Les caractéristiques microstructurales n'évoluent plus [DAV88, MUR98, SCH97].

I.3.3.3. Contrôle du procédé

Il existe divers moyens pour remédier à un phénomène de soudage excessif :

- ajouter un agent de contrôle du procédé, à savoir un lubrifiant (kérosène, méthanol, acide stéarique) qui permet de contrôler la réaction [BEN76, BEN81, SIN80, ZHO01] à cause de l'effet bénéfique des forces de dispersion [KER92] liées à la mouillabilité, et de l'adsorption du lubrifiant en surface du métal [SHA03] qui empêche le contact métal-métal (mais il y a risque de contamination (voir § I.3.4)). Plus la quantité d'agent de contrôle du procédé est importante, plus faible est la déformation plastique de la particule de poudre et plus les cinétiques de réduction de la taille des cristallites et d'évolution - s'il y a évolution - du paramètre de maille sont faibles [SHA03] : l'utilisation d'un agent de contrôle du procédé efficace pour éviter un phénomène de soudage excessif ralentira les processus de mécanosynthèse [SHA03].
- ou réduire la température du broyage pour limiter le comportement ductile des poudres [PER96, SIN80] (voir cryobroyage § I.3.1). A titre d'exemple, après 25 heures de cryobroyage du mélange de Fe+10wt.%Al, le soudage prédomine (particules aplaties et microstructure en couches). Au contraire, après 60 heures de cryobroyage, les particules sont équiaxes, fines et sans microstructure en couches [PER98].
- ou broyer sous atmosphère contrôlée. Dans le cas du mélange Cu-W, le broyage sous argon ou sous hydrogène favorise la fragmentation, ce qui n'est pas le cas du broyage sous air qui engendre le soudage sous la forme de structures en feuillets (dans ce dernier cas, on observe au départ une diminution puis une augmentation de la taille des particules) [RAG01]. Aucune explication n'est mentionnée dans l'article. Toutefois, les résultats suggèrent la **grande importance de l'état de surface des poudres sur leur ductilité en broyage**.

Il convient cependant d'éviter une importance excessive du rapport surface sur volume, les poudres trop fines ayant l'inconvénient d'être pyrophoriques [BEN76, PER96].

I.3.4. Paramètres du broyage

La microstructure des particules de poudre résulte de leur déformation par impact qui engendre des phénomènes physiques d'ordre thermique et mécanique.

Lors du broyage mécanique, la trajectoire des billes revêt une grande importance. Il s'agit du paramètre qui conditionne les chocs lors desquels les billes transmettent une certaine énergie à la poudre qui est piégée périodiquement entre les billes ou entre les billes et la jarre. Une partie de l'énergie des billes est dissipée sous forme de chaleur, ce qui entraîne une augmentation de la température de la poudre et du système de broyage. Ce transfert d'énergie est gouverné par divers paramètres tels que le type de broyage (voie sèche ou humide), le type et la nature du système de broyage, la taille et le nombre de billes et le rapport de charge (masse des billes sur masse de poudre), la vitesse de l'opération, sa durée, sa température et l'atmosphère dans laquelle elle est effectuée [MUR98].

L'effet des divers paramètres est considéré à la fois des points de vue de l'expérience et de la modélisation.

Sauf mention contraire, nous ne développerons dans ce paragraphe et le suivant (§ I.3.4 et I.3.5) que les modèles proposés pour le broyage dans le système planétaire.

I.3.4.1. Trajectoire des billes

Suivant le rapport entre la vitesse du plateau et celle de la jarre, on distingue trois types de trajectoires de billes (voir § I.3.4.1.1). La trajectoire des billes dépend de leur vitesse. Elle a été simulée par divers chercheurs [WAT95, DAL96] (voir § I.3.4.4.1.2). D'autres modèles présentent, entre autres, l'intérêt de calculer la vitesse des billes répertoriée dans le tableau I.8, et leur accélération au moment de leur éjection (voir § I.3.4.1.3). La trajectoire des billes peut par ailleurs être modifiée par leur recouvrement par les grains de poudre (voir § I.3.4.1.4).

I.3.4.1.1. Trajectoire des billes et type de régime

Dans le modèle de Le Brun et al. [LEB93], la bille est assimilée à son centre de gravité. Les forces de gravité et les forces de frottement bille-paroi sont négligées (le frottement occasionné par la rotation de la bille sur la paroi de la jarre est négligé du fait de la dimension supposée ponctuelle de la bille). Dans le cas où une seule bille est considérée, il existe trois régimes de mouvement de la bille dans le broyeur planétaire suivant le rapport des vitesses : $R_1 = \frac{\omega}{\Omega}$ avec ω : vitesse de la jarre et Ω : vitesse du plateau (figure I.16c) [LEB93] :

1) un régime chaotique pour lequel $R_1 < R_{\text{limite}}$. Dès que la bille atteint la paroi de la jarre, elle repart aussitôt. C'est dans ce cas de figure que les fréquences sont les plus grandes et que les chocs sont les plus énergétiques.

2) un régime d'impact et de frottement pour lequel $R_1 \in]R_{\text{limite}}, R_{\text{critique}}[$. La trajectoire des billes est alors définie. C'est dans ce cas que le modèle établi par [LEB93] s'applique. Le déplacement prévu de la bille correspond en effet à la trajectoire observée lors de l'expérience [LEB93]. Mais cette modélisation ne tient pas compte d'éventuels phénomènes de glissement des billes et d'interactions entre les billes.

Le modèle conduit au calcul de l'intervalle angulaire $[\varphi_0, 2\pi - \varphi_0]$ sur lequel l'éjection de la bille est possible (figure I.22a). L'angle φ_0 s'écrit :

$$\varphi_0 = \arccos \left(-\frac{r_j}{a} \times (1 - R_1)^2 \right) \quad \text{[Equation I.7]}$$

avec a distance entre les centres de la jarre et du plateau
 r_j rayon de la jarre.

R_1 est pris en valeur absolue dans la formule.

3) un régime de frottement où $R_1 > R_{\text{critique}}$. Dans ce cas, la bille ne quitte jamais la surface de la jarre du fait de l'importance excessive des forces centrifuges (figure I.22b).

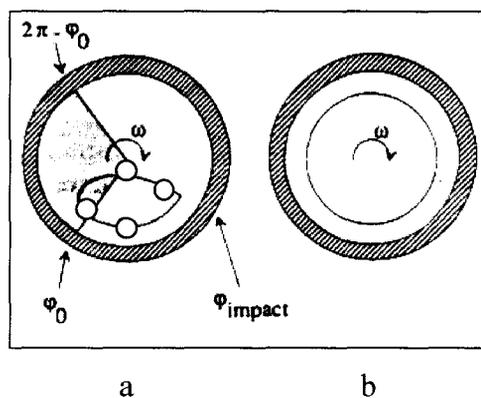


Figure I.22. : Représentation schématique de la trajectoire de la bille assimilée à son centre de gravité dans les cas respectifs des valeurs intermédiaires a) et importantes b) du rapport des vitesses [LEB93]. (La section grisée représente l'intervalle angulaire où l'éjection des billes est possible).

Trajectory of a ball considered as its gravity centre in the respective cases of medium and high values of the speed ratio [LEB93]. (The grey section represents the angular interval over which balls can be ejected).

1.3.4.1.2. Simulation de la trajectoire des billes par la méthode des éléments finis

Watanabe et al. [WAT95] et Dallimore et al. [DAL96] ont calculé par la méthode des éléments finis et de façon similaire la trajectoire des billes se déplaçant dans deux dimensions lors du broyage.

La démarche consiste à sommer les forces et les moments des forces agissant sur chaque bille et à en déduire ses accélérations linéaires et angulaires. Ces accélérations supposées constantes sur un court intervalle de temps d'incrémention conduisent à la détermination des changements de vitesse et du déplacement des billes sur ce laps de temps. Le déplacement infinitésimal de la bille conduit à sa nouvelle position qui permet d'envisager ses chocs éventuels soit avec d'autres billes [DAL96, WAT95] soit avec les parois de la jarre [DAL96]. Les forces agissant sur les billes sont modifiées au gré des chocs et la procédure est répétée.

Les deux approches modélisent la déformation viscoélastique engendrée par un choc par une ou plusieurs associations de ressorts disposés en parallèle avec un piston. Le piston rend compte de l'énergie absorbée dans le choc par la déformation plastique des grains de poudre déposés sur la surface des billes et de la jarre. Cette perte d'énergie souvent supérieure à 85 % (coefficient de restitution $< 0,15$) a été estimée en pratique par des expériences de rebond (voir § 1.3.4.2.5). Les cas des impacts dans les directions normale [WAT95, DAL96] (choc supposé de Hertz [WAT95]) et tangentielle [DAL96] ont été envisagés. Le caractère satisfaisant de ce type de modélisation se traduit par la correspondance entre la théorie et l'expérience observée sur les figures I.23 et I.24.

La figure I.25 indique par ailleurs le mouvement des billes obtenu quand la jarre et le plateau tournent dans le même sens (figure I.25.a) ou dans des sens opposés (figure I.25.b). Compte tenu de la bonne adéquation entre ces modèles et les observations effectuées dans d'autres systèmes de broyage [WAT95] et par d'autres auteurs [LEB93], la simulation de la trajectoire des billes dans un système planétaire semble réaliste.

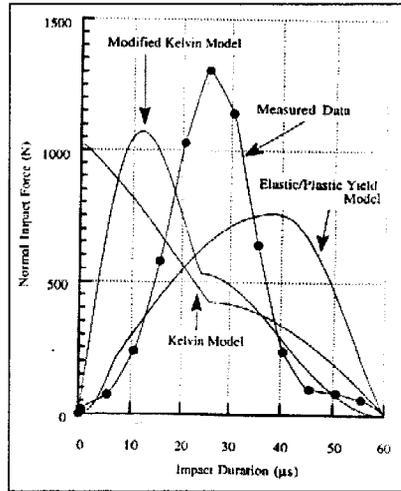


Figure I.23 : Mesures expérimentales et prévisions de l'évolution de la force d'impact durant une collision frontale. Suivant le modèle de Kelvin, la force d'impact dépend à la fois de la déformation du système et de la vitesse d'approche des billes dans la direction d'impact. Le modèle de Kelvin modifié envisage au contraire l'ensemble du volume déformé élastiquement et relie la composante d'amortissement non plus seulement à la vitesse d'approche, mais aussi à la valeur instantanée de la surface de contact [DAL96].

Experimental measurements and estimates of the evolution of the impact force during a frontal collision. According to the Kelvin model, the impact force depends on the system deformation and the balls approach speed in the impact direction. The modified Kelvin's model takes on the contrary account of both the balls speed of approach and the whole elastically deformed volume i.e. of the instantaneous value of contact surface [DAL96].

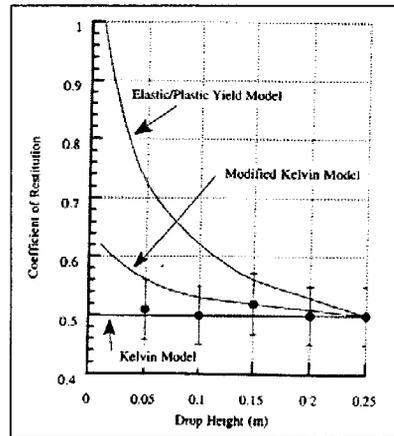


Figure I.24. : Valeurs modélisées et mesurées du coefficient de restitution en fonction de la hauteur de chute de la bille [DAL96].

Simulated and measured values of the restitution coefficient vs. the height of drop of the ball [DAL96].

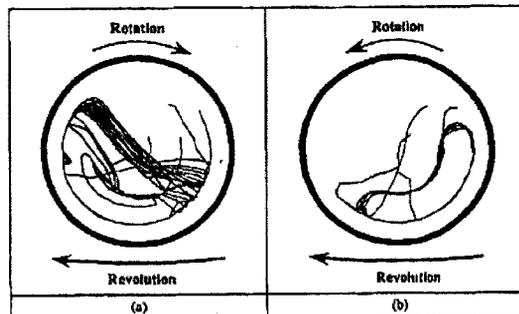


Figure I.25. : Trajectoires des billes dans un broyeur planétaire dans le cas de la rotation du plateau et de la jarre dans le même sens (a) et dans celui d'une rotation à contre-sens (b) [WAT95].

Ball trajectory in a planetary ball mill in the case of rotation of the plate and the vial in the same direction (a) and in opposite directions (b) [WAT95].

I.3.4.1.3. Calcul de la vitesse et de l'accélération des billes

Abdellaoui et al. [ABD94, ABD95] ont établi un modèle cinématique pour simuler les collisions des billes. Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- la bille est considérée ponctuelle ;
- l'énergie cinétique du choc est entièrement transférée aux poudres. Selon d'autres chercheurs [MAG93, PAR91], cette hypothèse n'est vérifiée qu'au début du broyage (voir § I.3.4.2.) ;
- il n'existe pas de mouvement relatif entre les billes et la paroi de la jarre, c'est-à-dire que les billes sont supposées ne pas glisser ; après le temps de vol, la bille regagne la paroi de la jarre
- la force gravitationnelle est négligée.

L'application du principe fondamental de la dynamique conduit aux expressions de la vitesse absolue V_a et de l'accélération absolue γ_a de la bille au moment où cette dernière se détache de la paroi de la jarre :

$$|V_a|^2 = (a \times \Omega)^2 + (r_j - r_b)^2 \times \omega^2 \times \left(1 + \frac{2\omega}{\Omega}\right) \quad [\text{Equation I.8}]$$

$$|\gamma_a|^2 = (a \times \Omega^2)^2 - [(r_j - r_b) \times \omega^2]^2 \quad [\text{Equation I.9}]$$

avec	r_b	rayon de la bille
	r_j	rayon de la jarre
	a	distance entre le centre de la jarre et celui du plateau
	ω	vitesse angulaire de la jarre en valeur absolue
	Ω	vitesse angulaire du plateau (prise en valeur absolue) qui tourne dans le sens contraire de la jarre.

I.3.4.1.4. La trajectoire de la bille est fonction de son gainage par les particules de poudre

Suivant les stades de broyage, la nature et donc le comportement mécanique des poudres [PAR91, DAL96], la surface des billes peut être ou non recouverte de particules de poudre. La présence de cette gaine modifie le comportement des billes.

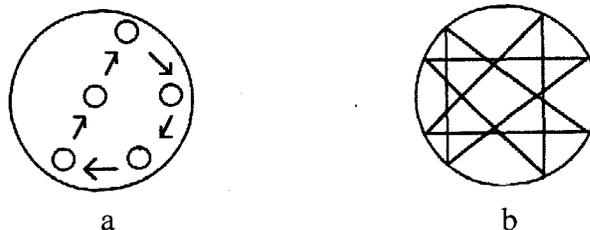


Figure I.26. : Représentation schématique du mouvement d'une bille recouverte de poudre (a) ou nue (b) dans un broyeur planétaire selon Magini [GRA94].

Motion of a ball covered by powder (a) or not (b) in a planetary ball mill according to Magini [GRA94].

La figure I.26.b indique qu'une bille nue subit des chocs élastiques et tend à rebondir sur les parois de la jarre. Au contraire, la figure I.26.a représente une bille enduite de poudre qui tend à adhérer aux parois de la jarre également recouvertes de poudre ([MAG92 dans [GRA94]).

I.3.4.2. Conséquences de la trajectoire des billes

La trajectoire des billes influe sur l'efficacité du broyage des points de vue, entre autres, de l'énergie et de la fréquence des chocs et du volume de matière déformée. Ces paramètres sont successivement examinés.

Les ordres de grandeur de l'énergie de chocs, de la puissance de chocs et de la fréquence de chocs obtenus par simulation sont consignés dans le tableau I.6.

I.3.4.2.1. Energie de collisions

Compte tenu de la trajectoire des billes (figure I.26), il existe des chocs latéraux qui sont caractérisés par des énergies de chocs plus faibles que celles des chocs frontaux.

I.3.4.2.1.1. Effet de la vitesse de broyage

Les nombreux chocs de faible énergie ont autant d'importance que les quelques chocs de forte énergie. L'importance de ces derniers augmente surtout avec la vitesse de rotation du plateau.

- Les modèles de Dallimore et al. [DAL96] et de Watanabe et al. [WAT95] relient les énergies de chocs à leur fréquence (La figure I.27 représente le cas de 8 billes avec un rapport de charge de 22 : c'est un cas où le remplissage de la jarre est important (voir § I.3.4.2.1.3)). Le modèle bidimensionnel de Dallimore et al. [DAL96] prédit que le frottement de la bille sur la paroi de la jarre est atténué quand la vitesse de broyage augmente. Les fréquences des chocs de faible énergie augmentent en effet avec la vitesse de broyage (figure I.27).

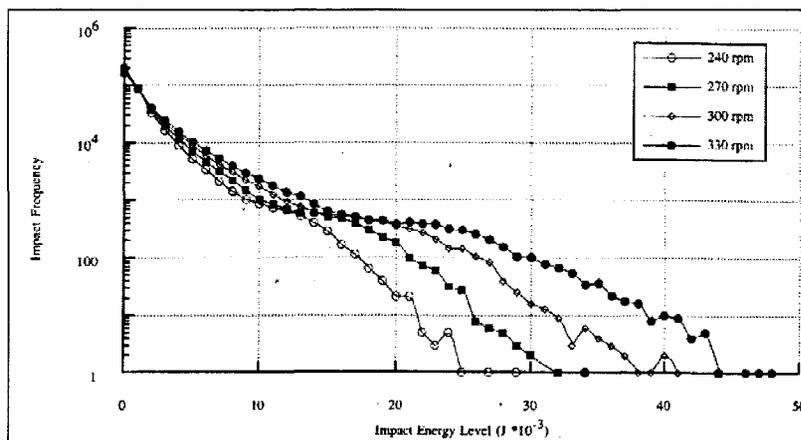


Figure I.27. : Fréquence des chocs en fonction de l'énergie totale dissipée pour diverses vitesses de la jarre [DAL96].

Impact frequency vs. the total dissipated energy at various vial speeds [DAL96].

L'énergie cinétique de la bille dissipée au moment de l'impact avec la paroi de la jarre est prépondérante par rapport à une série d'impacts moins énergétiques avec d'autres billes.

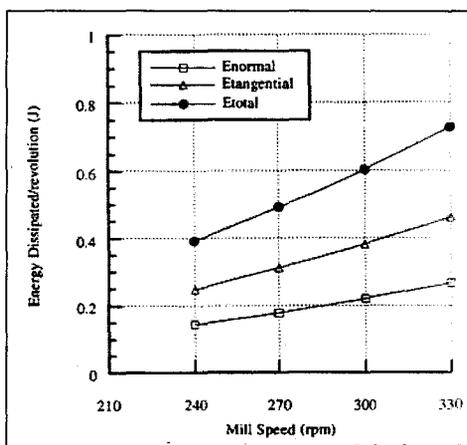


Figure I.28. : Dissipation de l'énergie simulée par période de révolution et pour diverses vitesses de broyage [DAL96].

Energy loss by revolution period and for various milling speeds [DAL96].

La plupart des chocs sont des événements de faible énergie et donc peu efficaces pour le broyage (figure I.27). Ceci est confirmé par Dallimore et al. [DAL96] qui montrent que, pour une période donnée et quelle que soit la vitesse de rotation, l'énergie dissipée dans la direction tangentielle est majoritaire par rapport à celle dissipée dans la direction normale (figure I.28).

Les chocs de forte énergie sont plus nombreux quand la vitesse de rotation augmente. La fréquence de collision augmente avec la vitesse de broyage et cet effet est surtout sensible aux fortes énergies d'impact (figure I.28). Le modèle prédit également qu'un grand nombre d'impacts faiblement énergétiques est aussi efficace qu'un petit nombre d'impacts fortement énergétiques (figures I.27 et I.28). En guise de vérification, la distribution des énergies de collisions ne semble pas affecter de manière significative la propagation de la réaction de réduction de CuO par Ni pour les vitesses étudiées.

- Dans le cas du broyeur planétaire, les chocs apparaissent plus énergétiques quand le plateau et la jarre tournent dans le même sens car il existe une augmentation de la force centrifuge (figure I.29, [WAT95]).

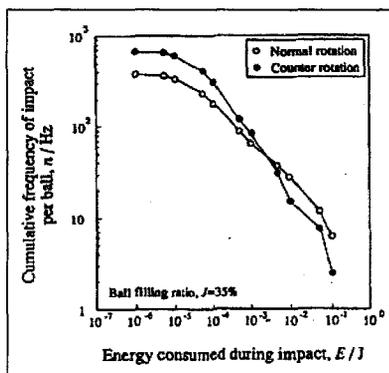


Figure I.29. : Distribution cumulée de l'énergie consommée durant un impact et calculée à partir d'un modèle bidimensionnel [WAT95]

Cumulated distribution of the consumed energy during one impact and calculated from a bidimensional model [WAT95].

• Par ailleurs, le modèle cinématique établi par Abdellaoui et al. [ABD94, ABD95] conduit aussi à des expressions de l'énergie de chocs. Il vérifie que l'énergie de chocs augmente plus avec la vitesse de rotation du plateau qu'avec celle de la jarre (figure I.30).

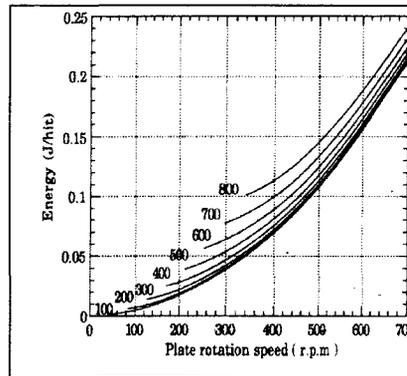


Figure I.30 : Energie cinétique fournie par une bille à la poudre lors d'un choc en fonction des vitesses de la jarre et du plateau [ABD94].

Kinetic energy supplied per impact by a ball to the powder vs. the speeds of rotation of the vial and the disc [ABD94].

I.3.4.2.1.2. Effet d'un dépôt de poudre sur les billes et du nombre de billes (facteur de remplissage) sur la nature des chocs

L'énergie transférée aux particules de poudre ductile recouvrant les billes est importante. Elle augmente avec la vitesse de rotation, la durée de broyage et la taille des billes mais diminue avec le nombre de billes.

• Comme nous l'avons déjà signalé, le comportement des billes lors des chocs a souvent été appréhendé à l'aide d'expériences de chute libre [BUR90, MAG93, PAR91].

Dans les broyeurs planétaires, ce sont essentiellement les chocs de type bille / paroi de la jarre et non ceux de type bille / bille (pour lesquels il y a glissement et le choc est peu énergétique) qui gouvernent le transfert d'énergie [BUR90, MAG93, PAR91]. Ce résultat est vérifié dans le cas où :

- le degré de remplissage de la jarre par les billes est faible
- la vitesse de rotation du plateau prend une valeur intermédiaire qui assure une trajectoire des billes conforme à celle de la figure I.25.a [MAG93].

• Paradiso et al. [PAR91] et Magini et al. [MAG93] ont supposé que la bille rebondit sur une surface plane, lisse et non enduite de poudre. Après avoir estimé les vitesses des billes dans le broyeur, ils reproduisent ces conditions dans des expériences de chute libre avec les billes extraites du broyeur à divers stades du processus de mécanosynthèse. Ils étudient alors par vidéocaméra la hauteur de rebondissement des billes et en déduisent l'énergie dissipée durant le choc. Cette énergie est essentiellement transformée en chaleur, ce qui contribue à augmenter la température de la bille et du plateau. Seule une petite partie de cette énergie est stockée dans le matériau.

Ils montrent aussi que lorsque les billes sont recouvertes de poudre, le choc est presque totalement inélastique : l'énergie de la bille est dissipée et transférée aux grains de poudre. Or, dans l'expérience de broyage, le fond de la jarre est en plus recouvert de poudre contrairement à l'expérience de chute libre menée par ces chercheurs ; ils en concluent donc que le choc doit être totalement inélastique au début du broyage.

Dans le cas d'un choc inélastique, l'énergie transférée et reçue par la poudre est estimée par la formule :

$$\Delta E = -m_b \left[\frac{\omega^3 \times (r_j - r_b)}{\Omega} + \Omega \times \omega \times R_p \right] \times (r_j - r_b) \quad \text{[Equation I.10]}$$

avec m_b, r_b la masse et le rayon de la bille
 r_j, ω le rayon et la vitesse de rotation de la jarre
 R_p, Ω le rayon et la vitesse de rotation du plateau.

Le mouvement étant observé à partir d'un point fixe du plateau, un rapport relatif des vitesses doit être considéré.

Cette énergie augmente avec la vitesse de rotation du plateau mais aussi avec la masse ou la taille des billes de nature donnée. Schaffer et al. [SCH92] l'ont vérifié expérimentalement et Magini et al. [PAR91, MAG93] l'ont exprimé de la manière suivante :

$$\Delta E = f(r_b^3, \Omega^2) \quad \text{[Equation I.11]}$$

- Contrairement aux expériences précitées [MAG93, PAR91], le modèle de Dallimore et al. [DAL96] indique que le coefficient de restitution décroît avec la durée de broyage, c'est-à-dire que le caractère élastique du choc diminue au cours du broyage (figure I.31).

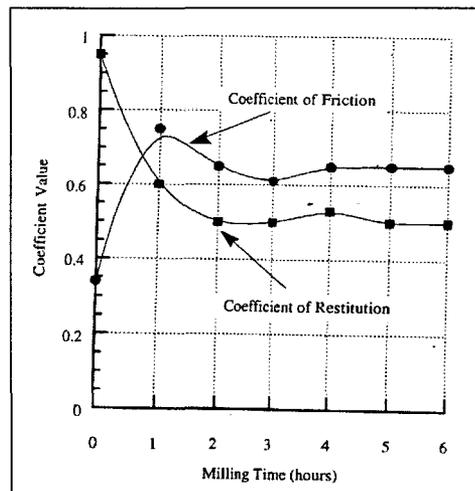


Figure I.31. : Représentation des coefficients de frottement et de restitution avec la durée de broyage [DAL96]
 Friction and restitution coefficients vs. milling time [DAL96].

La divergence entre ces résultats s'explique par le fait que le coefficient de restitution dépend de la nature et du comportement mécanique plus ou moins fragile de la poudre et des billes.

- Burgio et al. [BUR90] supposent de plus que, dans une expérience de chute libre où le nombre de billes est supérieur à 1, le fait que la bille puisse être gênée par les autres billes doit être pris en compte. Le facteur à considérer est représenté par le degré de remplissage de la jarre. Pour intégrer le degré de remplissage de la cuve dans l'expression de l'énergie (Equation I.10), ΔE est corrigée par un facteur ϕ_b égal à zéro si la cuve est totalement remplie et égal à l'unité s'il n'y a qu'une seule bille. Toutefois, dans le cas du remplissage complet de la cuve, les pertes d'énergie ne sont pas nulles car il existe des déformations par usure et non plus par chocs : c'est le cas limite de l'attrition ([PAR91] et figure I.28).

- En toute rigueur, le paramètre à considérer n'est pas l'énergie totale par choc mais plutôt la densité d'énergie locale, c'est-à-dire l'énergie par unité de volume et par choc générée par la déformation en chaque point de la zone d'impact. Ce paramètre décroît avec la distance au centre d'impact. Il augmente par ailleurs avec le diamètre des billes et semble inversement proportionnel à la masse totale de poudre [HAZ01].

I.3.4.2.2. Fréquence de chocs

La fréquence des chocs augmente avec la vitesse de rotation du plateau et le rapport de charge.

- La durée d'une collision, c'est-à-dire l'intervalle de temps pendant lequel les billes sont décélérées et transfèrent leur énergie au métal déformé plastiquement, est estimée en moyenne à 10^{-5} seconde [MAG93] (figure I.23) et peut varier de 10^{-3} à 10^{-6} seconde [VAS02]. Elle décroît quand la vitesse de rotation augmente [VAS02].

- La fréquence de chocs est modélisée par Abdellaoui et al. [ABD94, ABD95] à l'aide d'une approche cinématique. Le modèle montre que la fréquence des chocs d'une bille (dans le cas où la jarre contient 5 billes) augmente généralement avec la vitesse de rotation du plateau (figure I.32).

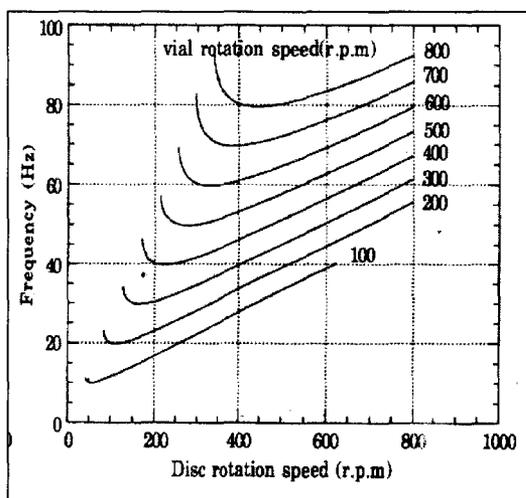


Figure I.32. : Fréquence des chocs en fonction des vitesses de rotation de la jarre et du plateau [ABD94].
Shock frequency vs. the rate of rotation of both the vial and the disc [ABD94]

- Pour une taille de billes et une vitesse de rotation données, l'expérience montre que la fréquence moyenne avec laquelle une particule individuelle de poudre est impliquée dans les collisions est directement proportionnelle au rapport de charge [SCH92].

1.3.4.2.3. Puissance de chocs

La puissance des chocs augmente surtout avec la vitesse de rotation du plateau et de façon moins importante avec celle de la jarre.

- Abdellaoui et al. [ABD94, ABD95] ont exprimé la puissance des chocs comme le produit de la fréquence par l'énergie de chocs. La puissance de chocs est, selon eux, le paramètre qui régit le broyage mécanique et qui permet de définir les conditions d'apparition des phases amorphes et intermétalliques (voir § 1.3.5.4). En conformité avec les figures I.30 et I.32, ils montrent aussi que la puissance de chocs augmente essentiellement avec la vitesse de rotation du plateau et de façon moindre avec celle de la jarre.

1.3.4.2.4. Température

La température lors du broyage est fonction à la fois de l'énergie cinétique de la bille et des propriétés de la poudre et du système de broyage [MUR98].

La température de la poudre influe par l'entremise de la diffusion et de la concentration des défauts sur les **transformations de phase induites par broyage**. Des températures élevées permettront d'obtenir des phases qui nécessitent des mobilités atomiques plus élevées (**intermétalliques**) alors qu'à des températures faibles, des **phases amorphes** seront engendrées si l'énergie est suffisante. Le traitement à basse température (voir § 1.3.1 : dispersion et cryobroyage) peut aussi favoriser la formation de **phases nanocristallines** [MUR98].

On distingue la température de la poudre au point d'impact de la température moyenne de la jarre. L'estimation de la température de la poudre peut :

- se faire à partir de calculs de simulation,
- être déduite de l'observation de changements microstructuraux (bandes de déformation, lignes de glissement, densité de dislocations, transformations de phases comme les transformations martensitiques [BOD91, MAU90]),
- ou être directe (mesures infrarouges) [MUR98].

◇ Température d'impact

La température microscopique de la poudre au point d'impact peut atteindre des valeurs élevées [MUR98].

- Dans le cas particulier des mélanges de Fe et de CuO, la température lors des collisions est estimée par le suivi de l'évolution de la réaction de réduction de CuO par Fe. Les mesures de la température de la réaction de réduction de l'ordre de, et supérieure à 450 K

fournissent une première estimation des températures locales pouvant être atteintes par les poudres durant le broyage [SCH92].

Selon Schaffer et al., la température d'impact serait aussi indépendante du rapport de charge. Le fait de changer ce rapport ne modifie pas la température de la réaction mais uniquement la durée de broyage à laquelle cette température sera atteinte [SCH92] (figure I.33). Ce résultat dépend en fait de la manière dont on lit la figure! Les auteurs remarquent aussi que si les billes sont trop petites, la température de collision est trop faible pour amorcer la réduction et la réaction n'a pas lieu pour un nombre de billes, une vitesse et une masse de poudres donnés. De façon plus générale, Maurice et Courtney ont établi que les températures instantanées locales au niveau des points d'impact sur les particules de poudre augmentent avec la taille des billes (lors du broyage de CuO et Fe dans un Spex 8000) [SCH92].

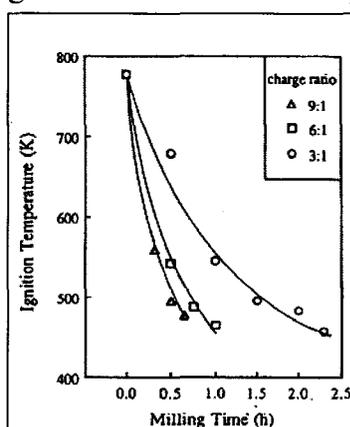


Figure I.33. : Effet de la durée de broyage et du rapport de charge sur la température de combustion [SCH92].
Effect of both the milling time and the weight ratio on the combustion temperature [SCH92].

- La température a été également calculée dans un broyeur planétaire [MAG93]. Le calcul de la quantité de poudre de Pd₈₀Si₂₀ piégée entre des billes de 6 mm de diamètre durant une collision de type Hertz supposée adiabatique conduit à une augmentation de la température au niveau de l'impact de 276K.

◇ Température de la jarre

De manière générale, la température moyenne de broyage semble faible quelle que soit la nature du système de broyage [MUR98].

Des tableaux de synthèse sur la température que peut atteindre l'enceinte d'un broyeur planétaire mentionnent qu'elle varie de 50°C à 120°C (dans [CHE92] et [REN95]).

Aux dires de certains auteurs, sur de faibles intervalles de température, la température de la jarre croîtrait de manière exponentielle avec la vitesse de broyage [DAL96].

I.3.4.2.5. Volume de poudre piégée par impact

Pour fixer les idées, avec des matériaux courants, environ 1000 particules correspondant à un poids de 0,2 mg seraient piégées par collision [BLO94].

Différentes expériences et modélisations ont été envisagées pour mesurer le volume de poudre ou la hauteur h_0 de poudre piégée par une bille lors d'un impact.

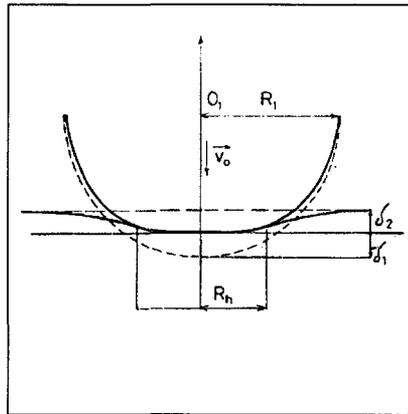


Figure I.34. : Schéma de la collision d'une bille de rayon R_1 et de vitesse relative v_0 contre une surface plane. Les traits discontinu et plein représentent les corps non déformé et déformé, respectivement. rh est le rayon de la surface de contact, δ_1 et δ_2 sont les déplacements le long de l'axe d'impact des surfaces respectives de la bille et de la cible [MAG93].

Collision of a ball (radius: R_1 and relative speed: v_0) against a flat target. Broken and continuous lines represent the deformed and undeformed solids, respectively. rh is the radius of the contact area, δ_1 et δ_2 are the displacements along the impact axis of surfaces of the ball and target, respectively [MAG93].

Ce sont, en effet, des paramètres intéressants car ils donnent une idée de la densité d'énergie emmagasinée dans la poudre. h_0 est a priori fonction de divers paramètres : le rayon de Hertz rh (c'est-à-dire le rayon des deux surfaces en contact au moment du choc) (figure I.34), le rapport de charge, le rayon, la densité et le nombre de billes...

- Maurice et al. [MAU90] et Bodart et al. [BOD91] ont utilisé des aciers inoxydables instables très voisins pour vérifier leurs modèles.

Bodart et al. [BOD91] ont broyé de la poudre d'acier inoxydable 304 dans un Spex 8000 avec des billes en acier pendant 6 secondes : temps durant lequel les grains de poudre initialement sphériques sont piégés au plus une fois par les billes. Les grains déformés ont alors été séparés des grains non soudés et demeurés sphériques par analyse d'images ou par table vibrante.

Toutes choses égales par ailleurs, ils ont constaté que :

h_0 diminue quand le rapport de charge augmente. Les interférences entre les billes sont plus fréquentes ; les billes se gênent donc les chocs sont moins énergétiques et semblent être insuffisants pour assurer une transformation de l'austénite en martensite. La quantité de poudre capturée est limitée par les effets d'inertie.

h_0 augmente avec le rayon des billes [BOD91, GRA94].

La figure I.35 représente le volume de poudre piégée par une bille.

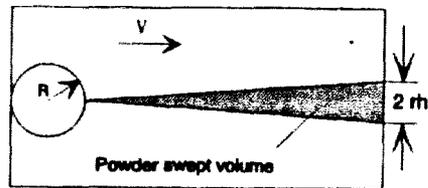


Figure I.35. : Modèle du volume balayé utilisé pour déterminer le volume de poudre concerné par un choc bille-paroi (cas du Spex) [MAU90].

The swept volume represents the volume of powder trapped during an impact (case of Spex) [MAU90].

- Magini et al. [MAG93] ont aussi estimé expérimentalement la quantité de poudre de $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ piégée entre les billes dans un broyeur planétaire. Dès le début du broyage, la majorité de la poudre adhère aux billes et à la paroi de la jarre. Le poids des billes mesuré en fonction de la durée de broyage conduit à la densité surfacique de la poudre adhérant aux billes. La surface de contact est par ailleurs calculée dans l'hypothèse d'une collision de Hertz. Ces deux paramètres conduisent à évaluer la quantité de poudre piégée.

Ils constatent que :

- l'épaisseur de la couche de poudre

- ◇ décroît avec la taille des billes pour une durée de broyage donnée.

- ◇ a tendance à décroître avec la durée de broyage pour une taille de bille donnée mais la décroissance n'est pas homogène et dépend de la taille de la bille.

- pour une durée de broyage, la quantité de poudre piégée augmente avec la taille des billes puisque le volume balayé augmente, ce qui confirme les résultats expérimentaux obtenus par Bodart et al. [BOD91].

Il est important de souligner la valeur uniquement relative de ces résultats car ils dépendent de la nature et de la plasticité des poudres.

I.3.5. Conséquences du broyage sur la microstructure des poudres

Le broyage entraîne des évolutions au niveau de la microstructure de la poudre (taille des particules, taille de grains, taux de déformation, nature des phases). De plus, les paramètres de broyage peuvent engendrer une contamination de la poudre.

I.3.5.1. Taille des particules de poudre

- Aikin et al. [AIK91] et Harris et al. [HAR01] ont développé des modèles tenant compte de l'évolution des poudres.

Un modèle cinétique semi-expérimental des phénomènes de coalescence et de fracture intrinsèques au broyage est proposé par Aikin et al. [AIK91]. Il est fondé sur l'intervalle de temps entre collisions pour une particule de poudre et sur les probabilités de soudage et de fracture. Il suppose que ces probabilités ne dépendent pas de la nature des poudres.

Le modèle prédit une cinétique exponentielle de décroissance des fractions numériques des particules non alliées avec la durée de broyage. Les constantes de temps et les fractions de particules alliées ou non (composition chimique et taille des particules de poudre) sont estimées sur la base d'observations par microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

Le modèle est appliqué au broyage d'un mélange de type ductile-ductile (cuivre-niobium) dans un attriteur. Il suggère que **la probabilité de soudage augmente avec le rapport de charge**, ce qui peut s'expliquer par la réduction du nombre de particules concernées par chaque choc qui se traduit par une quantité croissante d'énergie absorbée par une particule durant le choc. L'expérience prouve toutefois que **l'hypothèse selon laquelle les probabilités de soudage et de fracture sont indépendantes de la nature des particules, est infirmée** par l'expérience qui montre que l'aptitude au soudage des particules de niobium est moindre que celle des particules de cuivre.

Selon Harris et al. [HAR01], **les chances de soudage et de fracture d'une particule impliquée dans une collision sont fonction de sa taille**. Les modèles développés par ces chercheurs, et valables quel que soit le système de broyage sont fondés sur les équations de 'coagulation – fragmentation' de Smoluchowski. Ils décrivent les évolutions du nombre et de la distribution granulométrique des particules de poudre lors de la mécanosynthèse. Les différentes hypothèses sont essentiellement liées à la dépendance ou non des vitesses de soudage et de fracture en fonction des tailles des particules. Les vitesses d'agglomération et de rupture sont ajustées aux résultats expérimentaux et, dans les cas favorables, interprétées qualitativement et a posteriori en fonction des propriétés physiques des constituants. Mais les confrontations entre la modélisation et les résultats expérimentaux ne donnent pas des superpositions parfaites, dans la mesure où divers paramètres de broyage (vitesse de broyage, rapport de charge, teneur en agent de contrôle du procédé...) n'ont pas été pris en compte dans les modèles.

I.3.5.2. Taille des grains

Pour le tungstène, la distance minimale théorique entre deux dislocations est de 4,5 nm [IVA97] et la taille minimale des cristallites obtenue après broyage est très proche de cette valeur :

- 5 nm selon Oleszak et Shingu [OLE96] après utilisation d'un broyeur horizontal de basse énergie.
- 9 nm selon Hellstern qui a utilisé un Spex 8000 [KOC97].

La différence obtenue dépend des impuretés des poudres et de la nature du système de broyage employé [KOC97].

La taille des cristallites décroît avec la vitesse de broyage [IVA97] (tableau I.7). Une vitesse de déformation élevée peut être une condition nécessaire pour obtenir une densité critique de dislocations indispensable pour induire des nanostructures [UME02].

La taille des cristallites diminue si le diamètre des billes de nature donnée augmente à durée de broyage donnée, c'est-à-dire pour un nombre constant de collisions. Ceci reflète un accroissement des déformations plastiques associé à une augmentation de l'énergie de collision [SCH92] (figure I.36).

Toutes choses égales par ailleurs, la vitesse de réduction de la taille des cristallites avec la durée de broyage est plus élevée pour des tailles de billes plus grandes [SCH92] (figure I.36).

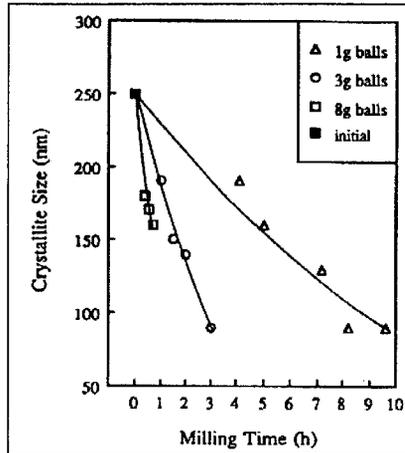


Figure I.36. : Effet de l'énergie des collisions sur la taille des cristallites de fer [SCH92].
Effect of collision energy on iron crystallite size [SCH92]

Tableau I.7. : Effet de la durée de broyage sur la taille des cristallites et sur le taux de déformation. (Des données expérimentales complémentaires concernant le broyage sont répertoriées en Annexe I.2)
Table I.7. : Effect of milling time on both crystallite size and the lattice strain (Further information dealing with the milling conditions are summarized in Appendix I.2).

Compound	Milling system	Miling time	Crystallites size (nm)		Lattice strain	Reference
W	Spex (Weight ratio = 4) 200 rpm	~ 0h	60		~ 0%	[IVA97]
		~ 100h	~ 10		~ 0.6 %	
	Fritsch P5 100 rpm	~ 0h ~ 100h	60 ~ 34			
	Fritsch P5 150 rpm	25h	~ 22			
93W-5.6Ni-1.4Fe	Tumbler	0h 72h (stationary state)	250 16			[RYU00]
Fe	Spex (Ex : Weight ratio = 3)	0h 2h15mn	250 ~ 160			[SCH92]
Zn	Spex Cryobroyage	30mn	XRD	TEM	0.391%	[ZHA01b]
		1h	36±2	37±1		
		3h	31±2	30±1		
		6h	24±2	23±1		
		12h	21±1	23±1		
			19±1	17±1		

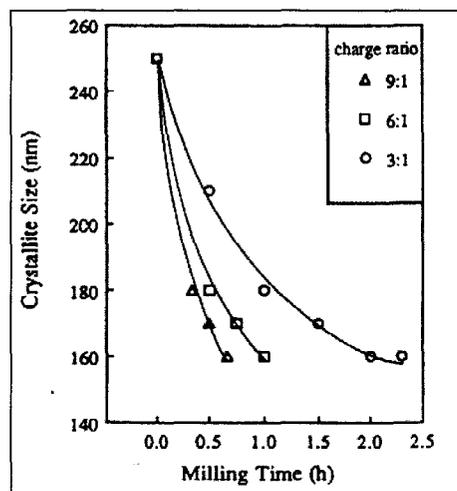


Figure I.37. : Effet de la durée de broyage et du rapport de charge sur la taille des grains de fer [SCH92].
Effect of both milling time and weight ratio on iron grain size [SCH92].

La vitesse à laquelle se développe la nanostructure augmente avec une réduction de la température de broyage. Le cryobroyage donne des nanostructures plus fines [KOC97] car plus la température est basse, plus la densité des dislocations et plus la tendance à former des petits cristallites sont grandes. Le cryobroyage accroît par ailleurs la stabilité thermique des cristallites [GOU01].

La taille des cristallites diminue avec la durée de broyage car chaque particule est impliquée dans un nombre croissant de collisions [IVA97, KOC97, RYU00, SCH92] (tableau I.7 et figures I.36 et I.37).

En accord avec l'augmentation de la déformation, **la taille des cristallites décroît également avec le rapport de charge** [IVA97, SCH92] (figure I.37).

I.3.5.3. Taux de déformation du réseau

La déformation totale (et non l'énergie de broyage ou la fréquence de collisions bille – poudre – bille) est le paramètre qui **conditionne la taille nanométrique des grains** [KOC97].

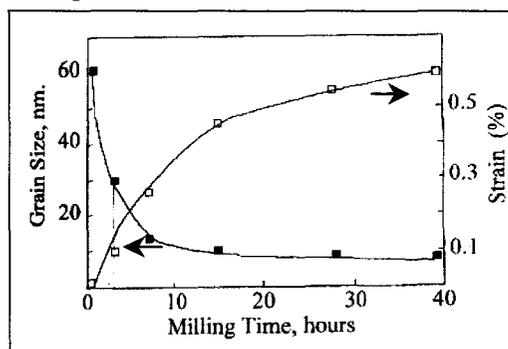


Figure I.38. : Taille de cristallite et déformation interne de la poudre de tungstène broyée (Spex, rapport de charge : 4) [IVA97].

Crystallite size and lattice strain of milled tungsten powder (Spex, weight ratio: 4) [IVA97].

Selon Capdevila et al. [CAP01], la déformation vraie totale lors du broyage mécanique peut atteindre des valeurs élevées de l'ordre de 9 et le métal consolidé issu de la poudre broyée possède une énergie stockée élevée proche de 1J.g^{-1} [CAP01].

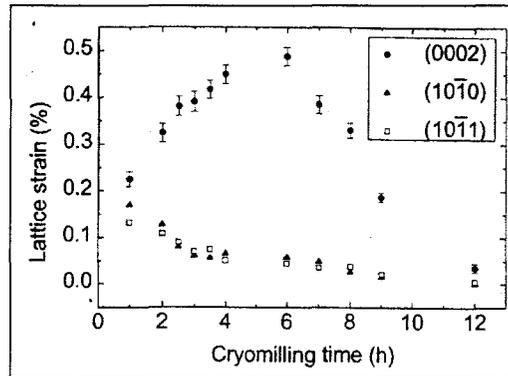


Figure I.39. : Effet de la durée de broyage sur la déformation estimée à partir de 3 pics de diffraction des rayons X (0002), (10 $\bar{1}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 1) de la poudre de zinc cryobroyée [ZHA01b].

Effect of milling time on the lattice strain estimated from 3 X-Ray diffraction peaks (0002), (10 $\bar{1}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 1) of a zinc cryomilled powder [ZHA01b]

La déformation du réseau cristallin estimée par diffractométrie des rayons X (voir § III.3.1.3, p145) ne reflète pas forcément l'importance de la déformation totale. Elle rend simplement compte des distorsions élastiques essentiellement associées aux défauts cristallins isolés et est, de ce fait, peu sensible aux configurations stables de dislocations du type sous-joints de grains. En accord avec son origine, la déformation du réseau atteint généralement des valeurs inférieures à ou de l'ordre de 1% (tableau I.7 et figures I.38 et I.39). Avec la durée de broyage, la déformation de réseau peut évoluer de manière différente suivant la nature chimique des poudres et les plans cristallographiques considérés pour la mesure de la déformation. Elle peut en effet atteindre ou non un maximum (tableau I.7, figures I.19, I.38 et I.39 et § I.3.3.1).

I.3.5.4. Nature des phases

Selon le modèle de Abdellaoui et al. [ABD94, ABD95], la **microstructure des poudres** (état cristallin ou amorphe) **est conditionnée par la puissance des chocs** qui est le produit de l'énergie d'impact des billes E et par la fréquence des chocs F (voir § I.3.4.2.3.).

Des domaines conduisant à des états amorphes et / ou cristallins peuvent ainsi être repérés sur des diagrammes Ω - ω - T ou E - F - T (car E est proportionnelle à Ω^2 et F à ω) [GAF91].

I.3.5.5. Contamination

Lors du broyage mécanique, une pollution des poudres peut provoquer un changement de leur composition. L'annexe I.3 précise les teneurs en impuretés pour divers mélanges broyés.

La contamination peut avoir plusieurs origines et résulter :

- de la présence d'**additifs gras** ou de lubrifiants [BEN76, MUR98, ZHO01].
- des **conditions de broyage**. Si les poudres sont très abrasives, elles usent les billes et la jarre. Ceci contamine la poudre. **Les augmentations de la durée du broyage et / ou du rapport de charge et / ou de la vitesse de broyage sont trois facteurs qui favorisent une augmentation de l'usure des billes** [MUR98]. Les teneurs en oxygène [IVA98] et fer (élément constitutif du système de broyage) augmentent ainsi avec la durée de broyage (0 à 48h) du mélange de 80W-20Cu (%wt) dans un Spex [IVA98, KEC01]. Un rapport de charge faible réduit la contamination [IVA98].

On peut pallier ce problème de contamination lié au système de broyage en broyant la poudre avec des billes et une jarre de même nature chimique que la poudre [MUR98].

- de la **nature de l'atmosphère de broyage** et donc de l'absorption de gaz : le mécanisme de la mécanosynthèse entraîne la formation de surfaces fraîches. Les gaz de l'atmosphère, en contact avec ces dernières, s'adsorbent sur celles-ci puis sont absorbés en volume, modifiant ainsi les propriétés du matériau. Pour éviter toute oxydation, l'atmosphère devra être inerte (atmosphère d'argon) et la mécanosynthèse sera effectuée en voie sèche [MUR98]. De ce point de vue, on soulignera aussi l'intérêt des agents mouillants et l'influence de la température de broyage.

A température ambiante, le broyage de 80 W-20 Cu (% wt) sous hexane (point d'ébullition de 69°C) dans un Spex introduit moins d'impuretés telles que l'oxygène et le fer dans le mélange que le broyage sous air [KEC01].

A basse température, la contamination par le fer, lors du cryobroyage d'un alliage à base d'aluminium, de magnésium et de nitrure d'aluminium, dans une jarre en acier est très importante car le système en acier est fragile à la température de l'azote liquide. De plus, le cryobroyage conduit à une oxydation des poudres presque deux fois plus élevée que le broyage à température ambiante [GOU01].

I.3.5.6. Paramètres critiques qui conditionnent l'obtention rapide du produit final (nanostructure ou alliage)

Les durées de broyage nécessaires à la formation de l'alliage sont définies sur la base d'un **niveau critique de déformation cumulée** [AIK91, MAU90]. Ce niveau critique de déformation cumulée est **atteint d'autant plus facilement** c'est-à-dire que le processus de broyage mécanique est d'autant plus accéléré **que le rapport de charge est élevé**. Un rapport de charge élevé conduit en effet à une déformation plus importante par collision.

Par exemple, Aikin et al. [AIK91] mentionnent qu'avec un rapport de charge de 10, 7,8h sont nécessaires pour obtenir l'alliage composé de cuivre et de niobium dans un attriteur contre 1,8h pour un rapport de charge de 50, toutes choses égales par ailleurs.

De même et toujours à titre d'exemple, la figure I.40 montre que plus le rapport de charge est élevé, plus le temps nécessaire pour obtenir la réduction de l'oxyde de cuivre par le nickel est faible [SCH92].

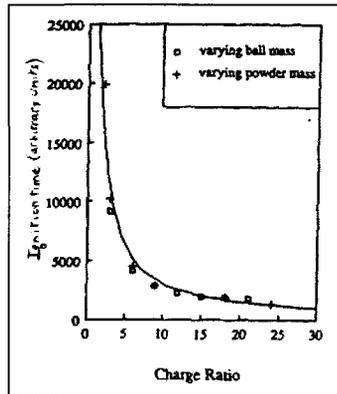


Figure I.40. : Effet du rapport de charge sur la durée nécessaire pour que la réduction de l'oxyde de cuivre par le nickel s'effectue [SCH92].

Effect of weight ratio on the time necessary for the reduction of copper oxide by nickel [SCH92].

Aikin et al. [AIK93] prouvent également l'**effet bénéfique** du rapport de charge et / ou de la vitesse de broyage sur la cinétique de la réaction de mécanosynthèse (figure I.41).

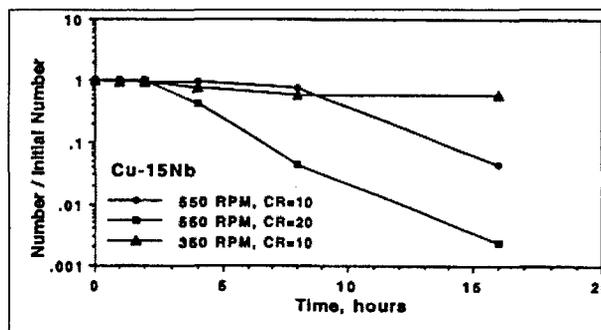


Figure I.41. : Proportion numérique des particules non alliées de Cu-15 Nb en fonction du rapport de charge, de la vitesse et de la durée de broyage [AIK93].

Relative number of unalloyed particles of Cu-15 Nb vs. milling time, weight ratio and milling speed [AIK93].

Chaffron et al. [CHA03] parlent d'«une sorte d'état stationnaire réalisé par le matériau au moins à l'échelle des techniques de caractérisation standards pour la taille de cristallite et pour la déformation interne». Cet **état stationnaire** est obtenu pour un broyage donné avec un ajustement des paramètres de broyage et pour une durée de broyage suffisamment longue. Il **dépend à la fois de la température de broyage et de l'intensité de broyage** – i.e. le moment transféré par la bille à l'unité de masse de poudre par unité de temps – qui est égale au produit de (la masse de bille sur la masse de poudre), de la fréquence d'impact et de la vitesse d'impact sur la poudre dans un régime de collision entièrement plastique.

I.3.6. Conclusions

Le tableau I.8 résume l'effet des divers paramètres de broyage sur les caractéristiques finales de la poudre.

Tableau I.8. : Effet des paramètres de broyage sur les caractéristiques du procédé et les propriétés de la poudre.
 Table I.8. : Effect of milling parameters on process features and powder properties

Parameter	Effect
• Balls size ↑	Collision energy ↑
• Ball-to-powder weight ratio ↑ • Balls radius and density ↓	Trapped powder volume ↓
• Milling time ↑ • Milling speed ↑ • Balls Ø ↑ • Milling temperature ↓ • Ball-to-powder weight ratio ↑	Grain size ↓
• ∃ lubricants • Reactive nature of the milling atmosphere • Gap between the nature of the milling system and that of the powder • Low milling temperature (the milling system is brittle) • Milling speed ↑ • Milling time ↑ • Ball-to-powder weight ratio ↑	Contamination ↑
• Milling speed ↑	Vial temperature ↑

Jusqu'à présent, trois types de modèles sont développés [HAR01] :

- des modèles purement mécaniques (qui ne tiennent compte que du système de broyage)
- des modèles microstructuraux (qui rendent compte de l'évolution de la poudre et qui prédisent des changements de composition chimique)
- des modèles combinant les deux variantes comme le modèle de Maurice et al. [MAU90].

Les modèles développés rendent plus ou moins compte de l'expérience. La difficulté est liée au caractère statistique du procédé, qui mérite d'être souligné, en ceci que chaque particule de poudre subit sa propre histoire pendant le broyage. En accord avec cette complexité qui tient au fait que chaque expérience est un cas particulier, il est très difficile et délicat de modéliser le processus de broyage mécanique. Un certain nombre de facteurs change en fonction du système de broyage et de la poudre à traiter. Le broyage à haute énergie conduit à des nanostructures [MUR98] mais aussi à des états hors équilibre engendrés par le déplacement forcé des atomes, qui dépend de la compétition entre la thermodynamique et les sollicitations extérieures telles que le cisaillement [CHA03].

Les acquis présentés dépendent souvent de la nature des poudres et de leur plasticité mais ils restent utiles pour la discussion de nos résultats.

I.4. Compaction et frittage

La nature réfractaire du métal de base choisi et le caractère ODS de l'alliage privilégient l'emploi de la métallurgie des poudres.

Le paragraphe débute par une note à valeur générale sur le compactage et sur le frittage. Il se prolonge par une analyse non exhaustive de l'effet des différents paramètres de frittage sur les propriétés des matériaux à base de tungstène.

I.4.1. Généralités

L'élaboration de matériaux massifs à partir de poudres élémentaires se décompose en deux étapes principales : le compactage et le frittage.

I.4.1.1. Compactage

L'agglomération qui précède le frittage s'effectue soit sans compression, soit, dans la majorité des applications, sous compression suivant différentes techniques. Elle consiste à mettre en contact les particules de poudre pour favoriser leur frittage ultérieur tout en obtenant un comprimé dont la forme et les dimensions sont proches de celles de la pièce finie.

Au cours de *l'agglomération par compression*, différents phénomènes peuvent interférer :

- la déformation à la fois élastique et plastique des particules,
- le fractionnement de certaines particules irrégulières et dendritiques,
- le réarrangement des particules avec imbrication et élimination d'espaces vides,
- le frottement avec modification des structures superficielles des particules, élévation de température localisée et micro-soudures,
- l'écroûissage avec croissance de la dureté des particules [CAZ74].

Il existe deux types principaux de compression : la compression uniaxiale et la compression isostatique qui conduit à des comprimés mieux densifiés [EUD].

L'agglomération sans compression n'est utilisée que pour des pièces de très grandes dimensions ou pour de très petites séries. Son inconvénient réside dans la nécessité d'utiliser un moule par pièce, ce qui la rend coûteuse. La poudre est déposée avec ou sans tassement dans des moules en métal, céramique ou graphite. Puis le moule est chauffé lors du frittage [CAZ74].

I.4.1.2. Frittage

L'opération de frittage est un traitement thermique qui occasionne une liaison physico-chimique intime entre les particules de poudre tassées dans un moule. La température de frittage reste inférieure au point de fusion de la phase la moins fusible de telle sorte que le produit en cours de frittage reste soit totalement solide, soit partiellement solide [CAZ74, EUD].

1.4.1.2.1. Principe du frittage

Durant le frittage se produisent différents phénomènes parfois simultanés (figure I.42) :

- le développement des zones de contact entre particules.
- la liaison entre particules avec formation de ponts ou cous de frittage à partir de ces points de contact (figure I.42b). La morphologie des particules et la pression de compression conditionnent ces points de contact.
- la réduction du volume des zones de vide entre particules appelées pores jusqu'à leur isolement. Le phénomène s'accompagne d'un retrait dimensionnel (figure I.42c).
- la sphéroïdisation et l'élimination des pores les plus fins. Ce phénomène est accompagné par l'homogénéisation de la composition et par la croissance des particules avec élimination ou au contraire stabilisation de la porosité résiduelle.
- le grossissement des pores restant les plus importants (figure I.42d). Il est pratiquement impossible d'éliminer totalement tous les pores lors du frittage en phase solide : pour obtenir une compacité totale, il est nécessaire de faire appel à une phase liquide d'infiltration dans les pores [BAR00, CAZ74, EUD].

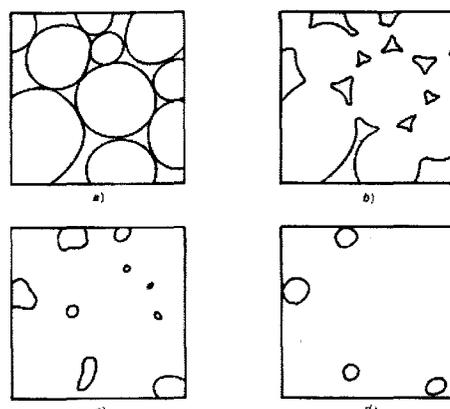


Figure I.42 : Etapes successives du frittage (a : liaison entre particules, b : développement des surfaces de contact, c : fermeture et isolement des pores, d : arrondissement et élimination des pores) [CAZ74].

Successive steps of sintering (a : contact between particles, b : development of contact areas, c : closure and isolation of pores, d : spheroidization and suppression of pores)

1.4.1.2.2. Mécanismes et forces motrices

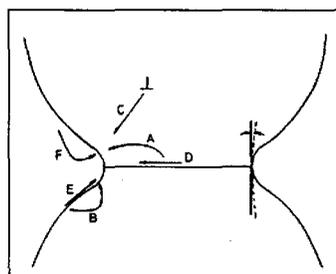


Figure I.43 : Mécanismes de transport de matière lors du frittage (A : diffusion en volume provenant des joints entre particules, B : diffusion en volume à partir de la surface, C : diffusion en volume à partir des défauts, D : diffusion intergranulaire à partir des joints entre particules, E : diffusion en surface à partir de la surface, F : transport en phase vapeur) [ARU91].

Atom displacement mechanisms during sintering (A : volume diffusion from particles boundaries, B : volume diffusion from the surface, C : volume diffusion aided by the defects, D : intergranular diffusion in the particles boundaries, E : diffusion on the surface, F : vapor transport) [ARU91]

Divers mécanismes interviennent lors du processus de frittage. Les mécanismes diffèrent suivant la nature du contact entre particules [CAZ74] (figure I.43). On distingue deux types d'approches :

- 1) le modèle des sphères tangentes qui implique que les sphères symbolisant les particules soient tangentes sans que les centres des particules se rapprochent ;
- 2) le modèle des sphères sécantes qui sous-entend au contraire que les centres des particules se rapprochent.

✧ Modèle des sphères tangentes

Ce cas met en jeu les mécanismes suivants :

- *L'évaporation-condensation* (ou sublimation) (F) : tout métal a une tension de vapeur qui croît rapidement avec la température. Les éléments et les impuretés en phase gazeuse se transportent d'une particule à l'autre et des parties convexes vers les parties concaves [CAZ74] c'est-à-dire depuis la surface de la particule sphérique vers la surface latérale du pont, ce qui contribuera à faire croître ce dernier [CIZ68].

- *La diffusion superficielle* (E) : elle se produit à partir d'une température au minimum égale en degrés Celsius à environ les 3/10 de la température de fusion en Kelvins. Le déplacement des atomes tend à éliminer les parties concaves afin de réduire l'énergie de surface [CAZ74, CIZ68]. Au voisinage de la surface du pont, il existe un excès de lacunes tandis qu'à proximité de la surface des sphères, il existe un défaut de lacunes. Les lacunes excédentaires vont diffuser depuis le pont vers la surface voisine des sphères. Un flux d'atomes opposé contribuera à édifier le pont. Cet échange de lacunes et d'atomes sera limité à une couche superficielle d'épaisseur proche du diamètre des atomes [CIZ68].

- *La diffusion en volume* (A, B, C) : elle devient significative aux températures supérieures en degrés Celsius à environ la moitié de la température de fusion en Kelvins. Elle résulte de l'agitation thermique des atomes au sein des particules et du phénomène classique de diffusion par suite des gradients de concentration [CAZ74]. Le gradient de lacunes entre la surface du pont et la surface des sphères est encore à l'origine du flux d'atomes mais cette fois en volume en direction du pont [CIZ68].

✧ Modèle des sphères sécantes

Les mécanismes influant sont :

- *Le mécanisme d'écoulement visqueux* : Frenkel a supposé que la formation d'une zone de raccordement induite par la déformation des sphères s'effectue par écoulement visqueux de matière de type newtonien. Dans ce cas, le déplacement des atomes s'effectue sous l'effet d'un cisaillement. La contrainte de cisaillement est liée à l'existence de contraintes de traction engendrées par la courbure de la zone de raccordement [CIZ68].

- *La diffusion en volume* (A, B, C) : le mécanisme est identique à celui mentionné pour le modèle des sphères tangentes [CIZ68].

- *La diffusion intergranulaire (D)* : Il se forme un joint entre les particules dans la zone de raccordement. Les lacunes se trouvant en excès au voisinage de la surface concave du pont pourront diffuser vers ce joint au lieu de gagner les surfaces à plus grand rayon de courbure que constituent les surfaces des deux sphères. Le joint peut en effet être assimilé à une surface à grand rayon de courbure au voisinage de laquelle la concentration est faible ; des gradients de lacunes peuvent ainsi s'établir entre la surface du pont et le joint localisé dans ce pont [CIZ68].

- *L'écoulement plastique* : il se développe à haute température car la contrainte critique de déformation du métal diminue avec la température. Cette contrainte devient si faible que des glissements se produisent pour des efforts du même ordre de grandeur que la tension superficielle des particules. On a donc un phénomène de fluage local dépendant du temps [CAZ74].

D'autres mécanismes peuvent intervenir indépendamment de l'existence ou non d'un rapprochement entre les centres des particules de poudre. On recense [CAZ74] :

- Les phénomènes chimiques superficiels : ils ont lieu à toutes les températures mais surtout à la température de début de frittage. Il y a mise à nu du métal suite à la réduction des oxydes en atmosphère réductrice et suite au dégazage des particules.

- La recristallisation : elle est fonction de la température, du temps mais aussi et surtout du taux d'écrouissage. Les particules de poudre ont été déformées au cours de la compression. Il en résulte qu'au cours du frittage se produisent les phénomènes classiques de restauration et de recristallisation primaire.

- La croissance des grains : c'est la phase qui suit la recristallisation ; elle dépend encore du temps et de la température. Elle réduit la taille des pores entre les particules initiales. Ces pores tendent vers de très petites sphères mais une faible porosité persiste.

- Il peut aussi y avoir des transformations de phases.

Les diverses forces motrices du frittage sont :

- l'énergie de surface,
- l'énergie liée à l'existence d'un excès de défauts physiques au voisinage des surfaces courbes,
- l'existence de tensions dérivant elles-même de la courbure de la surface [CIZ68]
- l'augmentation de l'énergie libre du compact à cause de la création de nouveaux joints aux jonctions entre particules [ARU91].

Ces forces motrices restent faibles et insuffisantes pour éliminer l'ensemble de la porosité. Elles peuvent être accrues par :

- l'addition d'éléments réactifs augmentant l'importance relative de l'énergie de surface par rapport à l'énergie du joint,
- l'adjonction de composants qui favorisent la diffusion en étant par exemple, mais pas toujours, en phase liquide à la température de frittage
- l'application d'une pression externe qui impliquera un écoulement plastique et pourra accroître la densification [ARU91].

Il est au demeurant toujours possible d'effectuer un traitement thermomécanique de l'échantillon fritté pour réduire la porosité résiduelle [ARU91].

Ces considérations permettent d'entrevoir qu'il existe **différents types de frittage qui sont : le frittage en phase solide, le frittage en phase liquide et le frittage activé** suivant la quantité d'éléments additionnés et le **frittage-forgeage** mais ce dernier cas ne sera pas abordé.

1.4.1.2.3. Types de frittage

1.4.1.2.3.1. Frittage en phase solide

Dans le frittage en phase solide, ce sont l'énergie d'activation et la taille des particules qui sont les paramètres dominants : **une faible énergie d'activation du frittage et une petite taille de particules favorisent la densification** [GER83]. La cinétique d'élimination des pores s'écrit ainsi :

$$\frac{d\varepsilon_1}{d\tau} = - \frac{g \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)}{\varepsilon^{1/2} G_p^3} \left(\frac{\gamma}{r} + P\right) \quad [\text{GER83}] \quad [\text{Equation I.11}]$$

avec

- ε_1 : le volume occupé par les pores
- τ : le temps
- g : une constante dont la valeur dépend de la géométrie du problème et de la nature du matériau
- Q : l'énergie d'activation du frittage
- R : la constante des gaz parfaits
- T : la température absolue
- G_p : la taille des particules de poudre
- γ : l'énergie de surface
- r : la taille des pores
- P : la pression effective.

Le frittage en phase solide se pratique peu. Il est employé pour des métaux purs, pour des poudres préallées ou pour des mélanges de poudres de métaux dont les températures de fusion sont voisines et qui vont former des alliages au cours du frittage [EUD].

La durée d'homogénéisation de l'alliage est déterminante. Elle est d'autant plus longue que les particules des deux poudres ont un diamètre important [EUD]. La réalisation par frittage en phase solide d'alliages à faible teneur en éléments d'addition est difficile si les particules des deux éléments ont des tailles similaires et significatives car d'une part, le temps nécessaire pour la diffusion sera important et d'autre part, la répartition des éléments sera non uniforme. Il sera alors plus avantageux d'utiliser des poudres de fine granulométrie bien que plus onéreuses [EUD].

I.4.1.2.3.2. Frittage en phase liquide

En frittant un système avec plusieurs constituants, il est possible de choisir un constituant qui sera à l'état liquide à la température de frittage afin d'accélérer le frittage. Ceci est déterminant pour les céramiques ou les métaux à haut point de fusion comme le tungstène [ARU91].

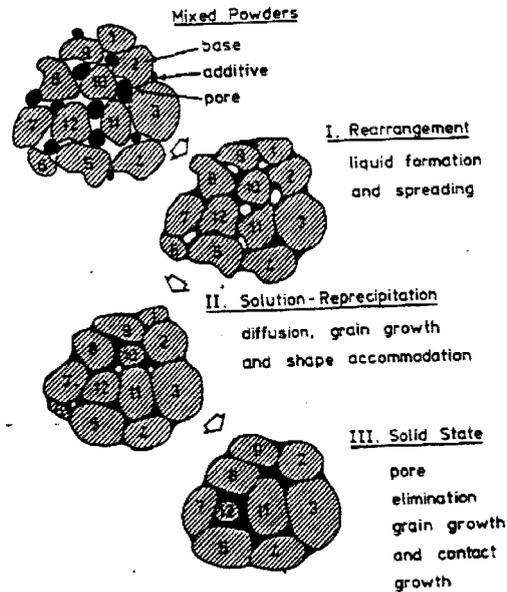


Figure I.44. : Evolution microstructurale durant le frittage en phase liquide [FAR87]
Microstructural evolution for liquid phase sintering [FAR87]

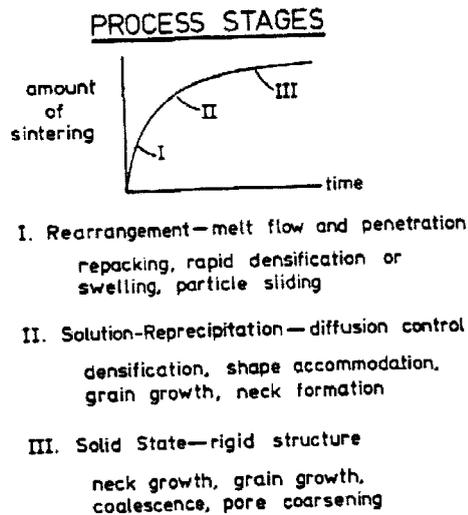


Figure I.45. : Densification durant les 3 étapes de frittage en phase liquide [FAR87]
Densification for 3 steps of liquid phase sintering [FAR87]

Le frittage en phase liquide comporte trois étapes (figures I.44 et I.45) :

- la phase liquide mouille les particules conduisant à un réarrangement des particules et à une densification

- la phase solide se dissout dans le liquide et reprécipite à cause des différences de solubilité entre petites et grosses particules. La dissolution – reprécipitation peut être contrôlée cinétiquement soit par une réaction d’interface (la dissolution), soit par la diffusion.
- le squelette à l’état solide se fritte jusqu’à une densité proche de celle de l’état massif [ARU91].

Lors du frittage en phase liquide, l’énergie de surface du liquide mouillant est le paramètre dominant [GER83].

Lors du frittage en phase liquide, l’évolution classique de la **vitesse de retrait** en fonction de la température* représentée en figure I.46 se décompose en 4 domaines (I à IV) [EUD].

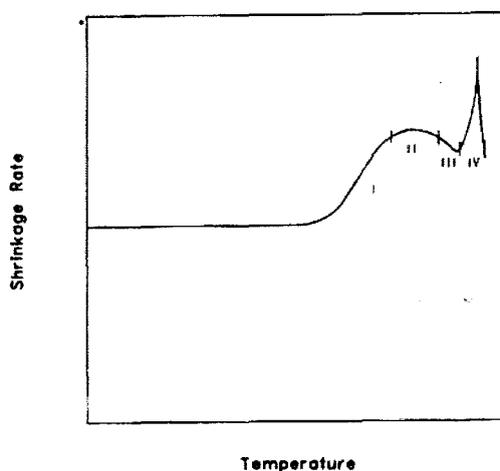


Figure I.46. : Evolution de la vitesse de retrait en fonction de la température lors du frittage en phase liquide [FAR87]

Evolution of the shrinkage rate vs. the liquid phase sintering temperature [FAR87]

Première étape (I) :

La vitesse de retrait croît de manière monotone avec la température à cause de l’augmentation de la diffusivité et de la solubilité du métal de base dans l’additif.

L’augmentation du flux directionnel des atomes du métal de base dans l’additif entraîne la densification à une vitesse progressivement croissante. Une petite part de densification se fait par accommodation par la forme, par dissolution–reprécipitation à l’état solide.

* La température fait augmenter la cinétique de frittage et donc de retrait [EUD]. Cependant les températures homologues élevées ne sont pas toujours utilisées car elles provoquent des déformations des pièces par fluage sous leur propre poids [EUD].

Seconde étape (II) :

La vitesse de retrait atteint un maximum secondaire presque constant. L'augmentation de la taille des particules du métal de base avec la température se traduit par une perte significative de surface par unité de volume, ce qui compense les effets favorables de la diffusivité croissante et de l'accroissement le plus souvent constaté de la solubilité sur la densification.

Troisième étape (III) :

La vitesse de retrait engendrée par le transport de matière diminue à cause de la croissance rapide des particules à plus haute température.

Dernière étape (IV) :

La formation du liquide entraîne une augmentation rapide de la vitesse de retrait. La formation du liquide a un double effet sur la densification :

La solubilité de la phase principale augmente de manière soudaine conduisant à la dissolution rapide des particules. De plus, dans le cas d'un liquide mouillant, les particules subissent une grande force de capillarité qui entraîne leur réarrangement rapide.

La densification rapide à l'apparition du liquide est attribuée exclusivement à ce réarrangement des particules par forces de capillarité. Une augmentation de la solubilité peut avoir le même effet sur la densification [FAR87].

Le tableau I.9 indique en fonction de la vitesse de chauffage et de la solubilité du métal de base dans l'additif la présence ou l'absence des différentes étapes de frittage indiquées ci-dessus.

Tableau I.9. : Etapes potentielles du frittage pour diverses combinaisons de vitesse de chauffage et de solubilité de la phase majoritaire dans l'additif [FAR87].

Table I.9. : Very likely stages of sintering for various combinations of both heating rate and solubility of major phase in the additive [FAR87]

Process / System Parameters	Stages of Liquid Phase Sintering			
	I	II	III	IV
Solubility negligible All heating rates	absent	absent	absent	present
Solubility low				
Slow heating rate	present	present	present	absent
Intermediate heating rate	present	present	absent	present
Fast heating rate	present	absent	absent	present
Solubility high				
Slow heating rate	present	present	present	absent
Intermediate heating rate	present	present	present	absent
fast heating rate	present	present	absent	present

I.4.1.2.3.3. Frittage activé

Cas général :

- ◇ Divers moyens sont envisagés pour activer, c'est-à-dire augmenter la vitesse de frittage :
 - l'introduction d'additifs chimiques pour former un liant de seconde phase entre les particules du métal à la température de frittage.
 - l'adjonction d'un élément qui reste ségrégué aux contacts entre particules durant le frittage [GER83, GER86].
- ◇ Le choix d'un agent activant le frittage est dicté par les critères suivants (figure I.47) :
 - un point de fusion plus bas que celui du métal de base
 - une grande solubilité dans le métal de base et une faible solubilité du métal de base [ARU91]. La vitesse de diffusion dans la phase liante ségréguée doit être plus grande que dans le matériau de base [GER86].
 - une quantité mesurée d'activateur : si elle est trop élevée, elle peut conduire à la formation locale d'agglomérats retardant le déplacement des joints entre particules [ARU91]. L'ajout contrôlé d'un activateur (comme l'addition d'une couche monoatomique (de nickel ou de palladium sur le tungstène) et uniforme sur la surface du métal de base [ARU91, GER83]) permet d'augmenter la diffusion et ainsi d'activer le frittage en diminuant l'énergie d'activation thermique associée au frittage. Ceci permet de fritter à une température plus basse, pendant une durée plus courte et d'obtenir une bonne densification et des propriétés mécaniques améliorées [GER83]. De plus, une température de liquidus et de solidus diminuant quand la concentration de l'additif augmente favorise la ségrégation [GER83].

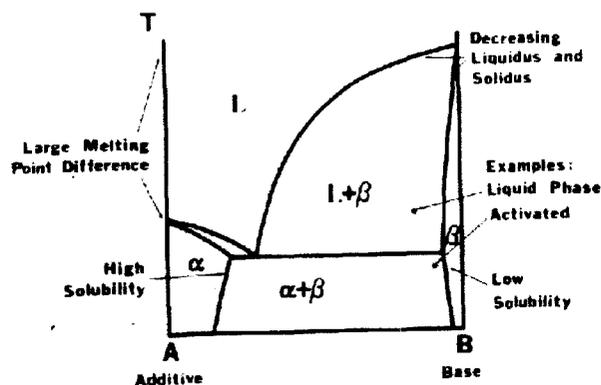


Figure I.47 : Diagramme de phases idéal illustrant les caractéristiques les plus favorables pour observer le frittage activé [GER83].

Ideal phase diagram showing the more favourable features so as to observe activated sintering [GER83]

- ◇ Le mécanisme majoritaire de frittage activé serait la diffusion du métal de base à travers les joints de particules riches en additif, avec diffusion sur les surfaces libres (figure I.48) [GES72, GER83].

L'additif fournit une phase où la mobilité atomique est élevée [GER83].

Il permet donc un transport de matière rapide favorable au frittage. Le mouillage des joints entre particules et la continuité de la couche d'additif sont des critères supplémentaires pour le frittage activé [GER83].

Les critères favorables au frittage activé sont satisfaits en particulier dans des systèmes binaires composés d'éléments appartenant à une colonne et une période différentes du tableau périodique (ex : Pd, W) [GER83].

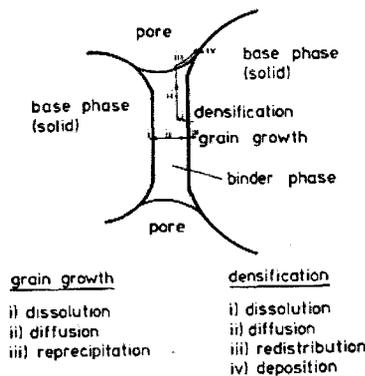


Figure I.48. : Chemins de diffusion entre deux grains lors du frittage [GER86]
Diffusion paths between two grains for sintering [GER86]

Cas du tungstène :

Un modèle quantitatif de théorie diffusionnelle proposé par German et Munir présente les éléments qui activeraient ou non le frittage du tungstène (figure I.49) [AMA72, GER83].

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Model \dashrightarrow Experimental Consensus \rightarrow

Figure I.49. : Eléments chimiques activant ou non le frittage du tungstène (les flèches indiquent le sens de l'activation croissante et une augmentation de la solubilité ; elles fournissent aussi une comparaison entre la théorie et l'expérience) [GER83].

Chemical elements activating or not the tungsten sintering (the arrows indicate both an increasing activation and a growth of solubility as well as they provide a comparison between theory and practice) [GER83]

La vitesse de croissance des particules reflète la cinétique de diffusion du tungstène dans la phase liante. Des éléments liants de température de fusion plus faible que celle du tungstène ont des énergies d'activation plus basses pour la diffusion et donc pour la croissance des particules durant le frittage. Il s'agit par exemple du Co, du Ni ou du Fe qui

facilitent ainsi la **densification** [BEN82, GER86, SCH90, MOO97, GUR94]. Des ajouts de nickel, de fer permettent d'effectuer le frittage du tungstène à une température inférieure de 1000K à la température de frittage du tungstène pur [SCH90, GES72] qui est bien supérieure à 2273K (figure I.50).

La présence de nickel sur les joints de grains du tungstène peut multiplier le coefficient d'autodiffusion aux joints par un facteur 5000 à 1675K (Kaysser 1988) [ARU91].

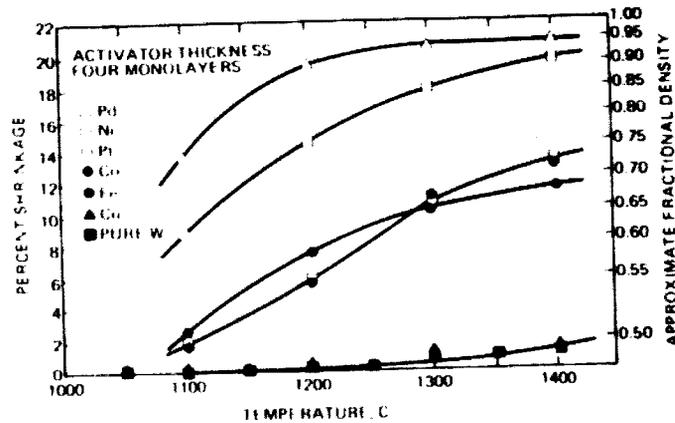


Figure I.50. : Retrait en fonction de la température de frittage durant une heure de traitement isotherme d'une poudre de tungstène traitée avec 4 monocouches de divers additifs [GER83, GER96]

Shrinkage vs. sintering temperature for one hour isothermal heat treatment of a tungsten powder covered with 4 monolayers of various additives [GER83, GER96]

Quelques mécanismes responsables de la densification lors du frittage activé, c'est-à-dire par ajout d'éléments tels que les métaux de transition, ont été envisagés :

- la mise en solution préférentielle du tungstène dans le nickel est responsable de l'existence d'un excès de lacunes dans le tungstène, ce qui facilite le frittage par montée de dislocations [GES72].

Cet effet Frankel Kirkendall – dont l'origine se trouve dans la différence très importante d'interdiffusion d'un élément A dans un élément B d'une part, et de l'élément B dans l'élément A d'autre part – génère un flux orienté de lacunes dans la zone de diffusion du tungstène vers le nickel ou le fer qui sont localisés au niveau des joints de particules du tungstène [AMA72].

- la dissolution dans l'agent activant provoque l'annihilation des dislocations du tungstène [AMA72].
- l'activation du frittage par transfert d'électrons du nickel aux orbitales délocalisées du tungstène, est supposée faciliter la diffusion [GES72]

Le nickel est un agent activant plus efficace que le fer pour augmenter la densification du tungstène lors du frittage [AMA72] à cause de la solubilité du nickel dans le tungstène qui est plus faible que celle du fer dans le tungstène.

La densité finale de l'échantillon peut être améliorée :

- en augmentant la pression de compactage,

- en jouant sur le temps, la température et la vitesse de montée en température lors du frittage et en contrôlant la taille des particules de départ,
- en choisissant le type de traitement : frittage activé, frittage en phase liquide, compression isostatique à chaud [GER83].

L'effet de divers paramètres tels que la composition de l'atmosphère, la température et la durée de frittage va être développé, quel que soit le type de frittage du tungstène, de ses alliages ou de ses composites.

I.4.2. Frittage des matériaux à base de tungstène

Les conditions d'élaboration des différents matériaux mentionnés dans ce paragraphe et les densités atteintes se trouvent en annexe I.3.

Les tableaux I.10, I.11 et I.12 regroupent l'effet des divers paramètres de frittage sur les propriétés du tungstène et de ses alliages. De plus amples détails relatifs aux tendances dégagées ainsi que l'influence des facteurs mentionnés sur les propriétés mécaniques de ces matériaux sont répertoriés dans un rapport rédigé en cours de thèse et consacré au frittage du tungstène et de ses alliages [AVE01b].

Etant donnée la définition du matériau adopté, le cas des composites binaires à base de tungstène et d'oxydes d'yttrium ou de thorium est traité uniquement au sein de ce paragraphe.

✧ Cas des composites binaires W/Y₂O₃, W/ThO₂

◇ Effet de la température de frittage

◆ sur la croissance des particules d'oxyde d'yttrium

Plus la température de frittage augmente, plus les dispersoïdes d'oxyde d'yttrium voient leurs tailles augmenter et ceci, d'autant plus que leur teneur est importante (figure I.51).

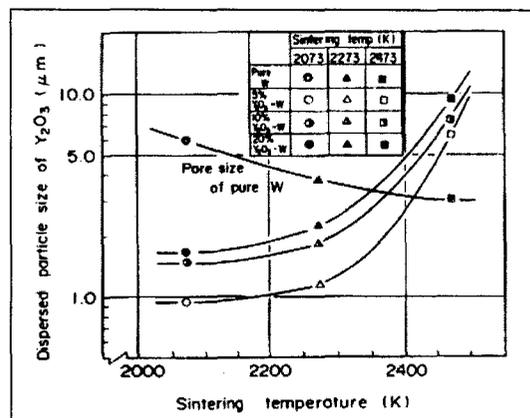


Figure I.51. : Effet de la température de frittage sur la taille des pores du tungstène pur et des particules d'oxyde d'yttrium [ITO96]

Effect of sintering temperature on the size of yttria dispersed particles. The evolution of the pore size of pure tungsten is further shown [ITO96].

♦ sur la croissance des particules de tungstène

La taille moyenne des particules de tungstène est plutôt réduite par un ajout d'oxyde d'yttrium. Elle augmente avec la température de frittage et l'effet est d'autant plus prononcé que la teneur volumique en oxyde d'yttrium est importante (figure I.52) [ITO96].

Ainsi, pour une température de frittage de 2200°C et quelle que soit la teneur en oxyde d'yttrium (5, 10 ou 20vol.%), la taille de grain du tungstène devient plus importante dans le mélange W/Y₂O₃ que dans le W pur [ITO96]. Cette évolution résulte de l'augmentation de la taille moyenne des particules d'oxyde d'yttrium avec la température de frittage (figure I.52) [ITO96].

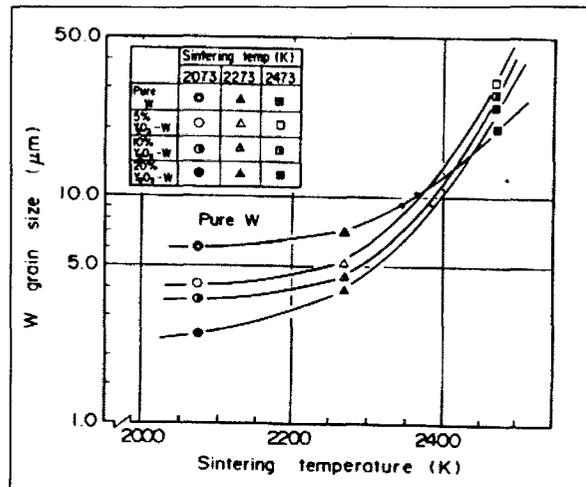


Figure I.52 : Effet de la température de frittage sur la taille des particules de tungstène [ITO96].
Effect of sintering temperature on tungsten particle size [ITO96]

♦ sur la densification

La densité relative du fritté de W/Y₂O₃ augmente avec la température de frittage [ISH91, ITO96] et ceci est d'autant plus marqué que la fraction volumique en oxyde d'yttrium est importante : à 2273°K, la densité relative du tungstène pur atteint 85% tandis que celle de W-5%vol. Y₂O₃ est de 97% [ITO96] (figure I.54).

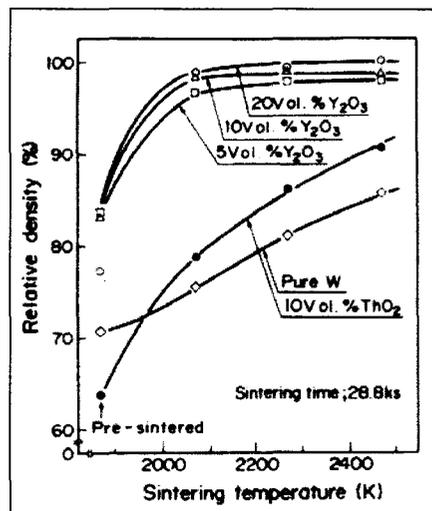


Figure I.54. : Effet de la température de frittage sur la densité relative [ISH91]
Effect of sintering temperature on relative density [ISH91]

◆ sur les propriétés mécaniques

Avec une élévation de la température de frittage, la résistance à la flexion augmente pour le W pur mais diminue pour le composite W/Y₂O₃ (figure I.53) [ITO96]. Ceci est sûrement dû au fait que les particules d'oxyde d'yttrium jouent le rôle de concentrateur de contraintes.

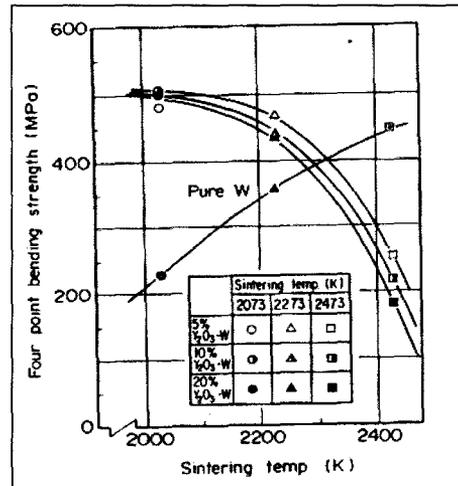


Figure I.53. : Effet de la température de frittage sur la résistance en flexion des alliages W-Y₂O₃ [ITO96].
Effect of sintering temperature on the bending resistance of the W-Y₂O₃ alloys [ITO96]

◇ Eléments chimiques

L'insertion d'oxyde d'yttrium favorise le frittage des composites à base de tungstène : elle permet de réduire la température de frittage [ITO96] et d'augmenter la densité du fritté. Quelle que soit la teneur en oxyde d'yttrium introduite : la densité est supérieure à 96 % à 1800°C et à 98% à 2200°C. Avec addition d'oxyde d'yttrium, les densités relatives obtenues sont supérieures à 90% qui est la densité maximale à 2200°C pour W-10%vol.ThO₂, et à 85%, densité du tungstène pur à cette même température [ISH91]. Lors du frittage de W-20%vol.Y₂O₃, il se forme le composé Y₂(WO₄)₃ dont la température de fusion est proche de la température de frittage à laquelle la densification est nettement améliorée par passage en phase liquide [ISH96].

◇ Avantage de la compression isostatique à chaud par rapport au frittage seul

Quelle que soit la température d'essai, la résistance à la flexion du composite W-10%vol.Y₂O₃ hippé est supérieure à celle du composite W-10%vol.Y₂O₃ fritté qui dépasse elle-même celle du tungstène pur fritté. Par exemple à 1000K, la résistance à la flexion du composite W-10%Y₂O₃ hippé atteint 800 MPa contre 650MPa environ pour le composite W-10%vol.Y₂O₃ fritté [ISH91, ISH96]. Cette évolution est à relier à l'effet bénéfique du traitement de compression isostatique à chaud (HIP) sur la densité. L'effet est très marqué pour le tungstène pur et pour le composite W-10%vol.ThO₂ mais il est beaucoup plus faible pour les composites W-x%vol.Y₂O₃ : la majorité des pores résiduels dans ce dernier type d'échantillons serait en effet fermée [ISH91] (figure I.55).

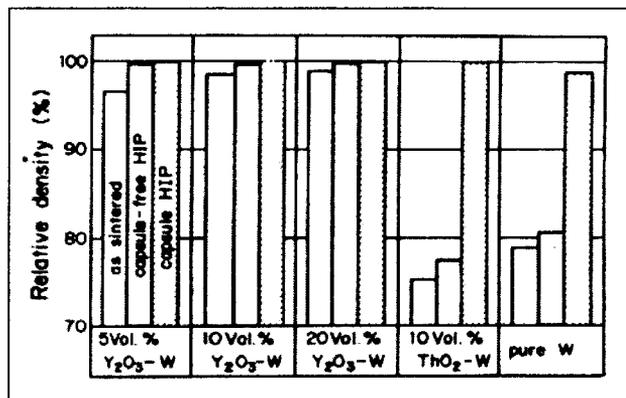


Figure 1.55. : Densités relatives des échantillons frittés à 2073K ou hippés (2073K, 177MPa, 4h, argon) [ISH91]
Relative densities of sintered at 2073K or hipped samples (2073K, 177MPa, 4h, argon) [ISH91]

La compression isostatique à chaud permet aussi d'augmenter l'homogénéité du composite W/ Y_2O_3 quelle que soit la température [ISH91].

✧ Autres cas : Cas du tungstène

Tableau I.10. : Effet des paramètres de frittage sur les propriétés du tungstène

Table I.10. : Effect of sintering parameters on the W properties

Evolution du paramètre	Conséquence sur :						
	Densité à vert	Cinétique de densification à vert	Taille des particules	Densité après frittage	Durée de frittage	Cinétique de frittage	Température de frittage
Atmosphère de frittage				augmente quand l'atmosphère de frittage passe du vide ou de l'argon à l'hydrogène [MOO92]			
Croissance de la température de frittage			Augmentation de la taille moyenne des particules [MOO92]	Réduction de la taille des pores (figure I.51) [ITO96]	Reduction de la durée de frittage nécessaire pour densifier [SCH90]		
Croissance de la durée de frittage			Augmentation de la taille des particules (frittage sous vide ou sous argon) à cause du transport de matière sous forme de vapeur $WO_2(OH)_2$ Stagnation de la taille des particules (frittage sous hydrogène) car il n'y a pas formation de $WO_2(OH)_2$ faute d'oxygène réduit par H_2	Croissance puis stagnation de la densité [MOO92, BLA96]			
Distribution granulométrique des particules				<ul style="list-style-type: none"> • Bimodale entraîne une croissance de la densité [BLA96, IVA97b] • Une distribution granulométrique étroite conduit à une répartition de la porosité plus homogène en taille et en espacement [PAT84b] 		Pour une taille moyenne donnée de particules, la distribution granulométrique la plus large se fritte le plus vite au départ, et la distribution la plus étroite atteint la densité la plus élevée aux longues durées de frittage [PAT84b]	
Effets du broyage + Taille de grains et de particules avant frittage	Le broyage génère une réduction de la taille des particules, ce qui provoque une augmentation de la densité à vert [IVA97b]				Plus la taille des particules initiale est grande \bar{x} plus la durée de frittage augmente [BEN82, BLA96]	Quand la taille des particules diminue la vitesse de densification lors des premiers stades de frittage augmente [KOT64, BLA96]	<ul style="list-style-type: none"> • Plus les particules sont petites, plus la densification est atteinte pour une température de frittage faible [BLA96] • Le broyage accroît la densité de défauts dans la poudre, ce qui provoque une réduction de la température de frittage [IVA97b]
Croissance de la pression de compaction	Augmente quelle que soit la taille des poudres [KOT64]	Réduction de la vitesse de densification (réarrangement difficile des particules) [KOT64]					

✂ **Autres cas : Cas des alliages gradés à base de tungstène**

Tableau I.11. : Effet des paramètres de frittage sur les propriétés des alliages gradés à base de tungstène

Table I.11. : Effect of sintering parameters on the properties of the graded and W based alloys

Nature de l'alliage	Evolution du paramètre	Conséquence sur :								
		Teneur en oxygène	Contiguité*	Densité du fritté	Densité à vert	Durée du frittage	Taille des particules après frittage	Homogénéisation après frittage	Température de frittage	
Binaires	W/Re	Atmosphère de frittage	H ₂ : diminue la teneur en O des poudres broyées sous argon [IVA98]							
		↗ Durée de frittage			⇒ ↗ [IVA97a, IVA98]					
		Broyage : ↘ taille de particule			⇒ ↘ porosité située dans les particules et aux joints entre particules [IVA98]	⇒ ↗ [IVA97a-b, IVA98]		< à celle d'échantillons frittés avec particules non broyées [IVA98]	⇒ meilleure homogénéisation de composition [IVA98]	
	W/Ni	Broyage préalable			Densification surtout significative pendant le frittage en phase solide [SCH87]					
		Eléments chimiques			↗ teneur en nickel ⇒ ↗ retrait pendant le frittage en phase liquide [SCH87]					
Ternaires	W/Ni/Fe	↗ Température de frittage		⇒ ↘ [CHI96]	⇒ ↗ [CHI96]					
		↗ Durée de frittage		⇒ ↘ [DON92, CHI96]			⇒ ↗ [DON92, CHI96]			
		Type de broyage	Le broyage dans l'attriteur est plus efficace (la taille des particules broyées y est plus faible) car il est à plus haute énergie que dans le broyeur planétaire [ÖVE98], la densité de la poudre traitée dans l'attriteur est plus grande (99,9% contre 96% dans le broyeur planétaire), une seule population de particules sphéroïdales et plus petites est obtenue après frittage et la soution solide est plus homogène.							
	W/Ni/ (Fe ou Co)	↗ Durée de broyage			⇒ ↗ [GUR94]					
		↗ Durée de frittage			⇒ ↗ ∀ durée de broyage [GUR94]					
		↘ taille de particule initiale					⇒ ↘ [GUR94]			⇒ ↘ [GUR94]
		Poudres nanocristallines					⇒ ↘ [ÖVE98]			⇒ ↘ [ÖVE98]

* La contiguité C_{ww} est définie par : $C_{ww} = \frac{2N_{ww}}{2N_{ww} + N_{wm}}$ [Equation I.12] avec N_{ww} et N_{wm} : nombre d'aires interfaciales tungstène/tungstène et tungstène/matrice,

respectivement

Nature de l'alliage		Evolution du paramètre	Conséquence sur :								
			Teneur en oxygène	Contiguité*	Densité du fritté	Densité à vert	Durée du frittage	Taille des particules après frittage	Homogénéisation après frittage	Température de frittage	
Quaternaire	W/Ni/Fe/Co	Broyage			<p>Broyage trop long et/ou trop intensif de Fe-Ni-Co et du W \Rightarrow \searrow densité</p> <p>Broyage de courte durée et de basse énergie \Rightarrow \nearrow densité (frittage phase solide ou liquide) Car le broyage homogénéise la distribution de la seconde phase et introduit des défauts au niveau des joints de particules de poudre, ce qui favorise la diffusion du W dans les secondes phases [CHA94]</p>						

* La contiguité C_{ww} est définie par : $C_{ww} = \frac{2N_{ww}}{2N_{ww} + N_{wm}}$ [Equation 1.12] avec N_{ww} et N_{wm} : nombre d'aires interfaciales tungstène/tungstène et tungstène/matrice, respectivement

✂ **Autres cas : Cas des composites à base de tungstène**

Tableau I.12. : Effet des paramètres de frittage sur les propriétés des composites à base de tungstène
 Table I.12. : Effect of the sintering parameters on the properties of composites rich in tungsten

Nature du composite		Evolution du paramètre	Conséquence sur :							
			Taille des particules après frittage	Densité du fritté	Température de frittage	Contiguité *	Densité à vert	Homogénéisation	Cinétique de frittage	
Binaires	W-Y ₂ O ₃ , W-ThO ₂	Température de frittage	Détaillé dans le texte	Détaillé dans le texte						
		Eléments chimiques		Détaillé dans le texte	Détaillé dans le texte					
		HIP / frittage		Détaillé dans le texte						
	W-Ni	Eléments chimiques	Si la fraction volumique de la matrice diminue ⇒ ↗ taille particules quand le frittage est effectué à 1400°C [LOB91]						Si la teneur en W est élevée ⇒ ↗ vitesse de retrait car intensification de la diffusion causée par une augmentation de l'aire de contact entre particules de tungstène et matrice [LOB91]	
Terminaires	W-Ni-Fe-(Co)	Broyage : ↘ taille des particules avant frittage		⇒ ↘ [ERO94] (avec ou sans Co)			↘ [ERO94] (avec Co)			
		↗ Durée de broyage	⇒ ↘ [ÖZK94] (*)	(*, **) ⇒ ↗ car formation homogène du liquide [ÖZK94]		⇒ ↗ [ÖZK94]	⇒ ↗ [ÖZK94] (**)		Broyage + frittage en phase solide ⇒ Frittage activé mécaniquement car favorisé par l'énergie emmagasinée par écrouissage et par une distribution homogène des phases secondaires [RYU00b]	
		Type de broyage		Poudres broyées dans un attriteur : meilleure densification car broyage de plus haute énergie et qui conduit à des poudres plus fines qu'avec un broyeur planétaire [ÖZK94]		Poudres broyées dans le turbula ⇒ ↗ la taille des poudres initiales [ERO00]				
		↗ Pression de compaction					↗ [ERO94] (avec Co)			
		Température de frittage		>1500°C et frittage en phase liquide ⇒ bonne densification [ERO00]		↗ ⇒ ↘ [ERO00]				
		Type de frittage	Broyage mécanique + frittage en phase solide ⇒ ↘ taille des particules par rapport aux poudres mélangées et frittées en phase liquide [RYU00b]				Broyage mécanique + frittage en phase solide ⇒ ↘ [RYU00b]			
		↗ Durée de frittage		⇒ ↗ à 1460°C [PAR89]						

* La contiguité C_{ww} est définie par : $C_{ww} = \frac{2N_{ww}}{2N_{ww} + N_{wm}}$ [Equation I.12] avec N_{ww} et N_{wm} : nombre d'aires interfaciales tungstène/tungstène et tungstène/matrice,

respectivement

I.4.3. Conclusions

Le tableau I.13 résume les principaux effets des divers paramètres de frittage évoqués dans ce paragraphe.

Tableau I.13 : Bilan de l'effet des paramètres de frittage pour les alliages de tungstène

Table I.13. : Summary of the effects of the sintering parameters for tungsten alloys

Parameters	Features	Explanation
Reducing atmosphere : hydrogen	Increases densification	Reduction of oxides
High sintering temperature	Increases densification Reduces contiguity and sintering time Low mechanical properties	Favours diffusion
High heating rate	Avoids grain and particle growth during sintering	
Long sintering time	Increases the densification which tends to saturate Increases transgranular fracture ratio	Favours diffusion
Previous milling	Increases densification and homogeneization Reduces both the sintering time and temperature	Reduction of both the grain* and particle sizes and increase of the defects density

Tous les paramètres n'ont pas des effets bénéfiques sur les propriétés des matériaux frittés. Dans le cas des alliages de tungstène, un compromis serait de fritter sous hydrogène des poudres broyées avec une vitesse de montée en température élevée et une température et une durée de frittage modérées.

Le broyage mécanique est une technique performante pour obtenir des poudres nanocristallines. Leur intérêt majeur réside dans la forte diminution de la durée et de la température de frittage.

Dans le cadre de l'étude, la dispersion d'oxydes d'yttrium dans des matériaux à base de tungstène élaborés par broyage devrait permettre de réduire la taille des grains* du tungstène lors de l'opération de frittage et ainsi d'améliorer encore l'opération de frittage.

Synthèse et conclusions

Ce premier chapitre a permis à la fois :

- *de présenter la démarche scientifique conduisant au choix du matériau à développer qui dicte sa méthode d'élaboration. Un alliage nanostructuré de tungstène renforcé par des dispersions d'oxyde d'yttrium semble être prometteur pour répondre au cahier des charges. L'alliage doit en effet présenter une bonne résistance mécanique à une température très élevée comprise entre 1000°C et 1200°C. Le choix retenu devrait avoir l'avantage supplémentaire d'une bonne résistance à la corrosion par les métaux liquides. Ce dernier paramètre ne sera toutefois pas étudié.*

* : la taille des grains a un effet important sur la température de frittage : fritter un matériau nanocristallin comme TiO₂ sous une pression de 1 GPa ou avec des éléments dopants tels que l'yttrium peut réduire fortement les températures de frittage en supprimant la croissance des grains. Le transport atomique par diffusion est plus rapide dans les matériaux nanocristallins que dans les échantillons avec des tailles de grains supérieures. La porosité présente dans les matériaux nanophasés peut également contribuer à éviter la croissance des grains [SIE91].

-
- *et de faire le point sur les acquis concernant le fluage, les propriétés du tungstène et de ses alliages, en particulier ceux renforcés par des dispersions d'oxydes et de présenter les paramètres des techniques de métallurgie des poudres (broyage mécanique, compactage et frittage) nécessaires à la définition des conditions opératoires spécifiques aux alliages de tungstène du présent projet. Les conditions d'élaboration adoptées seront présentées dans le chapitre II.*

Références bibliographiques

- [ABD94] M. ABDELLAOUI, E. GAFFET
Mechanical Alloying in a Planetary Ball Mill : Kinematic Description
Journal de Physique IV, Colloque C3, Supplément au journal de Physique III, Vol. 4, Février 1994, C3, pp. 291-296
- [ABD95] M. ABDELLAOUI, E. GAFFET
The Physics of Mechanical Alloying in a Planetary Ball Mill : Mathematical Treatment
Acta Metall. Mater., 43, n°3, 1995, pp. 1087-1098
- [AIK91] B.J.M. AIKIN, T.H. COURTNEY, D.R. MAURICE
Reaction Rates During Mechanical Alloying
Materials Science and Engineering, A147, 1991, pp. 229-237
- [AIK93] B.J.M. AIKIN, T.H. COURTNEY
The Kinetics of Composite Particles Formation During Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions A, 24A, March 1993, pp. 647-657
- [AMA72] I. AMATO
On the mechanism of activated sintering of tungsten powders
Mater. Sci. Eng., 10, 1972, pp. 15-22
- [ARD97] A.J. ARDELL
Harper-Dorn Creep. Predictions of the Dislocation Network Theory of High Temperature Deformation
Acta Mater., 45, n°7, 1997, pp. 2971-2981
- [ARU91] V.J. ARUNACHALAM, R. JUNDARESAH,
Chapter 4 : „Powder Metallurgy“ in Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment.
Processing of metals and alloys, VCH, Weinheim, 15, 1991, pp. 139-192
- [ASH72] M.F. ASHBY,
A First Report on Deformation – Mechanisms Maps
Acta Metallurgica, 20, 1972, pp 887-897
- [ASH98] M.F. ASHBY et D.R.H. JONES,
Matériaux : Propriétés et Applications 1,
Dunod, Paris, 1998, pp 147-167
- [AVE00] M.N. AVETTAND-FENOEL,
Analyse de la granulométrie de poudres de tungstène élaborées par mécanosynthèse,
D.E.A. Sciences des Matériaux, Lille1, 2000
- [AVE01] M.-N. AVETTAND-FENOEL, R. TAILLARD, R. S. de FIGUEIREDO, J. FOCT
Choix des matériaux adaptés au fluage à très haute température. Etude bibliographique.
Rapport présenté au CEA. Référence n°SAV 28047/VCH, février 2001.
- [AVE01b] M.-N. AVETTAND-FENOEL, R. TAILLARD, J. FOCT
Frittage des alliages à base de tungstène. Rapport bibliographique.
Rapport présenté au CEA. Référence n°SAV 28047/VCH, juillet 2001.
- [BAR97] J. BARRALIS, G. MAEDER,
Précis de Métallurgie : Elaborations, Structures-Propriétés, Normalisation, AFNOR, Nathan, Paris, 1997, pp 205-206

- [BAR00] C. BARBEAU
Structure dans les matériaux élaborés sous HIP : cas des alliages à base de tungstène par frittage et du carbure de titane par combustion autopropagée
Thèse, Université de Poitiers, 13 mars 2000, n° d'ordre : 00-2256
- [BEN74] J.S. BENJAMIN, T.E. VOLIN
The Mechanism of Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions, 5, August 1974, pp. 1929-1934
- [BEN76] J.S. BENJAMIN
Mechanical Alloying
Scient. Amer., 234, 1976, pp. 40-48
- [BEN77] J.S. BENJAMIN, M.J. BOMFORD
Dispersion Strengthened Aluminium Made by Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions A, 8A, August 1977, pp. 1301-1305
- [BEN81] J.S. BENJAMIN, R.D. SCHELLENG
Dispersion Strengthened Aluminium – 4 Pct Magnesium Alloy Made by Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions A, 12A, October 1981, pp. 1827-1832
- [BEN82] DR. ING. BENESOVSKY
Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe
Vorträge im Rahmen des Plansee Bildungsprogramms
Metallwerk Plansee GmbH, Reutte, 1982
- [BLA96] O. BLASCHKO, M. PREM, G. LEICHTFRIED
Porosity evolution during sintering in tungsten powders of different grain sizes
Scripta Materialia, 34, n°7, 1996, pp. 1045-1049
- [BLO94] The Encyclopedia of Advanced Materials
Editors : David Bloor, Richard J. Brook, Merton C. Flemings, Subhash Mahagan, Vol. 1, 1994,
Cambridge University Press Pergamon, pp. 63-66
- [BOD91] M. BODART, D. BRENET, F. MORET
Kinematics of the Mechanical Alloying Process
Proceedings of the ASM International Conference on Advanced Materials and Processes –
Paris – 11-13 Septembre 1991
- [BRA92] E.A. BRANDES, G.B. BROOK
Smithells Metals Reference Book, 7th Edition . Butterworth Heinemann, editors. Oxford, 1992
- [BUR90] N. BURGIO, A. IASONNA, M. MAGINI, F. PADELLA
Mechanical Alloying of the Fe-Zr System in Different Milling Conditions
Colloque de physique, Colloque C4, 51, n°14,15 juillet 1990, pp. 265-271
- [CAP01] C. CAPDEVILA, H.K.D.H. BHADESHIA
Manufacturing and Microstructural Evolution of Mechanically Alloyed Oxide Dispersion
Strengthened Superalloys
Advanced Engineering Materials, 3, n°9, 2001, pp. 647-656
- [CAZ74] R. CAZAUD, R. LE ROUX
„Métallurgie des poudres“ dans Métallurgie – Mise en forme et traitements. Aide- mémoire
69^{ème} Edition, Dunod, Bordas, 1974, pp. 95-138
- [CHA94] C. CHAUSSE
Etude du frittage en phase solide d'un alliage base tungstène : influence du broyage des
poudres
Thèse, Université de Limoges, 16 décembre 1994, n° d'ordre 1994-44

- [CHA03] L. CHAFFRON, Y. LE BOUAR, G. SAINT AYES, G. MARTIN
Transformations de phases dans les alliages forcés.
La Revue de Métallurgie – CIT / Science et Génie des Matériaux, X^{ième} année, février 2003, pp. 184-192
- [CHE92] Y. CHEN
Contribution à la Physique du Procédé de Mécanosynthèse
Thèse, Université de Paris XI, Centre d'Orsay, n° 2284, 22 octobre 1992
- [CHI96] Y.H. CHIOU, Y.S. ZU, S.T. LIN
Partition of tungsten in the matrix phase for liquid phase sintered 93 % W – 4.9 % Ni – 2.1 % Fe
Scripta Materialia, 34, n°1, 1996, pp. 135-140
- [CHU79] K.S. CHURN, D.N. YOON
Pore formation and its effect on mechanical properties in W-Ni-Fe heavy alloy
Powder Metallurgy, 22, n°4, 1979, pp. 175-178
- [CHU02] K.H. CHUNG, J. LEE, R. RODRIGUEZ, E.J. LAVERNIA
Grain Growth Behavior of Cryomilled INCONEL 625 Powder During Isothermal Heat Treatment
Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, January 2002, pp. 125-134
- [CIZ68] G. CIZERON
Le frittage sous son aspect physico-chimique
Industrie Céramique, août – septembre 1968, n° 609 – 610.
- [DAL96] M.P. DALLIMORE, P.G. Mc CORMICK
Dynamics of Planetary Ball Milling : A Comparison of Computer Simulated Processing Parameters with CuO / Ni Displacement Reaction Milling Kinetics
Materials Transactions, JIM, 37, n°5, 1996, pp. 1091-1098
- [DAV88] R.M. DAVIS, B. Mc DERMOTT, C.C. KOCH
Mechanical Alloying of Brittle Materials
Metallurgical Transactions A, 19A, December 1988, pp. 2867-2874
- [DON92] R.G. O'DONNELL, S.J. ALKEMADE, R.L. WOODWARD
Effect of sinter duration on the mechanical properties of a tungsten alloy
Journal of Materials Science, 27, 1992, pp. 6490-6494
- [EDM79] D.V. EDMONDS, P.N. JONES
Interfacial embrittlement in liquid phase sintered tungsten heavy alloys
Metallurgical Transactions A, 10 A, March 1979, pp. 289-295
- [EKB91] L.B. EKBOM
The distribution and influence of impurities in tungsten heavy metals
Refractory Metals and Hard materials 10, 1991, pp. 155-159
- [ELE01] M. SHERIF EL ESKANDARANY
Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials
William Andrew Publishing, Noyes Publications, Norwich (NY), 2001
- [ERO94] S. EROGLU, T. BAYKARA
Effect of processing variables on densification of the 92.5% W-5.25%Ni-2.25%Fe heavy metals
Powder Metallurgy World Congress, Les éditions de physique, Paris, 6-9 juin 1994, tome 3, pp. 2013-2016
- [ERO00] S. EROGLU, T. BAYKARA
Effects of powder mixing techniques and tungsten powder size on the properties of tungsten heavy alloys
Journal of Materials Processing Technology, 103, 2000, pp. 288-292

- [EUD] M. EUDIER
Fabrication des produits frittés
Techniques de l'Ingénieur, MC2, Métallurgie des poudres, M 864, pp. 1-9
- [FAR87] S. FAROOQ, A. BOSE, R.M. GERMAN
Theory of liquid phase sintering : model experiments on W-Ni-Fe heavy alloy system
Progr. In Powder Metall., 43, 1987, pp. 65-77
- [FOC94] J. FOCT, R.S. de FIGUEIREDO
Mössbauer Study of Phase Transformation Induced by Mechanosynthesis in Fe₄N Nitrides
NanoStructured Materials, 4, n° 6, 1994, pp. 685-697
- [FOU77] D. FOURNIER,
Etude du comportement en fatigue oligocyclique d'un alliage base nickel par des précipités déformables,
Thèse, Université de Poitiers, 1977, n° d'ordre 260, p16
- [GAF91] E. GAFFET
Ball Milling : an E - v - T Parameter Phase Diagram
Materials Science and Engineering A135, 1991, pp. 291-293
- [GAF91b] E. GAFFET, C. LOUISON, M. HARMELIN, F. FAUDOT
Metastable Phase Transformations Induced by Ball Milling in the Cu - W System
Materials Science and Engineering, A134, (1991), pp. 1380-1384
- [GAL00] D. GALLET, J. DHERS, R. LEVOY
Creep Laws for Refractory Metals and Alloys at Temperatures between 900 and 1100°C
Proceedings of the 5th International Conference on Tungsten, Hard Metals and Refractory Alloys, Edited by Mark S. Greenfield and James J. Oakes, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, 2000, pp. 189-196
- [GAL01] D. GALLET, J. DHERS, R. LEVOY, P. POLCIK
Creep Laws for Refractory Tungsten Alloys between 900 and 1100°C under Low Stress
15th International Plansee Seminar, Eds G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner, Plansee Holding AG, Reutte, I, 2001, pp. 277-292
- [GER83] R.M. GERMAN
Diffusional activated sintering – densification, microstructure and mechanical properties
The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 19, n°4, 1983, pp. 227-287
- [GER86] R.M. GERMAN
The effect of the binder phase melting temperature on enhanced sintering
Metallurgical Transactions A, Vol. 17 A, May 1986, pp. 903-906
- [GER87] R.M. GERMAN, S. FAROOQ
An update on the theory of liquid phase sintering
Proceeding of the International Institute for the Science of Sintering Symposium, Tokyo, nov. 1987, pp. 459-464
- [GES72] G.H. GESSINGER, H.F. FISCHMEISTER
A modified model for the sintering of tungsten with nickel additions
Journal of the Less-Common Metals, 27, 1972, pp. 129-141
- [GER96] R.M. GERMAN
Sintering Theory and Practice
John Wiley & Sons. Inc., New York, 1996

- [GOU01] C. GOUJON, P. GOEURIOT, P. DELCROIX, G. LE CAËR
Mechanical Alloying during Cryomilling of a 5000 Al Alloy / AlN Powder : the Effect of Contamination
Journal of Alloys and Compounds, 315, 2001, pp. 276-283
- [GRA94] M. GRARDEL
Mécanosynthèse d'acier ferritique O.D.S. : paramètres du procédé et microstructure du matériau
Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 17 juin 1994
- [GUE86] J.Y. GUEDOU,
Choix des matériaux dans les turboréacteurs
SNECMA, conférence EUDIL, avril 1986
- [GUM98] P. GUMBSCHE, J. RIEDLE, A. HARTMAIER, H.F. FISCHMEISTER,
Controlling Factors for the Brittle-to-ductile Transition in Tungsten Single Crystals,
Science, 282, 13 November 1998, pp 1293-1295
- [GUR94] GURWELL
Solid state sintering of tungsten heavy alloys
Proceedings of the Second International Conference on Tungsten and Refractory Metals, (eds : A Bose, R.J. Dowding), MPIF, New Jersey, 1994, p. 65
- [HAR58] J.G. HARPER, L.A. SHEPARD, J.E. DORN
Creep of Aluminium under Extremely Small Stresses
Acta Metallurgica, 6, 1958, pp. 509-518
- [HAR01] J.R. HARRIS, J.R.D. WATTIS, J.V. WOOD
A Comparison of Different Models for Mechanical Alloying
Acta Mater., 49, 2001, pp. 3991-4003
- [HAZ01] L. E. HAZELTON
The Effect of Composition and Milling Conditions on the Structure of Mechanically Alloyed Mg-Al Based Alloys
Metallurgical and Materials Transactions A, 23A, dec 2001, pp. 3099-3108
- [HEI97] M. HEILMAIER, F.E.H. MÜLLER, L. SCHULTZ,
High Temperature Deformation Behaviour of the ODS Nickel-Base Superalloy PM 1000,
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar^c, 1, 1997, pp 844-856
- [HOC] Hochleistungswerkstoffe Liefer- und Leistungsprogramm.
Plansee
pp 31-32
- [HON68] R.W.K. HONEYCOMBE,
The Plastic Deformation of Metals,
Edward Arnold, Londres, 1968, pp 352-396
- [HON68b] R.W.K. HONEYCOMBE,
The Plastic Deformation of Metals,
Edward Arnold, Londres, 1968, pp 389-390
- [ISH91] Y. ISHIWATA, Y. ITOH, H. KASHIWAYA
Hot isostatic pressing and sintering behavior of yttrium oxide dispersed tungsten
Hot Isostatic Pressing Int. Conf. 3rd, 1991, pp. 433-437
- [ISH95] Y. ISHIWATA, Y. ITOH, R. WATANABE,
Comportement d'un composite de tungstène comportant une dispersion d'oxyde d'yttrium soumis à la corrosion dans un métal fondu et mécanisme de cette corrosion,
J. Japan Inst. Metals, 59, n°7, 1995, pp 761-768

- [ISH96] Y. ISHIWATA, Y. ITOH,
Development of Y_2O_3 Dispersed Tungsten Composite and Its Applications, Proceedings of the 7th International Tungsten Symposium September 24th-27th, 1996, Goslar Germany International Tungsten Industry Association, pp 371-382
- [ITO96] Y. ITOH, Y. ISHIWATA
Strength Properties of Yttrium – Oxide – Dispersed Tungsten Alloy
JSME International Journal, Series A, 39, n°3, 1996, pp. 429-434
- [IVA97a] E.Y. IVANOV, B.D. BRYSKIN
The solid state synthesis of the W – 25 wt % Re using a mechanical alloying approach
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar
Eds G. Kneringer, P. Rödhammer and P. Wilhartitz
Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp. 631-640
- [IVA97 ou b] E. IVANOV, C.E. WICKERSHAM, Jr.
Compaction of Mechanically Milled Pure Nanocrystalline Tungsten
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar, Eds G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz, Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp. 207-216
- [IVA98] E.Y. IVANOV, C. SURYANARAYANA, BD. BRYSKIN
Synthesis of a Nanocrystalline W-25 wt.% Re Alloy by Mechanical Alloying
Materials Science and Engineering A251, 1998, pp. 255-261
- [KEC01] J. KECSKES, M.D. TREXLER, B.R. KLOTZ, K.C. CHO, R.J. DOWDING
Densification and Structural Change of Mechanically Alloyed W-Cu Composites
Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, Nov. 2001, pp. 2885-2893
- [KER92] M.C. KERR, J.S. REED
Comparative Grinding Kinetics and Grinding Energy During Ball Milling and Attrition Milling
American Ceramic Society Bulletin, 71, n°12, December 1992, pp. 1809-1816
- [KIT99] Y. KITSUANI, H. KURISHITA, H. KAYANO, Y. HIRAOKA, T. IGARASHI, T. TAKIDA
Microstructure and Impact Properties of Ultrafine Grained Tungsten Alloys Dispersed with TiC
Journal of Nuclear Materials 271 et 272, 1999, pp 423-428
- [KOC91] C.C. KOCH
Chapter 5 „Mechanical Milling and Alloying“
In Materials Science and Technology : A Comprehensive Treatment
Edited by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer
Processing of Metals and Alloys
Volume Editor R.W. Cahn VCH, Weinheim, 15, 1991, pp. 194-245
- [KOC93] C.C. KOCH
The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Materials Produced by Mechanical Attrition : A Review
NanoStructured Materials, 2, 1993, pp. 109-129
- [KOC97] C.C. KOCH
Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Milling : Problems and Opportunities
NanoStructured Materials, 9, 1997, pp. 13-22
- [KOT64] N.C. KOTHARI
Effects of particle size on the sintering kinetics in tungsten powder
Powder Metallurgy, 7, n°14, 1964

- [KRA] G.L. KRASKO
Effect of impurities on the Electronic Structure of Grain Boundaries and Intergranular Cohesion in Tungsten
- [KRA03] M. KRASNOWSKI, T. KULIK
FeAl-TiN Nanocomposite Produced by Reactive Ball Milling and Hot Pressing Consolidation
Scripta Materialia, 48, 2003, pp. 1489-1494
- [LAN00] T.G. LANGDON
The Significance of Diffusion Creep and Harper-Dorn Creep at Low Stresses
Published in 'Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures'
Key Engineering Materials, 171-174, 2000, pp. 205-212
- [LAN02] T.G. LANGDON
Creep at Low Stresses : an Evaluation of Diffusion Creep and Harper-Dorn Creep as Viable Creep Mechanisms
Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, 2002, pp. 249-259
- [LAU97] M.L. LAU, H.G. JIANG, R.J. PEREZ, J. JUAREZ-ISLAS, E.J. LAVERNIA
Synthesis and Characterization of Bulk Nanocrystalline M50 Steel by Cryomilling
NanoStructured Materials, 9, 1997, pp. 157-160
- [LEA83] C. LEA, B.C. MUDDLE, D.V. EDMONDS
Segregation to interphase boundaries in liquid phase sintered tungsten alloys
Metallurgical Transactions A, 14A, April 1983, pp. 667-677
- [LEB93] P. LE BRUN, L. FROYEN, L. DELAHEY
The Modelling of the Mechanical Alloying Process in a Planetary Ball Mill : Comparison Between Theory and in - situ Observations
Materials Science and Engineering, A161, 1993, pp. 75-82
- [LEE90] W.S. LEE,
Corrélation entre la microstructure et les propriétés mécaniques des matériaux à base de tungstène soumis au cisaillement à grande vitesse,
Thèse, Université de Nantes, 1990, n° d'ordre : 90NANT2024
- [LEE01] J. LEE, F. ZHOU, K.H. CHUNG, N.J. KIM, E.J. LAVERNIA
Grain Growth of Nanocrystalline Ni Powders Prepared by Cryomilling
Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, December 2001, pp. 3109-3115
- [LEI] G. LEICHTFRIED
Thoria-free ODS Tungsten Materials
pp. 319-326
- [LEM81] I. LE MAY,
Principles of Mechanical Metallurgy,
Edward Arnold, New York, 1981, p 338
- [LEM81b] I. LE MAY,
Principles of Mechanical Metallurgy,
Edward Arnold, New York, 1981, p 349
- [LOB91] A.L. LOBOV, O.V. BASARGIN, V.N. PLECHEV
Solid phase sintering of W-Ni and W-Ni-Fe alloys
Science of Sintering, 22, 1991, pp. 105-111
- [LOU97] P. LOURS, J. ALEXIS, G. BERNHART,
High Temperature Oxidation Behaviour and Creep Properties of ODS Alloys PM 2000,
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar, 1, 1997, pp 869-886

- [MAB97] M. MABUCHI, K. OKAMOTO, N. SAITO, M. NAKANISHI, K. SHIMOJIMA, Y. YAMADA, M. NAKAMURA, T. ASAHINA, T. IGARASHI
The Mechanical Properties of W-1%La₂O₃ Sheets
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar, Eds G. Kneringer, P. Rödhammer and P. Wilhartitz, Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp. 40-50
- [MAG93] M. MAGINI, N. BURGIO, A. IASONNA, S. MARTELLI, F. PADELLA, E. PARADISO
Analysis of Energy Transfer in the Mechanical Alloying Process in the Collision Regime
Journal of Materials Synthesis and Processing, 1, n°3, 1993, pp. 135-144
- [MAK01] P. MAKAROV, K. POVAROVA
Principles of the Alloying of Tungsten and Development of the Manufacturing Technology for the Tungsten Alloys
15th International Plansee Seminar, Eds G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner, Plansee Holding AG, Reutte, 1, 2001, pp. 464-484
- [MAK02] P. MAKAROV, K. POVAROVA
Development of Tungsten-based Vacuum Melted and Powder Structural Alloys
International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 20, 2002, pp. 277-285
- [MAU90] D.R. MAURICE, T.H. COURTNEY
The Physics of Mechanical Alloying : A First Report
Metallurgical Transactions A, 21A, February 1990, pp. 289-303
- [MOO92] I.H. MOON, J.H. KIM, M.J. SUK, K.M. LEE, J.K. LEE
Observation of W particle growth in a W powder compact during sintering in a non reducing atmosphere
Refractory Metals and Hard Materials 11, 1992, pp. 309-315
- [MOO97] I.H. MOON, S.S. RYU, J.C. KIM
Sintering behaviour of mechanical alloyed W – Cu composite powder
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar
Eds G. Kneringer, P. Rödhammer and P. Wilhartitz
Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp. 16-26
- [MUR74] G. MURRY
Le fluage des métaux. IRSID-OTUA, Propriétés d'emploi des aciers – Etudes de base –1974
- [MUR98] B.S. MURTY, S. RANGANATHAN
Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying / Milling
International Material Reviews, 43, n°3, 1998, pp 101-140
- [NAB89] F.R.N. NABARRO
The Mechanism of Harper-Dorn Creep
Acta Metall., 37, n°8, 1989, pp. 2217-2222
- [OKA00] H. OKAMOTO
W-Y (Tungsten – Yttrium)
Journal of Phase Equilibria, Vol. 21, n°6, 2000, p. 575
- [OLE96] D. OLESZAK, P.H. SHINGU
Nanocrystalline Metals Prepared by Low Energy Ball Milling
J. Appl. Phys., 79, n°6, 15 March 1996, pp 2975-2980
- [ÖVE98] M.L. ÖVEÇOĞLU, B. OZKAL, C. SURYANARAYANA
A comparison of the sintering characteristics of ball milled and attritor milled W-Ni-Fe heavy alloy
Journal of Materials Research, 11, n°7, 1998, pp. 1673-1682

- [ÖZK94] B. ÖZKAL, M.L. ÖVEÇOĞLU
Effects of high energy ball milling of 90W-7Ni-3Fe heavy alloy powders on subsequent liquid phase sintering practice
Powder Metallurgy World Congress PM94, Les éditions de physique, Paris, 3, 6-9 juin 1994, pp. 2009-2012
- [PAN90] S. PANDIAN, S.V. NAGENDER NAIDU, P. RAMA RAO
W-Y (Tungsten – Yttrium)
Binary Alloy Phase Diagrams, 3, 1990, pp. 3531-3532
- [PAR89] J.K. PARK, S.J.L. KANG, K.Y. EUN, D.N. YOON
Microstructural change during liquid phase sintering of W – Ni – Fe alloy
Metallurgical Transactions A, 20 A, May 1989, pp. 837-845
- [PAR91] E. PARADISO, A. IASONNA, M. MAGINI, S. MARTELLI, F. PADELLA
On the Energy Transfer Mechanism in the Ball Milling Powder Processing
from European Workshop on Ordering and Disordering in Alloys, Edited by A.R. Yavari, Elsevier Applied Science, Grenoble, Juillet 1991
- [PAR01] S. PARK, D.K. KIM, S. LEE, H.J. RYU, S.H. HONG
Dynamic Deformation Behavior of an Oxide Dispersed Tungsten Heavy Alloy Fabricated by Mechanical Alloying
Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, August 2001, pp. 2011-2020
- [PAS] H. PASTOR,
Propriétés du tungstène et de ses alliages,
Techniques de l'Ingénieur MB5
- [PAT84a] B.R. PATTERSON, L.A. BENSON
The effect of powder size distribution on sintering
Progr. In Powder Met., 39, 1984, pp. 215-230
- [PAT84b] B.R. PATTERSON, J.A. GRIFFIN
Effect of particle size distribution on sintering of tungsten
Modern Dev. In Powder Met., 15, 1984, pp. 279-288
- [PER96] R.J. PEREZ, B. HUANG, E.J. LAVERNIA
Thermal Stability of Nanocrystalline Fe-10wt%Al Produced by Cryogenic Mechanical Alloying
NanoStructured Materials, 7, n°5, 1996, pp. 565-572
- [PER98] B.J. PEREZ, H.G. JIANG, C.P. DOGAN, E.J. LAVERNIA
Grain Growth of Nanocrystalline Cryomilled FeAl Powders
Metallurgical and Materials Transactions A, 29A, October 1998, pp. 2469-2475
- [POV87] K.B. POVAROVA, A.S. DRACHINSKII, YU.O. TOLSTOBROV, A.V. KRAINIKOV, V.N. SLYUNYAEV, V.A. BALASHOV, A.P. POPOV, K.I. KONOVALOV,
Influence of Microalloying on the Cold Brittleness Temperature of Tungsten, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally, n°1, 1987, pp. 134-141
- [POV94] K.B. POVAROVA, P.V. MAKAROV, S.S. LUK'YANCHIKOVA, E.K. ZAVARZINA,
Effect of High-Energy Ball Milling on Structure and some Properties of Powder Tungsten Alloys,
Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk, Metally, n°6, 1994, pp. 113-123
- [POV98] K.B. POVAROVA, O.A. BANNYKH, E.K. ZAVARZINA,
Tungsten Alloys with Rhenium, Carbides and Oxides : Production and Properties
Proceedings of the 4th International Conference on Tungsten Refractory Metals and Alloys : Processing, Properties and Applications, 1998, Eds Animesh Bose and Robert J. Dowding, MPIF, Princeton New Jersey, pp. 279-289

- [PRZ02] M.A. PRZYSTUPA, A.J. ARDELL
Predictive Capabilities of the Dislocation- Network Theory of Harper Dorn Creep
Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, 2002, pp. 231-239
- [RAG01] T. RAGHU, R. SUNDARESAN, P. RAMAKRISHNAN, T.R. RAMA MOHAN
Synthesis of Nanocrystalline Copper-tungsten Alloys By Mechanical Alloying
Materials Science and Engineering, A304-306, 2001, pp. 438-441
- [REN95] S. RENAUD
Elaboration de Poudres Ti_2Be_{17} , Al - Be et Al - Be - Ti par Mécano-synthèse, et Etude
Préliminaire de leur Consolidation
Thèse, Ecole Centrale de Paris, n° 1995-53, 13 décembre 1995
- [RIE67] G.D. RIECK,
Tungsten and its compounds,
Pergamon Press, Norwich, 1967, p. 34
- [RIE67b] G.D. RIECK,
Tungsten and its compounds,
Pergamon Press, Norwich, 1967, pp. 42-44
- [RUA88] O.A.RUANO, J. WADSWORTH, O.D. SHERBY
Harper-Dorn Creep in Pure Metals
Acta Metall., 36, n°4, pp. 1117-1128, 1988
- [RYU00a] H.J. RYU, S.H. HONG
Effects of sintering conditions on mechanical properties of mechanically alloyed tungsten
heavy alloys
Key Engineering Materials, 183-187, 2000, pp. 1291-1296
Trans tech Publications
- [RYU00 ou b] H.J. RYU, S.H. HONG, W.H. BAEK
Microstructure and Mechanical Properties of Mechanically Alloyed and Solid State Sintered
Tungsten Heavy Alloys
Materials Science and Engineering A291, 2000, pp. 91-96
- [SCH87] W. SCHATT, W.A. KAYSSER, S. ROLLE, A. SIBILLA, E. FRIEDRICH, G. PETZOW
Influence of dislocation density on solid state and liquid phase sintering of W - Ni
Powder Metallurgy International, 19, n°1, 1987, pp. 14-18 & n°2, 1987, pp. 37-39
- [SCH90] S. SCHIDER
Hochschmelzende Metalle : Pulvermetallurgische Werkstoffe für High-Tech-Anwendungen
Die Bibliothek der Technik, Band 44
Verlag moderne Industrie, Plansee, München, 1990
- [SCH92] G.B. SCHAFFER, P.G. McCORMICK
On the Kinetics of Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions A, 23A, April 1992, pp. 1285-1290
- [SCH97] W. SCHATT, K.-P. WIETERS
Powder Metallurgy : Processing and Materials
European Powder Metallurgy Association, Screwsbury (UK), pp 60-61
- [SIE91] R.W. Siegel,
Chapter 13 : „Cluster Assembly of Nanophase Materials“ in Materials Science and
Technology. A Comprehensive Treatment.
Processing of metals and alloys, VCH, Weinheim, 15, pp. 584-614

- [SHA03] L. SHAW, M. ZAWRAH, J. VILLEGAS, H. LUO, D. MIRACLE
Effects of Process Control Agents on Mechanical Alloying of Nanostructured Aluminum Alloys
Metallurgical and Materials Transactions A, 34A, January 2003, pp. 159-170
- [SIN80] R.F. SINGER, W.-C. OLIVER, W.-D. NIX
Identification of Dispersoid Phases Created in Aluminum During Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions A, 11A, November 1980, pp. 1895-1901
- [SYE 97] SYED ASIF, PETHICA,
Nanoindentation Creep of Single Crystal Tungsten and Gallium Arsenide, *Philosophical Magazine A*, 76, n°6, 1997, pp 1105-1118
- [SZO99] P. SZOZDOWSKI, G. WELSCH,
Shaping of Grain Architecture in Tungsten Using Selective Doping,
Scripta Materialia, 41, n°11, 1999, pp 1241-1245
- [TEL01] V.L. TELLKAMP, A. MELMED, E.J. LAVERNIA
Mechanical Behavior and Microstructure of a Thermally Stable Bulk Nanostructured Al Alloy
Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, Sept. 2001, pp. 2335-2343
- [TIE65] T.E. TIETZ AND J.W. WILSON,
Behavior and Properties of Refractory Metals,
Edward Arnold, London, 1965, pp 285-292
- [TIE65b] T.E. TIETZ AND J.W. WILSON,
Behavior and Properties of Refractory Metals,
Edward Arnold, Londres, 1965, p 33
- [TIE65c] T.E. TIETZ AND J.W. WILSON,
Behavior and Properties of Refractory Metals,
Edward Arnold, Londres, 1965, pp 314-318
- [TIE86] J.K. TIEN, T.E. HOWSON
,Nickel Alloys : Creep resistance Improvement'
Encyclopedia of Materials Science and Engineering
M.B. Bever, Editor in Chief, Pergamon, Oxford, 4, 1986, pp. 3185-3188
- [UME02] M. UMEMOTO, B. HUANG, K. TSUCHIYA, N. SUZUKI
Formation of Nanocrystalline Structure in Steels by Ball Drop Test
Scripta Materialia 46, 2002, pp. 383-388
- [VAS02] L.S. VASIL'EV, S.F. LOMAEVA
Analysis of Mechanisms Limiting the Dispersity of Powders Produced by Ball Milling
The Physics of Metals and Metallography, 93, n°2, 2002, pp. 166-174
- [WAN94] J.N. WANG, T.G. LANGDON
An Evaluation of the Rate-Controlling Flow Process in Harper-Dorn Creep
Acta Metall. Mater., 42, n°7, 1994, pp. 2487-2492
- [WAN95] J.N. WANG, T.G. NIEH
Effects of the Peierls Stress on the Transition from Power Law Creep to Harper-Dorn Creep
Acta Metall. Mater., 43, n°4, 1995, pp. 1415-1419
- [WAT95] R. WATANABE, H. HASHIMOTO, G.G. LEE
Computer Simulation of Milling Ball Motion in Mechanical Alloying (Overview)
Materials Transactions, JIM, 36, n°2, 1995, pp. 102-109

- [WEI97] S. WEINBRUCH, A. ANASTASSIADIS, H.M. ORTNER, H.P. MARTING, P. WILHARTITZ,
High temperature Oxidation of Fe- and Ni-Based Oxide Dispersion Strengthened Superalloys PM 2000 and PM 1000,
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar - Eds G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz - Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp 857-868
- [WHI00] J.D. WHITTENBERG, P. GRAHLE, R. BEHR, E. ARZT, M.G. HEBSUR
Elevated Temperature Compressive Strength Properties of Oxide Dispersion Strengthened NiAl after Cryomilling and Roasting in Nitrogen
- [WIT92] J.P. WITTENAUER, T.G. NIEH, J. WADSWORTH
Refractory Metals Forum : Tungsten and Its Alloys
Advanced Materials and Processes, 9, 1992, pp. 28-37
- [WOJ 97] K. WOJTASIK, S. STOLARZ
The Structure and Properties of the Contact Materials Tungsten-Silver with Rare Earth Metal Oxide Additions
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar – Eds : G. Kneringer, P. Rödhammer and P. Wilhartitz – Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp. 393-400
- [YIH79] S.W.H. YIH ET C.T. WANG,
Tungsten : Sources, Metallurgy, Properties and Applications,
Plenum Press, New York, 1979, pp. 271-277
- [YIH79b] S.W.H. YIH ET C.T. WANG,
Tungsten : Sources, Metallurgy, Properties and Applications,
Plenum Press, New York, 1979, pp. 280-285
- [YIH79c] S.W.H. YIH ET C.T. WANG,
Tungsten : Sources, Metallurgy, Properties and Applications,
Plenum Press, New York, 1979, pp. 309-310
- [YIH79d] S.W.H. YIH ET C.T. WANG,
Tungsten : Sources, Metallurgy, Properties and Applications,
Plenum Press, New York, 1979, pp. 302-303
- [ZHA01] X. ZHANG, H. WANG, J. NARAYAN, C.C. KOCH
Evidence for the Formation Mechanism of Nanoscale Microstructure in Cryomilled Zn Powder
Acta Mater. 49, 2001, pp. 1319-1326
- [ZHA01b] X. ZHANG, H. WANG
Origins of Stored Enthalpy in Cryomilled Nanocrystalline Zn
J. Mater. Res., 16, n°12, December 2001, pp. 3485-3495
- [ZHO01] F. ZHOU, J. LEE, S. DALLEK, E.J. LAVERNIA
High Grain Size Stability of Nanocrystalline Al Prepared by Mechanical Attrition
J. Mater. Res., 16, n°12, Dec. 2001, pp. 3451-3458

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES : MATERIAU, ELABORATION ET CARACTERISATION

II.1. TECHNIQUES D'ELABORATION.....	94
II.1.1. POUDRES INITIALES	94
II.1.2. BROUAGE MECANIQUE	94
II.1.3. PASTILLAGE	97
II.1.4. FRITTAGE.....	97
II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	98
II.2.1. ANALYSE AU FEG / SEM / EDS.....	98
II.2.1.1. Préparation des échantillons	98
II.2.1.2. Analyse d'images	98
II.2.1.3. Microanalyse EDS (Energy Dispersive Spectrometry).....	99
II.2.2. MICROSONDE DE CASTAING (EPMA : ELECTRON PROBE MICROANALYZER) ..	100
II.2.2.1. Préparation des échantillons	100
II.2.2.2. Microanalyse WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry).....	100
II.2.3. ANALYSE AU TEM / STEM / EDS / DIFFRACTION ELECTRONIQUE.....	101
II.2.3.1. Préparation des lames minces.....	101
II.2.3.2. Microscopie Electronique en Transmission	104
II.2.4. DIFFRACTOMETRIE LASER	104
II.2.5. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	105
II.2.5.1. Préparation des échantillons	105
II.2.5.2. Principe et configuration	105
II.2.5.3. Traitement des données	105
II.2.6. ANALYSE CHIMIQUE	108
II.2.7. XPS (X-RAY INDUCED PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY).....	108
II.2.8. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD) ET DILATOMETRIQUE	109
II.2.9. MESURE DE LA DENSITE	109
II.2.10. MICRODURETE VICKERS.....	110
II.2.11. ESSAI DE SMALL PUNCH TEST.....	110
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	113

Ce second chapitre a pour but de présenter les poudres initiales ainsi que les procédés d'élaboration et les conditions opératoires adoptées pour obtenir l'alliage à base de tungstène. Les diverses techniques de caractérisation sont alors exposées, de manière plus ou moins détaillée. L'apport de chacune d'entre elles et leur caractère complémentaire sont dégagés dans la mesure du possible.

II.1. Techniques d'élaboration

II.1.1. Poudres initiales

Nous disposons de poudres initiales

- de tungstène fournie par Plansee avec une granulométrie moyenne de particules de 4 à 5 μ m.
- d'oxyde d'yttrium fournie par Rhône Poulenc avec une pureté de 99,99% et une granulométrie moyenne de 2,5 μ m.
- et d'yttrium métallique fournie par Electronic Materials avec une pureté de 99,9% et une granulométrie moyenne inférieure à 250 μ m.

Le tableau II.1 indique la teneur des diverses impuretés présentes dans les poudres. Il est important de noter que les mesures des impuretés de la poudre de tungstène fournies par Plansee sont issues d'attaques chimiques très sévères.

Tableau II.1 : Impuretés des poudres initiales.
Table II.1. : Impurities in the initial powders

Powder nature	Impurities content (provided by the supplier)									
	C	O	Fe ₂ O ₃	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Si
W	15 ppm	190 ppm								
Y ₂ O ₃			10 ppm max							
Y				100 ppm	< 1 ppm	20 ppm	5 ppm	1 ppm	1 ppm	3 ppm

II.1.2. Broyage mécanique

Les mélanges de poudres ont été broyés dans un système en acier inoxydable (jarre de 80mL) ou en carbure de tungstène allié à 6% en poids de cobalt (jarre de 250mL) à l'aide d'un broyeur planétaire Fritsch Pulvérisette 6™.

Deux types d'atmosphère de broyage ont été envisagés : l'air ambiant ou l'argon. Une atmosphère neutre est en effet préconisée pour le broyage de poudres à base de terre rare comme l'yttrium en raison de la grande affinité de ces éléments chimiques pour l'oxygène. Dans le cas du broyage sous argon, la jarre est conditionnée sous argon dans une boîte à gants puis le broyage a lieu en dehors de la boîte à gants et les poudres broyées sont finalement reconditionnées sous argon dans la boîte à gants.

Tableau II.2 : Conditions expérimentales du broyage mécanique.
 Table II.2. : Experimental conditions of milling.

Volumetric composition of the elemental powder blend	Milling system nature	Milling atmosphere	Rotation speed (rpm)	Milling time (mn)	Balls number
W	Stainless steel	Air	200 – 300 – 400 – 550	5 – 20 – 40 – 80	92 or 16 or 2
	WC / Co	Air or Argon	400		16
W-1% Y ₂ O ₃	Stainless steel	Air	400	5 – 20 – 40 – 80	92 or 16
	WC / Co				16
W-17% Y ₂ O ₃	Stainless steel	Air	400	5 – 20 – 40 – 80	16
	WC / Co				
W-1%Y	WC / Co	Argon	400	5 – 20 – 40 – 80 – 240 – 600 – 1200 – 1800 – 4320	16
		Vacuum (10 ⁻⁵ up to 10 ⁻⁴ MPa)	400	1800	16
W-17%Y	WC / Co	Argon	400	5 – 20 – 40 – 80 – 1200	16

Les broyages sont effectués pendant des durées variables comprises entre 5 et 4320 minutes, à des vitesses diverses, s'étalant de 200 à 550 tours de plateau par minute, et avec trois types de billes : 2 billes de 24mm de diamètre, 16 billes de 10mm de diamètre ou 92 billes de 6mm de diamètre. Le rapport de charge, c'est-à-dire la masse de billes sur la masse de poudre, est maintenu constant et égal à 16. Il convient de préciser que les broyages sont indépendants et qu'aucun prélèvement n'est effectué en cours de broyage.

Dans le tableau II.2 sont consignées les multiples conditions expérimentales adoptées pour le broyage mécanique.

Un essai de broyage de 4 grammes de poudre de W-1%Y dans une jarre en acier recouverte d'un dépôt de tungstène de 100 µm d'épaisseur élaboré par projection plasma avec 16 cylindres de tungstène découpés par électroérosion a par ailleurs été effectué à 400 tours par minute.

Caractéristiques des systèmes de broyage :

Avec les conditions opératoires employées, le rapport R des vitesses de la jarre et du plateau vaut 1,818 en valeur relative, c'est-à-dire vu d'un point fixe du plateau. Cette valeur qui est comprise entre 1,3 et 3,1 indique un régime d'impact et de frottement [LEB93].

L'équation I.7 (p41) permet le calcul des valeurs de φo, intervalle angulaire sur lequel l'éjection de la bille est possible. La relation conduit à :

$$\begin{aligned} \phi_o \text{ (jarre en acier de 80mL)} &= 110,9^\circ \\ \phi_o \text{ (jarre en WC/Co de 250mL)} &= 114,4^\circ \end{aligned}$$

Ces valeurs similaires de φo sont à relativiser car elles ne tiennent pas compte de la nature de la jarre.

Le tableau II.3 rassemble les estimations, déduites à partir des équations I.8 (p44) et I.9 (p44), de la vitesse absolue Va et de l'accélération absolue γa de la bille au moment où elle se détache de la paroi de la jarre.

La nature chimique du système de broyage sur la vitesse d'éjection des billes n'est pas non plus considérée dans les valeurs indiquées dans le tableau I.6 (p34). Par contre, elle est prise en compte dans l'estimation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique des billes qui sont supérieures pour le système en WC/Co avec une taille de bille donnée.

Tableau II.3. : Vitesse et accélération absolues d'une bille suivant le type de jarre utilisée.
Table II.3. : Rotational speed and acceleration of a ball according to the nature of the milling system.

	Va (m/s)	γa (m/s ²)
Stainless steel vial (80mL)	2.9	101.6
WC/Co vial (250mL)	3.1	99.6

Pour un choc inélastique, l'énergie ΔE reçue par la poudre (formule I.10, p48) est estimée à 54mJ pour le système en acier et à 133mJ pour le système en WC. Les valeurs trouvées varient peu suivant le système de broyage et sont comparables avec l'énergie cinétique des billes mentionnée dans le tableau I.6 (p34) ou fournie par la figure I.30 (p47) pour Ω = 400rpm et ω = 727,2rpm.

II.1.3. Pastillage

La compression des poudres a été réalisée de façon uniaxiale dans une matrice de pastillage (figure II.1) en acier inoxydable et sous une pression de 1,2GPa (ce qui correspond à une charge de 10 tonnes) pendant 1 minute. Les pastilles obtenues ont un diamètre de 10mm.

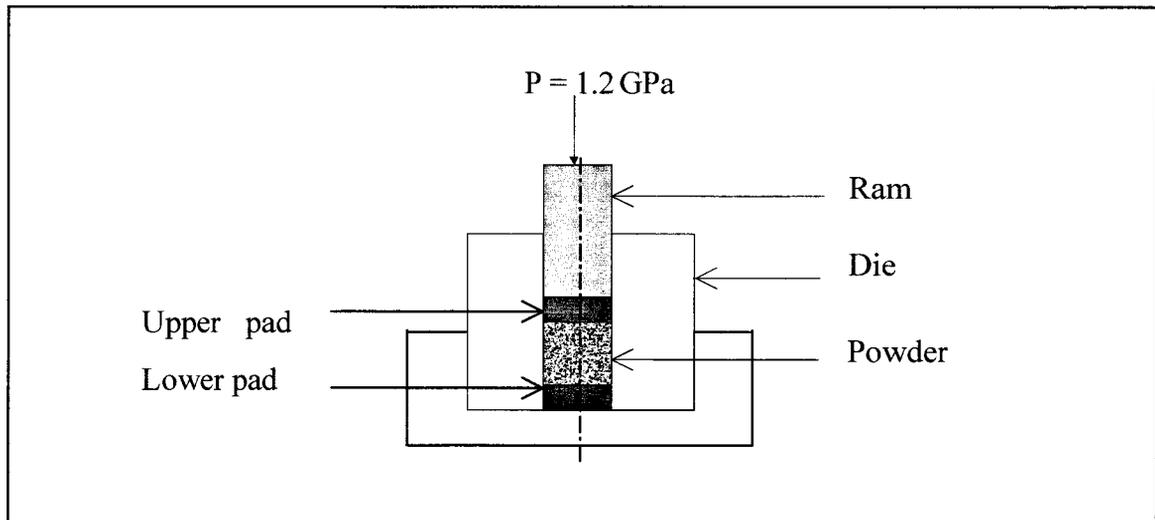


Figure II.1. : Coupe de la matrice de pastillage en acier
Section of the steel compaction die

II.1.4. Frittage

Le cycle thermique adopté est le suivant :

- 1) une rampe de chauffage à la vitesse de 300°C/h entre la température ambiante et 1800°C.
- 2) un palier de 4 ou 8 ou 16 heures à 1800°C.
- 3) une rampe de refroidissement à la vitesse de 500°C/h de 1800°C à la température ambiante.

L'échantillon est préfritté ou non à 1000°C pendant 2 heures.

Le cycle thermique est conduit sous vide ($< 10^{-2}$ Pa) ou totalement ou partiellement, sous hydrogène avec, dans ce dernier cas, variation de la composition de l'atmosphère conformément à la définition suivante :

- au chauffage :

- ✧ vide secondaire (10^{-1} Pa) de la température ambiante à 1000°C
- ✧ puis sous flux d'hydrogène (qualité U, débit de 2 à 3L/mn, volume du four de 0,02m³) à partir de 1000°C.

- au refroidissement :

- ✧ hydrogène de 1800°C à 1700°C
- ✧ argon de 1700°C à la température ambiante

Des cales (feuilles de tungstène) ont été insérées entre les pastilles compactées et le support en graphite pour éviter toute réaction.

II.2. Techniques de caractérisation

II.2.1. Analyse au FEG / SEM / EDS

Les échantillons pulvérulents ou frittés sont analysés au microscope électronique à balayage (Philips 525M) ou à haute résolution à canon à effet de champ (Hitachi Model S-4700 ou LEO 982) à l'aide des électrons rétrodiffusés et secondaires. Les deux premiers appareils sont équipés de systèmes de microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDS).

II.2.1.1. Préparation des échantillons

Les poudres sont :

- soit enrobées dans une matrice de carbone puis polies en vue de procéder à la microanalyse afin de détecter si les secondes phases se trouvent à l'intérieur des particules de tungstène,
- soit déposées sur des pastilles de carbone (scotch double face) après avoir été dispersées dans l'éthanol. Cette seconde solution permet d'établir leur distribution granulométrique.

Les frittés coupés dans le sens long sont polis mécaniquement puis déposés sur des pastilles de carbone.

II.2.1.2. Analyse d'images

L'analyse des images bidimensionnelles obtenues au FEG / SEM conduit à :

- la morphologie des particules de poudre et des grains sur les surfaces polies et attaquées des frittés. Ces paramètres sont bien visualisés à l'aide des électrons secondaires qui renseignent sur le contraste topographique.

- l'étude des facteurs de forme (petit côté sur grand côté) des particules de poudre. L'annexe II.1 illustre ce type d'analyse. Toutefois, l'interprétation de ces résultats reste délicate du fait de leur caractère bidimensionnel et d'une évolution peu franche du facteur de forme selon les durées de broyage.

- la distinction des différentes phases (oxyde d'yttrium, yttrium, tungstène, cobalt) dans les échantillons grâce aux électrons rétrodiffusés (contraste en Z).

- l'établissement de la distribution granulométrique en fréquence en nombre :

- des particules de poudre. Pour chaque état broyé, la distribution de la granulométrie de 300 particules environ a été obtenue manuellement par réalisation de calques où sont reproduits les contours des particules visualisées sur des micrographies (SEM). Les données sont alors digitalisées à partir du logiciel ScionImage. Les résultats fournis par cette méthode sont discutables car ils ne tiennent compte que des extrêmes des dimensions d'une particule projetées dans un plan ; la taille d'une particule correspond à la moyenne arithmétique de sa plus petite et de sa plus grande dimension. Ils ne considèrent donc pas la troisième dimension qui peut être très différente des deux autres suivant la morphologie de la particule (cas des particules en feuillets). Le mode, c'est-à-dire la taille de particules la plus fréquente en nombre, et la taille moyenne sont estimés avec une incertitude de 0,1 μm .



- des grains au niveau des frittés. Les grains sont révélés par immersion pendant 15s à température ambiante dans le réactif de Murakami (4 g de soude et 30 g de ferrocyanure de potassium dilués dans 200 mL d'eau distillée).

II.2.1.3. Microanalyse EDS (Energy Dispersive Spectrometry)

✧ *Principe* [MAR98]

Le principe de la spectrométrie à dispersion d'énergie est le suivant :

Un photon X pénètre et est absorbé dans un détecteur de nature semiconductrice, ce qui génère un photoélectron dont l'énergie se dissipe par création de paires électrons – trous. En appliquant un champ électrique, on sépare les électrons des trous et on fait apparaître des charges aux bornes du détecteur qui sont proportionnelles au champ électrique, au nombre de paires et donc à l'énergie du photon.

Après amplification, une impulsion apparaît. Sa hauteur correspond à l'énergie du photon. La détection se fait photon par photon. Le nombre d'impulsions correspond au nombre de photons et on exprime l'intensité en nombre de coups par unité de temps.

Le spectre représentant l'intensité en fonction de l'énergie est acquis à l'aide d'un analyseur multicanal qui classe les impulsions de chaque photon dans des canaux de largeur d'énergie donnée.

✧ *Analyse*

Tableau II.4. : Energies des photons X correspondant aux différents éléments chimiques rencontrés.

Table II.4. : Energies of X photons of the chemical elements.

Energy (keV)	K α 1	K α 2	K β 1	K β 2	M α 1	M β 2	L α 1	L β 1	L γ 1
W	59.310	57.973	67.233	69.090	1.775	1.835	8.396	9.670	11.283
Y	14.957	14.882	16.736	17.011	-	-	1.922	1.996	-
Co	6.930	6.915	7.649	-	-	-	0.775	0.79	-
O	0.523	0.523	-	-	-	-	-	-	-

La microanalyse conduit à des spectres qualitatifs indiquant les différents éléments présents (contaminants ou non) dans les échantillons, à des cartographies, à des profils de concentration et à des analyses quantitatives.

Dans le cadre de l'étude, il est important de remarquer que, d'une part, l'yttrium et le tungstène ont leurs raies énergétiques les plus intenses presque confondues (L α pour l'yttrium et M α pour le tungstène (tableau II.4)) et que, d'autre part, il y a un fort recouvrement au niveau des largeurs à mi-hauteur des pics du tungstène et de l'yttrium avec les teneurs auxquelles on travaille.

Compte tenu de la sensibilité à laquelle on travaille en microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X, il apparaît plus judicieux, pour quantifier les phases mais aussi pour détecter les éléments légers, en particulier l'oxygène, de choisir la microsonde de Castaing qui utilise la dispersion de longueurs d'ondes des rayons X (WDS). Les caractéristiques de la spectrométrie à dispersion de longueurs d'onde sont indiquées et comparées avec celles de la

spectrométrie à dispersion d'énergie dans le tableau A.II.2.1 (Annexe II.2) qui confirme ce choix.

II.2.2. Microsonde de Castaing (EPMA : Electron Probe MicroAnalyzer)

II.2.2.1. Préparation des échantillons

Les échantillons à analyser sont enrobés dans une résine à froid de type araldite pour les poudres qui ne supportent pas le mode d'enrobage à chaud et à chaud de type époxy pour les frittés, polis jusqu'au quart de micromètre puis rendus conducteurs par un dépôt de carbone.

II.2.2.2. Microanalyse WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry)

Les analyses sont réalisées avec une microsonde électronique Cameca SX100.

✧ *Principe* [MAR98]

Le principe de la spectrométrie à dispersion de longueurs d'onde consiste à enregistrer l'intensité émise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Un rayonnement X est envoyé sur un monochromateur qui est un monocristal taillé de façon à ce que sa surface soit parallèle à un plan cristallographique hkl choisi. La loi de Bragg :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin \theta = \lambda \quad \text{[Equation II.1.]}$$

établit une relation entre θ (angle de Bragg) et λ (longueur d'onde). En faisant varier θ , on sélectionne la longueur d'onde des photons qui sont réfléchis par le monochromateur. L'intensité émise est alors mesurée à l'aide d'un détecteur.

Le monochromateur est caractérisé par la distance interréticulaire d_{hkl} . Comme les angles θ accessibles sont limités par la géométrie du système, un monochromateur donnera accès à une plage de longueurs d'onde et donc à un nombre limité d'éléments chimiques. On utilisera donc plusieurs monochromateurs pour explorer une large étendue de longueurs d'onde.

On met à profit la faible profondeur de champ du microscope optique pour focaliser l'échantillon de manière précise (cercle de Rowland).

Le détecteur est un compteur proportionnel. Son principe de fonctionnement repose sur l'ionisation d'un gaz. Des photons X d'énergie suffisante peuvent ioniser un gaz qui, au départ, est neutre : l'argon. Les photons produisent un certain nombre de charges positives et négatives qui se traduisent par une impulsion qui est amplifiée. L'intensité est alors calculée à partir du nombre d'impulsions comptées en un temps donné.

◇ Analyse

Diverses analyses sont réalisées :

- pour identifier les éléments présents dans une phase (analyse qualitative),
- pour visualiser la répartition des éléments détectés dans une phase (cartographie X),
- pour déterminer la teneur des éléments présents dans une phase (analyse quantitative).

L'analyse quantitative est fondée sur la comparaison des rayonnements émis par l'échantillon avec ceux engendrés par des témoins d'éléments généralement purs ou de composition connue.

Les analyses qualitatives et quantitatives demeurent délicates. La tension et l'intensité appliquées sont les paramètres qui régissent la dimension de la poire d'interaction faisceau / matière. Elles conditionnent à la fois la profondeur de pénétration, la résolution spatiale et la nature des éléments chimiques analysables. Il est toutefois difficile d'optimiser à la fois la largeur du faisceau et la profondeur de pénétration. Pour une même tension, le volume excité varie fortement suivant les éléments chimiques. Un exemple de simulation pour des tensions de 5, 10 et 15 kV et pour trois éléments chimiques : le tungstène, l'yttrium et l'oxygène est représenté en figure II.2.

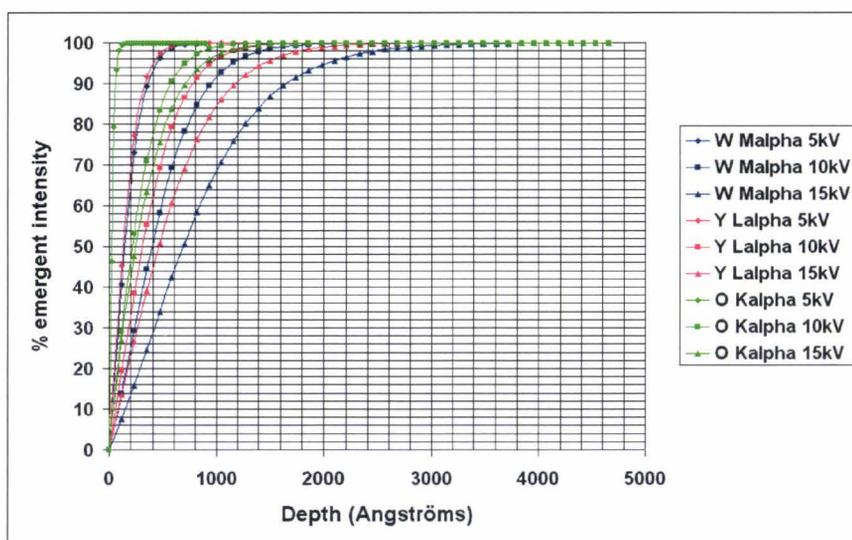


Figure II.2 : Effet de la tension et de la nature des éléments chimiques sur la profondeur de pénétration du signal
Effect of both the voltage and the chemical nature of elements on the depth of signal penetration

L'idéal serait d'adapter la tension pour chaque élément chimique afin d'analyser le même volume indépendamment de la nature de l'élément chimique.

II.2.3. Analyse au TEM / STEM / EDS / Diffraction électronique

II.2.3.1. Préparation des lames minces

La préparation des lames minces s'effectue en deux étapes : la première consiste en un polissage mécanique, la seconde en un amincissement ionique. Vue la géométrie différente

des échantillons, on distingue le cas des poudres de celui des frittés pour la première étape de préparation des lames minces.

Cas des poudres :

Les poudres (tungstène et oxyde d'yttrium) sont d'abord mélangées avec de la poudre d'aluminium (granulométrie 20µm) suivant la proportion volumique de 10 : 90. Elles sont ensuite introduites au niveau du repli très aigu d'une plaque de fer pur. L'ensemble est ensuite successivement laminé, réintroduit dans une nouvelle plaque puis relaminé... Après plusieurs passes à froid, on peut extraire du repli initial un compact de matrice d'aluminium qui se présente sous la forme d'une feuille laminée de 25 à 30µm d'épaisseur (figure II.3).

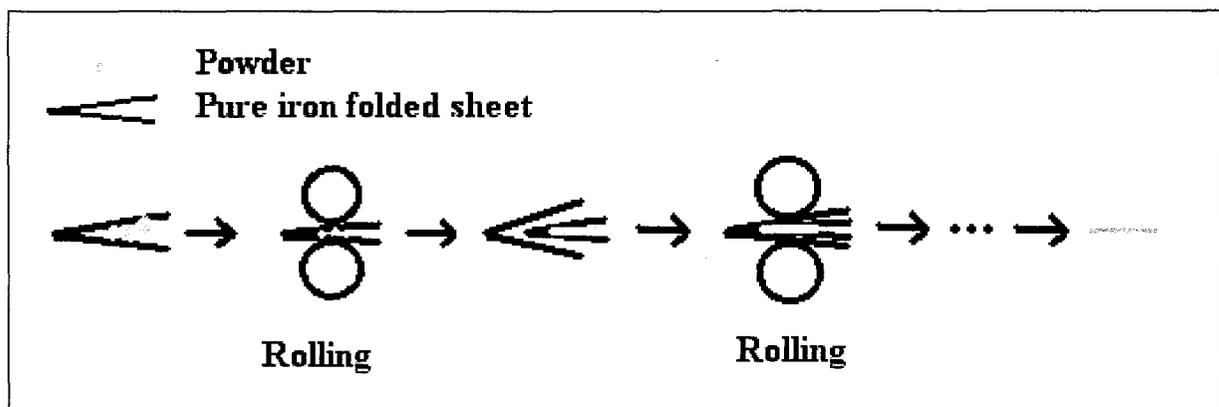


Figure II.3. : Laminage à froid d'un mélange de poudre à base d'aluminium et de tungstène + oxyde d'yttrium
Cold rolling of a powder blend of aluminum and tungsten + yttria

Cas des frittés :

Une section est prélevée dans le sens long du fritté. Elle est ensuite collée sur un support métallique puis polie mécaniquement jusqu'à une épaisseur de 100µm. La fine feuille obtenue est estampée sous la forme d'un disque de 3mm de diamètre puis déposée sur une gomme et polie manuellement sur des papiers abrasifs de granulométrie 1200 afin d'atteindre une épaisseur de 60µm.

Les échantillons sont finalement amincis ioniquement soit à l'aide d'un amincisseur GATAN, soit à l'aide du PIPS (tableau II.5).

Tableau II.5 : Conditions expérimentales adoptées lors de l'amincissement ionique.
Table II.5 : Experimental conditions for the ionic thinning

Apparatus	Voltage	Intensity	Tilt angle	Time
PIPS	2,5 kV	2 * 2 à 3 µA	10°	About 81 h
GATAN	5 kV	2 * 0,5 mA	12° à 14°	15 h at least

Le principe de fonctionnement de l'amincisseur ionique est illustré en figure II.4. Un faisceau de 3 à 6kV d'ions argon est dirigé sur l'échantillon dont les atomes sont éjectés au niveau du point d'impact des ions. La vitesse d'amincissement dépend des masses relatives de l'ion et des atomes de l'élément constituant l'échantillon, de leur énergie de liaison, de la

structure cristallographique de l'échantillon et de l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon. L'argon est en général utilisé pour bombarder l'échantillon car c'est l'atome inerte le plus lourd.

L'effet de l'angle d'incidence sur la profondeur de pénétration des ions et sur la vitesse d'amincissement est représenté en figures II.5a et II.5b, respectivement.

Durant les premières étapes d'amincissement, l'angle d'incidence est en général choisi de manière à ce que la vitesse d'amincissement soit maximale, tandis que lors de stades ultimes d'amincissement, il est fortement diminué afin de minimiser le dommage de surface.

La vitesse d'amincissement est très lente : elle est généralement comprise entre 0,5 et 0,15 $\mu\text{m/h}$ [THO77].

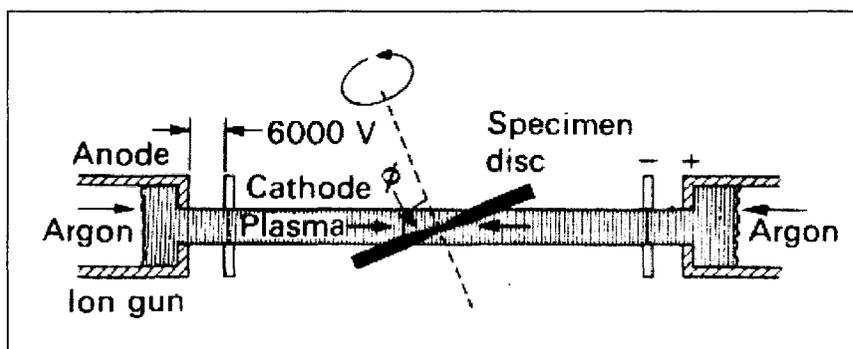


Figure II.4 : Schéma de principe de l'amincisseur ionique [THO77] (l'angle d'incidence est l'angle compris entre le plan de l'échantillon et le faisceau d'ions).

Principle of ionic thinning [THO77] (incident angle is the angle between sample and ions beam)

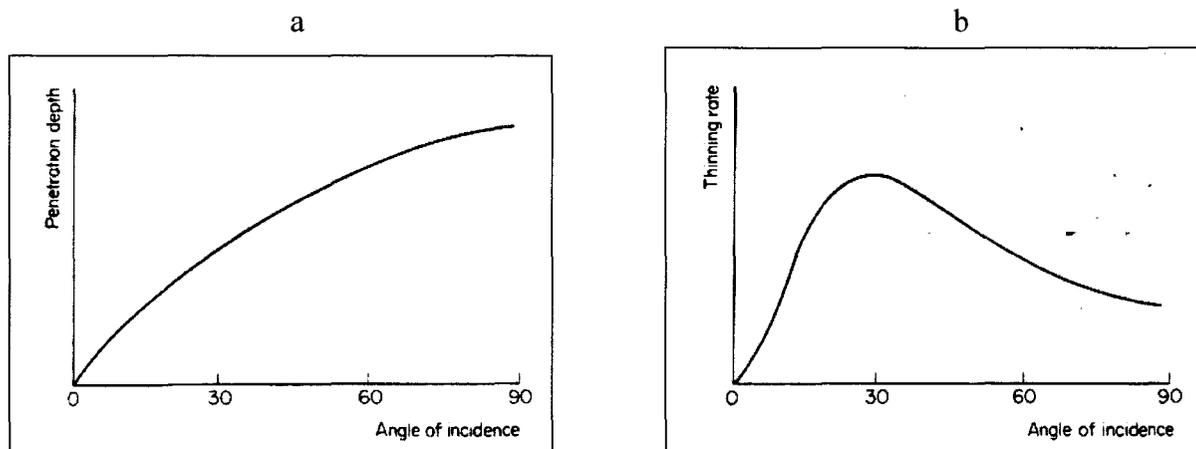


Figure II.5 : Profondeur de pénétration des ions en fonction de l'angle d'incidence (a) et effet de l'angle d'incidence sur la vitesse d'amincissement (b) [THO77]

Penetration depth of ions vs angle of incidence (a) and effect of the incidence angle on the thinning rate (b) [THO77]

La technique est performante bien que de l'endommagement dû à l'irradiation soit constaté sur les lames minces. Cependant, pour les lames minces effectuées à partir des poudres, la matrice d'aluminium est la seule à être suffisamment mince pour être transparente aux électrons. Une autre technique a alors été mise en œuvre : la technique de nanousinage ionique ou FIB (Focus Ion Beam) (voir Annexe II.3) [SHA03, STR03].

II.2.3.2. Microscopie Electronique en Transmission

Les analyses sont réalisées avec deux types de microscope électronique en transmission : le JEOL 200CX à 200 kV et le Philips CM30 à 300 kV équipé d'un système de microanalyse EDS.

Les clichés de diffraction électronique sont interprétés soit manuellement [AND71], soit au moyen du logiciel *Electron diffraction* créé au sein du laboratoire [MOR02].

II.2.4. **Diffraction laser**

La distribution des particules est caractérisée par granulométrie laser au moyen d'un analyseur Mastersizer X, Malvern instruments. Les poudres sont dispersées dans de l'éthanol puis soumises aux ultrasons pendant des durées comprises entre 15mn et 6h. Elles sont finalement brassées avec un agitateur magnétique avant leur introduction dans l'appareil. Pour chaque type de poudre, la réalisation de deux essais en granulométrie laser a fourni des résultats reproductibles.

L'appareil utilisé ne peut détecter que des particules de dimension supérieure à 0,04 μ m.

La technique consiste à envoyer un faisceau laser sur une cellule qui contient un solide divisé (ici la poudre) en suspension dans un fluide vecteur. Le rayon est dévié par diffusion au niveau des particules. Les particules de grosse taille diffusent des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation alors qu'au contraire, les petites particules, diffusent des quantités infimes de lumière mais sur des angles beaucoup plus larges jusqu'à former des « halos » homogènes autour d'elles. La figure d'interférences globale est captée par un ensemble de 127 détecteurs placés à des angles bien déterminés par rapport à l'axe optique de la lentille de focalisation de l'appareil. Ils mesurent le flux, i.e. l'intensité lumineuse par unité de surface. La courbe expérimentale résultante est donc la superposition de toutes les courbes de flux des particules contenues dans l'échantillon.

A l'issue de la mesure, un procédé itératif compare la courbe de flux expérimental aux n courbes de flux mémorisées dans l'instrument pour les n classes granulométriques. Un calcul matriciel complexe permet alors de remonter à la fraction volumique de chaque classe. En effet, les taches de diffusion sont en deux dimensions alors que le granulomètre laser mesure un volume. La transposition s'effectue généralement en assimilant les particules à des sphères (modèle de Fraunhofer). On aboutit finalement à un histogramme de fréquence en volume en fonction de la taille des particules [MAL97] (voir un exemple en figure III.4, p118).

L'incertitude attribuée aux valeurs du mode déduites de ces analyses, c'est-à-dire la valeur de la taille associée à la plus grande fréquence en volume, est estimée à 0,1 μ m.

Dans le cas présent, l'utilisation du modèle de Fraunhofer, qui assimile les particules à des sphères, ce qui est loin d'être le cas pour les feuillets par exemple, génère souvent des valeurs de modes plus élevées que par analyse bidimensionnelle. Les deux types de caractérisation fournissent des résultats complémentaires car l'une s'intéresse à la fréquence en nombre (analyse au SEM) tandis que l'autre est relative à la fréquence en volume (diffraction laser).

II.2.5. Diffraction des rayons X

II.2.5.1. Préparation des échantillons

La diffractométrie X est appliquée :

- à des poudres mélangées avec de la colle puis étalées sur une surface plane,
- et à des matériaux frittés.

II.2.5.2. Principe et configuration

Elle est réalisée à l'aide des diffractomètres Philips X'Pert ou Siemens D500 en géométrie de Bragg-Brentano avec une anticathode de cobalt ($\lambda K\alpha_1 = 0,178901\text{nm}$, $\lambda K\alpha_2 = 0,179289\text{nm}$). Elle conduit au tracé de diffractogrammes traduisant le nombre de photons X réfléchis en fonction de l'angle d'incidence θ ($10^\circ < \theta < 60^\circ$).

II.2.5.3. Traitement des données

Les diffractogrammes ont pour objectif de nous renseigner sur :

- la nature cristallographique des différentes phases présentes dans les échantillons,
- la teneur de ces mêmes phases,
- l'éventuelle mise en solution solide des éléments,
- les effets du broyage mécanique et du frittage sur l'évolution des raies de Bragg du tungstène, c'est-à-dire sur l'évolution de la taille des cristallites et sur l'importance des déformations élastiques au niveau des matériaux pulvérulents ou densifiés.

✧ *Nature des phases*

Les logiciels X'Pert Graphics (Philips) et Diffrac AT permettent une identification automatisée des différentes phases au sein du matériau.

Le principe de l'identification repose sur la loi de Bragg

$$\boxed{2 \times d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda_{Co}} \quad \text{[Equation II.2]}$$

On en déduit la distance interréticulaire d_{hkl} associée à un angle θ correspondant à une raie de Bragg. En comparant l'ensemble des valeurs expérimentales des d_{hkl} obtenues par analyse d'un diffractogramme avec la base de données des différentes phases potentielles, il est possible de remonter à la nature des diverses phases présentes en quantité significative dans l'échantillon analysé.

✧ *Fraction volumique des phases* [CUL67] (voir Annexe II.4)

◇ Détermination du paramètre de maille [CUL67, KLU74]

L'alliage étudié étant à base de tungstène, son diffractogramme comprend toutes les raies de Bragg du tungstène (110), (200), (211) et (220).

• L'équation II.2 permet d'en déduire la distance interréticulaire pour un pic de diffraction donné à partir de l'angle θ_i correspondant. Le tungstène ayant une structure cristallographique cubique centrée, la distance interréticulaire est reliée au paramètre de maille par la relation :

$$d_{h_i k_i l_i} = \frac{a_i}{\sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}} \quad [\text{Equation II.3}]$$

On obtient donc pour chaque plan h_i, k_i, l_i un paramètre de maille a_i . Si l'on trace a_i en fonction de $\left(\frac{\cos^2 \theta_i}{\sin \theta_i} + \frac{\cos^2 \theta_i}{\theta_i} \right)$, les points expérimentaux décrivent une droite dont l'ordonnée à l'origine prend la valeur du paramètre de maille de l'échantillon [CUL67].

• Par ailleurs, grâce au programme WinPlotr et en particulier à Fullprof 2002, il est possible de remonter au paramètre de maille par affinement des profils grâce à la méthode de Rietveld. L'algorithme de Rietveld ajuste l'ensemble du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales (ou la résolution instrumentale i.e. les paramètres qui décrivent la forme et la largeur des pics en fonction de l'angle de diffraction) et les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques) et microstructuraux (tailles et déformations des cristallites) de l'échantillon [BOR02, YOU93]. L'affinement des variables s'effectue de manière progressive et dans un ordre précis, l'une des premières étapes consistant à ajuster le paramètre de maille.

Dans le cadre de l'utilisation de cette méthode, comme le but recherché n'était pas de déterminer les tailles et déformations des cristallites mais seulement les paramètres de maille, l'affinement n'a été poursuivi que jusqu'à un niveau de superposition correcte entre le profil expérimental et modélisé.

L'incertitude sur le paramètre de maille est estimée à 10^{-4} Å [CUL67].

• L'évolution du paramètre de maille du tungstène renseigne sur une éventuelle mise en solution solide d'un élément chimique, tel que le fer ou le cobalt dans le cadre de cette étude. Le paramètre de maille est estimé à partir des rayons atomiques des éléments entrant en solution solide de substitution. Les rayons atomiques employés sont ceux rencontrés dans les mailles cristallographiques de base de ces éléments à l'état pur, i.e. cubique centrée pour le tungstène et le fer, et hexagonale compacte pour le cobalt. Dans le cas d'une éventuelle solution solide de cobalt dans le tungstène, un facteur de correction de 1/1,028 devrait être

appliqué (suivant le formalisme de Goldschmidt [CAH83]) au rayon atomique du cobalt pour obtenir son équivalent dans une structure cristallographique cubique centrée de même coordinence que celle du tungstène. Néanmoins, la prise en compte de cette correction ne génère pas de grosse différence.

✧ *Déconvolution de la taille des cristallites et du taux de déformation*

L'aspect et la forme des pics de Bragg dépend en particulier de deux facteurs : le taux d'écroissance et la taille des domaines de diffraction cohérente. Il existe différentes méthodes pour déconvoluer de manière plus ou moins précise ces deux paramètres.

Une *première méthode* consiste à modéliser l'ensemble du diffractogramme, ce qui permet d'aboutir à une valeur de la taille des cristallites et à une valeur de la déformation de réseau qui sont moyennées dans toutes les directions cristallographiques. Ces valeurs moyennées ne rendent pas bien compte de la réalité dans la mesure :

- où l'élargissement et la forme des pics de Bragg dépendent de l'angle de Bragg (puisque tous les plans d'orientation cristallographique différente n'indiquent pas les mêmes tailles de cristallites et les mêmes déformations de réseau) et
- où il est difficile de modéliser un ensemble de pics de Bragg relatifs à des orientations cristallographiques différentes.

Une *seconde démarche* apparaît plus adaptée. Elle repose sur la méthode de Warren et Averbach et consiste à affiner les pics dus à au moins deux ordres de réflexion d'une famille de plans pour obtenir la taille des cristallites et leur distorsion dans la direction cristallographique normale à la famille de plans considérée. Dans le cas présent du tungstène, la seule possibilité offerte concerne les réflexions (110) et (220) dont les profils sont modélisés.

Le programme WINFIT développé par l'Université de Erlangen (Allemagne) [KRU94] a été utilisé dans ce but.

L'erreur instrumentale (élargissement des pics dû au diffractomètre) a été corrigée dans un premier temps en affinant le profil de diffraction de LaB₆ (non écroui), échantillon standard de référence du NIST. Stokes a montré que l'élargissement des pics dû à l'instrument peut être éliminé sans faire d'hypothèse sur la description mathématique des formes des pics de diffraction [WAG64].

Les raies de Bragg (110) et (220) du tungstène ont alors pu être modélisées à l'aide de la fonction mathématique «Pearson VII» [KRU94]. A partir de l'exposant de cette fonction d'affinement de profil, les contributions des composantes gaussienne et lorentzienne peuvent être calculées en supposant qu'elles sont proportionnelles à la part d'élargissement des pics due à la taille des domaines de diffraction cohérente et à leur distorsion, respectivement.

Finalement, les paramètres de taille et de distorsion sont calculés par analyse de Fourier dans le cadre de la méthode de Warren et Averbach [KRU94]. Warren et Averbach [KLU74,

WAR50, WAR59, WAG64, WAR69] expriment en effet le profil de pic de Bragg $P(s)$ comme une série de Fourier :

$$P(s) \propto \sum_{-\infty}^{+\infty} A_L \exp[-2\pi i(s - s_0)] \quad [\text{Equation II.4}]$$

avec :

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad \text{où } \lambda \text{ est la longueur d'onde [WAG64]. } \vec{s}_0 \text{ et } \vec{s} \text{ sont des vecteurs unités}$$

indiquant les directions des faisceaux primaire et diffracté, respectivement [WAR50].

A_L est le coefficient de Fourier qui s'exprime par : $A_L = A_L^{PF} \cdot A_L^e$ où A_L^{PF} et A_L^e sont fonction respectivement, de l'inverse de la taille des cristallites et de la moyenne du carré de la distorsion des cristallites, dans la direction orthogonale au plan de réflexion.

La déconvolution de la taille et de la distorsion des cristallites est rendue possible dans la mesure où l'élargissement des pics dû à la taille des cristallites est indépendant de l'ordre de réflexion contrairement à celui généré par la distorsion des cristallites [KLU74, WAR50, WAR59, WAR69, WAG64]. La moyenne du carré de la distorsion est déduite de la pente de $\ln(A_L) = f(\text{ordre de réflexion})$; la taille des cristallites est obtenue en suivant la démarche suivante : l'extrapolation à un ordre de réflexion nul de $\ln(A_L) = f(\text{ordre de réflexion})$ aboutit à une valeur de A_L^{PF} pour chaque valeur de L , qui est elle-même fonction de la distance interréticulaire. La pente de $A_L^{PF} = f(L)$ permet de remonter à la taille des cristallites.

L'incertitude sur la taille des cristallites est estimée à 3nm et celle sur la déformation de réseau à 0,1%.

II.2.6. Analyse chimique

Le cobalt et le fer sont mis en solution avec l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique puis dosés en spectrométrie d'émission plasma ICP par comparaison avec des étalons synthétiques [MERb].

Le carbone, l'azote et l'oxygène sont dosés par analyse directe par combustion en appareil ELTRA ON-900 et LECO CS-244 [MER].

Les incertitudes sont estimées à 10ppm.

II.2.7. XPS (X-Ray induced Photoelectron Spectroscopy)

L'analyse des couches superficielles de matériaux solides peut s'effectuer par spectroscopie électronique XPS. La technique repose sur l'excitation des éléments constituant le matériau par des photons X incidents. L'énergie cinétique des photoélectrons quittant la surface de l'échantillon est analysée par le spectromètre. Elle dépend de leur énergie de liaison et donc de la composition. L'énergie des photoélectrons peut être utilisée pour identifier l'état de valence des atomes métalliques [EXN83].

L'information provient d'une profondeur de l'ordre de 1 à 10nm. La résolution latérale est de l'ordre de 1mm et la limite de détection est meilleure que 0,1 at. % [EXN83].

Par décapage ionique, des profils de concentration sur des profondeurs plus importantes peuvent être obtenus.

L'information est à la fois qualitative (nature des éléments), quantitative et comporte aussi des indications quant à l'état chimique des éléments (degré d'ionisation et donc d'oxydation) [EXN83]...

II.2.8. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et dilatométrie [EYR]

L'analyse thermique différentielle permet de détecter les absorptions ou dégagements de chaleur en fonction de la température. Elle est effectuée à l'aide d'un appareil Sétaram Setsys DTA24.

L'échantillon pulvérulent (volume de 85 μ L) est placé dans un creuset en tungstène dans un four. Dans notre cas, l'analyse se fait jusqu'à 1800°C et sous vide poussé. L'échantillon est soumis à un échauffement régulier avec une montée en température de 300°C / h. La nacelle contenant l'échantillon est placée sur le plateau d'une balance à fléau. Sur l'autre plateau est posée une nacelle vide jouant le rôle de témoin. L'ATD consiste à mesurer au cours du chauffage la différence de température entre l'échantillon et le témoin et ainsi les effets exothermiques ou endothermiques qui sont liés à des changements structuraux dans l'échantillon. Après montée en température, la poudre est maintenue à 1800°C pendant 4h puis elle subit un refroidissement à -500°C/h jusqu'à la température ambiante, ceci pour reproduire au mieux le cycle de frittage.

Les essais de dilatométrie consistent à enregistrer la longueur L_T à la température T d'une éprouvette de longueur L_{T_0} à la température T_0 , c'est-à-dire sa dilatation en fonction de la température et du temps. Ils ont été réalisés dans un appareil Setsys TMA24.

Un palpeur en graphite est appuyé sous une charge de 5g sur la poudre déposée dans un creuset en tungstène. Le cycle thermique réalisé sous vide poussé comprend toujours un chauffage à 300°C/h jusqu'à 1800°C, température du palier isotherme de 4h, puis un refroidissement à 500°C/h. Il est alors possible de visualiser :

- le retrait relatif $\frac{L_T - L_{T_0}}{L_{T_0}} \times 100$ en fonction du temps et de la température,
- les températures des changements dimensionnels et
- la vitesse de retrait.

L'incertitude sur la température est de quelques degrés, celle sur la dilatation de l'éprouvette de l'ordre du micromètre environ.

II.2.9. Mesure de la densité

- La densité à vert est déduite des mesures de la masse et du volume du compact.
- La densité hydrostatique des échantillons frittés est évaluée grâce à la poussée d'Archimède.

- Soient
- M_s la masse sèche du fritté
 - M_h la masse humide du fritté
 - M_{eau} la masse du fritté dans l'eau à la température T de l'eau
 - d_{eau} la densité de l'eau à T
 - d_{th} la densité théorique du fritté
 - V_{ouvert} le volume ouvert du fritté
 - $V_{fermé}$ le volume fermé du fritté
 - PO la porosité ouverte (en %)
 - PF la porosité fermée (en %)
 - PT la porosité totale (en %)

$$V_{ouvert} = \frac{M_h - M_s}{d_{eau}} \quad \text{d'où} \quad \boxed{PO = \frac{V_{ouvert} \times 100}{\left(\frac{M_h - M_{eau}}{d_{eau}}\right)}} \quad \text{[Equation II.5]}$$

$$V_{fermé} = \frac{M_s - M_{eau}}{d_{eau}}$$

$$\boxed{PT = 1 - \frac{M_s \times 100}{\left(\frac{M_h - M_{eau}}{d_{eau}}\right) \times d_{th}} = PF + PO} \quad \text{[Equation II.6]}$$

La mesure de la densité hydrostatique n'est peut être pas la méthode la mieux adaptée à la détermination du taux de densification. Tout dépend en réalité de la qualité du mouillage.

- Les densités sont estimées à 0,1% près.

II.2.10. Microdureté Vickers

La microdureté Vickers est obtenue à l'aide d'un microduromètre Leitz en appliquant une charge de 100g pendant 15 secondes sur les échantillons frittés.

II.2.11. Essai de small punch test

L'essai de small punch test (SPT), particulièrement adapté aux échantillons de faibles dimensions, consiste à appliquer un effort à l'aide d'un indenteur - dans notre cas une bille en acier 100C6 de 2,5mm de diamètre - sur une pastille circulaire de 10mm de diamètre et d'épaisseur réduite (500µm dans notre cas) (figure II.6). La vitesse de descente de l'indenteur est de 0,5mm/mn. L'essai est pratiqué à température ambiante jusqu'à rupture de l'éprouvette. Durant l'essai, l'effort est enregistré en fonction du déplacement du poinçon.

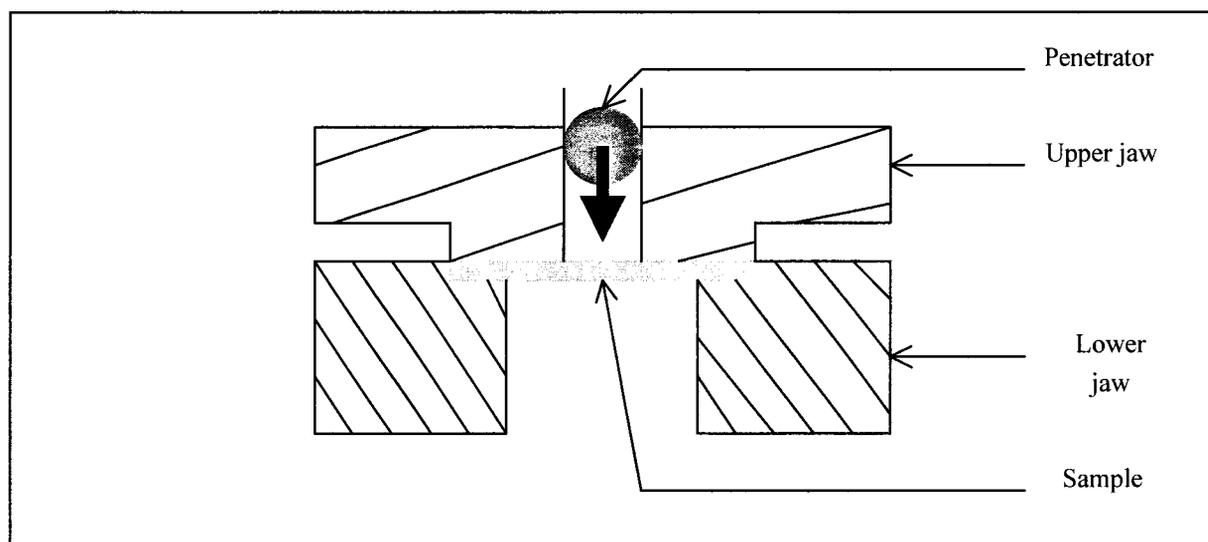


Figure II.6. : Coupe du montage de l'essai de Small Punch Test
Section of Small Punch Test assembly

Deux essais reproductibles ont été réalisés pour chaque état fritté (sauf pour le fritté élaboré à partir de la poudre la plus broyée, par manque de matière).

Les figures II.7a et II.7b sont des fractogrammes-typiques, relatifs à un matériau fragile et à un matériau ductile, respectivement.

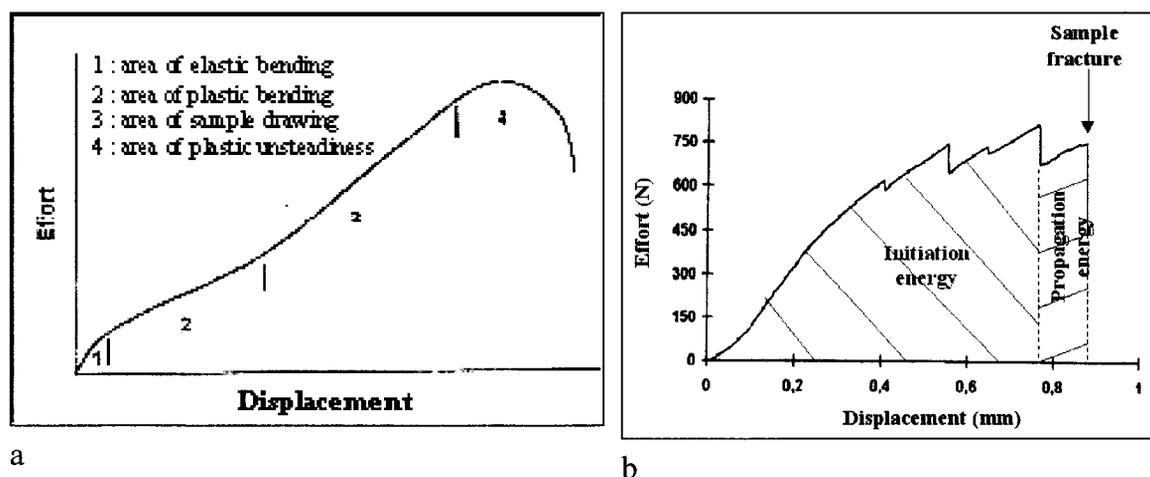


Figure II.7 : Fractogrammes-typiques de small punch test pour a) un matériau ductile [ZHA02b] et b) un matériau fragile.

Small Punch Test curves for a) a ductile material [ZHA02b] and b) a brittle material

Les courbes obtenues dans ce travail sont de type fragile (figure V.7b). Elles ne présentent que des zones de flexion élastique et plastique rencontrées dans un cas ductile (figure II.7a). Les décrochements intermédiaires observés sont causés par l'arrêt des fissures fragiles [CHE00, KAM86, MIS89] qui est lié à l'hétérogénéité de la microstructure (ségrégation, secondes phases, zones plus ou moins densifiées) [KAM86, MAL98]. Le décrochement final correspond au démantèlement de l'éprouvette.

Du fait des modes de sollicitation rencontrés dans les deux types d'essai, les enregistrements sont dépouillés comme dans le cas des essais de résilience instrumentée [SAN74]. On définit :

- une énergie totale de rupture rapportée au volume de l'éprouvette. Ce paramètre se résume dans notre cas à une énergie totale de rupture par épaisseur d'échantillon puisque la surface de contact entre la pastille et la bille reste constante dans le cas des matériaux fragiles. L'énergie totale de rupture est définie par l'aire sous tendue par la courbe de Small Punch Test.
- une énergie d'amorçage de fissure qui correspond à l'aire sous tendue par la courbe jusqu'au décrochement correspondant à l'effort maximal.
- une énergie de propagation de fissure définie par la différence entre l'énergie totale de rupture et l'énergie d'amorçage de la fissuration instable.

Une fois élaborés suivant les procédés décrits dans ce chapitre, les alliages à base de tungstène, qu'ils soient pulvérulents ou densifiés, ont été caractérisés des points de vue de leur microstructure et de quelques unes de leurs propriétés mécaniques au moyen des diverses techniques complémentaires présentées.

Le chapitre suivant a ainsi trait à l'étude des échantillons pulvérulents et plus particulièrement à leur caractérisation microstructurale.

Références bibliographiques

- [AND71] K.W. ANDREWS, D.J. DYSON, S.R. KEOWN
Interpretation of Electron Diffraction Patterns
2nd Edition, Adam Hilger LTD, London, 1971
- [BAL99] D. BALZAR
Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis dans 'Microstructure Analysis from diffraction', edited by R.L. Snyder, H.J. Bunge, J. Fiala, International Union of Crystallography, 1999
- [BOR02] P. BORDET
Analyse des diagrammes de diffraction de poudres par les méthodes de profil total.
11^{ème} formation permanente : Diffraction par les matériaux polycristallins, septembre 2002, Institut des Matériaux de Nantes.
- [CAH83] R.W. CAHN, P. HAASEN, eds
Physical Metallurgy, Part I
Third, revised and enlarged edition, Elsevier Science, Amsterdam, 1983
- [CHE00] J.S. CHEON, I.S. KIM
Evaluation of Thermal Aging Embrittlement in CF8 Duplex Stainless Steel by Small Punch Test
Journal of Nuclear Materials, 278, 2000, pp. 96-103
- [CUL67] B.D. CULLITY
Elements of X-Ray Diffraction
Addison –Wesley publishing Company Inc., Reading (Massachusetts), 1967
- [DAU55] C.H. DAUBEN, D.H. TEMPLETON
A Table of Dispersion Corrections for X-Ray Scattering of Atoms
Acta Cryst., 8, 1955, pp. 841-842
- [EXN83] Physical Metallurgy
Third revised and enlarged edition
Chap. 10a : «Qualitative and Quantitative Surface Microscopy» H.E. EXNER, p. 581
Elsevier Science Publishers B.V., Eds R.W CAHN, P. HAASEN, Amsterdam, 1983
- [EYR] C. EYRAUD, A. ACCARY
Analyses thermiques et calorimétriques différentielles
Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, PE 1 295-1 à 14
- [GUI64] A. GUINIER
Théorie et Techniques de la Radiocristallographie
3^{ème} édition, Tomes 1 et 2, Dunod, Paris, 1964
- [GUI67] P. GUIRALDENQ
Les possibilités actuelles de l'analyse aux rayons X de l'austénite résiduelle.
Communication présentée à la Vième journée des aciers spéciaux, Toulouse, 8 juin 1967
- [KAM86] J. KAMEDA, O. BUCK
Evaluation of the Ductile-to-Brittle Transition Temperature Shift due to Temper Embrittlement and Neutron Irradiation by means of a Small Punch Test
Materials Science and Engineering, 83, 1986, pp. 29-38
- [KLU74] H.P. KLUG, L.E. ALEXANDER
X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials
Second edition, Wiley-Interscience Publication, New York, 1974

- [KRU94] S. KRUMM
WINFIT1.0 – A Computer Program for X-Ray Diffraction Line Profile Analysis
Acta Universitatis Carolinae Geologica 38, 1994, pp. 253-261
XIIIth Conference on Clay Mineralogy and Petrology (1994), Pragues.
<http://www.geol.uni-erlangen.de/software/winsoft.html>
- [LEB93] P. LE BRUN, L. FROYEN, L. DELAEY
The Modelling of the Mechanical Alloying Process in a Planetary Ball Mill : Comparison
Between Theory and in-situ Observations
Materials Science and Engineering, A161, 1993, pp. 75-82
- [MAL97] Guide pratique de la granulométrie laser.
1^{ère} édition, Malvern Instruments, Mastersizer X, 1997
- [MAL98] T.R. MALOW, C.C. KOCH
Mechanical Properties, Ductility and Grain Size of Nanocrystalline Iron Produced by
Mechanical Attrition
Metallurgical and Materials Transactions A, 29A, September 1998, pp. 2285-2295
- [MAR98] J.-L. MARTIN, A. GEORGE
Traité des Matériaux - Vol. 3 : Caractérisation Expérimentale des Matériaux II : Analyse par
rayons X, électrons et neutrons
Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1998
- [MER] P. MERAS
Analyse organique élémentaire
Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, PE 3 225-1 à 16
- [MERb] J.M. MERMET, E. POUSSEL
Couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse
Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, PE 2 720-1 à 11
- [MIS89] T. MISAWA, S. NAGATA, N. AOKI, J. ISHIZAKA, Y. HAMAGUCHI
Fracture Toughness Evaluation of Fusion Reactor Structural Steels at Low Temperatures by
Small Punch Tests
Journal of Nuclear Materials, 169, 1989, pp. 225-232
- [MOR02] J.-P. MORNIROLI
Logiciel : Electron diffraction, version 6.8z (10/07/2002)
Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, Université de Lille
- [SAN74] G. SANZ
La rupture des aciers : la rupture fragile
Propriétés d'emploi des aciers, Etudes de base
Collection IRSID OTUA, Septembre 1974
- [SHA03] S. SHANKAR, Y.W. RIDDLE, M.M. MAKHLOUF
Focused Ion Beam Milling : a Practical Method for Preparing Cast Al-Si Alloy Samples for
Transmission Electron Microscopy
Metallurgical and Materials Transactions A, 34A, March 2003, pp. 705-707
- [STR03] A. STRECKER, U. BÄDER, M. KELSCH, U. SALZBERGER, M. SYCHA, M. GAO, G.
RICHTER, K. van BENTHEM
Progress in the Preparation of Cross Sectional TEM Specimens by Ion-Beam Thinning
Z. Metallkd. 94, 3, 2003, pp. 290-297
- [THO77] K.C. THOMPSON RUSSELL, J.W. EDINGTON
Practical Electron Microscopy in Materials Science
Monograph Five – Electron Microscope Specimen Preparation Techniques in Materials
Science.
Mac Millan, Philips Technical Library, London, 1977

- [VIL85] P.VILLARS, L.D. CALVERT
Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases
American Society For Metals, Ohio, 1985
- [WAG64] C.N.J. WAGNER, E.N. AQUA
Analysis of the Broadening of Powder Pattern Peaks from Cold-worked Face-centered and Body-centered Cubic Metals.
Advances in X-Ray analysis, 7, 1964, pp. 46-65
- [WAR50] B.E. WARREN, B.L. AVERBACH
The effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns
Journal of Applied Physics, 21, 1950, pp. 595-599
- [WAR59] B.E. WARREN
X-Ray Studies of Deformed Metals
Prog. Met. Phys., 8, 1959, pp. 147-202
- [WAR69] B.E. WARREN
Diffraction by Imperfect Crystals. Chapitre 13 dans 'X-Ray Diffraction'
Addison Wesley. Publishing Company, 1969, pp. 251-313
- [YOU93] R.A. YOUNG (ed)
The Rietveld Method, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography,
5, Oxford Science Publications, Oxford, 1993
- [ZHA02b] X. ZHANG, H. WANG, R.O. SCATTERGOOD, J. NARAYAN, C.C. KOCH
Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of in Situ Consolidated Bulk Ultrafine-grained and Nanocrystalline Zn Prepared by Ball Milling
Materials Science and Engineering A00, 2002, pp. 1-7

CHAPITRE III

ETUDE DES MELANGES PULVERULENTS

III.1. POUDRES INITIALES	116
III.1.1. MORPHOLOGIE	116
III.1.1.1. Poudre de tungstène	116
III.1.1.2. Poudre d'oxyde d'yttrium	117
III.1.2. GRANULOMÉTRIE.....	117
III.1.2.1. Poudre de tungstène	117
III.1.2.2. Poudre d'oxyde d'yttrium	118
III.1.3. CONTAMINATION	119
III.1.3.1. Poudre de tungstène	119
III.1.3.2. Poudre d'oxyde d'yttrium	119
III.2. POUDRES BROYEES	120
III.2.1. W-1%Y.....	120
III.2.1.1. Morphologie et granulométrie.....	120
III.2.1.1.1. W-1%Y broyé sous argon.....	120
III.2.1.1.2. W-1%Y broyé sous vide.....	122
III.2.1.2. Seconde phase à base d'yttrium	124
III.2.1.3. Contamination	128
III.2.1.3.1. W-1%Y broyé sous argon.....	128
III.2.1.3.2. W-1%Y broyé sous vide.....	133
III.2.1.4. Structure cristalline	134
III.2.2. W-17%Y	136
III.2.2.1. Morphologie et granulométrie.....	136
III.2.2.2. Seconde phase à base d'yttrium	140
III.2.2.3. Contamination	140
III.2.2.4. Structure cristalline	142
III.3. DISCUSSION.....	144
III.3.1. EFFET DE LA DUREE DE BROYAGE	144

III.3.1.1. sur la contamination des poudres	144
III.3.1.2. sur la distribution de la seconde phase à base d'yttrium.....	145
III.3.1.3. sur la géométrie et la cristallographie des particules de poudre.....	145
III.3.2. EFFET DE LA VITESSE DE BROYAGE	153
III.3.2.1. sur la granulométrie.....	153
III.3.2.2. sur la contamination	153
III.3.3. EFFET DE L'ATMOSPHERE DE BROYAGE.....	153
III.3.4. EFFET DE LA NATURE DU SYSTEME DE BROYAGE.....	155
III.3.4.1. sur les mécanismes de broyage	155
III.3.4.2. sur la contamination	157
III.3.4.3. sur l'efficacité du broyage.....	158
III.3.5. EFFET DE LA NATURE DES SECONDES PHASES	158
III.3.5.1. sur le comportement mécanique des poudres.....	158
III.3.5.2. sur l'efficacité du broyage mécanique	161
III.3.6. EFFET DE LA FRACTION VOLUMIQUE DES SECONDES PHASES	161
III.3.6.1. W/Y broyé sous argon dans le système en WC/Co.....	161
III.3.6.1.1. Contamination	161
III.3.6.1.2. Mécanisme et efficacité du broyage.....	163
III.3.6.2. W-Y ₂ O ₃ broyé sous air dans le système en WC/Co.....	164
III.3.6.2.1. Contamination	164
III.3.6.2.2. Mécanismes et efficacité du broyage.....	164
III.3.6.3. W-Y ₂ O ₃ broyé sous air dans le système en acier inoxydable	165
III.3.6.3.1 Contamination	165
III.3.6.3.2. Mécanismes et efficacité du broyage.....	165
III.3.7. REDUCTION DE LA CONTAMINATION.....	166
CONCLUSIONS.....	166
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	169

L'objet du chapitre est d'indiquer successivement les caractéristiques microstructurales des poudres élémentaires de tungstène et d'oxyde d'yttrium et de mélanges de poudres broyées et composées de W, de W-Y₂O₃, ou de W-Y. L'influence des paramètres de broyage plus ou moins dépendant les uns des autres est alors détaillée dans le but d'identifier les mécanismes de broyage. Ces mécanismes sont, comme le mentionne la littérature, caractérisés par des étapes de soudage et de fracture. L'annexe III.1 est un récapitulatif des faciès spécifiques des poudres broyées rencontrés dans cette étude.

Il est à noter que les micrographies qui illustrent la morphologie des particules de poudre ne sont là qu'à titre d'exemple pour visualiser et justifier la nature des mécanismes de broyage. Elles ne sont, en aucun cas, représentatives du comportement global de la poudre analysée en raison d'un manque de recul statistique qui est davantage fourni par l'analyse granulométrique dont quelques résultats significatifs sont rassemblés dans le tableau III.7 (p149).

III.1. Poudres initiales

III.1.1. Morphologie

L'état de départ des poudres est étudié en microscopie électronique à balayage à haute résolution avec un canon à effet de champ (FEG/SEM/SE). Seules les poudres initiales de tungstène et d'oxyde d'yttrium peuvent être analysées ; la poudre d'yttrium s'oxyde en effet très rapidement à l'air.

III.1.1.1. Poudre de tungstène

La figure III.1. montre que la poudre de tungstène est composée de particules équiaxes de forme polyédrique. Ceci est caractéristique d'un procédé d'obtention par réduction de l'oxyde de tungstène sous hydrogène [PIN89].

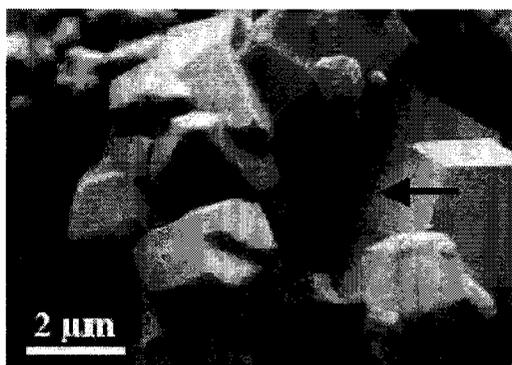


Figure III.1. : Poudre initiale de tungstène (SE/FEG/SEM)
Elemental W powder (SE/FEG/SEM)

Les grains de poudre ont une taille moyenne de 4 à 5 µm (voir § III.1.2.1, p117). Il est également possible de remarquer que certaines particules présentent, en accord avec la structure cristallographique cubique centrée du métal, des traces de déformation par

glissement dévié (flèche sur la figure III.1) sur leurs facettes planes. Ceci témoigne d'une faible déformation plastique préalable de quelques particules.

III.1.1.2. Poudre d'oxyde d'yttrium

Contrairement au cas du tungstène, les grains de poudre d'oxyde d'yttrium se présentent sous la forme de feuillets de 2,5 μm de plus grand côté moyen (figure III.2.). L'existence de ces plaquettes laisse supposer un broyage préalable de la poudre (voir § I.3, p30).



Figure III.2. : Poudre initiale d'oxyde d'yttrium (SE/FEG/SEM)
Elemental yttria powder (SE/FEG/SEM)

III.1.2. Granulométrie

Les distributions en taille des particules de poudre de tungstène et d'oxyde d'yttrium sont établies par analyse d'image bidimensionnelle (FEG/SEM) et / ou par granulométrie laser (distribution volumique).

III.1.2.1. Poudre de tungstène

Les figures III.3. et III.4. permettent de comparer les distributions respectivement bi- et tri-dimensionnelles de la poudre de tungstène initiale.

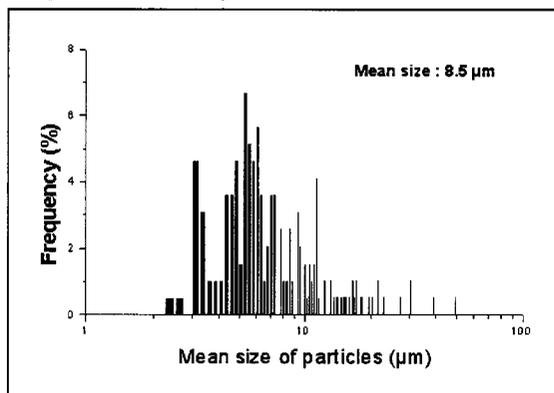


Figure III.3. : Histogramme des tailles des particules de la poudre de tungstène initiale obtenu par analyse bidimensionnelle.

Original tungsten powder distribution: of the number frequency of particles as a function of their bidimensional size

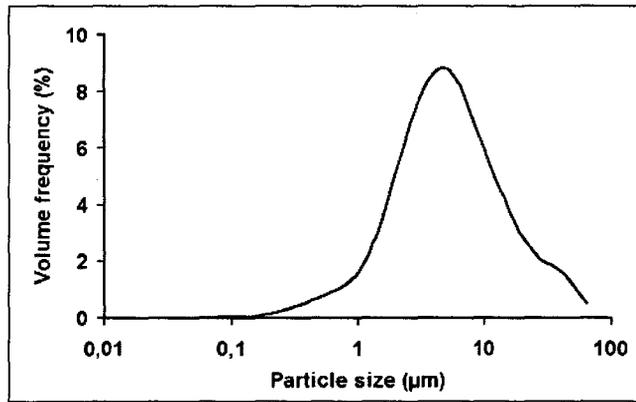


Figure III.4. : Distribution granulométrique en volume de la poudre de tungstène initiale (granulométrie laser).
 Volumetric distribution of particle size for the original tungsten powder (laser diffractometry)

Le mode des deux distributions, c'est-à-dire la taille la plus fréquente des particules, est de l'ordre de 5 µm quoique légèrement plus élevé (environ 5,5 µm) pour la distribution bidimensionnelle. Ces résultats confirment la traçabilité fournie par Plansee qui indiquait une granulométrie de l'ordre de 4 à 5 µm. La granulométrie des particules de poudre de tungstène reste toutefois hétérogène : la distribution comprend des particules très fines de dimension submicronique (figure III.4), de grosses particules qui se dégagent nettement de la distribution globale (figure III.3) ainsi que des agglomérats de quelques dizaines de micromètres comme le laisse supposer l'épaulement au niveau de la courbe de la figure III.4.

III.1.2.2. Poudre d'oxyde d'yttrium

La figure III.5 représente la fréquence en nombre des particules d'oxyde d'yttrium en fonction de leur taille. La distribution est large, le mode est de l'ordre de 2 µm et la taille moyenne de 3 µm, ce qui confirme les dires du fournisseur, Rhône-Poulenc, qui estimait cette dernière à 2,5 µm.

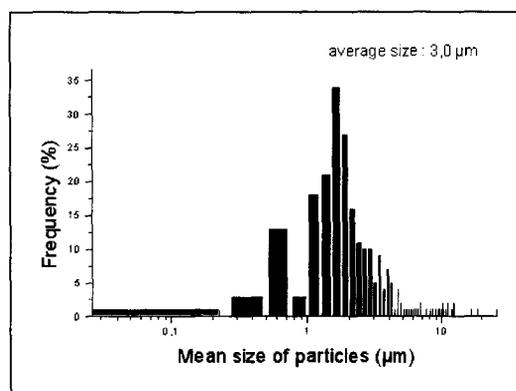


Figure III.5. : Histogramme des tailles de particules de la poudre d'oxyde d'yttrium initiale obtenue par analyse bidimensionnelle.

Bidimensional distribution of the number frequency of particle size for the primitive yttria powder

III.1.3. Contamination

Diverses analyses renseignent sur les impuretés contenues dans les poudres initiales de tungstène et d'oxyde d'yttrium.

III.1.3.1. Poudre de tungstène

Les analyses chimiques estiment la teneur en carbone de la poudre initiale de tungstène à 130ppm. Cette teneur est bien supérieure à celle annoncée par Plansee, i.e. 15ppm. La teneur élevée résulte probablement de l'ajout du carbone adsorbé à la surface des particules de poudre au carbone présent en tant qu'impureté à l'intérieur de celles-ci.

Du point de vue de la teneur en oxygène, la valeur de 190ppm indiquée par le fournisseur résulte d'une attaque sévère pour atteindre le cœur de l'échantillon. Les concentrations mesurées par analyse chimique ou par microsonde électronique sont au contraire bien plus importantes. Ces observations prouvent encore la contamination de surface des particules de poudre. Une teneur massique moyenne en oxygène de 0,7% est obtenue par microsonde électronique alors que la limite de détection de l'appareil est de 0,1 à 0,2%. Par ailleurs, la répartition de l'oxygène n'est pas uniforme et varie de 0,4 à 2,5%. L'analyse chimique fournit, quant à elle, une teneur de 0,062% et donc nettement plus faible. L'oxygène analysé en microsonde électronique provient d'une faible profondeur (proche de 150nm à 15kV) à cause de son absorption par les éléments lourds comme en témoigne la figure II.2 (p101) alors que l'analyse chimique fournit une moyenne sur l'ensemble de l'échantillon pulvérulent considéré.

III.1.3.2. Poudre d'oxyde d'yttrium

L'analyse chimique de la poudre d'oxyde d'yttrium conduit à une teneur en carbone de 2880 ± 35 ppm alors que le fournisseur n'en mentionne pas, ce qui pourrait laisser supposer que le carbone s'est adsorbé en surface des poudres. Cette hypothèse tend à être vérifiée par les analyses XPS, qui, en l'absence d'abrasion ionique, détectent la présence de composés hydroxyles et de carbone en surface. Un traitement d'abrasion ionique de la poudre d'oxyde d'yttrium voit disparaître les fonctions hydroxyles et celles riches en carbone de type carbonate. Deux hypothèses peuvent alors être émises : ou bien les fonctions carbonate et hydroxyles sont seulement présentes à la surface de la poudre, ou bien une destruction des fonctions hydroxyles et carbonate est opérée par abrasion ionique.

En outre, la présence de fer révélée par l'analyse qualitative d'extrême surface (XPS) des particules de poudre confirme la traçabilité du fournisseur qui indiquait une teneur maximale de 10ppm en Fe_2O_3 .

En guise de conclusion, l'analyse morphologique des poudres initiales d'oxyde d'yttrium et de tungstène renseigne sur leur technique d'élaboration alors que leur analyse granulométrique confirme les dires des fournisseurs.

Cependant, les analyses chimiques d'extrême surface et en volume dosent des teneurs en oxygène et en carbone supérieures à celles annoncées par les fournisseurs. Le tungstène possède une bonne affinité pour l'oxygène. Le caractère très hygroscopique de l'oxyde d'yttrium a été constaté et il se traduit par la présence de fonctions hydroxyles à la surface des particules de poudre. Par ailleurs, l'adsorption du carbone sur des surfaces métalliques vierges entrant en contact avec l'air est aisée. De ce fait, les éléments contaminants tels que le carbone et l'oxygène se rencontrent avec des teneurs nettement supérieures à celles indiquées par les fournisseurs.

Le paragraphe suivant traite de l'effet du broyage sur les caractéristiques des mélanges de poudres en terme de morphologie, de granulométrie, de contamination, de distribution et de nature de la ou des seconde(s) phase(s) et de microstructure interne (taille des domaines de diffraction cohérente, déformation de réseau).

III.2. Poudres broyées

Sauf mention contraire, les broyages sont réalisés à température ambiante avec 16 billes de taille moyenne et en imposant une vitesse de rotation du plateau de 400 tours par minute. Les mélanges de poudres à base de tungstène et d'yttrium broyés dans le système en WC/Co sont plus spécialement considérés dans ce paragraphe. Dans un souci d'allègement du manuscrit, et bien que nécessaires à la discussion, les résultats concernant le broyage, dans les deux types de systèmes, des poudres de tungstène et des mélanges tungstène - oxyde d'yttrium figurent en annexes III.4 et III.5.

III.2.1. W-1%Y

III.2.1.1. Morphologie et granulométrie

III.2.1.1.1. *W-1%Y broyé sous argon*

Les figures III.6 et III.7 illustrent les évolutions avec la durée de broyage de la morphologie et de la distribution granulométrique des particules de poudre de W-1%Y broyé sous argon.

Après 5mn de broyage, la distribution granulométrique bidimensionnelle est décalée* vers les plus faibles tailles. Elle est accompagnée d'une réduction à la fois du mode et de la taille moyenne. **Ces résultats suggèrent la prédominance de la fracture.** La figure III.6a montre qu'à ce stade de broyage, des particules de poudre ont des morphologies proches de celle du tungstène initial et vu la faible fraction volumique d'yttrium, il n'est possible de distinguer que quelques particules de seconde phase. Conformément aux différences de numéro atomique, ces particules apparaissent plus sombres sur les micrographies en électrons rétrodiffusés. Quelques unes de ces particules sont indiquées par des flèches sur la figure III.6a.

* La référence prise pour une durée de broyage nulle est la poudre de tungstène initiale bien que cela ne soit pas entièrement rigoureux pour les mélanges.

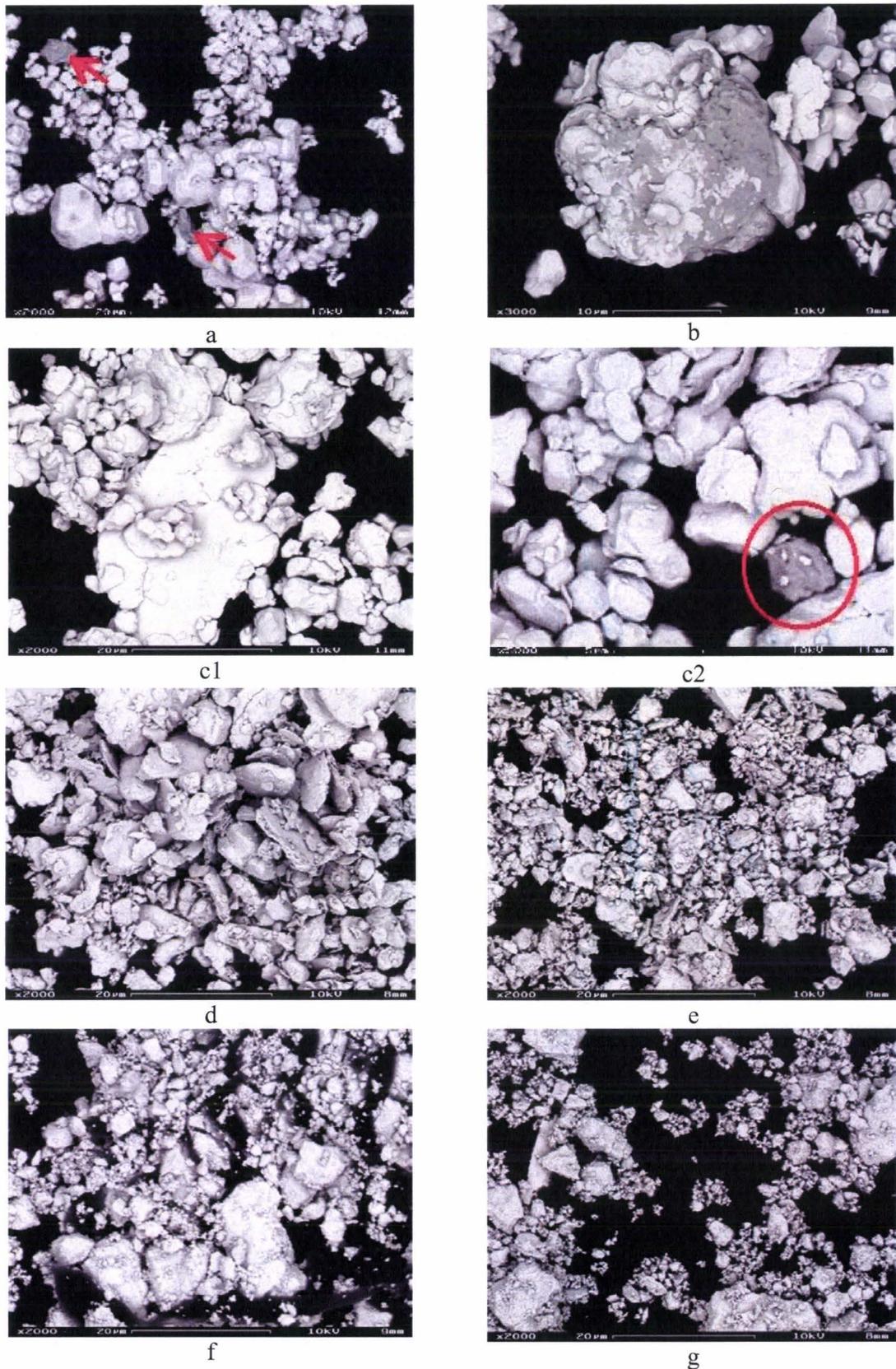


Figure III.6. : Morphologie de la poudre de W-1%Y broyée sous argon dans le système en WC/Co pendant 5mn (a), 20mn (b), 80mn (c1 et c2), 4h (d), 10h (e), 20h (f) et 3 jours (g) (BSE/FEG/SEM).

Morphology of the W-1%Y powder ground under argon in the WC/Co system for 5mn (a), 20mn (b), 80mn (c1 and c2), 4h (d), 10h (e), 20h (f) and 3 days (g) (BSE/FEG/SEM).

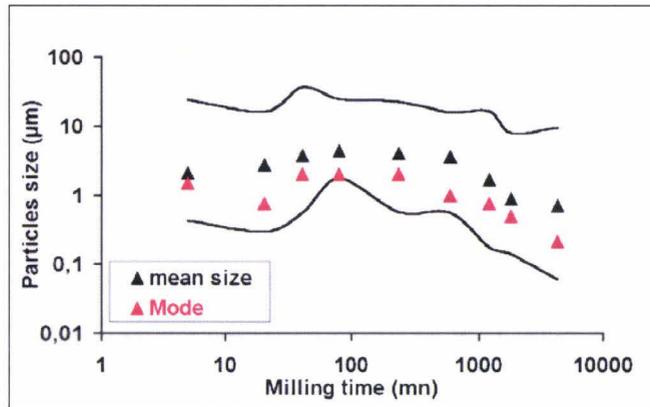


Figure III.7. : Distribution granulométrique bidimensionnelle des particules de la poudre de W-1%Y broyée sous argon dans le système en carbure de tungstène : taille moyenne, mode et largeur de la distribution (traits pleins).
 Bidimensional distribution of particle size of the W-1%Y powders milled under argon in the WC/Co system: mean size, mode and width of the distribution (continuous lines).

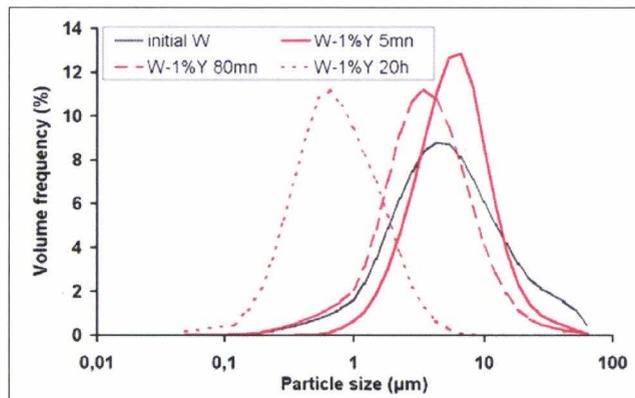


Figure III.8. : Comparaison entre les distributions granulométriques de la poudre de tungstène initiale et de la poudre de W-1% Y broyée sous argon dans le système en WC/Co (granulométrie laser)
 Evolution of the volume fraction of particles vs. their size for both the original tungsten and the W-1%Y powders milled in the WC/Co system for various times under argon (laser diffractometry)

Tableau III.1. : Comparaison des tailles de particules obtenues par analyse bidimensionnelle ou volumique de la poudre de W-1%Y broyée sous argon dans le système en WC/Co.

Table III.1. : Comparison between the particle sizes deduced from both the bidimensional and the volumetric analyses of the W-1%Y powders milled under argon in the WC/Co system.

Milling time		0mn*	5mn	80mn	20h
Bidimensional analyses	Mode (µm)	5	1.5	2	0.75
	Mean size (µm)	8.5	2.1	4.3	1.7
Volumetric analyses	Mode (µm)	5.5	5.1	3.9	0.7

* Values for W powder milled for 0mn i.e. features of the elemental W powder

Après **20mn**, le mode continue de décroître tandis que la taille moyenne augmente, ce qui est caractéristique de la **coexistence de la fracture et du soudage**. Le soudage est très bien illustré sur la figure III.6b où les deux phases (sombre : à base d'yttrium et claire : tungstène) apparaissent mélangées au niveau d'une même particule. La largeur de la distribution est réduite et la distribution se décale encore vers les faibles tailles. Après **40 et 80mn**, la

distribution se décale vers les plus grandes dimensions. En adéquation avec cette évolution, la taille moyenne et le mode augmentent pendant cet intervalle. **Le soudage apparaît donc majoritaire.** Des particules de tungstène sont collées sur les particules de seconde phase (figure III.6c2) et des feuillets de 30 μ m de longueur sont formés après 80mn de broyage (figure III.6c1). Après 4h de broyage, des signes de soudage sont visibles : le nombre de feuillets de quelques dizaines de micromètres de long a singulièrement augmenté. Ces feuillets coexistent avec des particules fines sous forme d'écailles de quelques micromètres (figure III.6d). Globalement, **au delà de 4h de broyage**, la distribution se décale vers de plus faibles tailles. Le mode et la taille moyenne transitent vers des dimensions beaucoup plus faibles voire submicroniques aux plus longues durées de broyage, ce qui est en accord avec une **prédominance de la fracture**. Il subsiste quelques feuillets mais la majorité des particules s'est fortement affinée (figures III.6e, III.6f et III.6g). L'aspect granuleux des particules les plus volumineuses augmente avec la durée de broyage.

La figure III.8 représente, quant à elle, la distribution en volume des tailles de particules. Elle montre qu'après **5mn** de broyage, le mode de la distribution augmente par rapport à celui du tungstène initial, ce qui suggère **l'importance du phénomène de soudage** à ce stade de broyage. La proportion de fines particules submicroniques a fortement diminué. Après **80mn** de broyage, le mode est décalé vers des valeurs plus faibles que pour le tungstène initial : **le phénomène de rupture semble prédominer** par rapport au soudage après cette durée de broyage. **Ce phénomène est confirmé et accentué** après **20h**, durée pour laquelle le mode est submicronique et la fréquence volumique des fines particules est fortement accrue.

On remarque par ailleurs que suivant les valeurs des modes consignées dans le tableau III.1, leur sens d'évolution avec la durée de broyage dépend du type d'analyse granulométrique, ce qui s'explique, comme déjà mentionné dans le chapitre II (voir § II.2.4, p104), par le fait que les deux techniques ne fournissent pas les mêmes paramètres. Par contre, quel que soit le mode d'analyse, une tendance à la diminution du mode est constatée aux fortes durées de broyage.

III.2.1.1.2. W-1%Y broyé sous vide

La figure III.9 montre que, de façon semblable au cas du broyage sous argon, il existe beaucoup de particules de taille supérieure au micromètre mais également beaucoup de particules submicroniques au niveau de la poudre de W-1%Y broyée sous vide pendant 30h. L'analyse granulométrique bidimensionnelle de cette poudre conduit à une distribution qui s'étend de 0,1 à 20 μ m environ. La taille moyenne des particules est de l'ordre de 4,7 μ m et le mode, c'est-à-dire la dimension des particules les plus fréquentes en nombre, est compris entre 0,1 et 0,3 μ m.

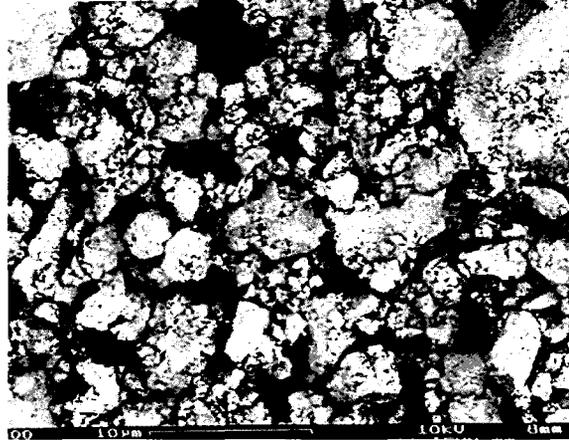


Figure III.9. : Morphologie de la poudre de W-1%Y broyée sous vide dans le système en WC/Co pendant 30h (BSE/FEG/SEM)

Morphology of the W-1%Y powder milled for 30h under vacuum in the WC/Co system (BSE/FEG/SEM)

III.2.1.2. Seconde phase à base d'yttrium

Sauf indication contraire, ce paragraphe est relatif au mélange de W-1%Y broyé sous argon.

• *Visualisation de la seconde phase à base d'yttrium*

Les diverses techniques de caractérisation utilisées n'ont pas permis de détecter la seconde phase à base d'yttrium aux longues durées de broyage.

Sur les **diffractogrammes de rayons X** correspondant aux états broyés de 5mn à 3 jours, les pics de la seconde phase à base d'yttrium n'apparaissent même pas aux plus faibles durées de broyage. Cette difficulté de détection tient pour une part à une trop faible fraction volumique, et pour une autre part à l'absorption importante par le tungstène du rayonnement réfléchi par la seconde phase à base d'yttrium (figure A.III.2.1, annexe III.2. Les positions des pics de diffraction de l'yttrium et de l'yttrine sont repérées dans la partie supérieure de la figure A.III.2.2 de cette même annexe). On remarque par ailleurs, pour le cas du W-17%Y, que la position angulaire des pics de diffraction de la seconde phase ne correspond qu'approximativement à sa valeur théorique dans les cas respectifs de l'yttrium ou de l'oxyde d'yttrium (figure A.III.2.2, annexe III.2).

C'est seulement pour les états faiblement broyés qu'il est possible de détecter la seconde phase de couleur foncée (repérée par des flèches sur les figures III.6a, b et c) sur les micrographies obtenues par électrons rétrodiffusés au **FEG / SEM**. La seconde phase à base d'yttrium étant très probablement réduite en taille avec la durée de broyage et sa fraction volumique n'étant que de 1%, l'**EDX/FEG/SEM** (tension de 20kV) combiné aux électrons rétrodiffusés n'est plus une technique de résolution suffisante pour la localiser dans le cas de broyages prolongés.

L'analyse de ces poudres par **microsonde électronique** n'a également permis de mettre en évidence la localisation de la seconde phase à base d'yttrium au sein des particules de poudre qu'aux durées relativement faibles de broyage (80mn). A titre d'exemple, après 30h de broyage, la phase à base d'yttrium devient indétectable au sein des particules de poudre de W-1%Y (tableau III.2). Avec cette longue durée de broyage, la granulométrie des zones enrichies en yttrium semble donc fortement réduite. Cette observation suggère un degré d'avancement du broyage mécanique beaucoup plus avancé après 30h qu'après 80mn de broyage.

Tableau III.2 : Résultats typiques des nombreuses analyses chimiques effectuées sur la poudre de W-1%Y broyée pendant 30 heures (EPMA).

Table III.2 : Typical results of chemical analyses for the W-1%Y powder milled for 30 hours (EPMA)

Chemical element	Detection limit	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
Yttrium (wt %)	0.24 to 0.37	0.26 ± 0.22	0.19 ± 0.26	0.17 ± 0.32	0.13 ± 0.3
Oxygen (wt %)	0.16	2.18 ± 0.17	2.75 ± 0.18	2.94 ± 0.19	2.5 ± 0.18
Cobalt (wt %)	0.07	1.61 ± 0.1	1.46 ± 0.09	1.55 ± 0.09	1.67 ± 0.1
Tungsten (wt %)	0.38 to 0.40	94.46 ± 2.22	94.75 ± 2.23	94.04 ± 2.21	95.01 ± 2.23
Total (wt %)		98.52	99.16	98.69	99.31

Cet **affinement prononcé des dispersoïdes à base d'yttrium** est confirmé par l'examen en **microscopie électronique en transmission** de la poudre de W-1%Y broyée pendant 30h (figure A.III.3.4 de l'annexe III.3). Dans ces conditions, les dispersoïdes ont un diamètre proche de 10nm et ils sont espacés d'environ 50nm.

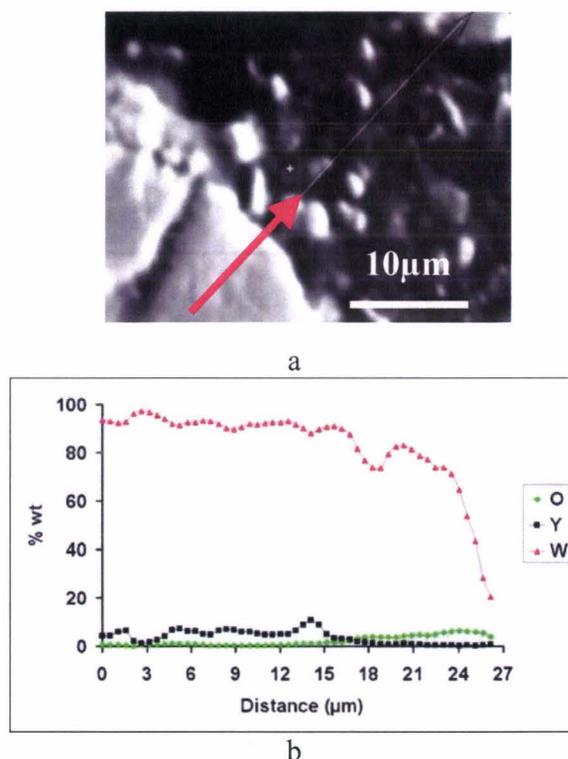


Figure III.10. : Analyse par microsonde électronique d'une poudre de W-1%Y broyée sous argon pendant 80mn dans le système en WC/Co.

EPMA analysis of the W-1%Y powder milled under argon for 80 mn in the WC/Co system

• *Distribution de la seconde phase à base d'yttrium*

Par ailleurs, la figure III.10 (EPMA) montre qu'**aux courtes durées de broyage, l'yttrium n'est pas distribué de manière uniforme**, sans qu'il soit possible de savoir par ce type d'observation si la seconde phase est localisée en surface ou au cœur des particules de tungstène.

La comparaison entre d'une part, la valeur du rapport de la teneur atomique nominale en yttrium sur la teneur atomique nominale en tungstène qui est de 0,00484 et d'autre part, sa mesure directe par analyse quantitative en XPS pour les différentes durées de broyage tend à vérifier que **l'yttrium se trouve essentiellement en extrême surface des particules de poudre** (tableau III.3).

Les analyses au FEG/SEM et en **microscopie électronique en transmission** des poudres de W-Y peu broyées établissent cependant que la **phase riche en yttrium peut être gainée par la phase riche en tungstène** (figures III.6b, p121, III.11 et III.22b2, p137).

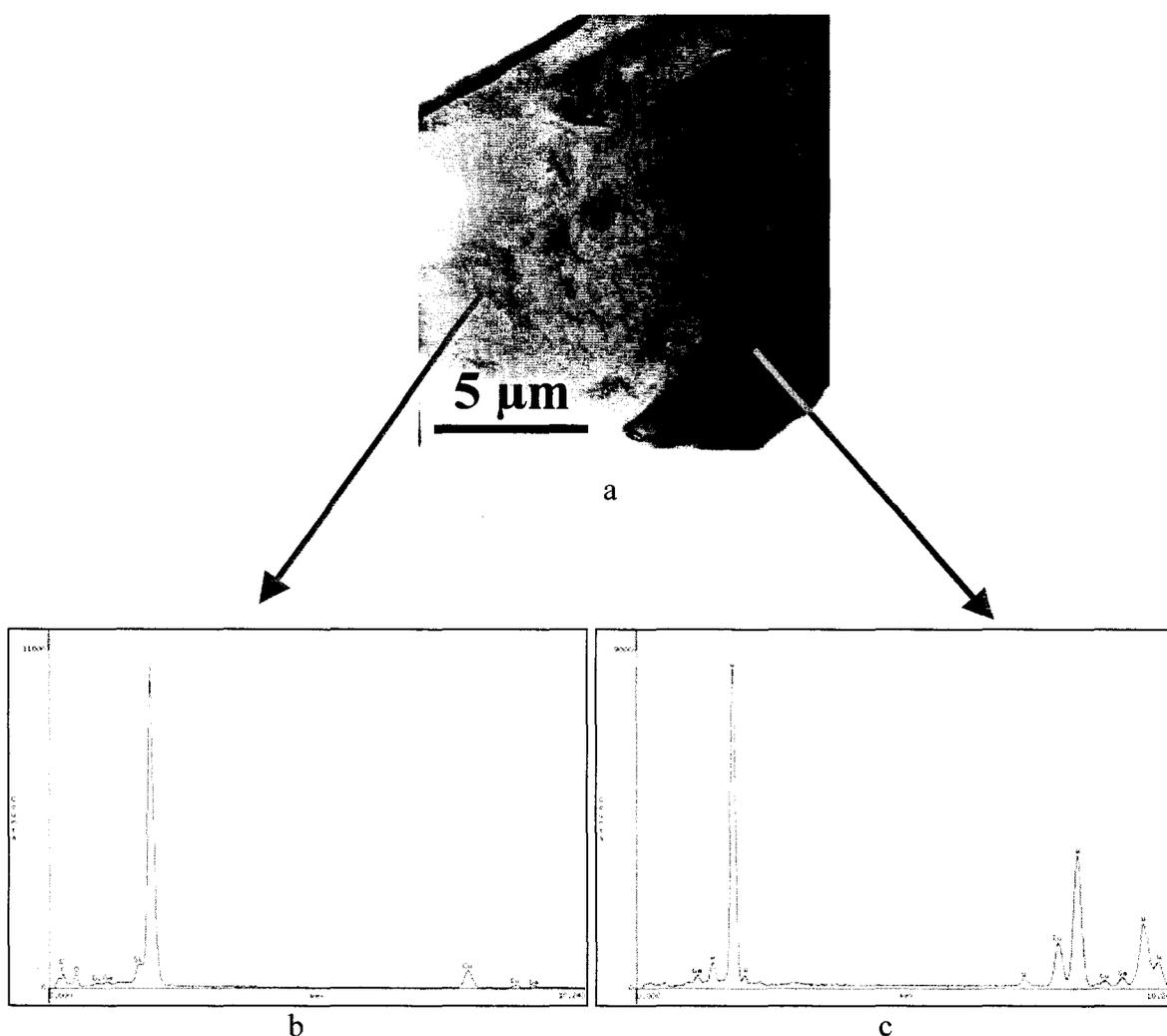


Figure III.11. : Particule riche en yttrium recouverte de tungstène dans la poudre de W-1%Y broyée 80mn sous argon (MET, champ clair) (a), spectres EDX de la phase riche en yttrium (b) et de la phase riche en tungstène (c).

Yttrium rich particle covered by tungsten in the W-1%Y blend milled under argon for 80mn (TEM, bright field) (a), EDX analyses of the yttrium rich phase (b) and of the tungsten rich one (c)

Tableau III.3. : Rapport des pourcentages atomiques en yttrium et en tungstène dans la poudre de W-1%Y broyée dans le système en WC/Co (XPS)

Table III.3. : Ratio between yttrium and tungsten percent atomic contents for the W-1%Y powders milled in the WC/Co system (XPS)

Milling time	5 mn	80 mn	30 h
Y at.% / W at.%	0.083	0.456	0.062

• *Etat d'oxydation de la seconde phase à base d'yttrium*

Plusieurs analyses ont été mises en œuvre pour connaître l'état d'oxydation de l'yttrium.

L'analyse EPMA (figure III.10b) montre que l'oxygène n'est pas toujours systématiquement détecté avec l'yttrium, ce qui prouve que **tout l'yttrium n'est pas oxydé au sein de la poudre de W-1%Y broyée pendant 80 mn.**

L'oxydation incomplète de l'yttrium aux faibles durées de broyage est parfaitement compatible avec les résultats des dosages chimiques et ce, d'autant plus qu'il existe un risque de formation d'oxydes complexes. Pour que l'yttrium (1% vol.) soit complètement oxydé en yttrine, la teneur en oxygène doit atteindre 616ppm. Or, après analyse chimique des poudres W-1%Y broyées pendant 5 et 20mn, les teneurs en oxygène ne sont que de 570 et 584ppm (figure III.14b, p130), respectivement, c'est-à-dire inférieures à 616ppm. L'yttrium non oxydé sous forme d' Y_2O_3 peut être resté métallique (en solution solide ou libre) ou être combiné sous forme de composés intermétalliques et/ou d'oxydes complexes connus, méconnus ou hors d'équilibre. A titre d'exemple, la littérature évoque l'existence d'oxydes ternaires $Y_aW_bO_c$, tels que $Y_2(WO_4)_3$ [ITO96], qui nécessitent encore moins d'yttrium que le composé Y_2O_3 pour se former. Ceci ne fait que renforcer le fait qu'il reste de l'yttrium non oxydé au sein de la poudre.

Les analyses XPS tendent toutefois à établir un enrichissement en oxygène à la surface des poudres quelle que soit la durée de broyage. **L'yttrium est toujours oxydé suivant ces analyses.** Cette observation n'est pas surprenante car l'analyse pratiquée ne concerne que l'extrême surface des particules de poudre où l'yttrium s'est trouvé en contact direct avec l'atmosphère et a donc eu tendance à s'oxyder ($\Delta G_f^\circ(Y_2O_3)_{27^\circ C} = -1817,9 \pm 21$ kJ/mol [BRA92d]).

Des analyses XPS avec abrasion ont été entreprises afin de déterminer s'il existe de l'yttrium métallique à l'intérieur des particules de poudre. Le décapage ionique de la poudre d'oxyde d'yttrium s'est révélé entraîner une réduction partielle de l'oxyde. Par conséquent, l'abrasion ionique n'est pas une technique fiable (§ III.1.3.2 p119) pour déterminer la véritable nature (oxydée ou non) de l'yttrium à l'intérieur des particules de poudre.

III.2.1.3. Contamination

III.2.1.3.1. W-1%Y broyé sous argon

La contamination de la poudre de W-1%Y broyée a été étudiée au moyen de diverses techniques.

La pesée des poudres montre que la contamination par le système de broyage augmente continûment et considérablement avec la durée de broyage (figure III.12). La contamination est jugée significative à partir de 4 h de broyage.

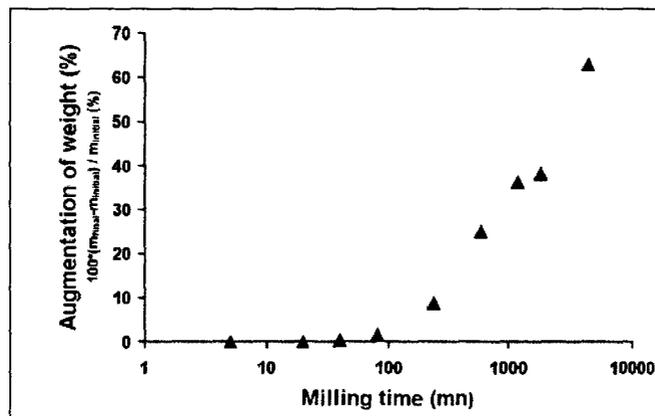


Figure III.12. : Augmentation du poids de la poudre de W-1%Y avec la durée de broyage.
Increase of weight of the W-1%Y powder with milling time.

Les diffractogrammes des RX confirment cette tendance puisqu'ils présentent très nettement les pics de Bragg du carbure de tungstène à partir de 4 h de broyage (voir Annexe III.2, figure A.3.2.1). Le dosage quantitatif de la teneur en WC (annexe II.2) a été établi de deux façons :

- soit en supposant que seules les phases tungstène et carbure de tungstène qui apparaissent sur les diffractogrammes sont à considérer (hypothèse 1),
- soit en faisant l'hypothèse que le cobalt est présent dans le mélange dans les mêmes proportions qu'au niveau de la composition de la jarre WC / Co (6% Co pour 94% WC) * et que l'yttrium s'est complètement transformé en oxyde d'yttrium (hypothèse 2).

La figure III.13a compare les teneurs volumiques en carbure de tungstène obtenues suivant les deux raisonnements. On remarque que les prévisions des deux hypothèses sont proches l'une de l'autre : l'hypothèse 1, bien que moins rigoureuse que l'hypothèse 2, conduit à une bonne approximation de la réalité.

La figure III.13b permet de comparer la prise de poids totale de la poudre à celle due à la contamination par le carbure de tungstène et le cobalt. Ces dernières valeurs sont obtenues à partir des données de la figure III.13a en supposant que les proportions en WC et en Co sont les mêmes que dans la jarre, ce qui n'est toutefois pas vérifié aux plus longues durées de broyage comme le montre la figure III.14e. La figure III.13b donne une idée de la part

* Les analyses EPMA confirment en effet la teneur non négligeable en cobalt des poudres (voir tableau III.2).

imputée au WC-Co dans la prise de poids. Elle suggère que la prise de poids due à la contamination par le système de broyage n'intervient majoritairement qu'aux longues durées. Toutefois, des incertitudes existent sur le dosage des phases en diffractométrie X et sur les masses de poudre après broyage. Ces dernières peuvent en effet être légèrement surestimées par la présence de particules de poudre qui se seraient incrustées à la surface de la jarre et des billes lors d'un broyage précédent avant de se détacher sous l'impact des billes au cours du présent broyage. La fracture, plus marquée aux longues durées de broyage, génère en effet des petites particules plus malléables qui arrachent à la fois le cobalt, ce qui est en accord avec les résultats de la figure III.14e, et la poudre restée au niveau des parois du système. Une vérification de ces hypothèses consisterait à réaliser une série de broyages isochrones.

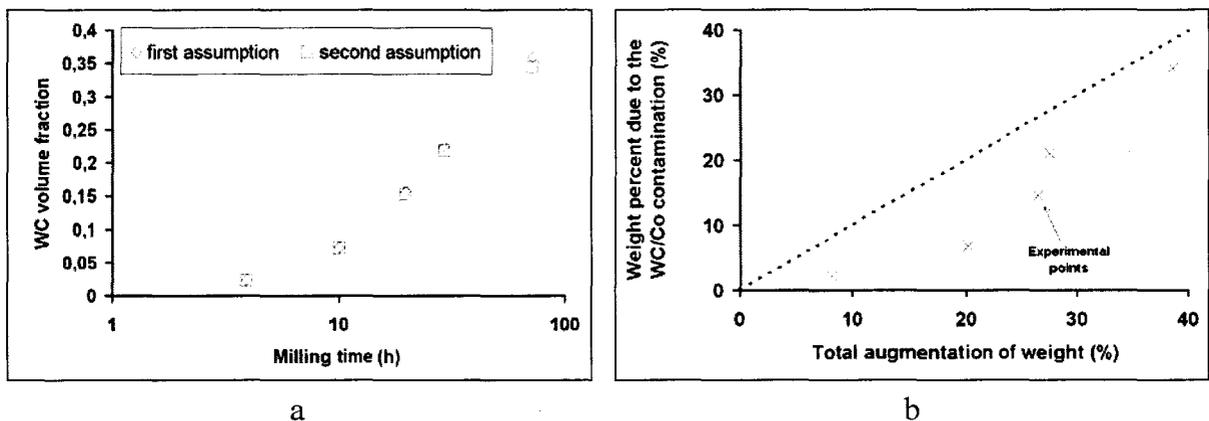


Figure III.13. : Evolution de la fraction volumique en WC dans la poudre de W-1%Y en fonction de la durée de broyage (Diffraction RX) déduite des hypothèses 1 et 2 citées dans le texte (a) et comparaison de la prise de poids réelle (figure III.12) avec la prise de poids due à la contamination par le carbure de tungstène et le cobalt (b)

Volume fraction of WC in the W-1%Y powder milled for various times (XRD). Such results were obtained by supposing either that only W and WC diffract (1st assumption) or that Co, yttria, WC and W are present in the powder blend (2nd assumption) (a) and comparison between the actual augmentation of weight (figure III.12) and the augmentation of weight due to contamination by the milling material (b)

La teneur volumique en carbure de tungstène de la poudre W-1%Y broyée pendant 3 jours a été calculée à partir des résultats d'analyse chimique dans le cadre de deux hypothèses. Un premier calcul est effectué sur la base de la teneur en cobalt en supposant que le rapport WC/Co est le même qu'au niveau du système de broyage, ce qui, d'ailleurs, n'est pas tout à fait vérifié (voir figure III.14e). La seconde démarche consiste à calculer la teneur en carbure de tungstène à partir de la teneur en carbone en considérant que le carbone adsorbé est négligeable. Les deux hypothèses conduisent à des valeurs de 41,5 vol% et de 36,1 vol%, respectivement contre 37 vol% en diffraction des rayons X. Ceci incite à penser que **le carbone présent au sein des poudres provient essentiellement du carbure de tungstène du système de broyage.**

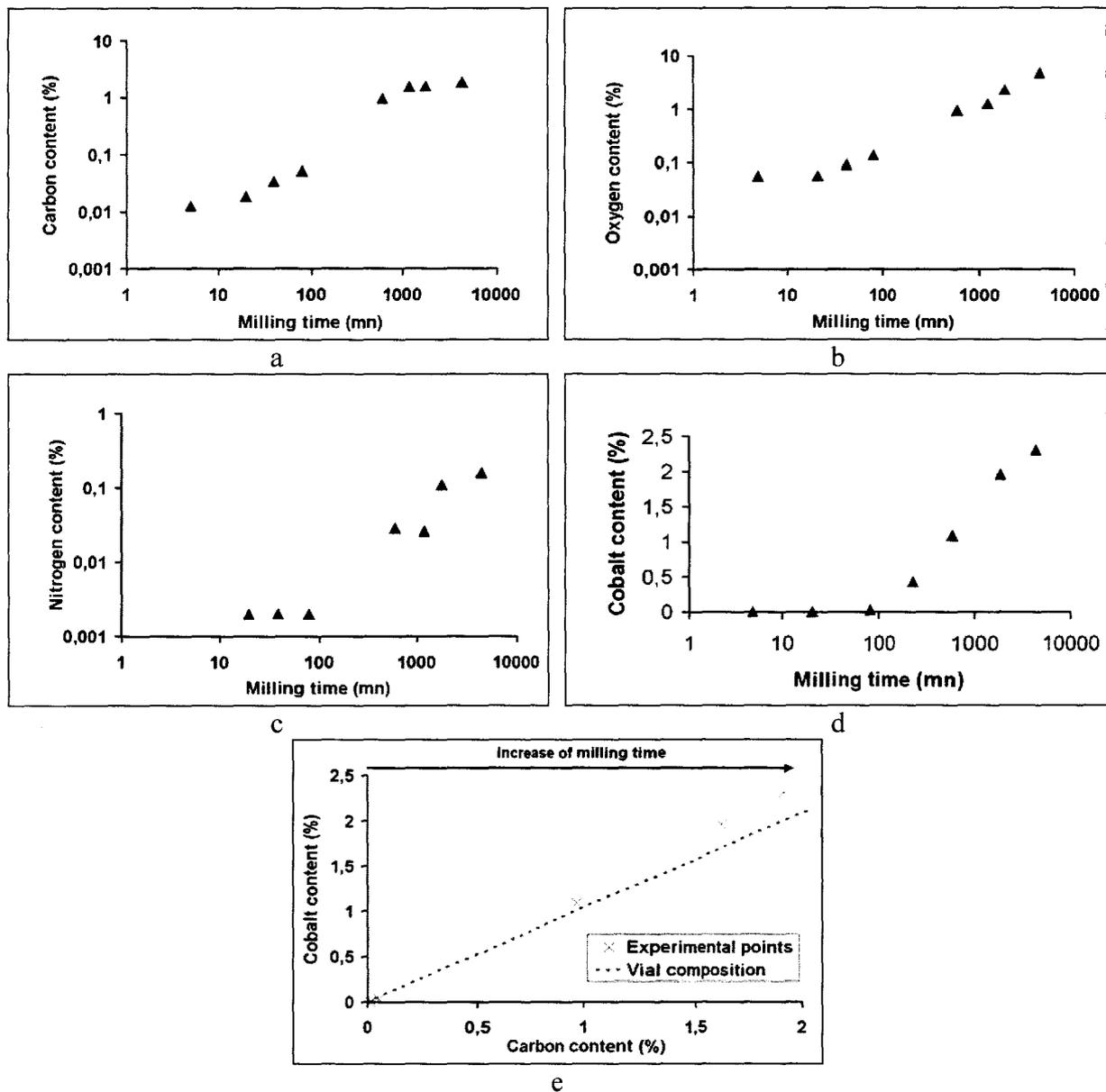


Figure III.14. : Effet de la durée de broyage sur les teneurs en carbone (a), oxygène (b), azote (c) et cobalt (d) au sein de la poudre de W-1%Y broyée sous argon dans le système en WC/Co (analyses chimiques). Relation entre les teneurs en carbone et en cobalt et comparaison avec leur rapport dans la jarre en WC/Co (e)

Effect of milling time on the carbon (a), oxygen (b), nitrogen (c) and cobalt (d) contents in the W-1%Y powder milled under argon in the WC/Co system (chemical analyses). Relation between the carbon and cobalt contents and comparison with their ratio in the WC/Co vial (e).

Les analyses chimiques montrent qu'**indépendamment de leur nature chimique (C, O, N, Co), les teneurs en impuretés augmentent avec la durée de broyage** (figure III.14).

La figure III.14e montre que le cobalt est arraché préférentiellement au carbone associé au carbure de tungstène, ce qui peut s'accorder avec une cinétique de contamination par le cobalt plus grande que par le carbone et avec un phénomène d'adhérence. Deux hypothèses pourraient expliquer ce dernier aspect du problème :

- 1) de par son comportement mécanique plus plastique que celui du carbure de tungstène, le cobalt, liant dans le cermet, est plus apte que le carbure de tungstène à être arraché (la contamination rencontrée serait alors due à de l'usure par adhérence),

2) le cobalt présente une plus grande affinité chimique que le carbure de tungstène pour un des éléments du mélange comme le tungstène, ce qui provoque son extraction du système de broyage. L'usure par adhérence est en effet souvent commandée par l'affinité chimique [BRA92].

La figure III.15 montre que le cobalt est présent au sein des particules de tungstène à la fois sous forme d'inclusions (figure III.15b) et dans la matrice (figure III.15c)*. Des observations en microscopie électronique en transmission confirment l'existence de particules de cobalt élémentaires à l'intérieur des cristallites de poudre. Ces particules ont une dimension proche de 20nm dans les états broyés 30h (voir figure A.III.3.1, Annexe III.3).

Dans l'échantillon broyé 30h, les valeurs obtenues pour le cobalt en analyse de surface, en microsonde électronique et en analyse chimique sont relativement proches puisqu'elles valent respectivement 2,85%, de $1,46 \pm 0,09\%$ à $1,67 \pm 0,1\%$ et 1,96%. De plus, l'analyse XPS précise que le cobalt se présente à la fois sous forme métallique et sous forme oxydée.

La contamination par le carbone et l'azote semblent tendre à la saturation aux plus longues durées de broyage (figures III.14a et c).

En accord avec sa spécificité à caractériser essentiellement l'extrême surface, l'analyse XPS conduit à une teneur en carbone qui varie au contraire très peu dès les plus faibles durées de broyage (tableau III.4).

La teneur en oxygène augmente, quant à elle, en XPS comme en analyse chimique (tableau III.4. et figure III.14.b.).

Il convient aussi de remarquer que les teneurs en oxygène et en carbone obtenues en XPS sont très supérieures aux valeurs déterminées par analyse chimique (figure III.16). Ces constatations s'expliquent encore par le fait que les analyses par XPS ne rendent compte que de la composition chimique en extrême surface de la poudre contrairement à l'analyse chimique qui conduit à une teneur moyenne en volume.

Tableau III.4. : Teneurs en carbone et en oxygène au niveau de la surface de la poudre de W-1%Y broyée (analyse XPS)

Table III.4. : Carbon and oxygen contents at the surfaces of the W-1%Y powders milled for various times (XPS results)

Milling time	5mn	80mn	30h
Carbon content (wt%)	4.52	4.18	4.33
Oxygen content (wt%)	13.45	14.51	15.29

* Le signal du cobalt est toutefois faible sur les spectres EDX, sans doute du fait du coefficient d'absorption très élevé du tungstène (figure III.15b et III.15c).

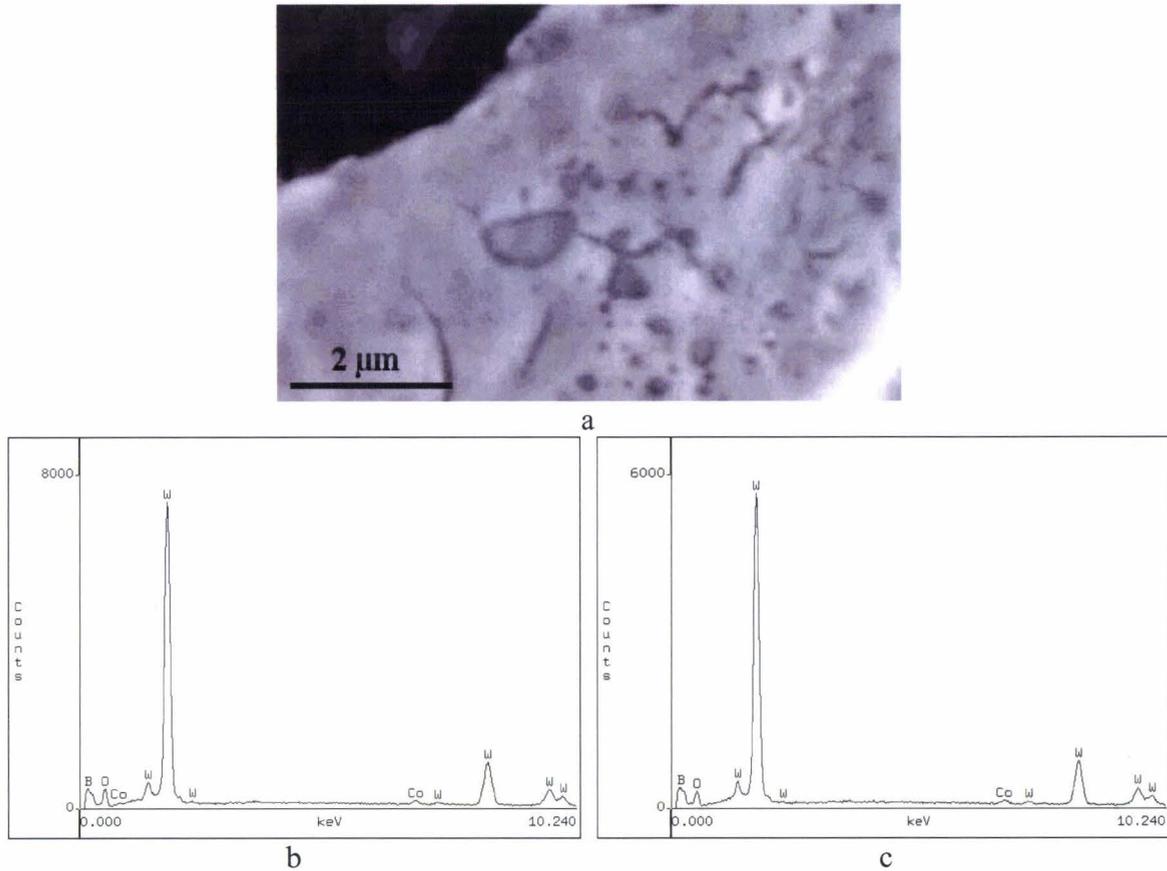


Figure III.15. : Poudre de W-1%Y broyée pendant 20 heures enrobée dans une matrice de carbone et polie puis attaquée au réactif de Murakami pendant 30 secondes : image BSE/FEG/SEM (a), spectre EDX de l'inclusion foncée (b), spectre EDX de la matrice (c)

FEG/SEM analysis of the W-1%Y powder milled for 20 hours: BSE/FEG/SEM micrograph (a), EDX analysis of dark inclusion (b), EDX analysis of matrix (c). The powder was previously embedded in carbon, and subsequently polished and etched by the Murakami reagent.

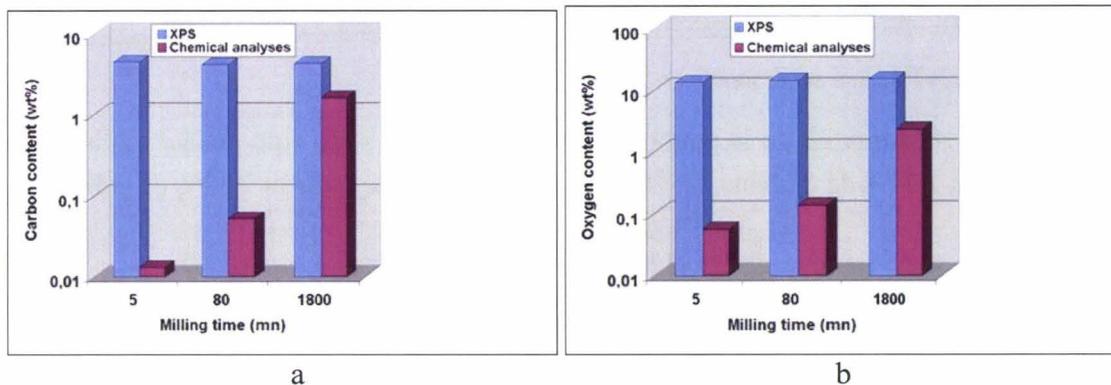


Figure III.16. : Comparaison des teneurs en carbone (a) et en oxygène (b) déterminées par plusieurs méthodes pour la poudre de W-1%Y broyée à diverses durées

Comparison between the carbon (a) and the oxygen (b) contents of the W-1%Y powder milled for various times according to the kind of analyses

Remarque : La teneur pondérale en oxygène semble très élevée à partir de 4 heures de broyage, durée à partir de laquelle la pente de la courbe (figure III.14b, p130) augmente. On remarque aussi une augmentation simultanée des teneurs en carbone et en azote. Ceci peut être dû :

1) soit au fait que l'argon initial n'est pas pur (mais habituellement, la teneur en oxygène présente dans l'argon est au plus de 3 ppm).

2) soit à une entrée d'air dans la jarre car la jarre n'est pas scellée et il peut y avoir des fuites d'argon. Au début du broyage, l'atmosphère d'argon semble efficace si on compare les teneurs en oxygène des mélanges de W-1% Y₂O₃ broyés sous air et de W-1%Y broyés sous argon ($\Delta G_{300K}(Y_2O_3) = -1817,9 \text{ kJ/mol}$ [BRA92d]) (figures III.17a et b). Néanmoins, si l'atmosphère de broyage devient de l'air, l'azote devrait être présent au niveau des poudres suivant les mêmes proportions que dans l'air, soit 74% d'azote et 26% d'oxygène (i.e. 78vol.% d'azote et 21vol. % d'oxygène). Ce n'est pas le cas : l'azote est très minoritaire par rapport à l'oxygène. Ce dernier constat est probablement dû aux différences d'affinité chimique entre l'azote, l'oxygène d'une part et le tungstène d'autre part (voir § I.2, p17). Les données de la littérature indiquent en effet que l'adsorption maximale de l'azote sur le tungstène varie de 1,8 à 4,5 10¹⁴ molécules/cm² tandis que celle de l'oxygène sur le tungstène est de l'ordre de 5,7 10¹⁴ molécules/cm² [RIE67]. La méconnaissance de l'énergie libre de formation des nitrures de tungstène ne permet par contre pas de conclure à une affinité chimique du tungstène moindre pour l'azote que pour l'oxygène ($\Delta G_f^{\circ}{}_{298K}(WO_3) = -738,6 \text{ kJ/mol}$ [RIE67]).

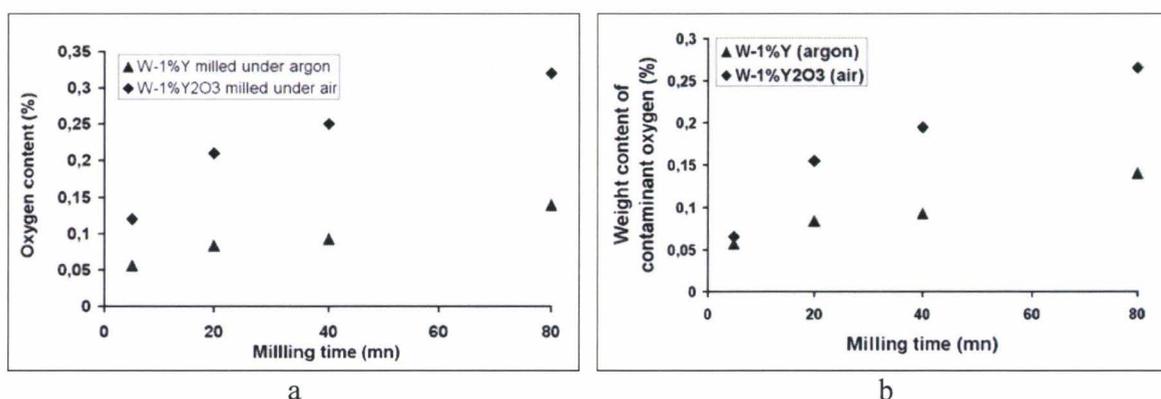


Figure III.17 : Teneurs pondérales en oxygène dans les poudres de W-1%Y et de W-1%Y₂O₃ broyées dans le système en WC/Co sous argon et sous air, respectivement (a) et comparaison des teneurs en oxygène de contamination pour ces deux types de poudres [i.e. pour le mélange W-1%Y₂O₃, il s'agit de l'oxygène non contenu dans Y₂O₃] (b)

Oxygen weight contents in the W-1%Y and the W-1%Y₂O₃ powders milled in the WC-Co system under argon and under air, respectively (a) and comparison between the contents of oxygen due to contamination for both kinds of powders [i.e. it is oxygen not contained in Y₂O₃ for the blend W-1%Y₂O₃] (b)

III.2.1.3.2. W-1%Y broyé sous vide

L'analyse chimique de la poudre de W-1%Y broyée sous vide pendant 30h a révélé qu'elle contient 1,71% de carbone, 0,52% d'azote, 1,20% d'oxygène et 2,12% de cobalt.

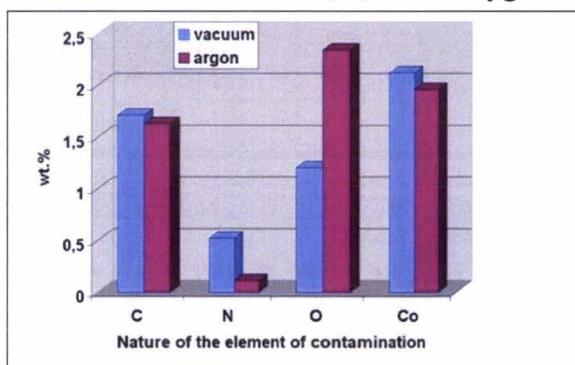


Figure III.18. : Effet de l'atmosphère de broyage sur les teneurs en impuretés du mélange de W-1%Y broyé pendant 30h

Effect of milling atmosphere on the impurities contents of the W-1%Y blend milled for 30h

Les teneurs en cobalt, carbone et azote sont supérieures après le broyage sous vide à celles obtenues lors du broyage sous argon (voir figure III.18 et discussion au § III.3.3, p153).

III.2.1.4. Structure cristalline

Les grandeurs considérées sont le paramètre de maille, la taille des domaines de diffraction cohérente et la déformation de réseau au sein du mélange W-1%Y broyé sous argon.

- Le dépouillement des diffractogrammes X conduit à un paramètre de maille de la poudre de W-1%Y broyée de 3,1650 Angströms après 5mn de broyage et de 3,1560 Angströms après 30 h. Cette décroissance du paramètre de maille peut s'accorder avec la mise en solution solide de 1,5% de cobalt dans la poudre de W-1%Y. Cette concentration en cobalt concorde parfaitement avec la teneur la plus faible mesurée localement par EPMA pour la poudre broyée 30h (§ III.2.1.3.1, p128). En conformité avec la présence de cobalt non dissous, elle est de plus inférieure à la teneur moyenne de 1,96% obtenue par analyse chimique pour ce même état (figure III.14d, p130)

- L'étude par microscopie électronique en transmission de la poudre broyée pendant 80mn et 30h conduit aux micrographies de la figure III.19. Après 80mn de broyage, une particule est constituée de cristallites de forme allongée dont au moins une des dimensions se présente à une échelle nanométrique (figure III.19a). Le tableau III.5 indique quelques valeurs des tailles de ces cristallites.

Tableau III.5 : Quelques tailles des cristallites contenus dans la poudre de W-1%Y broyée pendant 80mn (MET)
Table III.5 : Some crystallites sizes within the W-1%Y powder milled for 80mn (TEM)

Apparent width (nm)	Apparent length (nm)
42±3	375±3
42±3	175±3
92±3	92±3
100±3	170±3
12.5±3	44±3
25±3	106±3

Après 30h de broyage, les cristallites deviennent plus équiaxes et plutôt plus petits (tailles comprises entre 20 et 50nm (figure III.19b et figure A.III.3.3, Annexe III.3).

Le cliché d'anneaux obtenu par diffraction électronique en aire sélectionnée (figure III.19b) est composé de nombreuses taches. Il indique les orientations multiples et discrètes des grains.

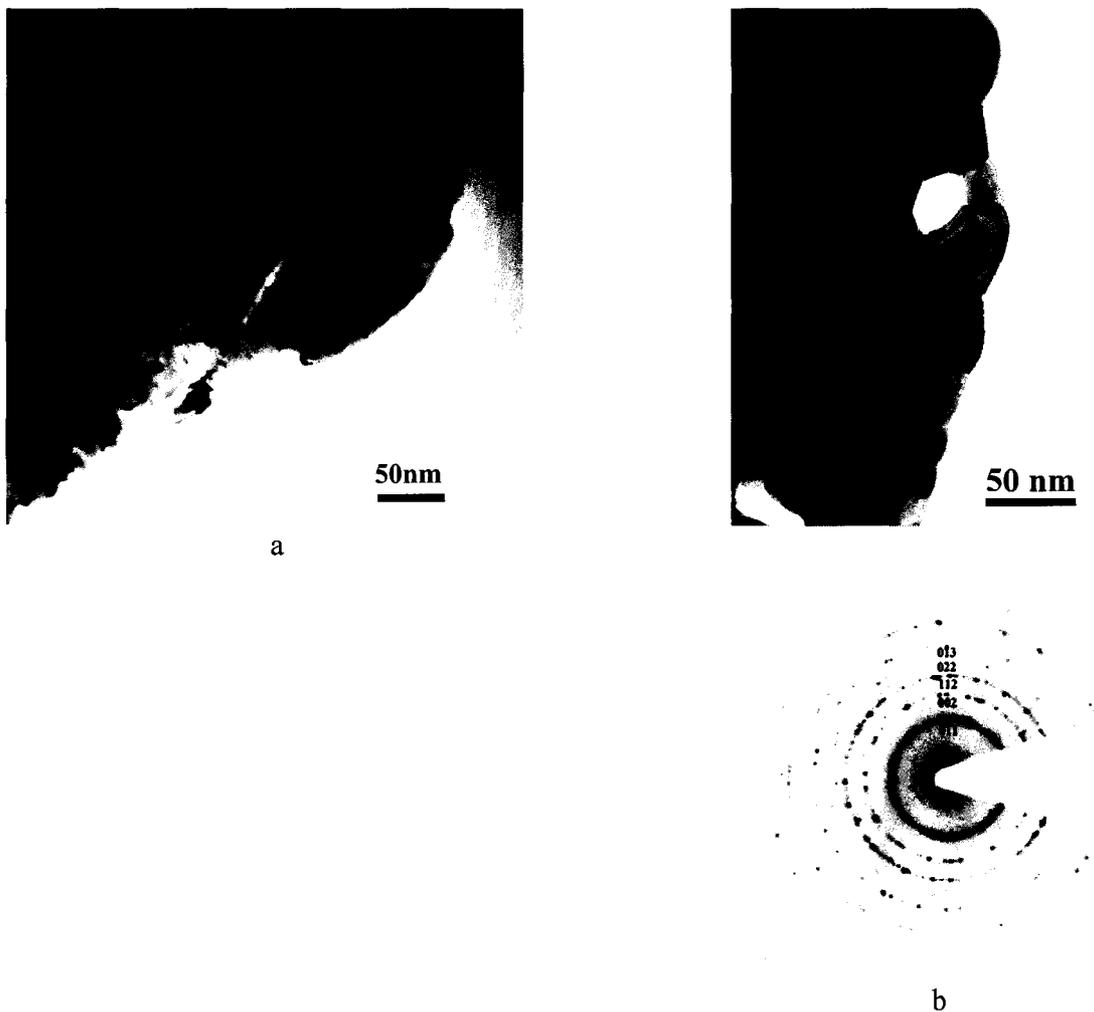


Figure III. 19. : Poudre de W-1%Y broyée sous argon par 16 billes à 400 rpm
 (a) : pendant 80 mn (champ clair, MET)
 (b) : pendant 30h (champ clair, MET) et cliché d'anneaux associé aux cristallites de tungstène (diffraction électronique)
 W-1%Y powder milled under argon by 16 balls at 400 rpm
 (a) : for 80 mn (bright field, TEM)
 (b) : for 30 hours (bright field, TEM) and electron diffraction pattern of the tungsten crystallites (electron diffraction)

Les figures III.20 et III.21 indiquent l'effet de la durée de broyage sur la taille des cristallites et sur la déformation du réseau estimées par diffractométrie des rayons X.

La taille des cristallites s'affine avec la durée de broyage pour atteindre une valeur de 5nm après 3 jours. La décroissance de la taille des domaines de diffraction cohérente est très importante aux faibles durées. Elle ralentit avec la prolongation du broyage pour finir par n'évoluer que très peu. Ce comportement se traduit par l'existence d'une asymptote horizontale à partir de 20 heures environ (figure III.20).

Aux plus longues durées de broyage, la figure III.19b montre que les cristallites sont équiaxes, l'indication de la direction dans laquelle est donnée la mesure annoncée par diffractométrie des rayons X ne semble alors plus vraiment justifiée.

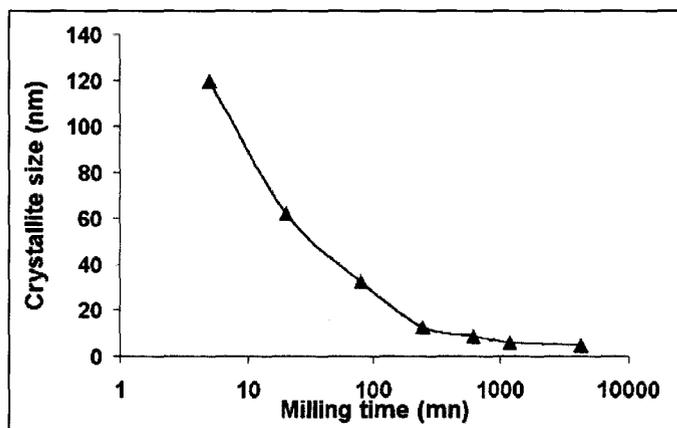


Figure III.20. : Effet de la durée de broyage sur la taille des cristallites mesurée dans la direction perpendiculaire à un plan (110) dans la poudre de W-1%Y (diffractométrie des RX).

Effect of milling time on the crystallite size (along the direction perpendicular to (110) reflecting plane) in the W-1%Y powders (XRD).

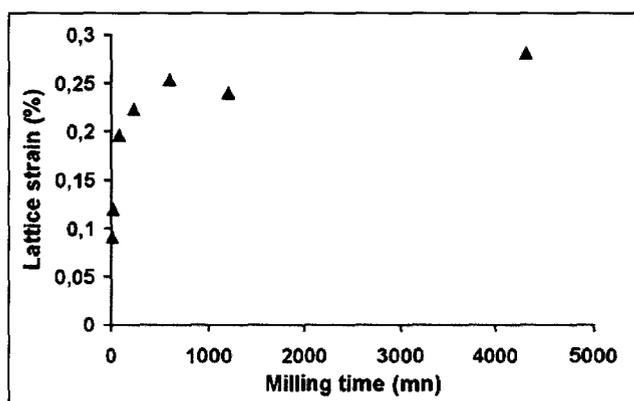


Figure III.21. : Effet de la durée de broyage sur la déformation de réseau dans la direction perpendiculaire à un plan diffractant (110) au sein de la poudre de W-1%Y (diffractométrie des rayons X).

Effect of milling time on lattice strain (in the direction perpendicular to the (110) reflecting plane) in the W-1%Y powders (XRD).

A l'inverse de la taille des domaines de diffraction cohérente, la déformation de réseau augmente rapidement aux faibles durées de broyage alors qu'elle ne croît que très peu de 0,26 à 0,28% entre 10h et 3jours de broyage (figure III.21). Cette estimation est en accord avec la nature élastique de la distorsion considérée, qui indique un niveau moyen de la déformation du réseau compris entre 0,1 et 1% suivant la composition chimique du matériau [KOC97].

III.2.2. W-17%Y

Ce paragraphe est relatif au mélange W-17%Y broyé sous argon.

III.2.2.1. Morphologie et granulométrie

Les figures III.22 et III.23 représentent respectivement, et en fonction de la durée de broyage, quelques micrographies de la poudre de W-17%Y broyée sous argon dans le système en WC/Co et la distribution bidimensionnelle des tailles de ses particules.

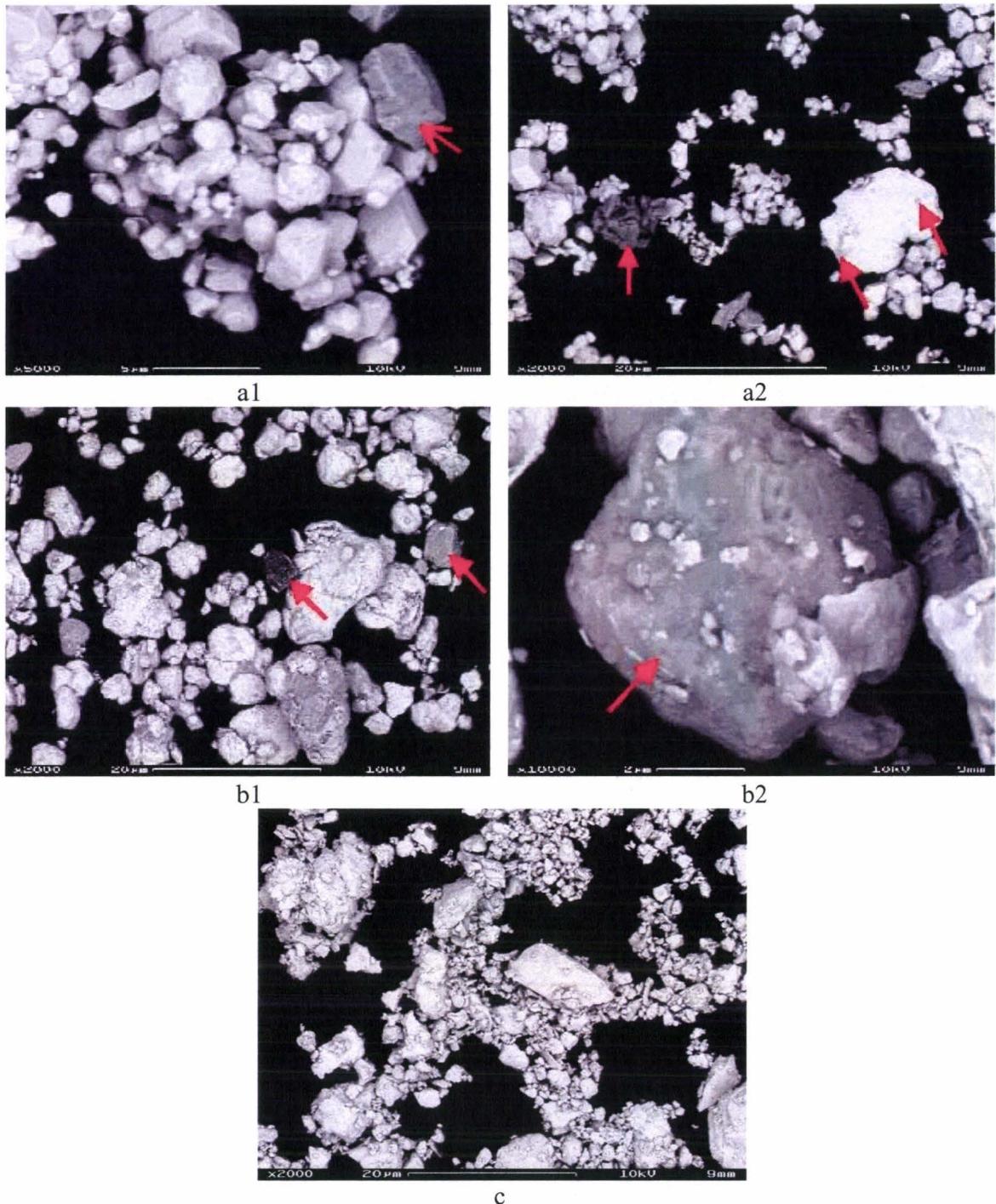


Figure III.22. : Morphologie de la poudre de W-17%Y broyée dans le système en WC/Co pendant 5mn (a1 et a2), 80mn (b1 et b2) et 20h (c) (BSE/FEG/SEM).

Morphology of the W-17%Y powder ground in the WC/Co system for different times : 5mn (a1 and a2), 80mn (b1 and b2) and 20h (c) (BSE/FEG/SEM).

La taille moyenne et le mode diminuent **jusqu'à 20mn** de broyage. Les plus petites particules sont de plus en plus fines, tandis que les plus grosses particules voient leur taille diminuer jusqu'à 5mn puis augmenter jusqu'à 20mn. Il y a donc une proportion de plus en plus grande de petites particules au contraire de celle des plus grosses. **La fracture prédomine même si le soudage opère**, comme le montrent les observations par électrons

rétrodiffusés (figure III.22a2) où des zones riches en yttrium de coloration plus foncée apparaissent, dès 5mn de broyage, à la surface des feuilletts de tungstène (flèches sur la figure III.22a2). Toutefois, en ce début de broyage, la majorité des particules présente une morphologie proche de celle du tungstène initial (figure III.22a1). Aux premières étapes de broyage, il est aussi possible de distinguer les morphologies de la phase enrichie en yttrium (de couleur foncée et indiquée par des flèches sur les figures III.22a1, III.22a2, III.22b1 et III.22b2). Elle se présente soit sous la forme de feuilletts, soit, et le plus souvent, sous la forme de particules sphéroïdales, soit encore sous une forme déchiquetée.

De 20 à 80mn de broyage, la taille moyenne des particules augmente contrairement au mode qui continue de décroître. Après 40mn, la taille des particules à la fois les plus fines et les plus grosses a augmenté. La distribution se resserre ensuite jusqu'à 80mn. Dans cet intervalle, la proportion des plus petites particules augmente. Il y a donc **coexistence de la rupture et du soudage** des particules. Le soudage confère un aspect martelé à la surface des particules.

Des traces de soudage sont également visibles sur la figure III.22b2 : des écailles de tungstène de coloration claire se plaquent sur la surface d'une particule de seconde phase riche en yttrium.

Après 20h de broyage, la taille des plus grosses particules n'a pas évolué mais leur proportion diminue car la taille moyenne est fortement réduite. Le mode diminue de concert et atteint une taille submicronique. Des particules très fines réapparaissent. **La fracture est très majoritaire**. Une grande proportion de particules s'est en effet affinée (figure III.22c) mais il subsiste encore de grosses particules. Ces dernières se présentent sous la forme soit d'agglomérats de fines particules, soit de particules aplaties à la surface desquelles viennent adhérer de petites particules.

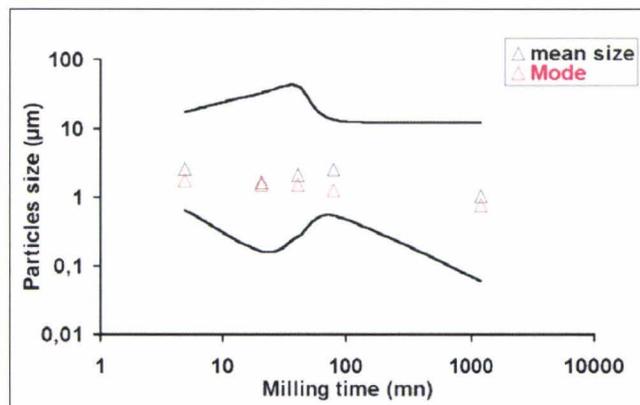


Figure III.23. : Distribution granulométrique bidimensionnelle des particules de la poudre de W-17%Y broyée dans le système en carbure de tungstène : mode, taille moyenne et largeur de la distribution (traits continus).

Bidimensional distribution of particle size for the W-17%Y powders milled in the WC/Co system: mode, mean size and width of the distribution (continuous lines).

La figure III.24 montre que le mode de la distribution en volume des tailles de particules n'évolue que très peu entre la poudre de tungstène initial et les mélanges de W-17%Y broyés pendant 5mn et 80mn. Toutefois, en accord avec la **prédominance de la fracture après 5mn** de broyage, la fréquence volumique des particules submicroniques est

plus élevée que pour la poudre de tungstène initiale alors que celle des plus grosses particules de taille supérieure à $10\mu\text{m}$ a nettement diminué. Néanmoins, le mode tend à légèrement augmenter par rapport au mode de la poudre de tungstène initial. Après 80mn de broyage, les particules submicroniques sont devenues très minoritaires tandis que celles de quelques dizaines de micromètres sont beaucoup plus nombreuses : ces observations suggèrent que **le soudage est majoritaire entre 5 et 80mn** de broyage. Le phénomène engendre une augmentation du mode. **Après 20h** de broyage, le mode devient submicronique et 10 fois plus faible que celui des trois autres types de poudre. La majorité des particules est de dimension submicronique mais il subsiste quelques particules de taille supérieure à $10\mu\text{m}$. A ce stade de broyage, on retrouve que **la fracture est le phénomène prédominant**.

Que les analyses soient de nature volumique ou bidimensionnelle, les évolutions en taille des particules indiquées par les valeurs des modes concordent en général, sauf après 80mn de broyage (tableau III.6).

Tableau III.6. : Comparaison des données granulométriques obtenues par analyses bidimensionnelle et volumique de la poudre de W-17%Y broyée dans le système en WC/Co.

Table III.6. : Comparison between bidimensional and volumetric particle size data for the W-17%Y powders milled in the WC/Co system

Milling time		0mn*	5mn	80mn	20h
Bidimensional analyses	Mode (μm)	5	1.75	1.25	0.75
	Mean size (μm)	8.5	2.6	2.5	1
Volumetric analyses	Mode (μm)	5.5	5.2	5.9	0.5

* Values indicated for the W powder milled for 0mn i.e. features of the original W powder.

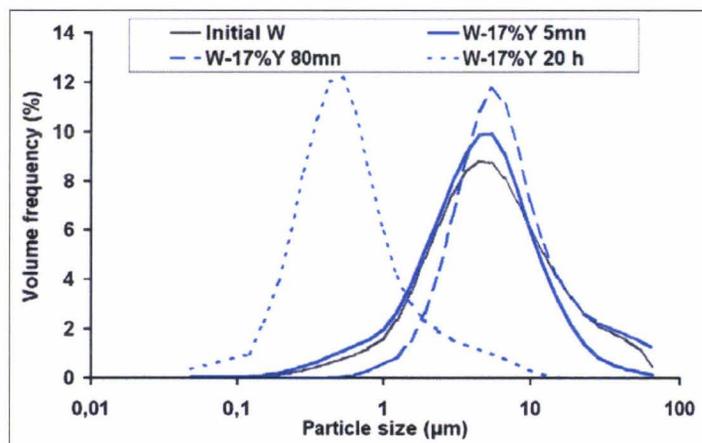


Figure III.24. : Influence de la durée de broyage sur la distribution granulométrique en volume de la poudre de W-17% Y (granulométrie laser). La courbe relative à la poudre de tungstène initial est donnée en référence.

Effect of milling time on the volumetric distribution of particle size for the milled W-17%Y powders (laser diffractometry). The curve of the elemental W powder is also given.

III.2.2.2. Seconde phase à base d'yttrium

La fraction volumique en seconde phase étant plus importante que dans les poudres de W-1%Y, il est normal que les signaux relatifs à la seconde phase soient beaucoup plus intenses au début du broyage. Aux faibles durées, c'est-à-dire après 5, 20, 40 et 80mn, les pics de Bragg de la seconde phase à base d'yttrium apparaissent pour des distances interréticulaires comprises entre celles de l'yttrium et celles de l'yttrine (figure A.III.2.2, Annexe III.2). Leur intensité diminue progressivement avec la durée de broyage pour se confondre avec le bruit de fond : ceci suggère une **taille des cristallites de la seconde phase fortement réduite tout au long du broyage**.

Du fait de leur fraction volumique et donc de leur nombre plus important, il est plus aisé, dans le cas du mélange de poudre W-17%Y que dans celui du mélange W-1%Y, de visualiser les particules de seconde phase de coloration plus foncée à l'aide des électrons rétrodiffusés au FEG/SEM pour des broyages courts (comparer les figures III.6, p121 et III.22, p137). Aux longues durées de broyage, les **particules de seconde phase** ne sont plus visibles au FEG/SEM (figure III.22c, p137). Ceci suggère que leur **taille est très réduite**. Un autre phénomène, visualisé sur la figure III.22b2 (p137), est également à l'origine de la disparition des particules de seconde phase ou tout au moins concomittant à leur réduction de taille : le tungstène a tendance à enrober les particules riches en yttrium après 80mn de broyage, ce qui tend à les masquer et à rendre difficile la distinction de la seconde phase aux longues durées.

En rééditant le raisonnement du § III.2.1.2 (p124), i.e. en supposant que l'yttrium (17% vol.) est complètement oxydé en Y_2O_3 , la teneur nécessaire en oxygène serait de 12000ppm. Or, après analyse chimique des poudres broyées pendant 5, 20, 40 et 80 mn, les teneurs en oxygène ne sont que de 1700, 2300, 2700 et 3600 ppm, respectivement. **On peut donc affirmer que tout l'yttrium n'est pas oxydé.**

III.2.2.3. Contamination

Comme pour le mélange avec 1%Y (voir § III.2.1.3, p128), la contamination des particules broyées de W-17%Y est appréhendée de plusieurs manières, i.e. par pesée et par analyse chimique.

La figure III.25a indique une prise de poids non négligeable de la poudre de W-17%Y avec la durée de broyage. Cette évolution est compatible avec et, essentiellement due à, une **contamination par le système de broyage** quelle que soit la durée, comme le montre la figure III.25b. L'hypothèse faite pour le calcul de la masse de WC/Co, i.e. la proportion de WC/Co égale à celle dans le système de broyage, reste discutable. En effet, le cobalt est présent dans le mélange avec une proportion par rapport au carbure de tungstène légèrement plus faible que dans la jarre, comme le montre la figure III.26e - contrairement au cas du W-1%Y où la teneur en cobalt était excédentaire (figure III.14e, p130) -.

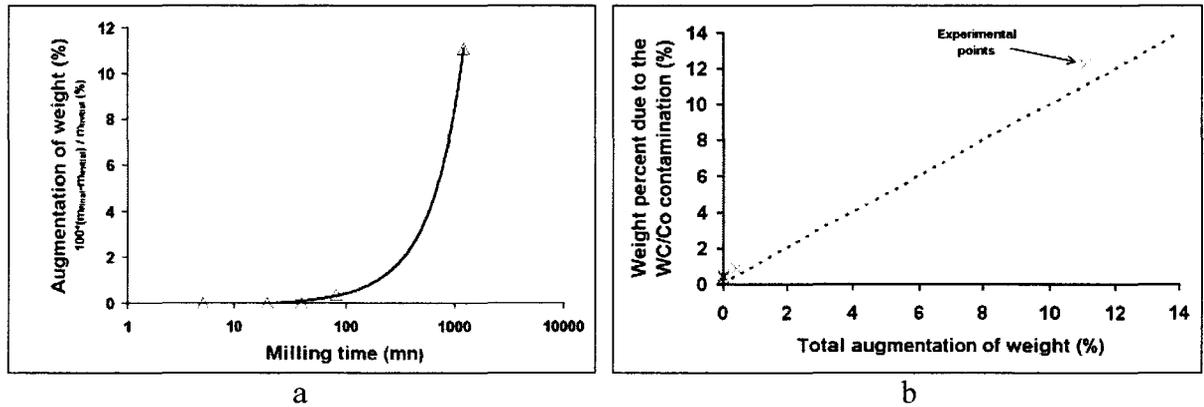


Figure III.25. : Prise de poids de la poudre de W-17%Y avec la durée de broyage (a) et comparaison entre la masse de WC/Co arrachée et la masse réelle de la contamination du mélange (figure III.22a) (b). La masse de WC/Co est estimée à partir des teneurs en carbone obtenues par analyse chimique et en supposant que le rapport WC/Co est le même que celui du système de broyage et que l'yttrium est transformé en oxyde d'yttrium.

Effect of milling time on the weight of the W-17%Y powder (a) and comparison between the WC/Co weight and the actual increase of weight due to the blend contamination (figure III.22a) (b). The WC/Co weight ratio is obtained from the C content obtained by chemical analyses and supposing 1) that the WC/Co ratio is the same as that of the milling system and 2) that yttrium is fully oxydized into yttria.

En parallèle, les analyses chimiques révèlent une accentuation de la contamination par le carbone, l'oxygène, l'azote et le cobalt (figure III.26) avec la prolongation du broyage.

Les cinétiques d'enrichissement en oxygène ou en azote semblent moins élevées que celles en carbone et en cobalt. Les teneurs en oxygène ou en azote sont multipliées par 10 quand la durée de broyage passe de 20mn à 20h, tandis que dans le même temps, celles en carbone et en cobalt sont multipliées par 100 (figure III.26). Ceci souligne une nouvelle fois l'importance de la contamination par le système de broyage WC/Co. Toutefois, il est à noter que la comparaison entre les cinétiques d'enrichissement reste relative puisqu'elle a trait à l'évolution des teneurs massiques, le cobalt ayant une masse molaire bien supérieure à celle du carbone, de l'oxygène ou de l'azote. Du point de vue des teneurs atomiques, elles sont multipliées par 626, 32 et 6 pour le cobalt, le carbone et l'oxygène respectivement.

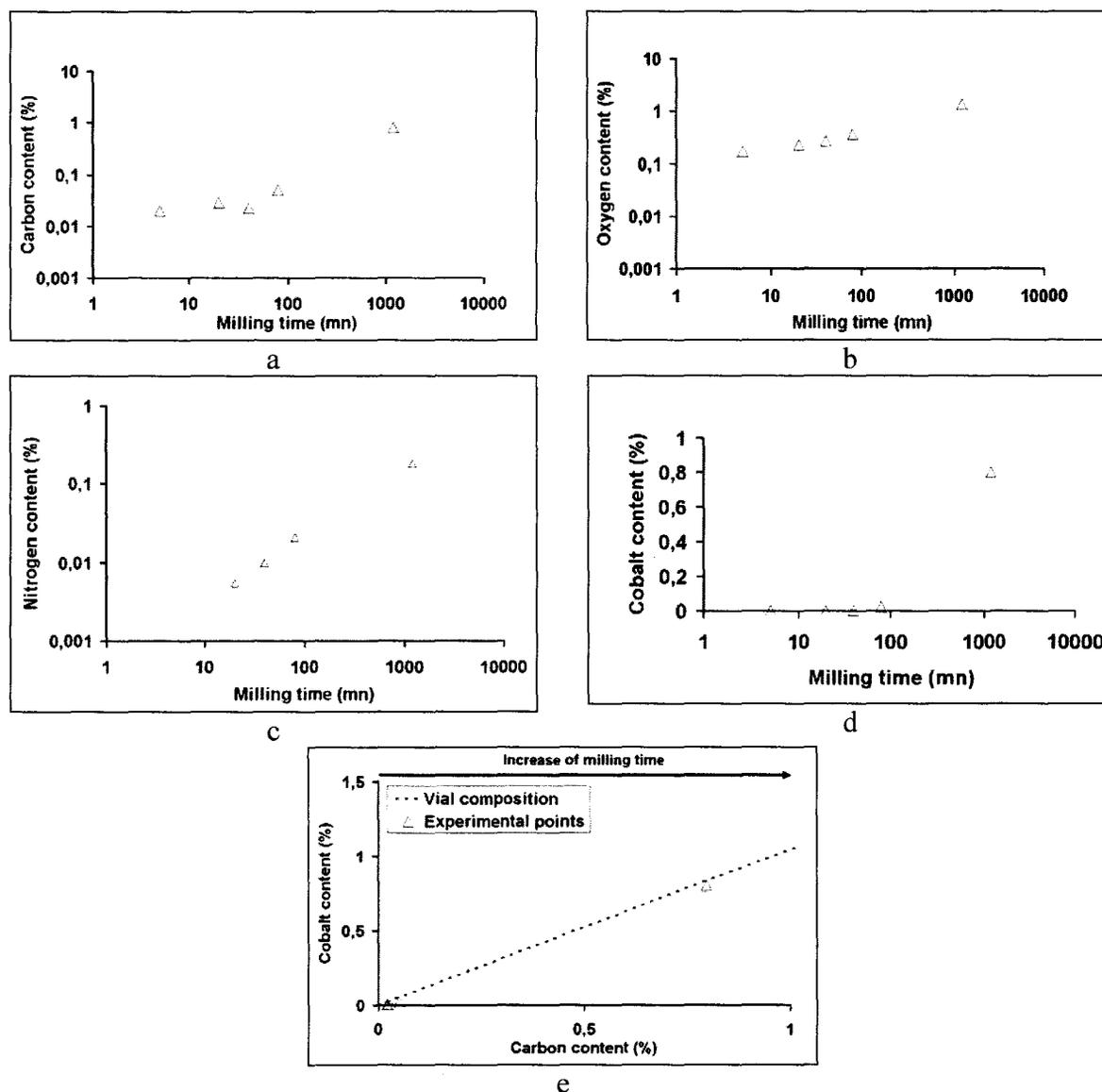


Figure III.26. : Effet de la durée de broyage sur les teneurs en carbone (a), oxygène (b), azote (c) et cobalt (d) de la poudre de W-17%Y broyée sous argon dans le système en WC/Co (analyse chimique). Relation entre les teneurs en carbone et en cobalt et comparaison avec leur rapport dans la jarre en WC/Co (e)

Effect of milling time on the carbon (a), oxygen (b), nitrogen (c) and cobalt (d) contents in the W-17%Y powder milled under argon in the WC/Co system (chemical analyses). Relation between the carbon and cobalt contents and comparison with their ratio in the WC/Co vial (e).

III.2.2.4. Structure cristalline

- Le paramètre de maille de la poudre de W-17%Y décroît de 3,1648 Angströms après 5mn de broyage à 3,1620 Angströms après 20h de broyage. Comme au § III.2.1.4 (p134), la mise en solution solide partielle du cobalt dans cette poudre paraît devoir contribuer à cette évolution. La diminution de paramètre observée correspondrait cependant à une teneur atomique de cobalt en solution solide de 4,20% qui est nettement supérieure à la teneur totale de 2,55% mesurée par analyse chimique. Ceci peut être dû au fait qu'un autre élément chimique rentre en solution solide dans le tungstène, contribuant ainsi à une réduction supplémentaire du paramètre de maille. Néanmoins, la nature de cet élément ne nous paraît pas évidente. En outre, une autre explication à l'origine du déplacement des pics de Bragg du

tungstène pourrait être l'existence de contraintes internes ou de défauts planaires (fautes d'empilement, macles) au sein des poudres [UNG03]. Ces contributions dont on ne tient pas compte dans le raisonnement précédent tendent à surestimer la teneur en cobalt hypothétiquement en solution solide dans le tungstène.

- Les figures III.27 et III.28 rendent compte de l'évolution de la taille des domaines de diffraction cohérente et du taux de déformation avec la durée de broyage, respectivement.

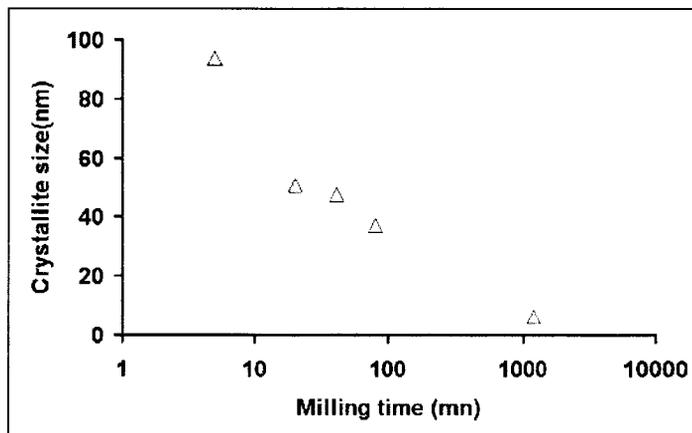


Figure III.27. : Effet de la durée de broyage sur la taille des cristallites de la poudre de W-17%Y (diffractométrie des RX).

Effect of milling time on the crystallite size in the W-17%Y powder (XRD).

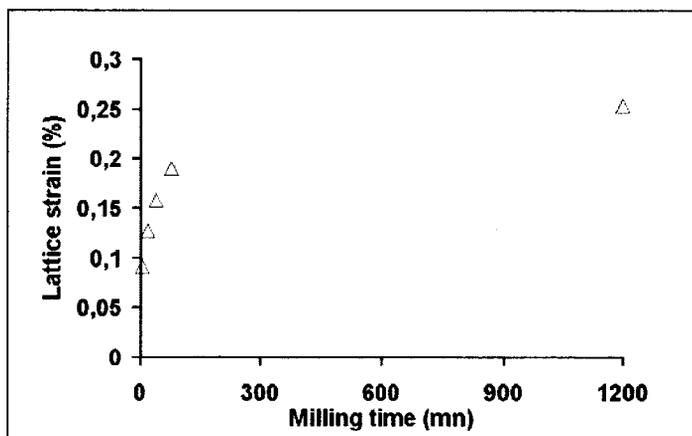


Figure III.28. : Effet de la durée de broyage sur la déformation de réseau de la poudre de W-17%Y (diffractométrie des RX).

Effect of milling time on the lattice strain in the W-17%Y powder (XRD).

De même que pour le mélange de poudre W-1%Y, une durée de broyage prolongée permet de réduire de façon très importante la taille des cristallites ; la décroissance de la taille des domaines de diffraction cohérente est souvent très marquée aux plus faibles durées de broyage (figure III.27). A défaut de mesures correspondant à des durées de broyage plus importantes, il est toutefois difficile de savoir si l'état stationnaire est atteint après 20 heures de broyage pour le mélange W-17%Y.

La déformation du réseau augmente encore et surtout dans les premiers stades de broyage (figure III.28) tout en restant d'une amplitude compatible avec son origine élastique.

III.3. Discussion

Ce paragraphe se propose de récapituler l'effet des divers paramètres analysés sur les caractéristiques des mélanges pulvérulents. Les comparaisons ne sont pas forcément toujours entièrement rigoureuses. Dans le cadre de cette discussion, il aurait été intéressant de pouvoir comparer les résultats à des degrés définis d'avancement du broyage, le plus simple étant l'état stationnaire. Cet état se traduit, pour certains auteurs, par une stabilisation de la taille de particules [MUR98] et pour d'autres, par une saturation de la taille des cristallites et du taux de déformation, au moins à l'échelle des techniques de caractérisation standards [CHA03]. Dans le cas présent, on préfère adopter le second critère. Un degré d'avancement du broyage peut alors correspondre à une amplitude de diminution relative de la taille des cristallites (d_{rtc}^*). Il n'a cependant pas toujours été possible de se placer dans ces conditions, à cause du manque de données expérimentales.

L'ensemble de ces considérations débouche sur la proposition de quelques remèdes à la contamination des poudres broyées.

III.3.1. Effet de la durée de broyage

III.3.1.1. sur la contamination des poudres

Indépendamment des compositions chimiques de la poudre, du système et de l'atmosphère de broyage (argon / air), les concentrations en C, O et N d'une part et en fer, ou cobalt et carbure de tungstène d'autre part, augmentent avec la durée de broyage.

Cette affirmation semble curieuse, en ce qui concerne l'atmosphère de broyage. Toutefois, la jarre n'est pas scellée et une entrée d'air y a très probablement eu lieu aux longues durées de broyage, ce qui explique une croissance des teneurs en oxygène, en azote et dans une moindre mesure en carbone dans les mélanges broyés sous atmosphère contrôlée (figure III.14b, p130 et remarque du § III.2.1.3.1, p128).

La contamination par le cobalt et le carbure de tungstène ou le fer provient de l'usure adhésive des systèmes de broyage qui est favorisée d'une part par la tendance du cobalt (liant qui peut entraîner le carbure de tungstène) et du fer à l'adhérence sur le tungstène [BRA92, BRA92b] et d'autre part, par le comportement globalement ductile des mélanges de poudre lors du broyage (voir § III.3.1.3, p145) [YIH79, ANI93, BRA92]. En règle générale, l'augmentation de la contamination des poudres avec la durée de broyage a été mentionnée par divers auteurs [IVA98, KEC01, MUR98, RAG01, ZHA01b]. Il s'agit en particulier de la pollution par le fer et le chrome des alliages de tungstène broyés dans des systèmes en acier inoxydable [IVA97, MI98]. L'augmentation de la pollution par le système résulte de **l'accroissement du nombre d'impacts avec la prolongation du broyage.**

* : d_{rtc} est la fraction de l'amplitude de la réduction totale de la taille des cristallites lors du broyage.

Du point de vue du nombre de chocs, la cinétique de contamination devrait être linéaire mais ce n'est pas le cas. Ceci est à relier au **comportement mécanique des particules - qui va dépendre de leur dimension et de leur niveau de déformation*** -, à la chimie de leur surface et au degré d'endommagement de la jarre. Les particules de poudre plus (ou moins) écrouies suivant les stades de broyage useront en effet peu (ou beaucoup) le système de broyage par adhérence.

III.3.1.2. sur la distribution de la seconde phase à base d'yttrium

Selon les données de la littérature, et en règle générale, **plus la durée de broyage est élevée, plus fine et plus uniforme est la distribution de la seconde phase au sein des particules** de poudre [BEL03, BEN76]. Le présent travail conduit à des conclusions similaires.

Les observations en MEB montrent qu'après des broyages prolongés, les grosses particules de seconde phase qui étaient présentes aux faibles durées de broyage (figures III.6a1, p121 et III.22b2, p137) ont disparu, ce qui suggère une réduction de leur taille en cours de broyage (voir § III.2.2.2 p140). Ce résultat s'accorde avec les études en MET qui montrent l'existence de particules d'oxyde de dimensions proches de 10nm (figure A.III.3.4, annexe III.3).

En outre, les analyses en EPMA montrent que la distribution des secondes phases est plus homogène avec la durée de broyage (figures A.III.5.13 et A.III.5.16, annexe III.5). D'exclusivement interfaciale aux faibles durées de broyage, la localisation des secondes phases semble devenir également intragranulaire aux longues durées (voir §§ III.2.1.2, p124, III.2.2.2, p140 et §2.3 de l'annexe III.5).

De plus, la taille des cristallites au sein des particules de seconde phase s'affine aux plus longues durées de broyage : les pics de Bragg associés à la seconde phase deviennent très larges et se confondent avec le bruit de fond pour les états fortement broyés. Généralement la phase à base d'yttrium apparaît faiblement excepté pour une teneur de 17% et conformément à ce qui vient d'être dit uniquement aux faibles durées de broyage. Ceci est en accord avec le calcul de l'intensité théorique des raies, la faible teneur volumique en seconde phase et la forte absorption linéaire par le tungstène du rayonnement X réfléchi ne faisant qu'aggraver les choses.

III.3.1.3. sur la géométrie et la cristallographie des particules de poudre

Ce paragraphe est plus particulièrement réservé au broyage des mélanges de poudre de W/Y puisque ce sont pour ces mélanges que les données relatives à la granulométrie sont les plus nombreuses. L'évolution de la morphologie et de la granulométrie des poudres avec la durée de broyage est d'abord rappelée afin de caractériser la nature de leur comportement mécanique en cours de broyage.

* L'état écroui ou non des poudres dépend de leur passé thermomécanique. Il peut y avoir des phénomènes de restauration/recristallisation dus à la fois à la composition chimique très hétérogène des poudres et au fait qu'aux points d'impact entre les billes et la poudre, la température locale peut varier jusqu'à des valeurs élevées [MUR98] en raison du type de choc, frontal ou latéral, et de la nature adiabatique d'un choc. La remarque relative aux phénomènes de restauration et de recristallisation s'accorde bien avec l'influence constatée au MET de la durée de broyage sur les changements de morphologie et de dimension des cristallites (figures III.19a et b, p135).

• Particules de poudre

* *Granulométrie*

Le broyage est caractérisé par les phénomènes de soudage et de fracture. Le soudage des particules de poudre est conditionné par leur malléabilité, elle-même dépendant de leur comportement plastique (i.e. de leur microstructure interne) à taille de particule donnée et de leur taille à microstructure interne donnée. La vérification directe de ces corrélations est toutefois très difficile pratiquement, voire impossible.

Une attention soutenue est nécessaire **pour dégager la prépondérance du phénomène de soudage ou de fracture** à un stade de broyage. La réponse nécessite l'**examen simultané** des évolutions de plusieurs paramètres avec la durée de broyage. Il s'agit de celles de la **taille moyenne, du mode et de la largeur de la distribution granulométrique**.

Toutefois, selon les données répertoriées dans le tableau III.7 (p149), la prédominance de la fracture est établie pour des durées de broyage sous argon supérieures à 80mn. Ce résultat démontre l'intérêt des **broyages de longues durées** qui permettent d'affiner les **particules de poudre** jusqu'à des **tailles submicroniques**.

Néanmoins, la généralisation de ces propos ne peut pas être étendue facilement aux mélanges W et W-Y₂O₃ puisque seuls des broyages courts ont été pratiqués avec ces poudres.

Les informations fournies par l'analyse bidimensionnelle et par la diffractométrie laser renseignent sur la fréquence en nombre et la fréquence en volume des différentes tailles de particules, respectivement. Ceci peut expliquer les conclusions parfois divergentes de ces deux méthodes. De plus, le dispersant utilisé en diffractométrie laser peut être suspecté de favoriser la formation d'agglomérats des particules de poudre, ce qui tendrait, la plupart du temps, à surévaluer les valeurs des modes établis par ce type d'analyse (tableau III.7, p149).

La durée de broyage n'est cependant pas le seul paramètre à considérer pour établir une (ou des) conclusion(s). Des facteurs comme la composition de l'atmosphère de broyage, la nature du système de broyage, la nature et la teneur en (secondes) phases, sont d'autres variables déterminantes (voir § III.3.2 à § III.3.6).

* *Morphologie*

Une **durée de broyage prolongée** permet d'obtenir des **particules de poudre** qui tendent vers l'**équiaxialité** de façon majoritaire avec toutefois présence d'agglomérats (voir figure III.6g, p121).

• Cristallites au sein des particules de poudre

* *Dimension*

La **taille des domaines de diffraction cohérente décroît fortement aux faibles durées de broyage** puis tend à se stabiliser à partir de 20 heures de broyage (voir figures III.20, p136 et III.27, p143), ce qui prouve que l'état stationnaire de broyage est atteint (voir § I.3, p30)*.

* Il est, de plus, tout à fait pertinent de remarquer que les évolutions de la taille des cristallites et de la taille moyenne des particules ne sont pas homothétiques avec la durée de broyage.

* Morphologie

Les cristallites de forme lamellaire (qui font penser aux feuillets lors du soudage des particules) après 80mn de broyage deviennent **équiaxes** quand la **durée de broyage** passe à 30h (figures III.19, p135). L'interprétation figure dans le paragraphe 'nanostructure' (p151).

* Déformation

En relation avec sa nature élastique, la déformation du réseau dans la direction perpendiculaire à (110) augmente généralement avec la durée de broyage mais reste faible. Cette croissance essentiellement prononcée en début de broyage suggère le réarrangement des défauts en cours d'opération.

• Paramètre de maille

Une durée de broyage croissante des mélanges W-Y conduit à une réduction du paramètre de maille du tungstène, qui serait en accord avec une mise en solution solide du cobalt dans le tungstène (voir §§ III.2.1.4, p134 et III.2.2.4, p142). Suivant la figure III.29, tout le cobalt présent dans le mélange ne serait pas entré en solution solide dans le tungstène. Cette observation s'accorde avec les résultats de XPS et de SEM/EDX qui décèlent l'existence à la fois de cobalt oxydé et de cobalt à l'état métallique sous la forme d'îlots (figure III.15, p132), respectivement. La cinétique de mise en solution solide du cobalt dans le tungstène ralentit aux plus fortes durées de broyage.

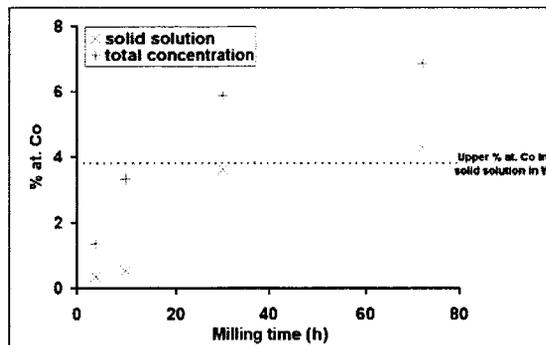


Figure III.29 : Comparaison des évolutions avec la durée de broyage de la teneur atomique en cobalt dans le mélange de poudre W-1%Y mesurée par analyse chimique (concentration totale) et de celle en solution solide dans le tungstène. Cette dernière est calculée à partir de la diminution du paramètre de maille qui est supposée être uniquement due à la mise en solution du cobalt dans le tungstène (solution solide). La limite de solubilité à l'équilibre thermodynamique du cobalt dans le tungstène est également précisée [BRA92].

Comparison of the evolution with milling time of the atomic content of cobalt in the W-1%Y blend measured by chemical analysis (total concentration) and of the cobalt solid solution in tungsten (solid solution). Such a value is deduced by assuming that the decrease of the lattice parameter of tungsten is entirely due to the formation of a Co-W solid solution. The solubility limit of cobalt in tungsten at the thermodynamical equilibrium is also precised [BRA92].

En supposant que la réduction du paramètre de maille du tungstène est entièrement et uniquement due à cette mise en solution, la teneur de cobalt en solution solide qui serait atteinte dans le tungstène après 3 jours de broyage (i.e. 4,3at.%), serait supérieure, aux incertitudes près, à sa limite de solubilité dans les conditions d'équilibre de 3,7at.% [BRA92].

Il y aurait donc formation d'un alliage forcé. La mise en solution solide forcée est d'ailleurs souvent recherchée par broyage mécanique (voir § I.3, p30). Afin d'asseoir cette conclusion, un recuit de 4 jours à 800°C a été appliqué sous vide au mélange W-1%Y broyé pendant 30h. Les conditions de recuit ont été choisies de manière à assurer une diffusion importante sur une distance légèrement inférieure à 500 μm * mais suffisante pour garantir un retour vers l'état d'équilibre qui devrait se matérialiser par la précipitation du cobalt excédentaire. En conformité avec cette prévision, les pics de diffraction X, spécifiques au cobalt, réapparaissent, ce qui prouve l'**état d'alliage forcé du cobalt dans le tungstène**.

* Cette distance a été calculée en assimilant le coefficient de diffusion du cobalt dans le tungstène à celui du fer dans le tungstène à 940°C [BRA92], faute de données à la température de 800°C considérée ici.

Tableau III.7. : Evolutions du mode et de la taille moyenne (en μm) des particules de poudre avec les conditions de broyage.
 Table III.7. : Sizes (μm) of the powder particles for different milling conditions.

Atmosphere	Milling system	Blend	Milling time										
			0mn	5mn	20mn	40mn	80mn	4h	10h	20h	30h	3days	
Air	Steel	W		4.8	4.7	0.8	4.5						
		W-1%Y ₂ O ₃		11.2	11.2	7.1	6.8						
		W-17%Y ₂ O ₃		1.5	7.5	7	6.5						
	WC/Co	W		7.2	10.1	9.3	7.4						
		W-1%Y ₂ O ₃		1.2	0.9	0.9	0.9						
		W-17%Y ₂ O ₃		1.7	3.6	3.2	2.8						
Argon	WC/Co	W		6	6	3.5	5						
		W-1%Y ₂ O ₃		9.3	7.3	7.6	4.3						
		W-17%Y ₂ O ₃		7.5	7	6	3						
	WC/Co	W		6.4	10.0	6.4	4.7						
		W-1%Y		1.75	4	3	2.5						
		W-17%Y		5.8	3	6.7	3.7	5.1					
Vacuum	WC/Co	W		0.10	1.5	2	2.5						
		W-1%Y		3.8	3.5	3.4	3.8						
		W-17%Y		1.5	0.75	2	2	2	1	0.75	0.5	0.2	
	WC/Co	W		5.1	2.8	3.8	4.3	4.0	3.6	0.7	1.7	0.9	0.7
		W-1%Y		1.75	1.5	1.5	1.25			0.75			
		W-17%Y		5.2	1.7		5.9			0.5			
Elemental W	W		2.6			2.5			1		0.2		
	W		5								4.7		

When the value is underlined, it is obtained by laser diffractometry, otherwise it is obtained by bidimensional analysis
 1.5: mode and 2.1: mean size

Tableau III.8. : Récapitulatif des données sur les tailles de cristallites (en Angströms) et leurs distorsions (en %) dans la direction perpendiculaire à une orientation de plans (110) pour divers mélanges de poudre suivant leurs conditions de broyage (diffractométrie X).

Table III.8. : Data about the sizes of the crystallites (Angströms) and the magnitude of the lattice strains (in percent) in the direction orthogonal to a (110) reflecting plane within the powder particles milled with various conditions (XRD).

Atmosphere	Milling system	Blend	Milling time							
			5mn	20mn	40mn	80mn	4h	10h	20h	3days
Air	Stainless steel	W	227 Å 0.175%			154 Å 0.174%				
		W-1%Y ₂ O ₃	240 Å 0.15%			215 Å 0.195%				
		W-17%Y ₂ O ₃	340 Å 0.056%			562 Å 0.253%				
	WC/Co	W	1143 Å 0.089%			314 Å 0.201%				
		W-1%Y ₂ O ₃	698 Å 0.102%			294 Å 0.19%				
		W-17%Y ₂ O ₃	263 Å 0.199%							
Argon	WC/Co	W	468 Å 0.047%	857 Å 0.106%	624 Å 0,146%	332 Å 0,199%				
		W-1%Y	1200 Å 0.091%	622 Å 0.12%		326 Å 0.197%	127 Å 0.224%	87 Å 0.254%	62 Å 0.241%	50 Å 0.282%
		W-17%Y	937 Å 0.091%	508 Å 0.127%	475 Å 0.158%	373 Å 0.190%			63 Å 0.253%	

• Mécanismes

Par comparaison avec les données de la littérature [BEN76], [AIK93], les évolutions à la fois de la morphologie (comme par exemple la formation d'écaillés ou de plaquettes caractéristiques de la déformation des particules et du phénomène de soudage) et des tailles des particules et des cristallites au sein des mélanges W-Y broyés indiquent que ces poudres présentent un **comportement ductile / ductile** en cours de broyage (voir figure I.20, p38). La déformation générée par le broyage influe sur la formation de la nanostructure, i.e. sur la taille des cristallites et sur la déformation élastique résiduelle. Ces deux facteurs sont traités plus en détail dans les paragraphes suivants.

◆ Nanostructure

La figure III.20 (p136) montre que la taille des cristallites diminue rapidement au début du broyage puis plus faiblement aux plus longues durées de broyage. Ce phénomène a été constaté par de nombreux auteurs pour des poudres de compositions diverses [SHA03, IVA97]. La taille des cristallites mesurée à l'état stationnaire par diffraction des rayons X est en accord avec les données de la littérature selon lesquelles une taille moyenne de domaine de diffraction cohérente de 10nm peut être atteinte pour le tungstène pur [IVA97]. La correspondance observée existe malgré des conditions de broyage, une dimension initiale des particules et une pureté des mélanges de poudre différentes. Il semble aussi important de remarquer que les tailles ultimes rencontrées pour les cristallites correspondent aux estimations théoriques des tailles des nanocristaux exempts de dislocation : 4,5nm / 5nm [IVA97, OLE96] et 9nm [KOC97].

Dans la limite du travail effectué, les tailles des cristallites fournies par l'analyse en diffractométrie des rayons X sont cependant nettement inférieures (de 1 à 2 ordres de grandeur) à celles indiquées par les analyses en microscopie électronique à transmission (voir figure III.19, p135 et tableau III.5, p134). L'emploi de la diffractométrie des rayons X et de la microscopie électronique en transmission aboutit généralement à des conclusions semblables [UNG03, ZHA03]. Quoique de moindre amplitude par rapport à la présente étude, le décalage observé est souvent attribué à la non uniformité de composition chimique, à des gradients de contraintes, à la présence d'une sous-structure de dislocations sous forme de cellules [UNG03] ou, dans le cas présent des grandes déformations, à l'existence de disclinaisons (défauts bidimensionnels caractérisés par un vecteur de rotation (vecteur de Frank) compris entre 0,5° et quelques degrés, au contraire des dislocations) [KLI01]. L'ensemble de ces paramètres conduit à un élargissement des pics de Bragg au même titre qu'une augmentation de la déformation de réseau et qu'une réduction de la taille des cristallites [KLI01, UNG03]. Dans le cas présent, le décalage entre les deux types de mesures peut s'expliquer au moins par deux choses :

- 1) les mesures effectuées aux rayons X ne rendent compte que de la taille de cristallites dans la direction perpendiculaire au plan diffractant. Néanmoins, cette remarque n'aurait raison d'être qu'aux plus faibles durées de broyage pour lesquelles les cristallites ne sont pas équiaxes.
- 2) l'analyse en microscopie électronique en transmission manque par ailleurs d'étendue d'échantillonnage puisqu'elle s'intéresse à une zone particulière d'une particule de poudre, zone plus ou moins soumise aux impacts, tandis que la diffractométrie des rayons X rend compte d'une valeur moyenne sur un grand nombre de cristallites.

Le passage d'une morphologie lamellaire à une morphologie équiaxe des cristallites, avec une prolongation de la durée de broyage, peut être corrélé avec le fait que les chocs deviennent isotropes. L'explication nécessaire à la compréhension de la formation de la nanostructure est détaillée dans le paragraphe suivant qui est relatif aux déformations.

◆ Déformation

☞ *Déformation de réseau*

En tenant compte des incertitudes sur les mesures de déformation de réseau obtenues en diffractométrie des rayons X, la croissance du taux de déformation de réseau avec la durée de broyage est continue jusqu'à une stabilisation, la pente restant plus élevée aux faibles durées de broyage (voir figure III.21, p136). Par différence avec le travail de Koch et al. sur le tungstène pur [KOC97], la déformation de réseau ne passe pas par un maximum en fonction de la durée de broyage. Dans le cas présent, il y a génération continue de défauts au sein de la poudre et en particulier augmentation de la densité de dislocations. Avec la durée de broyage, le nombre de systèmes de glissements activés au niveau des particules de poudre augmente en raison d'un nombre croissant de chocs cumulés de directionnalité variable. Les dislocations interagissent et se recombinent plus ou moins sous forme de joints ou de sous-joints et de disclinaisons dans les matériaux fortement déformés [KLI01]. Les dislocations isolées, i.e. non réarrangées, subsistent aux longues durées de broyage et leur densité augmente. La diffractométrie des rayons X rend compte des champs de déformation associés à la présence des défauts cristallins et de ces dislocations isolées. La déformation de réseau mesurée ne rend donc pas compte de la déformation macroscopique réelle cumulée lors du broyage qui est bien plus élevée, comme en témoigne par exemple la formation de feuillettes à partir de particules relativement sphéroïdales (voir figures A.III.1.1e et A.III.1.1f, Annexe A.III.1). La déformation de réseau évaluée par diffractométrie des rayons X est aussi relativement faible (figures III.21, p136 et III.28, p143) puisque induite par les champs de déformation élastique des dislocations. Cette observation est en accord avec les valeurs généralement trouvées pour des poudres traitées par broyage mécanique [IVA97, ZHA01b] (voir § I.3, p30), la déformation intragranulaire étant pratiquement nulle dans les nanocristaux. Ce dernier constat a d'ailleurs été fait au MET au niveau de la poudre de W-1%Y broyée pendant 30h (voir figure A.III.3.1, Annexe III.3).

☞ *Macles*

Des macles ont aussi été détectées au niveau de la poudre broyée (voir Annexe III.3, figure A.III.3.2). Elles sont sans doute issues des déformations ultrarapides engendrées par les impacts entre la poudre et le système de broyage [HE03]. Il est en effet bien connu que les matériaux de structure cristallographique cubique centrée, tels que le tungstène, se déforment essentiellement par maclage en cas de sollicitation mécanique ultrarapide.

III.3.2. Effet de la vitesse de broyage

III.3.2.1. sur la granulométrie

Après 40mn de broyage, l'évolution des modes montre que la tendance à la **fracture des particules** de la poudre de tungstène **augmente légèrement avec la vitesse de broyage** (voir figure A.III.4.5, Annexe III.4). La croissance de la vitesse de broyage entraîne **l'augmentation de la quantité de mouvement, de l'énergie cinétique par choc et de la fréquence de chocs** et par conséquent de la **puissance par choc** qui est le produit de l'énergie cinétique et de la fréquence de chocs [ABD94, ABD95]. Il en résulte une augmentation du degré d'avancement du broyage qui se traduit par une augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg [TAI01]. Cet effet bénéfique de la vitesse de broyage a également été mis en évidence au moins par Aikin et al. au niveau du système métallique Cu-15Nb [AIK93].

III.3.2.2. sur la contamination

Pour le broyage de la poudre de tungstène dans le système en acier inoxydable et quelle que soit la durée de broyage comprise entre 5 et 80mn, la **contamination** par le fer **augmente avec la vitesse de broyage**. La contamination atteint jusqu'à 25at.% de fer et 5at.% de chrome après 80mn de broyage à 550rpm (voir figures A.III.4.8b et A.III.4.8c, Annexe III.4). Des valeurs aussi élevées ne sont pas aberrantes : des teneurs de 20at.% de fer [IVA98] ou de 25wt.% de fer et 0,8wt.% de chrome pour le broyage de W/Cu [GAF91b] ont déjà été mentionnées dans la littérature lorsque les expériences avaient lieu dans des systèmes en acier inoxydable (voir § I.3, p30). De plus, ce constat d'une augmentation de la contamination avec la vitesse de broyage a déjà été consigné, indépendamment de la nature du système, par Murty et al. [MUR98]. Avec une vitesse de broyage croissante, **la quantité de mouvement, l'énergie cinétique, la fréquence de chocs et donc la puissance par choc augmentent** [ABD94, ABD95], ce qui peut expliquer une usure plus importante du système de broyage du fait des caractères adhésifs du tungstène et du fer, démontrés par nos résultats.

III.3.3. Effet de l'atmosphère de broyage

Si l'on change l'atmosphère de broyage **en passant de l'air à l'argon ou au vide** (voir §§ III.2.1.3.1, p128 et III.2.1.3.2, p133), la **contamination par l'oxygène** des particules de poudre est réduite (voir Annexe III.4, § 2.1). Le soudage des particules n'est cependant pas toujours favorisé avec la réduction supposée de la teneur en oxygène, sachant que, dans tous

les cas, la poudre de tungstène utilisée est déjà très oxydée à l'état initial (§ III.1.3.1, p119) du fait de son séjour prolongé sous atmosphère non réductrice. Ceci est d'autant plus vrai que le broyage sous argon du tungstène, et sous vide de la poudre de W-1%Y, ont eu lieu à la fin de la thèse (§ III.1.3.1, p119). Le vieillissement préalable des poudres aggrave la contamination en oxygène à la surface des particules. Leur comportement mécanique est alors dégradé : la couche riche en oxygène à la surface des particules de poudre peut en effet favoriser leur endommagement.

Pour illustrer l'effet de l'atmosphère de broyage, deux cas sont considérés :

1) *Pour la poudre de tungstène broyée dans le système en WC/Co*, si l'atmosphère de broyage passe de l'air à l'argon, en supposant que la nature de l'atmosphère se conserve dans la jarre pour de faibles durées de broyage (jusqu'à 80mn), le soudage n'a curieusement pas l'air très favorisé comme le montrent la décroissance du mode et de la taille moyenne et l'évolution de la largeur de la distribution (figure III.30).

Il est toutefois possible d'expliquer le comportement sous air par le fait que les particules de poudre s'oxydent plus sous air que sous argon (figure A.III.4.6b, Annexe III.4), ce qui favoriserait leur fracture et générerait l'existence de surfaces fraîches, favorables a priori au collage. En règle générale, la malléabilité des particules augmente quand leur dimension décroît et le soudage est facilité.

En accord avec cette explication et quelle que soit la durée de broyage, la contamination due à l'usure par adhérence du système est moins importante sous argon (Annexe III.4, figure A.III.4.6a). Les mécanismes à l'origine du collage ont déjà été expliqués (§ III.2.1.3.1, p128).

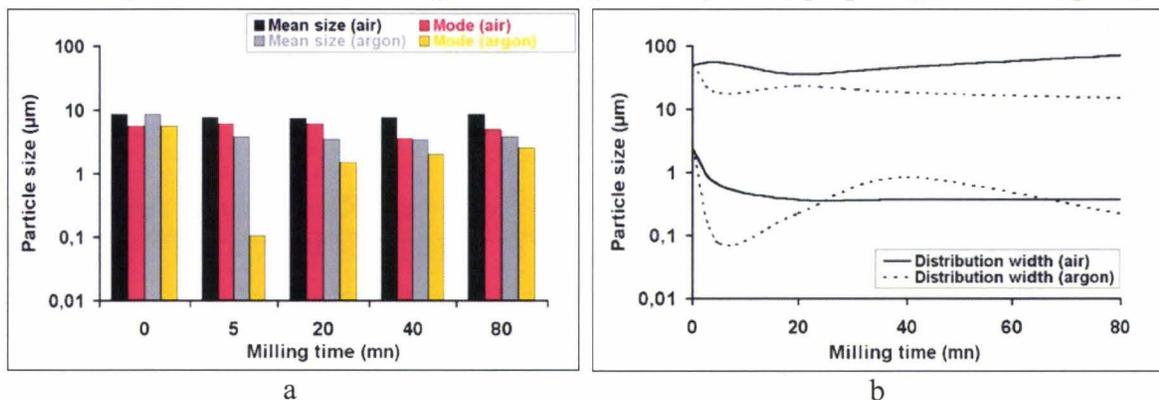


Figure III.30 : Effets de la durée et de l'atmosphère de broyage sur la taille des particules de la poudre de tungstène : mode et taille moyenne (a) et largeur de la distribution (b)

Effect of both time and atmosphere of milling on the particle size distribution of the tungsten powder : mode and mean size (a) and distribution width (b)

2) *Pour la poudre de W-1%Y broyée pendant 30h dans le système en WC/Co* (voir § III.2.1.3, p128), lorsque l'atmosphère de broyage passe de l'argon au vide, la contamination de la poudre par l'oxygène est fortement réduite (figure III.18, p133) - mais elle demeure encore relativement importante -, tandis que la contamination par le carbone et le cobalt originaires du système de broyage augmente légèrement (figure III.18, p133). Le changement de l'atmosphère de broyage ne semble pas pouvoir tout expliquer. Sous vide, la croissance de la taille des plus grosses particules (figure III.31) pourrait s'interpréter aisément par

l'intermédiaire d'une teneur en oxygène moindre, qui faciliterait le collage entre surfaces fraîches. La contamination par le WC/Co a probablement peu d'effet, étant donnée sa faible variation avec l'atmosphère de broyage. En outre, il serait intéressant d'examiner la taille des cristallites et la déformation de réseau des deux mélanges, ces deux facteurs pouvant intervenir pour expliquer le comportement mécanique observé.

L'importance du soudage sous vide a déjà été soulignée par Raghu et al. pour des poudres de Cu-W [RAG01].

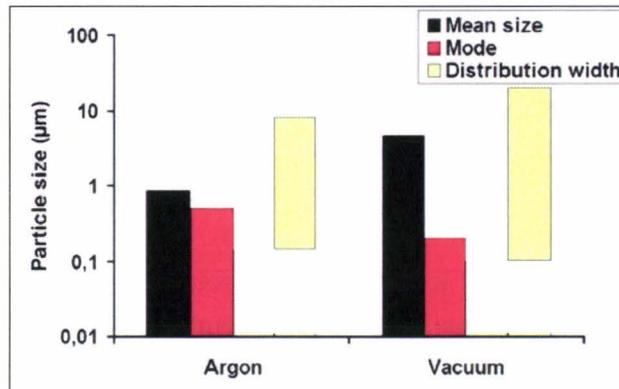


Figure III.31 : Effet de l'atmosphère de broyage sur la distribution de taille de particules de la poudre de W-1%Y broyée pendant 30h.

Effect of milling atmosphere on the particle size distribution of the W-1%Y powder milled for 30h.

III.3.4. Effet de la nature du système de broyage

La comparaison n'est pas totalement rigoureuse car la contenance des deux jarres est différente (voir § II.1.2, p94).

III.3.4.1. sur les mécanismes de broyage

- Dans le cas du tungstène broyé sous air et comme illustré par la figure III.32, l'avancement du broyage semble ralenti dans le système en WC/Co. La tendance au soudage intervient en effet plus rapidement dans le système en acier.

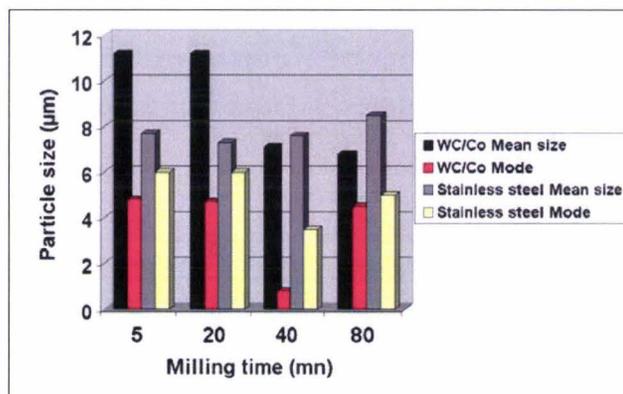


Figure III.32. : Effet de la durée de broyage sur le mode et la taille moyenne des particules de tungstène broyé sous air dans les systèmes en acier inoxydable et en WC/Co

Effect of milling time on the mode and mean size of the tungsten particles ground under air in the stainless steel and WC/Co systems

Divers facteurs peuvent être invoqués pour expliquer cette différence de comportement. Ils sont liés d'une part, au dimensionnement et au comportement mécanique du système de broyage, et d'autre part, à la contamination par le système de broyage. Les paramètres appartenant à la première catégorie sont répertoriés en allant du plus favorable a) au seul point défavorable d). L'effet du paramètre d) reste mineur par rapport aux trois premiers, vu le résultat expérimental.

- 1)
 - a) La contenance de la jarre en WC/Co étant plus importante, le volume disponible pour le mouvement des billes est plus grand avec la conséquence que la **fréquence des chocs billes - particules de poudre est réduite**.
 - b) Le rapport de charge appliqué dans les deux systèmes est le même ; le nombre de billes est constant mais la masse de poudre est inférieure dans le système en acier. Il semble par ailleurs reconnu que la quantité de poudre piégée par une bille augmente avec la densité des billes (voir § I.3.4.2.5 p51) donc elle sera plus importante dans le système en WC/Co et par conséquent les particules de poudre subiront des **chocs moins énergétiques** dans ce système.
 - c) L'angle d'éjection des billes (voir § II.1.2, p94) dans le système en WC/Co est légèrement plus élevé que dans le système en acier inoxydable. Le **choc**, bien que plus efficace dans la jarre en WC/Co du point de vue de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique, risque néanmoins d'être **plus latéral** (voir § I.3) et donc **moins efficace**.
 - d) Toutefois, les **billes en acier** inoxydable auront tendance à **se déformer** contrairement aux billes en WC/Co, ce qui suggère que les chocs seront plus amortis dans le système en acier inoxydable.

- 2) La réduction du paramètre de maille de la poudre de tungstène serait compatible, par application de la loi de Vegard, avec une mise en solution solide de 3,81at.% de fer au bout de 80mn de broyage dans le système en acier. Pour la poudre broyée dans le système en WC/Co, la teneur atomique moyenne en cobalt s'élève à 1,05at%. La teneur maximale en cobalt qui pourrait être en solution solide dans le tungstène est inférieure à cette valeur et par conséquent à celle du fer en solution solide. Etant donnée cette différence de concentration en solution solide et compte tenu de l'effet de ces deux éléments sur la température de fusion des alliages - le fer réduisant plus la température de fusion du tungstène que le cobalt, selon les courbes du liquidus dans les deux diagrammes d'équilibre binaire -, il est logique de penser que les **particules de poudre de tungstène broyées et alliées au fer seront plus ductiles que celles polluées par le cobalt**.

• *En présence d'oxyde d'yttrium* et selon l'évolution des modes, des tailles moyennes des particules (figure III.33, p157) et de la largeur de la distribution, la fracture semble plus importante pour le mélange W-1%Y₂O₃ broyé dans le système en WC/Co par rapport au cas

du système en acier. Les particules de WC introduites lors du broyage dans le système en WC/Co peuvent être à l'origine de la fracture globale de la poudre. Par contre, avec le mélange à 17%Y₂O₃ broyé sous air, la fracture semble prédominer dans le système en acier inoxydable (figure III.33). Cette dernière constatation va à l'encontre de l'efficacité des chocs qui sont supposés être moins amortis dans le système en WC/Co (voir alinéa précédent). Néanmoins, la **pollution par le WC/Co est moins prononcée quand la teneur en Y₂O₃ augmente** (figure III.36 et tableau III.9, p164), ce qui peut expliquer que **la poudre se fracture moins** dans le système en WC/Co. Afin d'être plus affirmatif, il serait intéressant de caractériser la distribution des phases contaminantes ainsi que leur effet sur le mécanisme de broyage.

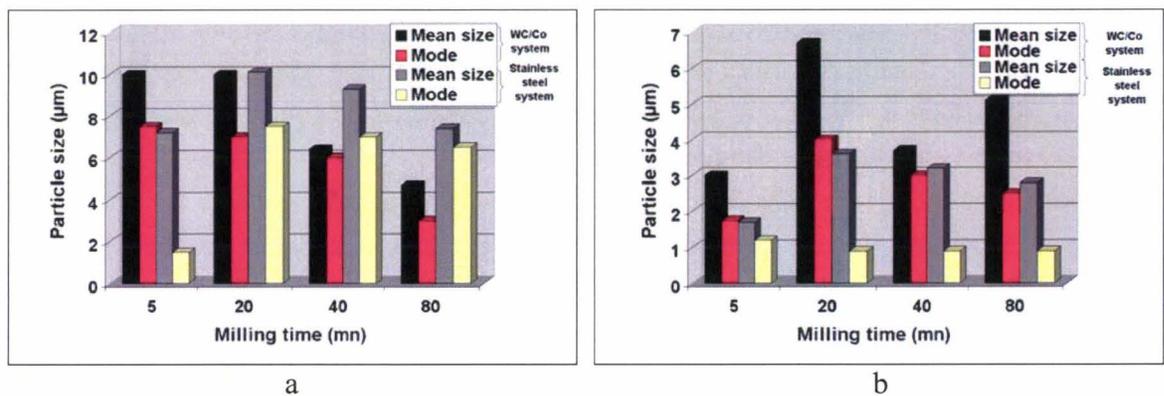


Figure III.33. : Evolution des modes et des tailles moyennes avec la nature du système et la durée de broyage sous air des particules de poudres de W-1%Y₂O₃ (a) et W-17%Y₂O₃ (b)

Effect of both the nature of milling system and the milling time on mean size and mode of powder particles of W-1%Y₂O₃ (a) and W-17%Y₂O₃ (b) treated under air

III.3.4.2. sur la contamination

La teneur en oxygène de la poudre de tungstène est plus élevée dans le système en acier (voir Annexe III.4, figure A.III.4.6b). Ceci peut s'expliquer d'une part par le fait que **le mode granulométrique de la poudre est plus faible lors du broyage dans le système en acier** (tableau III.7, p149). La proportion en nombre de **fines particules** est par conséquent plus importante, ce qui provoque une **adsorption plus élevée**. D'autre part, **l'affinité chimique du fer pour l'oxygène est plus grande que celle du cobalt** [RIC48, RIC52] et la teneur en fer dans les poudres broyées dans le système en acier est supérieure à la teneur en cobalt des poudres traitées dans le système en WC/Co (voir Annexe III.4 §2.1).

Quelle que soit la durée de broyage de la poudre de tungstène, la **teneur en carbone** est généralement **beaucoup plus importante dans le système en WC/Co** (Voir Annexe III.4, figure A.III.4.6a) car le carbone provient essentiellement du carbure de tungstène. La hiérarchie des masses en éléments chimiques arrachés aux deux systèmes de broyage est conforme à la composition de ces derniers. A titre d'exemple, pour le tungstène broyé pendant 80mn par 16 billes à 400rpm (Voir Annexe III.4, §2.1, figure A.III.4.6b, tableau A.III.4.2) et pour une masse totale de poudre de 100g : la masse de carbure de tungstène estimée à partir

de la masse de cobalt (obtenue par analyse chimique) est égale à 5,27 grammes, si l'on suppose que le carbone provient du carbure de tungstène associé au cobalt. Cette estimation est très proche des 4,98g calculés à partir de l'analyse chimique en carbone. Ces calculs confirment que, conformément aux compositions des deux types de jarre, les deux masses de carbure de tungstène estimées sont nettement supérieures à la masse de fer de 3,68g (analyse chimique) obtenue pour la poudre de tungstène broyée dans les mêmes conditions mais dans le système en acier inoxydable.

III.3.4.3. sur l'efficacité du broyage

Suite au broyage dans le système en acier, la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg du tungstène au sein des poudres est toujours supérieure à celle obtenue après utilisation du système en WC/Co. La comparaison des mesures par diffractométrie X des **tailles de cristallites** dans la direction (110) après 5 et 80mn de broyage (tableau III.8, p150) établit que leur réduction est moins rapide dans le système en WC/Co. Ceci peut être dû à la différence de contenance des jarres qui limite la **fréquence des chocs** dans le système en WC/Co (§§ III.3.1.1, p144 et III.3.4.1, p155). Il est aussi intéressant de constater que, dans le cas des poudres de tungstène broyées où le nombre de paramètres est plus restreint, la poudre semble plus ductile quand elle est broyée dans le **système en acier inoxydable**. La **déformation** est donc **plus importante** et la densité de dislocations plus élevée favorise leur réarrangement en configurations plus stables sous forme de sous-joints et de joints de grains. La **taille des cristallites** est donc **plus réduite** pour la poudre broyée dans le système en acier où la **déformation de réseau** est aussi **moins élevée**. Il serait par conséquent intéressant d'observer ces divers échantillons en microscopie électronique en transmission pour vérifier la sous-structure de dislocations et valider la taille des cristallites indépendamment de l'orientation cristallographique.

III.3.5. Effet de la nature des secondes phases

La comparaison n'est pas rigoureuse car l'atmosphère de broyage a été adaptée à la nature de la seconde phase : les mélanges avec oxyde d'yttrium ou yttrium ont été broyés respectivement sous air ou sous argon (§ II.1.2, p94). La nature de l'atmosphère, et en particulier la présence d'oxygène, influe en effet sur les mécanismes et l'état d'avancement du broyage (§ III.3.3, p153).

III.3.5.1. sur le comportement mécanique des poudres

- *Cas des mélanges W-Y / système WC/Co / argon*

Plusieurs types de particules de seconde phase peuvent intervenir sur la plasticité du mélange.

Aux faibles durées de broyage, la contamination est faible. **La phase riche en yttrium semble moins ductile que la poudre de tungstène** (figures III.6, p121, III.11, p126 et III.22b2, p137). Cette observation contredit les données de la littérature qui mentionnent une

beaucoup plus grande ductilité de l'yttrium pur par rapport au tungstène pur à l'état massif (module de Young, limite d'élasticité et contrainte à la rupture de 63,5 contre 400GPa, de 67 contre 750MPa et de 150 contre 980MPa, respectivement [BRA92c]). Cette contradiction émane probablement de la nature réelle : partiellement oxydée ou métallique de la phase à base d'yttrium.

Les analyses en EPMA indiquent que l'yttrium n'est pas toujours oxydé (figure III.10, p125). Plusieurs possibilités se présentent dans le cas où il est oxydé : oxydation plus ou moins partielle ou oxygène en solution solide dans l'yttrium. Dans les deux cas, le renforcement des liaisons interatomiques par un passage de l'état métallique à l'état ionique et/ou la distorsion engendrée par la présence d'oxygène dans les sites octaédriques interstitiels de l'yttrium doivent effectivement durcir la seconde phase à base d'yttrium. L'observation approfondie des particules de poudre tend toutefois à limiter l'étendue de ce durcissement aux zones de contamination situées au voisinage de leur surface. La contamination par l'oxygène limitée à l'interface est vraisemblable compte tenu de la taille importante des particules d'yttrium. Un durcissement consécutif est susceptible d'engendrer des fissures à la surface des particules. Compte tenu de la taille élevée des particules d'yttrium visibles sur la figure III.22b2 (p137), il est vraisemblable qu'elles soient uniquement contaminées en surface par l'oxygène aux faibles durées de broyage. Mais, dans ce cas, le collage du tungstène sur les particules riches en yttrium est susceptible d'engendrer des fissures à leur surface (figure III.22b2, p137). L'apparition de telles fissures sera toutefois conditionnée par la puissance du choc à l'origine du collage mais aussi par l'épaisseur de la couche d'oxyde ramenée à la dimension de la particule riche en yttrium. Leur absence au niveau des joints de soudage avec le tungstène tend à confirmer le **niveau d'oxydation réduit des particules d'yttrium** aux durées de broyage inférieures à 80mn.

A supposer maintenant que les **particules d'yttrium** restent à l'état métallique, la différence de taille généralement observée entre les particules riches en yttrium et celles de tungstène doit également être prise en compte. A l'état massif, le tungstène est plus fragile que l'yttrium. Or, les particules de poudre de tungstène sont simultanément plus petites et plus malléables que celles à base d'yttrium (figure III.22b2, p137). **L'effet de taille serait-il alors suffisant pour compenser la différence des propriétés mécaniques entre le tungstène et la phase à base d'yttrium**, dans l'hypothèse peu vraisemblable où les poudres présenteraient le même comportement mécanique que les matériaux massifs ?

Le comportement observé pourrait en outre être dû :

- 1) à un adoucissement du tungstène par mise en solution solide de l'yttrium dans le tungstène, au demeurant peu probable (voir § I.3.1, p32) : la décroissance du paramètre de maille du tungstène (cas du W-1%Y) ne semble pas jouer en faveur de cet événement puisque le rayon atomique de l'yttrium (1,81Å [BRA92]) est nettement supérieur à celui du tungstène (1,37Å [BRA92]). L'effet d'une mise en solution solide de l'yttrium dans le tungstène peut toutefois être dominé par l'action démontrée du cobalt en solution solide dans le tungstène (§ III.2.1.4,p134) sur le paramètre de maille.

2) et/ou au durcissement de l'yttrium par mise en solution solide du tungstène dans l'yttrium, qui est également peu probable à la vue des diagrammes d'équilibres binaires (Annexe V.1).

Pour des durées de broyage prolongées, la fracture des particules (figures III.7 et III.8, p122) et l'augmentation de la contamination par le cobalt (qui est métallique et oxydé (voir § III.2.1.4, p134)) et par le carbure de tungstène (voir figure III.13, p129) sont effectives. De plus, l'ensemble des résultats expérimentaux laisse penser à une transformation de l'yttrium en oxyde d'yttrium (voir § III.2.1.2, p124 et § III.2.2.2, p140).

La fracture des particules de tungstène est à relier à leur déformation plastique et donc à leur écrouissage. **La rupture peut alors être favorisée par les concentrations de contraintes provoquées par les particules dures d'oxyde d'yttrium et/ou de carbure de tungstène.** L'effet de concentrateur de contraintes de l'oxyde d'yttrium est démontré par la comparaison entre les mélanges W-1%Y₂O₃ et W-17%Y₂O₃ aux faibles durées de broyage, i.e. quand la contamination est très faible et qu'elle peut être négligée en première approximation. La fracture des particules est alors favorisée pour une teneur plus importante en oxyde d'yttrium (voir tableau III.7). Aux longues durées de broyage, le carbure de tungstène, en raison de sa forte proportion dans le mélange (voir figure III.13, p129), et l'oxyde d'yttrium dicteront le comportement mécanique général de la poudre malgré la formation d'une solution solide de cobalt dans le tungstène (voir § III.3.1.3, p145) qui le rendra vraisemblablement plus ductile. L'idéal serait d'en avoir des évidences métallographiques.

• *Comparaison des broyages de W/Y₂O₃ sous air et de W/Y sous argon dans le système en WC/Co*

Quelle que soit la teneur en seconde phase à base d'yttrium, le tableau récapitulatif III.7 (p149) indique une **réduction du mode quand on passe de l'oxyde d'yttrium à l'yttrium**. Ce comportement ne peut pas s'expliquer par :

- la contamination par le WC - qui favorise la rupture -, car elle est moindre dans le cas du mélange W-1%Y
- la teneur en oxygène de contamination puisqu'elle est plus faible en présence d'yttrium (figure III.17, p133)
- la transformation complète de l'yttrium en oxyde d'yttrium, qui favorise la rupture. Même si 1vol.% Y peut engendrer 1,13vol.% Y₂O₃, la très faible différence entre les deux fractions volumiques ne semble pas pouvoir rendre compte, à elle seule, de l'ampleur du phénomène observé.

Le comportement des poudres doit par ailleurs être corrélé à la microstructure interne des poudres ainsi qu'à la dimension, la nature et la distribution de la seconde phase à base d'yttrium et à la distribution des autres secondes phases au sein des mélanges, qui restent à approfondir.

III.3.5.2. sur l'efficacité du broyage mécanique

La **taille des cristallites** semble plus élevée pour les mélanges de W/Y quelle que soit la teneur en seconde phase à base d'yttrium (tableau III.8, p150). Ceci suggérerait qu'**aux plus faibles durées de broyage**, pour lesquelles à la fois 1) la contamination reste faible et 2) l'yttrium n'est pas complètement oxydé, **il serait avantageux d'utiliser l'oxyde d'yttrium par rapport à l'yttrium pour obtenir plus rapidement des nanomatériaux**, bien que la taille des particules de poudre ait plutôt tendance à augmenter (tableau III.7, p149). Cependant, aux plus longues durées de broyage et étant donnée l'absence de résultats concernant les mélanges W-Y₂O₃, il est très délicat d'être aussi affirmatif quant à la nature de la seconde phase la plus efficace pour générer une nanostructure.

III.3.6. Effet de la fraction volumique des secondes phases

Le paragraphe a pour but de discuter du comportement d'un mélange quand on augmente la teneur volumique en seconde phase à base d'yttrium.

III.3.6.1. W/Y broyé sous argon dans le système en WC/Co

III.3.6.1.1. Contamination

La pesée des mélanges de W/Y après broyage montre que **la contamination par le système diminue quand on augmente la teneur initiale en yttrium** dans le mélange (figure III.34).

La figure III.14e a montré que l'usure était de type adhésif : le cobalt est en effet plus arraché que le carbure de tungstène avec une prolongation de la durée de broyage du mélange W-1%Y. Par conséquent, quand la teneur initiale en yttrium passe de 1 à 17%, le **mélange** aura moins tendance à arracher des particules de WC/Co du système de broyage par adhérence : **il sera moins ductile en raison de la plus grande fraction volumique des particules d'yttrium qui s'oxydent**.

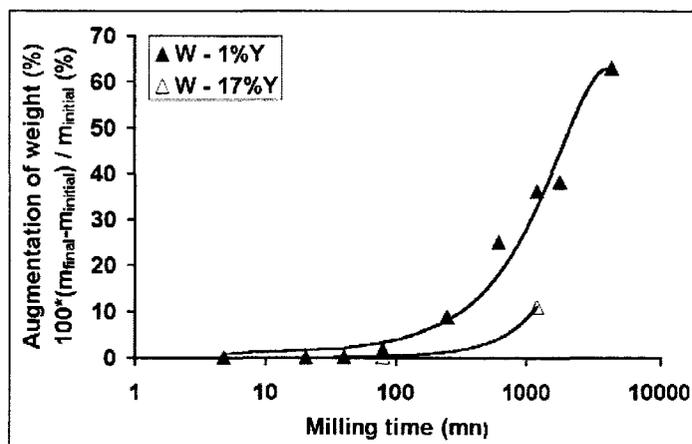


Figure III.34 : Prise de poids des mélanges W-1%Y et W-17%Y en fonction de la durée de broyage
Comparison of weight increase with milling time between the W-1%Y and the W-17%Y blends

La figure III.35 montre l'effet de la teneur en yttrium sur la contamination des poudres par le carbone, l'oxygène, l'azote et le cobalt, dosés par voie chimique.

• La **teneur en oxygène** jusqu'à 80mn de broyage est plus importante quand la teneur volumique dans le mélange passe de 1 à 17% (figure III.35b). La teneur en oxygène du tungstène reste intermédiaire. Ce résultat est curieux, car 1%Y est insuffisant pour promouvoir de façon sensible l'oxydation aux faibles durées de broyage (§ III.2.1.2, p124).

Au bout de 20h de broyage, quand l'yttrium est supposé complètement oxydé, la teneur en oxygène est environ la même pour les deux mélanges. L'oxygène libre (i.e. non inclus dans Y_2O_3) est donc en teneur plus importante dans le mélange à plus faible teneur nominale en yttrium. Ce résultat peut s'expliquer de diverses manières :

- 1) des entrées d'air différentes peuvent se produire dans la jarre suivant les broyages ;
- 2) d'autres éléments chimiques du mélange, tels que le tungstène ($\Delta G^\circ_{f298K}(WO_3) = -738,6 \text{ kJ/mol}$ [RIE67]) ou le cobalt ($\Delta G^\circ_{f300K}(CoO) = -212,7 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G^\circ_{f300K}(Co_3O_4) = -777,1 \text{ kJ/mol}$ [BRA92]), peuvent s'oxyder, les fractions volumiques de tungstène et de cobalt étant plus faibles dans le mélange W-17%Y. Cette remarque reste à moduler car la fraction volumique de tungstène est très importante quel que soit le mélange et largement suffisante pour que le tungstène puisse se combiner avec tout l'oxygène disponible et non utilisé pour transformer l'yttrium en oxyde d'yttrium.
- 3) ou encore, si l'yttrium est complètement oxydé aux longues durées de broyage, il peut jouer un rôle de barrière par rapport à l'oxygène [WU03].

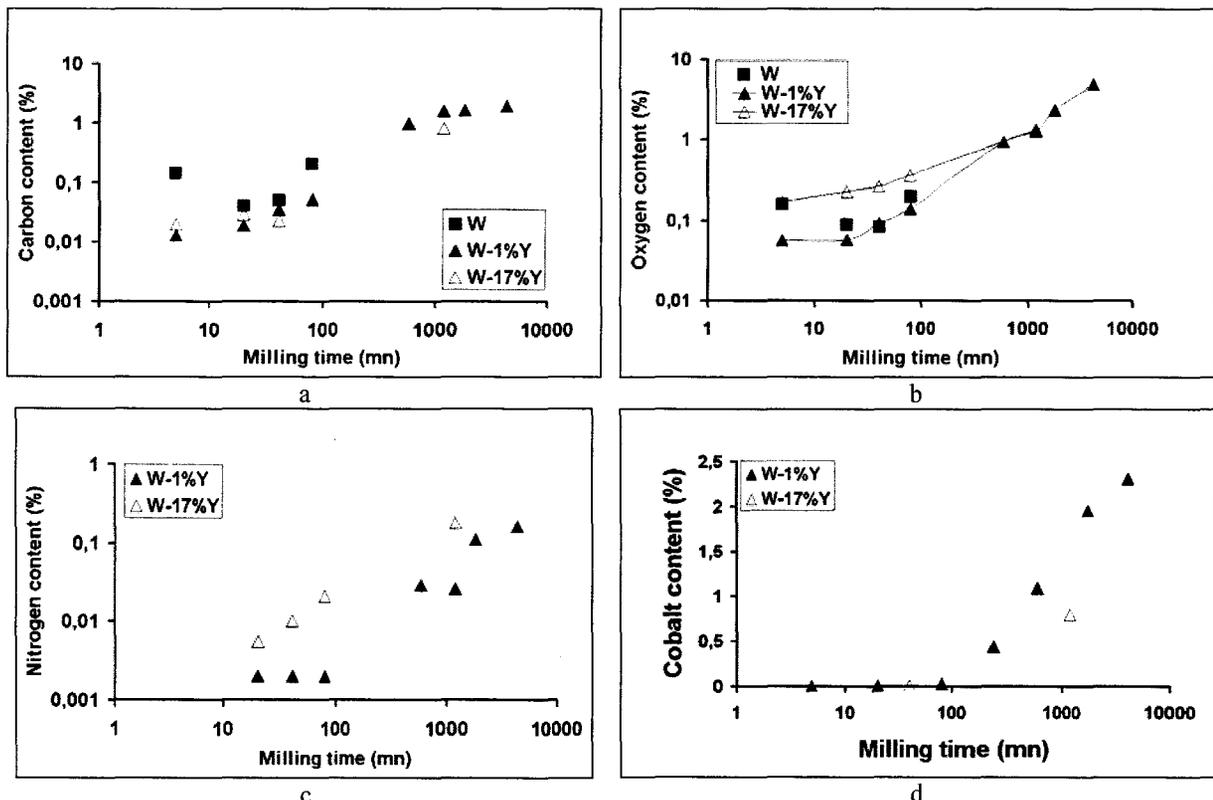


Figure III.35. : Effets de la teneur en yttrium et de la durée de broyage sur la contamination par le carbone (a), l'oxygène (b), l'azote (c) et le cobalt (d) des poudres broyées dans le système en WC/Co (analyses chimiques).

Effect of both the yttrium content and the milling time on the contamination by carbon (a), oxygen (b), nitrogen (c) and cobalt (d) of the powders milled in the WC/Co system (chemical analyses)

- La **teneur en carbone** reste inférieure pour les mélanges à base d'yttrium par rapport à la poudre de tungstène. Elle diminue légèrement à partir de 40mn de broyage quand la teneur en yttrium passe de 1 à 17% (figure III.35a). Ces évolutions sont encore compatibles avec un **manque de ductilité provoqué par addition d'yttrium** qui conduit à arracher moins de carbure de tungstène par usure du système de broyage par adhérence, la taille des particules, celle des cristallites et la déformation de réseau variant peu quel que soit le mélange (tableaux III.7, p149 et III.8, p150).
- De même que pour le carbone aux plus longues durées de broyage et **pour la même raison, le cobalt semble moins arraché** par le mélange W-17%Y (figure III.35d).
- La **teneur en azote**, qui est inférieure à $10^{-3}\%$ pour le tungstène broyé, semble augmenter de façon très sensible avec la teneur volumique en yttrium (figure III.35c). Il pourrait s'agir d'azote adsorbé en surface des particules de poudre. La teneur en azote serait alors supérieure si la fréquence des particules de plus petite taille est plus grande. Or, l'évolution de la taille des particules suivant les mélanges ne semble pas pouvoir confirmer cette hypothèse. La différence de teneur en azote peut par contre résulter d'une bonne affinité chimique entre l'yttrium et l'azote. Il existe par exemple un composé YN ($\Delta G_f_{298K}(\text{YN}) = -724\text{kJ/mol}$ [PER03]). La formation de YN semblerait prépondérante par rapport à celle des nitrures Co_3N ($\Delta G_f_{298K} = -37,8\text{kJ/mol}$ [BRA92]) ou W_xN_y , dont les énergies de formation sont faibles par rapport à YN et les probabilités de présence sont sûrement plus faibles à cause de la minoration du cobalt et du tungstène dans le cas du mélange W-17%Y. Cette remarque est cependant à moduler par la compétition entre la sensibilité à l'azote des éléments chimiques et leur quantité relative au sein du mélange, le tungstène étant en quantité plus importante que l'yttrium et le cobalt quel que soit le type de mélange.

Remarque: Le nitrure d'yttrium est plus stable que l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) suivant les calculs thermodynamiques effectués au moyen du logiciel Thermocalc [PER03]. L'azote est en quantité plus importante dans l'air que l'oxygène mais la formation des deux composés nécessite la décomposition de molécules d'azote et d'oxygène, la décomposition d'une molécule de N_2 (3 liaisons) étant moins aisée que celle de O_2 (2 liaisons). L'examen des poudres n'a d'ailleurs pas mis en évidence des composés de type YN.

III.3.6.1.2. Mécanisme et efficacité du broyage

Il s'agit de comparer les mélanges W-1%Y et W-17%Y dans des conditions proches de l'état stationnaire de broyage i.e. après 20h de broyage, où la taille des cristallites n'évolue plus (tableau III.8, p150). A ce stade, la fracture des particules est plus importante pour W-17%Y (tableau III.7, p149). Dans ces conditions, la contamination par le système de broyage diminue de façon marquée avec la teneur en yttrium.

A supposer que tout l'yttrium initial soit transformé en oxyde d'yttrium, il est possible que les particules d'oxyde d'yttrium aient un peu plus d'effet que les particules de carbure de tungstène, en tant que concentrateurs de contraintes, pour fracturer l'ensemble des particules. Toutefois, cet effet de concentrateur de contraintes dépend de leur taille qui conditionne leur malléabilité. Il serait donc intéressant de caractériser la distribution des secondes phases suivant la nature des mélanges pour vérifier cet état des choses.

III.3.6.2. $W-Y_2O_3$ broyé sous air dans le système en WC/Co

III.3.6.2.1. Contamination

En parfaite conformité avec les observations du paragraphe précédent (§ III.3.6.1.2), l'analyse chimique révèle que l'ajout d'oxyde d'yttrium dans le mélange broyé réduit significativement sa teneur en cobalt (tableau III.9). Comme les teneurs en cobalt et en WC sont plus ou moins reliées, la teneur en carbure de tungstène et en particulier en carbone est également inférieure dans le mélange à plus forte fraction volumique de Y_2O_3 (figure III.36) dans le cas des broyages les plus longs.

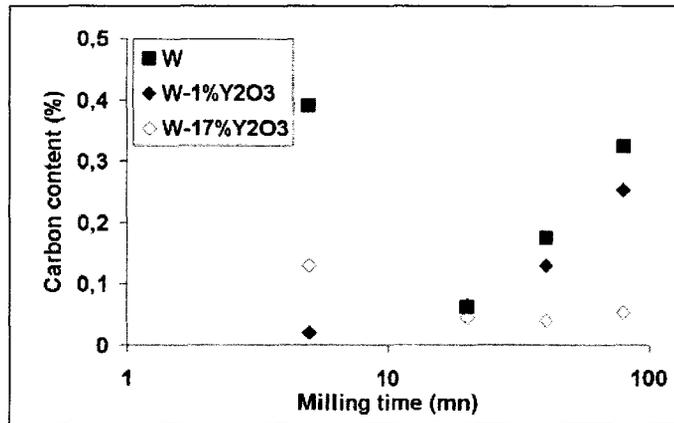


Figure III.36. : Effet de la teneur en oxyde d'yttrium sur la cinétique de contamination par le carbone des poudres broyées dans le système en WC/Co (analyse chimique).

Effect of yttria content on the kinetics of contamination by carbon of the powders milled in the WC/Co system (chemical analyses)

Tableau III.9. : Effet de la durée de broyage et de la teneur en oxyde d'yttrium sur la teneur en cobalt (en ppm) des poudres broyées dans le système en WC/Co

Table III.9. : Effect of both milling time and yttria content on the cobalt content of the powders (ppm) milled in the WC/Co system

Milling time (mn)	40	80
W	-	3400
W-1%Y ₂ O ₃	1100	2700
W-17%Y ₂ O ₃	180	570

En accord avec son aptitude réduite à exercer une usure de type adhésif du système de broyage, le mélange le plus chargé en oxyde d'yttrium se révèle effectivement être le moins ductile (comparer les figures A.III.5.3 et A.III.5.7 de l'annexe A.III.5).

III.3.6.2.2. Mécanismes et efficacité du broyage

Quand la teneur en oxyde d'yttrium est augmentée, les modes granulométriques obtenus en diffractométrie laser (tableau III.7, p149) indiquent qu'après 5mn de broyage, la fracture est majoritaire donc le mélange est moins ductile (effet de l'oxyde d'yttrium et contamination faible). Au contraire, après 80mn de broyage, le soudage prédomine. Ceci peut

s'accorder avec une contamination de type adhésive par le système WC/Co plus faible avec une teneur croissante en oxyde d'yttrium (voir § III.3.6.2.1, p164), le carbure de tungstène étant un concentrateur de contrainte. Les particules se trouveraient consolidées par la présence d'oxyde d'yttrium et adhèreraient ainsi moins au système de broyage.

En accord avec cette interprétation, la réduction de la taille des cristallites est plus rapide avec une teneur plus élevée en oxyde d'yttrium (voir tableau III.8, p150). La dimension réduite des particules les rend plus malléables, d'où une génération accrue de dislocations qui se réarrangent et induisent une réduction de la taille des cristallites.

III.3.6.3. W-Y₂O₃ broyé sous air dans le système en acier inoxydable

III.3.6.3.1 Contamination

La figure III.38 indique les effets de la teneur en oxyde d'yttrium et de la durée de broyage sur la contamination par l'oxygène et par le carbone.

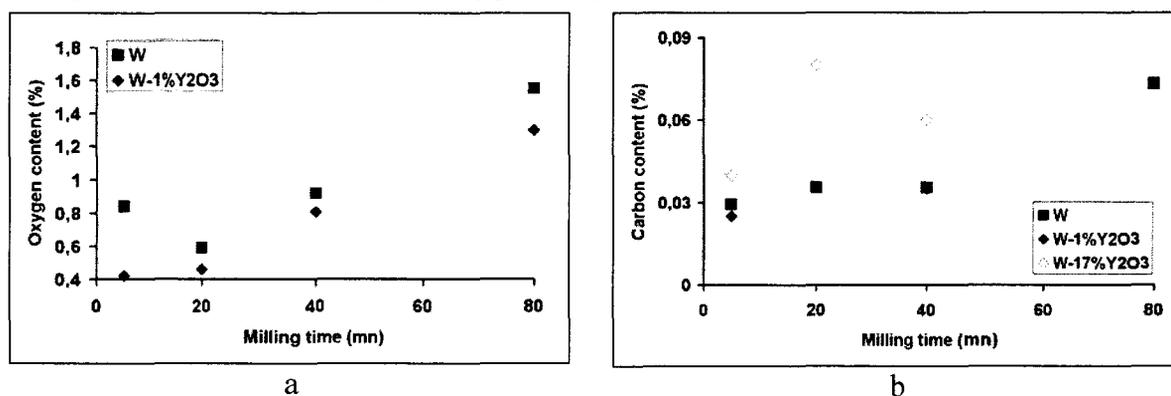


Figure III.38. : Effet de la teneur en oxyde d'yttrium sur la contamination par l'oxygène (a) et le carbone (b) des poudres broyées dans le système en acier inoxydable (analyses chimiques).

Effect of yttria content on the contamination by oxygen (a) and carbon (b) of the powder milled in the stainless steel system with the milling time (chemical analyses)

La teneur en oxygène est inférieure en présence d'oxyde d'yttrium (figure III.38a) qui peut jouer le rôle d'une barrière protectrice contre une oxydation excessive de la poudre [WU03].

La teneur en carbone très supérieure dans le cas du mélange le plus chargé en oxyde d'yttrium (figure III.38b) peut s'expliquer par le fait que la granulométrie est beaucoup plus fine dans ce mélange (tableau III.7, p149) ; les particules de poudre auront donc plus tendance à adsorber du carbone. En accord avec cette interprétation, les enrichissements en carbone des deux autres mélanges sont similaires, la granulométrie des particules étant assez proche (tableau III.7, p149).

III.3.6.3.2. Mécanismes et efficacité du broyage

Selon le tableau III.7 (p149), la taille moyenne des particules est généralement réduite de 5 à 80mn de broyage avec une teneur croissante en oxyde d'yttrium. Cette seconde phase est en effet très probablement responsable du comportement plus fragile de la poudre.

Une augmentation de la teneur en oxyde d'yttrium entraîne curieusement une croissance de la taille des cristallites contrairement aux observations faites pour les mêmes mélanges broyés dans le système en WC/Co (voir § III.3.6.2.2, p164). Ceci tendrait à dire que la malléabilité a été réduite en présence de Y_2O_3 dans le système en acier, bien que la taille des particules tende à diminuer (tableau III.7, p149). La contamination par l'oxygène, plus importante dans le système en acier (figure A.III.5.5b, Annexe III.5) a pu générer la fracture des particules qui se sont moins déformées, d'où une taille de cristallites plus élevée.

III.3.7. Réduction de la contamination

Il ressort de la discussion que **la contamination est un paramètre majeur à considérer lors de tout broyage mécanique**. Pour limiter cette contamination qui atteint des teneurs extrêmement élevées aux longues durées de broyage, il existe diverses **solutions** :

- **réduire la durée de broyage**. Or, plus la durée de broyage est grande, meilleure est la dispersion de la seconde phase (voir Annexe III.5, § 2.3) donc il faudrait trouver un compromis entre une contamination faible et une distribution de la seconde phase suffisamment fine et uniforme.
- **modifier la nature du système de broyage** pour éliminer la contamination par le système. La solution idéale consiste souvent à exécuter les broyages dans un système de composition identique à la poudre [MUR98], soit ici dans un système en tungstène. **Une tentative a été effectuée** au moyen d'une jarre en acier inoxydable recouverte d'un dépôt de tungstène de $100\mu\text{m}$ d'épaisseur (déposé par projection plasma) et de 16 cylindres de tungstène de 1 cm de diamètre et de 1 cm de hauteur. Il a été procédé au broyage d'un mélange de W-1%Y pendant 5mn. Ce broyage a engendré une prise de poids de 0,78 grammes pour 4 grammes initialement. L'examen de la jarre après broyage a révélé que le dépôt n'a pas survécu à cette opération de courte durée : ceci peut être dû aux arêtes anguleuses des cylindres mais aussi au fait que les dépôts plasma ne résistent pas quand ils sont sollicités en cisaillement [LLO03]. Par conséquent, l'idéal aurait été de broyer le mélange dans un système en tungstène massif, non disponible dans le cadre de ce travail.
- **sceller la jarre** lors du broyage pour éviter une contamination excessive par l'oxygène et l'azote en particulier (voir § III.2.1.3.2, p133).

Conclusions

Le chapitre III a considéré le broyage, pendant plusieurs durées, de divers mélanges W, W- Y_2O_3 ou W-Y présentant un comportement ductile/ductile. Différentes approches expérimentales complémentaires ont permis de caractériser la microstructure des diverses poudres. Le tableau III.9 résume l'effet des paramètres analysés sur le comportement des poudres. Le broyage influe sur l'état chimique des poudres par l'entremise de leur contamination par l'atmosphère et le système de broyage. Ces modifications conditionnent à leur tour le comportement 'mécanique' des poudres.

L'optimisation des paramètres de broyage (durée, vitesse) et de la composition chimique nominale du mélange demeure délicate en raison de l'objectif visé. Des compromis s'avèrent nécessaires pour limiter en particulier la contamination des mélanges tout en conservant une distribution à la fois uniforme et fine de la seconde phase et en assurant l'existence d'une nanostructure au sein de la poudre broyée. Une durée de broyage élevée est requise pour, d'une part, affiner et distribuer uniformément la seconde phase et, d'autre part, obtenir une nanostructure au sein de la poudre. Cette durée de broyage élevée proche de 20 à 30h présente l'avantage supplémentaire d'assurer la reproductibilité des fabrications à l'échelle industrielle puisqu'elle conduit à un état stationnaire de broyage pour le système de W-1%Y. Une vitesse de rotation modérée de 400rpm permet de limiter la contamination par le système de broyage tout en assurant une cinétique de nanostructuration convenable. Dans ces conditions, c'est-à-dire dans le cas d'un broyage long, la teneur en seconde(s) phase(s) à base d'yttrium n'a pas d'influence sur la dimension des nanocristallites. Toutefois, en liaison avec le comportement ductile des poudres, plus la teneur en seconde phase est importante, moins la contamination par le système de broyage (acier inoxydable ou WC/Co) sera élevée. Par ailleurs en liaison avec la ductilité réduite de la poudre, l'efficacité du broyage quant à la cinétique de nanostructuration semble être moins bonne dans le système en WC/Co par rapport à celle dans le système en acier inoxydable. La conclusion quant à la supériorité de l'une ou l'autre des phases (yttrium ou oxyde d'yttrium) reste délicate à définir car les broyages ne sont pas directement comparables : ils n'ont pas été effectués sous la même atmosphère et les teneurs volumiques adoptées en yttrium conduisent à des teneurs en Y_2O_3 un peu supérieures à celles employées pour l'oxyde d'yttrium en supposant que l'yttrium se transforme totalement en oxyde d'yttrium. En outre, la détermination de l'état d'oxydation de l'yttrium reste délicate. Toutefois, les analyses en EPMA et en analyse chimique montrent qu'aux faibles durées de broyage, il reste de l'yttrium, non combiné à l'oxygène sous forme d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 .

Tableau III.9. : Tableau résumant les effets de divers paramètres sur la poudre broyée

Table III.9. : Summary of the effects of different parameters on the milled powder

Parameter	Consequences
Increase of milling rate	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Increase of contamination ☞ Favours fracture (accelerates the ball milling process)
Increase of milling time	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Increase of contamination ☞ Improvement of second phase distribution ☞ Refinement of microstructure, increase of lattice strains and of crystallite equiaxiality
Milling under air Change from a stainless steel milling system to a WC/Co one (W powder)	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Lower efficiency (increase of crystallite size) ☞ Chemical composition of contamination similar to that of the milling system
Increase of nominal volume fraction of yttrium rich second phase	<ul style="list-style-type: none"> ☞ ∇ milling atmosphere, ∇ second phase nature, reduction of contamination (WC/Co system) ☞ Various evolutions of the crystallite size (c.s.) according to the nature of the milling system : <u>WC/Co system</u> : milling time < 80mn : c.s. decreases in general and becomes invariable for the longest milling times <u>Stainless steel system</u> : milling time < 80mn : c.s. increases

L'objectif initial consistait à mettre l'yttrium en solution solide dans le tungstène puis à l'oxyder lors du broyage mécanique. Indépendamment de leur nature (EDX, WDS, DRX), les analyses n'ont cependant pas révélé la présence d'yttrium en solution solide. Le paramètre de maille du tungstène évolue en particulier dans un sens incompatible avec un tel phénomène. Il y a peut être eu mise en solution solide des deux éléments : cobalt et yttrium mais le cobalt a eu un effet majoritaire quant à l'évolution du paramètre de maille. Divers paramètres peuvent influencer sur le fait que le broyage mécanique ne permet pas de forcer l'yttrium à rentrer en solution solide. L'énergie induite par le broyage mécanique est peut être insuffisante pour provoquer la mise en alliage, ou, tout simplement, d'autres facteurs contrent l'effet de cette énergie. Par exemple, l'affinité chimique entre l'yttrium et l'oxygène est très élevée et la liaison de caractère ionique entre ces deux éléments est très forte. De plus, la mise en alliage mécanique du tungstène et de l'yttrium est a priori fortement défavorisée par la différence de leurs comportements mécaniques. Le broyage mécanique aurait pu cependant forcer cette mise en alliage car il entraîne une réduction de la taille des particules de poudre. Des particules très fines possèdent une énergie de surface très grande et il existe probablement une taille critique en deçà de laquelle leur dissolution peut intervenir en dépit d'une chaleur de mélange très positive.

A défaut d'yttrium, les mises en solution solide du cobalt ou du fer ont été constatées à des niveaux significatifs. L'influence de ces éléments issus de la pollution sur le frittage reste à évaluer et fera l'objet du chapitre V. Des voies ont néanmoins été proposées et tentées à la fin de ce chapitre pour limiter la contamination à la fois par l'atmosphère et par le système de broyage.

Le prochain chapitre, i.e. le chapitre IV, va, quant à lui, s'efforcer de déceler l'influence de la microstructure des poudres sur leur aptitude au compactage qui constitue la première étape sur le chemin de la densification.

Références bibliographiques

- [ABD94] M. ABDELLAOUI, E. GAFFET
Mechanical Alloying in a Planetary Ball Mill : Kinematic Description
Journal de Physique IV, Colloque C3, Supplément au Journal de Physique III, 4, Février 1994, C3, pp. 291-296
- [ABD95] M. ABDELLAOUI, E. GAFFET
The Physics of Mechanical Alloying in a Planetary Ball Mill : Mathematical Treatment
Acta Metall. Mater., 43, n°3, 1995, pp. 1087-1098
- [AIK93] B.J.M. AIKIN, T.H. COURTNEY
The Kinetics of Composite Particles Formation during Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions A, 24A, March 1993, pp. 647-657
- [ANI93] A.O. ANING, Z. WANG, T.H. COURTNEY
Tungsten Solution Kinetics and Amorphization of Nickel in Mechanically Alloyed Ni-W Alloys
Acta Metall. Mater. 41, 1993, pp. 165-174
- [AVE02] M.-N. AVETTAND-FENOEL, R. TAILLARD, J. DHERS, Ph. PARMENTIER, J. FOCT
Diffractométrie de Poudres d'Alliage de Tungstène Nanostructurées par Mécanosynthèse
J. Phys. IV, France, 12, 2002, Pr 6-461 à 6-472
- [BEL03] A. BELYAKOV, Y. SAKAI, T. HARA, Y. KIMURA, K. TSUZAKI
Evolution of Grain Boundary Assemblies in Fe-0.6%O under Mechanical Milling Followed by Consolidating Rolling
Scripta Materialia, 48, 2003, pp. 1111-1116
- [BEN74] J.S. BENJAMIN, T.E. VOLIN
The Mechanism of Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions, 5, August 1974, pp. 1929-1934
- [BEN76] J.S. BENJAMIN
Mechanical Alloying
Scient. Amer. 234, 1976, pp. 40-48
- [BEN82] Dr. Ing. BENESOVSKY
Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe
Vorträge im Rahmen des Plansee Bildungsprogramms
Metallwerk Plansee GmbH, Reutte, 1982
- [BRA92] E.A. BRANDES, G.B. BROOK
Smithells Metals Reference Book, 7th Edition, Butterworth Heinemann editors, 1992, p. 25-1
- [BRA92b] E.A. BRANDES, G.B. BROOK
Smithells Metals Reference Book, 7th Edition, Butterworth Heinemann editors, Oxford, 1992, p. 25-11
- [BRA92c] E.A. BRANDES, G.B. BROOK
Smithells Metals Reference Book, 7th Edition, Butterworth Heinemann editors, Oxford, 1992, p. 15-3
- [BRA92d] E.A. BRANDES, G.B. BROOK
Smithells Metals Reference Book, 7th Edition, Butterworth Heinemann editors, Oxford, 1992, p. 8-27

- [CHA03] L. CHAFFRON, Y. LE BOUAR, G. SAINT AYES, G. MARTIN
Transformations de phases dans les alliages forcés.
La Revue de Métallurgie CIT / Sciences et Génie des Matériaux, février 2003, pp. 184-192
- [CHE02] Y.L. CHEN, A.R. JONES, U. MILLER
Origin of Porosity in Oxide-Dispersion Strengthened Alloys Produced by Mechanical Alloying
Metallurgical & Materials Transactions A, 33A, August 2002, pp. 2713-2718
- [GAF91b] E. GAFFET, C. LOUISSON, M. HARMELIN, F. FAUDOT
Metastable Phase Transformations Induced by Ball Milling in the Cu-W System
Materials Science and Engineering, A134, 1991, pp. 1380-1384
- [HE03] J. HE, K.H. CHUNG, X. LIAO, Y.T. ZHU, E.J. LAVERNIA
Mechanical Milling Induced Deformation Twinning in Fcc Materials with High Stacking Fault Energy
Metallurgical and Materials Transactions A, 34A, March 2003, pp. 707-712
- [IVA97] E. IVANOV, C.E. WICKERSHAM Jr.
Compaction of Mechanically Milled Pure Nanocrystalline Tungsten
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar, eds : G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz, Plansee AG Reutte, 1, 1997, pp. 207-216
- [IVA98] E.Y. IVANOV, C. SURYANARAYANA, B.D. BRYSKIN
Synthesis of Nanocrystalline W-25wt% Re Alloy by Mechanical Alloying
Materials Science Engineering A251, 1998, pp. 255-261
- [KEC01] J. KECSKES, M.D. TREXLER, B.R. KLOTZ, K.C. CHO, R.J. DOWDING
Densification and Structural Change of Mechanically Alloyed W-Cu Composite
Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, Nov 2001, pp. 2885-2893
- [KLI01] P. KLIMANEK, V. KLEMM, A.E. ROMANOV, M. SEEFELDT
Disclinations in Plastically Deformed Metallic Materials
Advanced Engineering Materials, 3, n°11, 2001, pp. 877-884
- [KOC97] C.C. KOCH
Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Milling : Problems and Opportunities
Nanostructured Materials, 9, 1997, pp. 13-22
- [LEC02] G. LE CAËR, S. BEGIN-COLIN, P. DELCROIX
Mechanical Alloying and High Energy Ball Milling : Technical Simplicity and Physical Complexity for the Synthesis of New Materials. A Stretch of Mechanosynthesis
Matériaux 2002, Tours, Octobre 2002
- [LLO03] N. LLORCA
Communication personnelle, 2003
- [MI98] S. MI, T.H. COURTNEY
Processing Structure and Properties of Ni-W Alloys Fabricated by Mechanical Alloying and Hot-Isostatic Pressing
Scripta Materiala 38, 1998, pp. 637-644
- [MUR98] B.S. MURTY, S. RANGANATHAN
Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying / Milling
International Material Reviews, 43, n°3, 1998, pp. 101-140
- [OKA00] H. OKAMOTO
W-Y (Tungsten-Yttrium)
Journal of Phase Equilibria, 21, n°6, 2000, p. 575

- [OLE96] D. OLESZAK, P.H. SHINGU
Nanocrystalline Metals Prepared by Low Energy Ball Milling
J. Appl. Phys. 79, 6, 15 March 1996, pp. 2975-2980
- [PER03] P. PERROT
Communication personnelle
- [PIN89] E. PINK, L. BARTHA
The Metallurgy of Doped / Non Sag Tungsten
Elsevier Applied Science, New York, 1989, p. 119
- [RAG01] T. RAGHU, R. SUNDARESAN, P. RAMAKRISHNAN, T.R. RAMAMOCHAN
Synthesis of Nanocrystalline Copper-Tungsten Alloys by Mechanical Alloying
Materials Science and Engineering, A304-306, 2001, pp. 438-441
- [RIC48] F.D. RICHARDSON, J.H.E. JEFFES
Journal of Iron and Steel Institute, 160, 1948, p. 261
- [RIC52] F.D. RICHARDSON, J.H.E. JEFFES
Journal of Iron and Steel Institute, 171, 1952, p. 165
- [RIE67] G.D. RIECK,
Tungsten and its compounds,
Pergamon Press, Norwich, 1967, p. 34
- [SCH90] S. SCHIDER
Hochschmelzende Metalle : Pulvermetallurgische Werkstoffe für High Tech Anwendungen
Die Bibliothek der Technik, Band 44, Verlag moderne Industrie, Plansee, München, 1990
- [SCH91] S.J. SCHNEIDER Jr., Volume chairman
Engineered Materials Handbook, Ceramics & Glasses. APM International. The Materials
Information Society, S.R. Lampman, M.S. Woods, T.B. Zorc Technical editors, 1991
- [SHA03] L. SHAW, M. ZAWRAH, J. VILLEGAS, H. LUO, D. MIRACLE
Effects of Process Control Agents on Mechanical Alloying of Nanostructured Aluminium
Alloys
Metallurgical & Materials Transactions A, 34A, January 2003, pp. 159-170
- [TAI01] R. TAILLARD, M.-N. AVETTAND-FENOEL, R.S. DE FIGUEIREDO, J. DHERS, Ph.
PARMENTIER, J. FOCT
Ball Milling of Tungsten Alloys
Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, New Orleans, MPIF, Princeton,
New Jersey, 2001, papier 8-159 CD Rom et papier 159, vol. 8, Refractory Metals and Alloys
- [UNG03] T. UNGAR
The Meaning of Size Obtained from Broadened X-Ray Diffraction Peaks
Advanced Engineering Materials, 5, n°5, 2003, pp. 323-329
- [WU03] Y. WU, S.K. HWANG, S.W. NAM, N.J. KIM
The Effect of Yttrium Addition on the Oxidation Resistance of EPM TiAl- based Intermetallics
Scripta Materialia, 48, 2003, pp. 1655-1660
- [YIH79] S.W.H. YIH, C.T. WANG
Tungsten : Sources, Metallurgy, Properties and Applications
Plenum Press, New York, 1979, pp. 280-285
- [ZHA01b] X. ZHANG, H. WANG
Origins of Stored Enthalpy in Cryomilled Nanocrystalline Zn
J. Mater Res., 16, n°12, dec 2001, pp. 3485-3495

- [ZHA03] Z. ZHANG, F. ZHOU, E.J. LAVERNIA
On the Analysis of Grain Size in Bulk Nanocrystalline Materials via X-Ray Diffraction
Metallurgical & Materials Transactions A, 34A, June 2003, pp. 1349-1355

CHAPITRE IV

ETUDE DES PASTILLES COMPACTEES

IV.1. DENSITE DES PASTILLES COMPACTEES.....	173
IV.2. DISCUSSION	174
IV.2.1. EFFET DE LA DUREE DE BROYAGE	174
IV.2.2. EFFET DE LA COMPOSITION DU SYSTEME DE BROYAGE	177
IV.2.3. EFFET DE LA TENEUR EN SECONDES PHASES	178
IV.2.4. EFFET DE LA NATURE DE LA SECONDE PHASE	181
CONCLUSIONS.....	183
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	185

Les différents mélanges de poudres analysés dans le chapitre III ont ensuite été compactés par compression uniaxiale sous 1,2 GPa, sous air et à température ambiante. Le présent chapitre a pour objectif d'expliquer les évolutions des densités à vert à partir des caractéristiques microstructurales des mélanges de poudre détaillées dans le chapitre III, et de dégager parmi les paramètres étudiés, ceux qui semblent avoir une influence déterminante.

IV.1. Densité des pastilles compactées

Le tableau IV.1 répertorie les densités à vert des différentes poudres pastillées.

Tableau IV.1. : Densités à vert des pastilles issues des poudres broyées (ou non) à 400rpm par 16 billes
Table IV.1. : Green density of the compacts prepared with the powders milled (or not milled) at 400rpm and by 16 balls

Nature of the milling system	Milling atmosphere	Blend	Milling time (mn)	Green density (%)	
Stainless steel		W	5	74.0	
			20	70.2	
			40	65.6	
			80	62.3	
		W-1%Y ₂ O ₃	5	73.1	
			20	72.5	
			40	68.0	
			80	68.0	
WC/Co	Air	W	5	76.8	
			20	75.3	
			40	73.4	
			80	70.0	
		W-1%Y ₂ O ₃	5	77.4	
			20	76.1	
			40	71.6	
			80	70.9	
		W-17%Y ₂ O ₃	5	76.2	
			20	78.0	
			40	73.6	
			80	68.2	
	Argon		W-1%Y	5	78.6
				20	77.0
				40	72.4
				80	70.5
				240	64.0
				600	60.1
				1200	57.0
				1800	52.1
			4320	51.3	
			W-17%Y	5	77.9
				20	76.3
				40	76.9
80	75.9				
1200	66.3				
Elemental W		-	77.2		

Les densités des pastilles compactées sont comprises entre 51,3 et 78,6%. Il n'existe que très peu de cas où la densité des compacts issus des poudres broyées est supérieure à celle (77,2%) du compact de la poudre de tungstène initiale.

IV.2. Discussion

Le paragraphe IV.2 essaie de dégager par l'intermédiaire des figures IV.1 à IV.6 l'effet sur la densité à vert des divers paramètres étudiés, à savoir, la durée et l'atmosphère de broyage, la nature du système, la teneur et la nature des secondes phases.

IV.2.1. Effet de la durée de broyage

Après pastillage, les comprimés présentent une tenue mécanique suffisante à leur transfert dans le four de frittage, quels que soient leur composition et l'état de broyage des poudres. Pour une composition donnée, la densité à vert décroît généralement avec la durée de broyage. Deux propriétés peuvent a priori intervenir sur le réarrangement et la déformation des particules de poudre : d'une part, leur morphologie et leur distribution granulométrique et d'autre part, leur microstructure interne [XIN02].

✧ **La morphologie des particules** de poudres est un facteur important [CAZ74, SCH97].

Il est bien connu que la présence de morphologies irrégulières peut générer une densification accrue, les particules de poudre pouvant se fractionner sous l'effet d'une charge et de ce fait, combler les vides. Toutefois, nous ne pouvons confirmer cet effet dans le cadre de cette étude où le compactage des poudres de morphologies convoluées (W-17%Y₂O₃ broyées à 200rpm) (figure A.III.1.1c, Annexe III.1) n'a malheureusement pas été effectué.

Par ailleurs, et de manière générale pour les mélanges analysés dans cette étude, il est à noter qu'avec la durée de broyage, la diminution de la fraction volumique de feuillets au profit de particules équiaxes s'accompagne d'une réduction de la densification.

Ces résultats tendent à vérifier que la non uniformité des morphologies est un paramètre bénéfique pour la densification.

✧ L'effet de la **distribution granulométrique des particules de poudre** est également à prendre en compte [CAZ74]. **La densité à vert décroît** avec le prolongement du broyage (tableau IV.1), et par conséquent **avec la finesse de la granulométrie** (tableau III.7, p149) **et avec l'étroitesse de la distribution à caractère unimodal de la taille des particules** (figure III.8, p122). Plusieurs auteurs ont établi des corrélations semblables. Reynaud et al. ont montré de manière expérimentale que des mélanges de SiC avec des teneurs élevées de particules de poudre de fine granulométrie sont caractérisés par de faibles densités à vert [REY00]. A géométrie de particule donnée, les poudres fines, de surface spécifique (surface rapportée à 1g de poudre) élevée sont sujettes à la formation de ponts et leur coulabilité s'en trouve réduite en raison du frottement interparticulaire [SCH97]. Les poudres les plus grosses sont donc plus aptes à être compactées [SCH97]. Une distribution granulométrique bimodale ou étendue est par ailleurs favorable pour réduire la porosité [ATK00, BLA96, IVA97, REY00], les fines particules comblant les porosités laissées entre les plus grosses. A cause de ces deux facteurs, les poudres avec une distribution granulométrique étendue du côté des plus grandes tailles présentent la meilleure aptitude à la compaction [SCH97].

✧ **La microstructure interne** des particules de poudre influe par ailleurs sur leur ductilité. De ce point de vue, les effets de la contamination, des secondes phases et de la sous-structure de dislocations doivent être considérés :

- la contamination :

1) l'augmentation de la teneur en oxygène à l'extrême surface des particules de poudre (voir tableau III.4, p131) sera défavorable à leur soudage lors de la compaction [SCH97]. Kecskes et al. vont même jusqu'à spéculer qu'aux plus longues durées de broyage, la formation d'oxydes à la surface de poudres métalliques ultra-fines et très réactives pourrait inhiber le frittage [KEC01]*. De manière générale, la couche d'oxyde en extrême surface des particules de poudre les empêchera de se déformer de façon ductile si son épaisseur est suffisante. Elle contribuera donc à une densification médiocre. Dans le cadre de ce travail, il est délicat de vérifier une telle action de la couche d'oxyde effectivement décelée par XPS en raison de l'effritement marqué des comprimés, lors de leur polissage.

La figure IV.1 montre aussi que **la densité à vert diminue avec une teneur totale en oxygène croissante**, la quantité d'oxygène adsorbé en surface des particules de poudre étant comprise dans la teneur en oxygène total**.

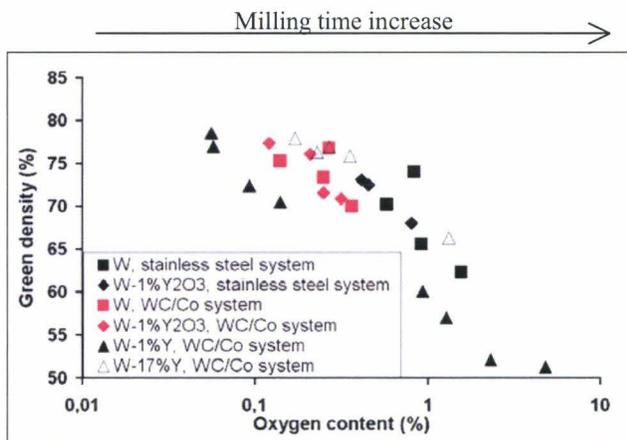


Figure IV.1. : Effet de la teneur totale en oxygène sur la densité à vert
Effect of total oxygen content on the green density

2) Un autre facteur susceptible de nuire à la compaction est la contamination par le système de broyage qui augmente avec la durée de l'opération (voir chapitre III). Xin et al. indiquent ainsi que plus le mélange des poudres est hétérogène du point de vue de la composition chimique et donc des propriétés mécaniques, plus il est difficile à consolider [XIN02]. Dans le cas de poudres composites avec une fraction volumique non négligeable de particules dures (ex : 30-40%), l'augmentation de la densité à vert n'est pas systématique avec la pression de compaction [XIN02]. Divers facteurs entrent en jeu :

* Cette assertion semble cependant hâtive car certains oxydes peuvent servir d'additifs de frittage. Il s'agit par exemple de l'oxyde d'yttrium dans le cas du frittage de la zircone [SCH91]

** Dans la suite de ce chapitre, seul l'effet de la teneur totale en oxygène sur la densification à vert sera considéré, faute de résultats suffisamment étendus sur la teneur en oxygène présente à la surface des particules de poudre.

- premièrement, si la différence de fraction volumique entre les particules de dureté différente est grande, des particules dures agglomérées peuvent enserrer des pores et empêcher les particules plus malléables de combler les vides. Dans d'autres cas, le matériau le plus ductile est sévèrement déformé, ce qui conduit à une consolidation significative et par conséquent, à une augmentation rapide de la résistance à la déformation [XIN02].
- deuxièmement, le réseau des particules dures peut également intervenir quand la fraction volumique de ces particules atteint une densité de percolation [XIN02]. Dans le cas présent, il serait donc intéressant de mesurer la densité de percolation due à la pollution par les systèmes de broyage.

- **la distribution et la nature des secondes phases** (particules d'oxyde d'yttrium ou d'yttrium et particules de cobalt, de carbure de tungstène et de fer issues de la contamination par le système de broyage) de duretés différentes de celles du tungstène, ce qui rejoint les propos de l'alinéa précédent. Avec la durée de broyage, la distribution des secondes phases s'affine (voir § III.3.1.2, p145) alors que la fraction volumique des phases contaminantes augmente (voir figure III.13a, p129). La distribution des particules de secondes phases influe probablement sur le comportement mécanique des poudres, i.e. sur la morphologie et la distribution granulométrique de leurs particules. Au stade actuel du travail, ce type de corrélation reste à approfondir du fait de la difficulté liée à la quantification de la nature et de la distribution des secondes phases à chaque durée de broyage.

- **la taille des cristallites et la sous-structure des dislocations** : parallèlement à une réduction de la densification avec une prolongation de la durée de broyage (tableau IV.1), une consolidation des poudres à base de tungstène semble être générée (voir figures III.21, p136 et III.28, p143). Ce phénomène de consolidation est d'autant plus vraisemblable que la dureté de poudres moins réfractaires augmente en général avec la durée de broyage [BEN74, MUR98]. La croissance de la consolidation avec la durée de broyage est sensée devoir être engendrée par un affinement de la taille des cristallites, une augmentation de la densité des défauts intragranulaires (diffractométrie X : voir §§ III.2.1.4, p134 et III.2.2.4, p142) et par une homogénéisation de la distribution des particules de secondes phases. Un peu à l'encontre de l'influence des deux premiers paramètres (affinement de la taille des grains et densité des dislocations accrue), les quelques observations au MET des poudres broyées n'ont révélé qu'une très faible densité de dislocations (voir chapitre III). Toutefois, il n'est pas rigoureux de considérer ce résultat car il traduit l'état de la poudre avant compactage alors que la densité de dislocations peut être accrue par la déformation de compactage.

Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour vérifier, si, lors du compactage, la faible densité de dislocations est effectivement conservée. La réalisation de telles expériences reste délicate, qu'il s'agisse a) d'essais de microdureté sur les pastilles car elles s'effritent beaucoup, b) d'essais de nanodureté sur les particules de poudre, du fait, d'une part des choix difficiles de la nature de leur enrobage et de la charge à appliquer, et d'autre part de la dispersion des résultats, induite par l'hétérogénéité chimique des poudres, ou c)

d'analyses au MET qui impliqueraient l'utilisation du FIB (voir chapitre II) pour élaborer les lames minces dans les compacts peu denses.

IV.2.2. Effet de la composition du système de broyage

Quelle que soit la durée de broyage comprise entre 5 et 80mn, et que le mélange soit à base de tungstène (figure IV.2) ou de tungstène avec 1% d'oxyde d'yttrium (tableau IV.1), la densité à vert des poudres broyées dans le système en WC/Co est supérieure à celles des poudres broyées dans le système en acier. **Deux facteurs au moins favorisent la moindre compaction des poudres broyées dans le système en acier inoxydable : la contamination par l'oxygène et une distribution des tailles de particules plus étroite.**

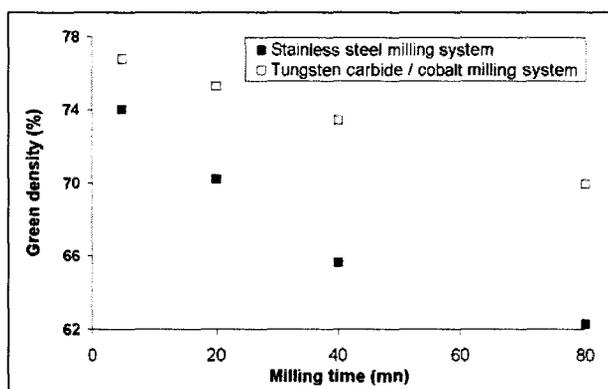


Figure IV.2. : Effets de la nature du système de broyage et de la durée de broyage sur la densité du compact de tungstène préparé à partir de la poudre broyée sous air à 400rpm et par 16 billes.

Effect of both the nature of the milling system and the milling time on the green density of the tungsten powders milled under air by 16 balls and at 400rpm.

- L'analyse chimique des poudres de tungstène broyées dans les systèmes en acier et en WC/Co (comparer les figures A.III.4.6a et b, Annexe III.4) montre que la teneur en carbone est plus grande pour les poudres broyées dans le système en WC/Co (0,039 à 0,325% contre 0,029 à 0,073% dans le système en acier inoxydable), le carbone provenant exclusivement de la contamination par le système de broyage, alors que la teneur en oxygène est plus élevée pour les poudres broyées dans le système en acier (0,59 à 1,55% contre 0,14 à 0,37% dans le système en carbure de tungstène). Dans le cas présent, la teneur en oxygène reste supérieure à celle en carbone quelle que soit la composition du système de broyage. La densité à vert est par ailleurs plus faible pour la poudre traitée dans le système en acier et qui contient aussi le plus d'oxygène. La teneur en oxygène semble donc être un facteur déterminant qui conditionne la densification à vert.

La réduction de la densité à vert des pastilles préparées à partir des poudres fortement contaminées par l'oxygène et polluées par le carbone s'expliquerait bien par l'influence de ces agents de contamination sur la ténacité du tungstène (voir figure I.9, p19). L'oxygène fragilise plus le tungstène que le carbone, à concentration égale [YIH79]. Le rapprochement avec la figure I.9 reste néanmoins délicat car il est vraisemblable que la microstructure de nos matériaux diffère de celles des échantillons qui ont permis d'aboutir à la figure I.9. Par contre, il est moins évident de relier l'effet déterminant de l'oxygène sur la densité à vert avec l'influence du carbone et de l'oxygène sur la limite d'élasticité du tungstène (figure I.10, p19),

le carbone augmentant plus la limite d'élasticité du tungstène que l'oxygène, à teneur égale. En effet, une augmentation de la limite d'élasticité va habituellement de pair avec une réduction de la malléabilité, sauf s'il y a une réduction de la taille des grains.

L'étude des compacts, à l'état désagrégé ou non, serait intéressante de ce point de vue. Elle renseignerait sur le degré d'assemblage ou de rupture des particules en cours de compaction, en fonction des teneurs en oxygène et en carbone des poudres.

- La figure IV.3 montre que la distribution granulométrique des particules est plus large pour la poudre de tungstène broyée dans le système en WC/Co (sauf après 5 et 40mn de broyage), ce qui s'accorde bien (§ IV.2.1) avec une meilleure densification à vert (figure IV.2).

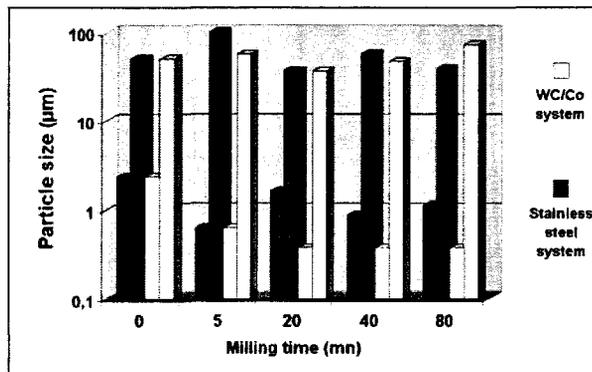


Figure IV.3 : Effet de la durée de broyage et de la nature du système de broyage sur les valeurs minimale et maximale des tailles des particules de la poudre de tungstène

Effect of both the milling time and the nature of the milling system on the smallest and largest values of the particle size of the W powder

- Après 80mn de broyage, la poudre contient 3,68wt% de fer ou 0,34wt% de cobalt (auquel s'ajoute du WC) suivant qu'elle est broyée dans le système en acier inoxydable ou en WC/Co. La meilleure densification de la poudre broyée dans la jarre en WC/Co ne semble toutefois pas pouvoir s'expliquer par la simple teneur en phases contaminantes. D'autres facteurs relatifs à ces secondes phases pourraient générer une différence de comportement mécanique des particules de poudre lors de la densification. A ce titre, la quantité de fer en solution solide dans le tungstène qui est supérieure à celle de cobalt (voir § III.3.4.1) et la répartition des secondes phases au sein des pastilles doivent jouer un rôle et resteraient à considérer.

IV.2.3. Effet de la teneur en secondes phases

• *Dans le cas des poudres broyées sous air dans le système en acier*, la densité à vert du mélange contenant 1% d'oxyde d'yttrium est supérieure à celle du tungstène sauf après 5mn de broyage (figure IV.4). **Une nouvelle fois, cette évolution est compatible avec l'élargissement de la distribution des tailles de particules et avec une teneur en oxygène plus faible.**

Ainsi, le tableau IV.2 établit que la distribution granulométrique des particules est plus large pour la poudre contenant 1% d'oxyde d'yttrium, excepté après 5mn de broyage où le contraire est observé.

Tableau IV.2. : Extrêmes des tailles de particules (μm) pour les poudres W et W-1%Y₂O₃ broyées sous air dans le système en acier inoxydable en fonction de la durée de broyage

Table IV.2. : Effect of milling time on the smallest and the largest particle sizes (μm) for powders of W and of W-1%Y₂O₃ milled under air in the stainless steel system

Milling time (mn)	W	W-1%Y ₂ O ₃
5	0.6 to 106.4	0.9 to 60.4
20	1.6 to 36.6	0.9 to 76.1
40	0.9 to 56.6	0.9 to 87.6
80	1.1 to 38.6	1.4 to 55.1

De plus, selon le § III.3.6.3.1, la teneur en oxygène total est curieusement plus faible au sein de la poudre de W-1%Y₂O₃ (sauf après 5mn).

Il est aussi intéressant de remarquer que l'influence a priori nocive de l'hétérogénéité de la résistance mécanique liée à la présence d'une faible fraction volumique d'oxyde d'yttrium est supplantée par celle des deux autres paramètres.

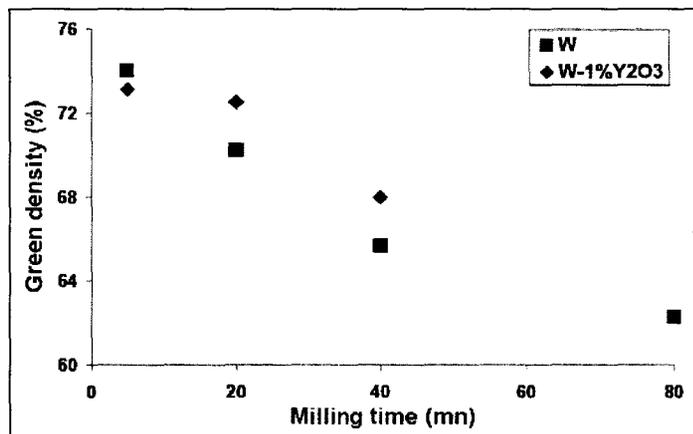


Figure IV.4. : Effets de la teneur en oxyde d'yttrium et de la durée de broyage sur la densité du compact à base de tungstène issu de la poudre broyée sous air et à 400rpm par 16 billes dans le système en acier inoxydable.

Effect of both the yttria content and the milling time on the green density of the tungsten powder milled under air at 400rpm and by 16 balls in the stainless steel system.

- Pour les mélanges broyés sous air dans le système en carbure de tungstène, la présence d'oxyde d'yttrium semble favoriser l'augmentation de la densité à crû après 20mn de broyage. Pour les autres durées de broyage, l'évolution n'est pas systématique (figure IV.5). Cette absence de corrélation avec la seule fraction volumique d'oxyde d'yttrium peut être généralisée au cas des autres paramètres pris en compte séparément (distribution granulométrique, contamination, microstructure interne). Les différences de densité considérées semblent donc devoir résulter de l'influence combinée de ces divers paramètres.

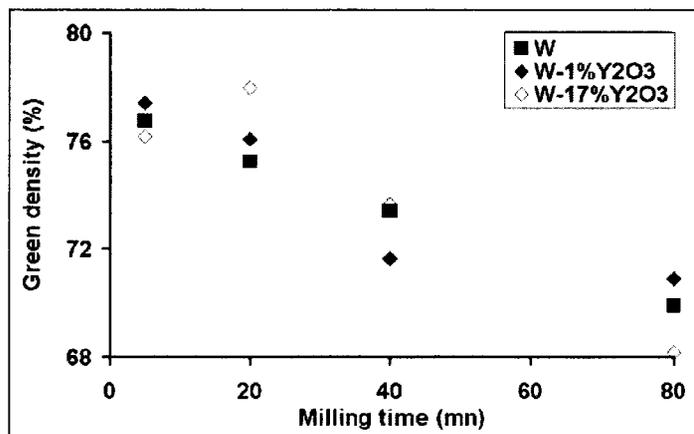


Figure IV.5. : Effets de la teneur en oxyde d'yttrium et de la durée de broyage sur la densité du compact à base de tungstène issu de la poudre broyée sous air dans le système en WC/Co par 16 billes et à 400rpm.

Effects of both the yttria content and the milling time on the green density of the tungsten base blend milled under air in the WC/Co system at 400rpm by 16 balls.

• Pour le broyage sous argon dans le système en carbure de tungstène, une teneur de 1% en yttrium semble la plus efficace quant à l'amélioration de la densité à vert après 5 et 20 mn de broyage. Par contre, en cas de broyage prolongé (40, 80mn et 20h), une teneur de 17% apparaît plus intéressante (figure IV.6). Ces différences de densification peuvent s'expliquer par la présence de phases contaminantes originaires du système de broyage, par la largeur de la distribution granulométrique et par la contamination par l'oxygène. La microstructure interne ne semble pas, quant à elle, avoir beaucoup d'effet.

Selon le tableau IV.3, la distribution granulométrique des particules plus large des mélanges W-1%Y et W-17%Y peut expliquer leur meilleure densification après 5mn et 40mn de broyage, respectivement (figure IV.6).

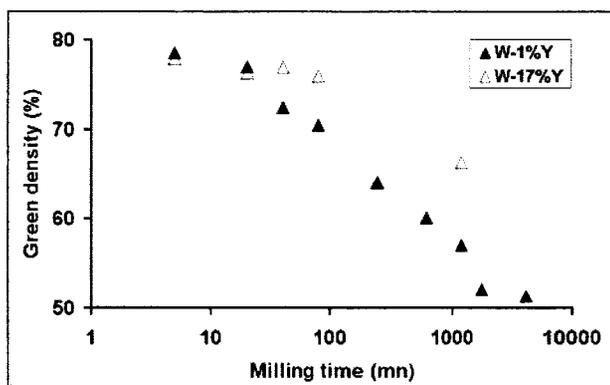


Figure IV.6. : Effets de la teneur en yttrium et de la durée de broyage sur la densité du compact à base de tungstène issu de la poudre broyée sous argon à 400rpm et par 16 billes dans le système en WC/Co.

Effects of both the yttrium content and the milling time on the green density of the tungsten base blend milled under argon at 400rpm and by 16 balls in the WC/Co system.

Tableau IV.3. : Extrêmes des tailles de particules (μm) pour les poudres W-1%Y et W-17%Y broyées sous argon dans le système en WC/Co en fonction de la durée de broyage

Table IV.3. : Effect of milling time on the smallest and the largest particle sizes (μm) for powders of W-1%Y and of W-17%Y milled under argon in the WC/Co system

Milling time (mn)	W-1%Y	W-17%Y
5	0.4 to 24.4	0.6 to 17.5
40	0.6 to 37.1	0.3 to 41.2

Par comparaison avec le système W-1%Y, la contamination par le carbone - provenant essentiellement du système de broyage en WC/Co - est plus importante pour le mélange W-17%Y après 5 et 20mn de broyage tandis qu'elle est inférieure aux plus longues durées de broyage (figure III.35a, p162). Aux plus longues durées, l'hétérogénéité de composition chimique plus faible du mélange W-17%Y est un facteur additionnel de sa meilleure densification. La fraction volumique de l'ensemble des secondes phases (toutes natures confondues) est en effet plus faible en présence de la teneur la plus élevée en yttrium, si l'on se réfère aux pourcentages massiques déduits des analyses chimiques (figures III.35a et d, p162) compte tenu des densités respectives des secondes phases.

L'effet nocif de la contamination par l'oxygène sur la densification à vert démontré dans ce chapitre semble pouvoir être contredit par les résultats de la figure IV.6. Après 20h de broyage, la teneur totale en oxygène des mélanges de poudre est en effet légèrement plus importante en présence de 17%Y qu'avec 1%Y (voir figure III.35b, p162). Ce désaccord n'est selon toute vraisemblance qu'apparent du fait de la réduction de la teneur en oxygène à l'état libre (i.e. non combiné sous forme d'oxyde d'yttrium) avec l'enrichissement en yttrium.

Suivant le tableau III.8 (p150), les déformations de réseau et les tailles de cristallites sont sensiblement identiques quelle que soit la teneur en yttrium ; ces paramètres ne peuvent donc pas expliquer les différences de densité à crû entre les mélanges.

IV.2.4. Effet de la nature de la seconde phase

Ce paragraphe mentionne des résultats relatifs à des broyages de courtes durées, inférieures ou égales à 80mn, dans le système en WC/Co. Dans ces conditions, l'effet de la contamination par le système de broyage reste faible et tout l'yttrium des mélanges W-Y n'est pas oxydé (voir § III.2.1.2, p124 et § III.2.2.2, p140)*. Il s'agit donc de discuter de l'effet de la nature de la phase à base d'yttrium (Y ou Y_2O_3) sur la densification des pastilles. Toutefois, ces résultats ne sont pas strictement comparables dans la mesure où le tungstène pur et les mélanges de W- Y_2O_3 ont été broyés sous air, alors que les mélanges de W-Y ont été broyés sous argon. En toute rigueur, les variables à considérer sont donc les natures de l'atmosphère de broyage et de la seconde phase.

- Suivant la figure IV.7, l'ajout de 1% de seconde phase est plutôt bénéfique pour la densification à crû après 5 et 20mn de broyage avec une préférence pour l'yttrium. Après 80mn de broyage, la densité est peu sensible à la nature de la seconde phase tandis qu'après 40mn de broyage, la présence de seconde phase, quelle qu'elle soit, est plutôt un désavantage.

* Comme mentionné dans le § IV.2.3, la prise en compte du paramètre 'teneur en oxygène total' est discutable car, dans le cas des mélanges W-Y, ce facteur englobe l'oxygène qui se combine en particulier avec l'yttrium pour former de l'oxyde d'yttrium. Elle peut relativiser les comparaisons faites dans les deux alinéas à venir.

Aux plus faibles durées de broyage, les évolutions de la densité à vert peuvent être expliquées par la contamination par l'oxygène et le carbone ou par une distribution de tailles de particules plus large. Pour la plus longue durée, un ou des paramètres supplémentaires semblent devoir intervenir de concert.

L'annexe IV.1 illustre le processus de raisonnement systématiquement employé pour essayer d'identifier les paramètres responsables de l'évolution de la densité à vert. Le tableau A.IV.1.1 (de l'annexe IV.1), qui fait le bilan des figures A.IV.1a à d, montre qu'après 5mn de broyage, les teneurs en oxygène et en carbone semblent gouverner la densification à vert. Après 20mn, ce serait plutôt la teneur en carbone et après 40mn, la largeur de la distribution granulométrique. Aucun paramètre, parmi ceux analysés, ne semble prédominer pour expliquer l'évolution de la densification à vert après 80mn de broyage : soit les divers facteurs mentionnés se compensent, soit d'autres variables tels que la nature et la distribution des secondes phases interviennent et leur effet resterait à envisager.

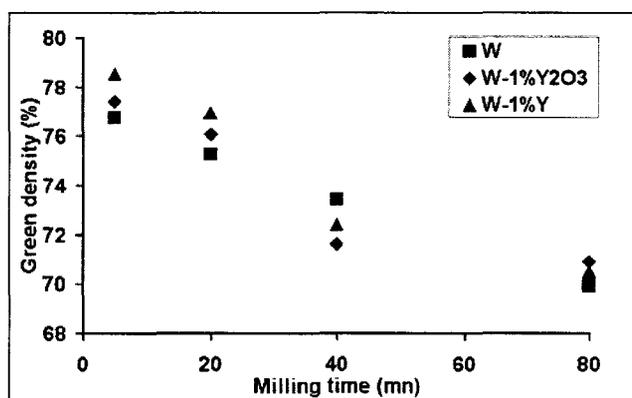


Figure IV.7. : Effets de la nature de la seconde phase à base d'yttrium et de la durée de broyage sur l'évolution de la densité à crû du mélange à base de tungstène broyé (sous argon avec addition d'yttrium et sous air, sinon) dans le système en WC/Co à 400rpm et par 16 billes.

Effects of milling time and of the second phase nature on the green density of the tungsten base blend milled (under argon for W-Y, and under air otherwise) in the stainless steel system at 400rpm by 16 balls.

• **L'accroissement de la fraction volumique de la seconde phase à 17% est généralement bénéfique pour l'amélioration de la densité à vert par rapport à celle du tungstène, avec une préférence globale pour l'yttrium par rapport à l'oxyde d'yttrium (figure IV.8). Les évolutions irrégulières et plus ou moins divergentes de la densité à vert des mélanges peuvent s'expliquer par la largeur de la distribution granulométrique et par la contamination par l'oxygène et le carbone.** La nature du paramètre qui semble le plus influant sur la densité à vert dépend de la durée de broyage :

- Après 20mn de broyage, une distribution granulométrique nettement plus large pour la poudre de W-17%Y₂O₃ peut expliquer sa bonne densification et une teneur très élevée en carbone pour la poudre de tungstène pourrait être à l'origine de sa mauvaise densification.
- Après 5 et 80mn, une teneur plus élevée en oxygène pour la poudre de W par rapport à la poudre de W-17%Y peut expliquer la supériorité de la densité à vert du W-17%Y. En effet, pour le mélange W-17%Y, l'oxygène peut être combiné en totalité avec l'yttrium jusqu'à 80mn (voir § III.2.2.2, p153). Cette interprétation est vraisemblable car l'oxygène a peu de

chance d'être à l'état non combiné dans ce mélange, puisqu'il est insuffisant en quantité pour oxyder tout l'yttrium présent.

- Après 40mn, la teneur croissante en carbone dans le sens W-17%Y, W-17%Y₂O₃, W peut expliquer la réduction de la densité à vert pour ces mêmes poudres, respectivement.

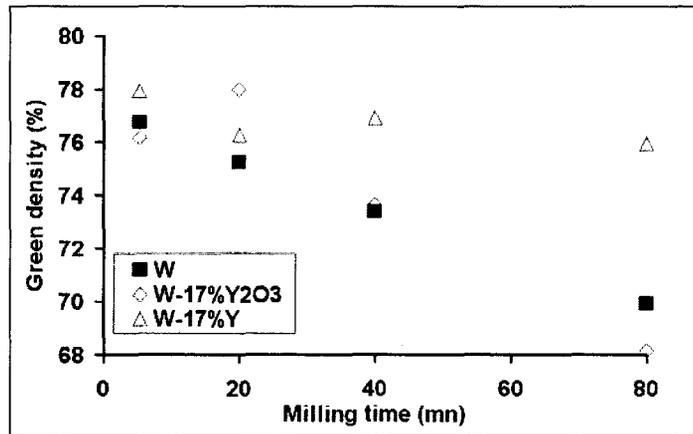


Figure IV.8. : Effet de la nature de la seconde phase sur l'évolution de la densité à cru du mélange à base de tungstène broyé (sous argon en présence d'yttrium et sous air, sinon) dans le système en WC/Co à 400rpm par 16 billes en fonction de la durée de broyage.

Effect of the second phase nature on the green density of the tungsten base blend milled (under argon with yttrium, and under air otherwise) in the stainless steel system at 400rpm by 16 balls vs. the milling time.

Conclusions

Le tableau IV.4 résume l'effet des différents paramètres opératoires (durée de broyage et nature du système de broyage, nature et teneur en seconde phase) sur la densification à vert. Il précise aussi les variations des microstructures à l'origine des changements observés.

Tableau IV.4. : Résumé des effets des différents paramètres sur la densification à vert
Table IV.4. : Summary of the effects of various factors on the green density of compacts

Parameter's evolution	Green density's evolution	Explanation
Increase of milling time	Decrease	<ul style="list-style-type: none"> - More homogeneous morphology - Narrower particle size distribution - Increase of both contamination and number and kind of phases - Increase of lattice strain - Finer and more homogeneous distribution of second phases
Milling system : stainless steel → WC/Co	Increase (tungsten powder)	<ul style="list-style-type: none"> - Reduction of the contamination by oxygen
Increase of the second phase content	Increase	<ul style="list-style-type: none"> - Reduction of the contamination by oxygen - Broader particle size distribution - Reduction of contamination by the milling system
Nature of the second phase & of the milling atmosphere	Miscellaneous	<ul style="list-style-type: none"> - Various chemical compositions of second phases - Different levels of contamination by both oxygen and the milling system - Particle size distributions

A la lumière du tableau, il apparaît que :

- *les effets de la durée de broyage, de la nature du système de broyage et de la teneur en seconde phase sur la densité à vert sont relativement bien compris.*
- *les influences de la nature de la seconde phase et de l'atmosphère de broyage sur la densité à crû sont complexes et restent à approfondir.*

La microstructure interne, la largeur de la distribution granulométrique de la poudre, la morphologie des particules de poudre et la fraction volumique des agents contaminants demeurent les principaux critères qui permettent de comprendre les évolutions des densités à vert. Mais il n'a pas été possible d'établir, de façon systématique, une hiérarchie entre ces divers paramètres, suivant leur degré d'importance. Néanmoins, le tableau indique que les facteurs les plus fréquemment invoqués sont la contamination par l'oxygène et la distribution de la taille des particules, ce qui a d'ailleurs déjà été observé dans d'autres systèmes [SCH97]. Les diverses variables agissent, toutefois, de concert. Il aurait pu être intéressant de réaliser des expériences visant à isoler chaque facteur pour mieux caractériser son effet sur la densité à vert.

Le chapitre V traite, quant à lui, du devenir des comprimés en cours de frittage.

Références bibliographiques

- [ATK00] H.V. ATKINSON, S. DAVIES
Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing : An Overview
Metallurgical and Materials Transactions A, 31A, December 2000, pp. 2981-3000
- [BEN74] J.S. BENJAMIN, T.E. VOLIN
The Mechanism of Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions, 5, August 1974, pp. 1929-1934
- [BLA96] O. BLASCHKO, M. PREM, G. LEICHTFRIED
Porosity Evolution during Sintering in Tungsten Powders of Different Grain Sizes
Scripta Materialia, 34, n°7, 1996, pp. 1045-1049
- [CAZ74] R. CAZAUD, R. LE ROUX
'Métallurgie des poudres' dans Métallurgie – Mise en forme et traitements
Aide-mémoire, 69^{ième} édition, Dunod, Bordas, 1974, pp. 95-138
- [IVA97] E. IVANOV, C.E. WICKERSHAM Jr.
Compaction of Mechanically Milled Pure Nanocrystalline Tungsten
14th International Plansee Seminar, Eds : G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz. 1, 1997,
pp. 207-216
- [KEC01] L.J. KECSKES, M.D. TREXLER, B.R. KLOTZ, K.C. CHO, R.J. DOWDING
Densification and Structural Change of Mechanically Alloyed W-Cu Composites
Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, November 2001, pp. 2885-2893
- [MUR98] B.S. MURTY, S. RANGANATHAN
Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying / Milling
International Materials Reviews, 43, n°3, 1998, pp. 101-141
- [REY00] C. REYNAUD, F. THEVENOT
Porosity Dependence of Mechanical Properties of Porous Sintered SiC. Verification of the
Minimum Solid Area Model.
Journal of Material Science, 2000, pp. 871-874
- [SCH91] S.J. SCHNEIDER Jr., Volume chairman
Engineered Materials Handbook, Ceramics & Glasses. APM International. The Materials
Information Society, S.R. Lampman, M.S. Woods, T.B. Zorc Technical editors, 1991
- [SCH97] W. SCHATT, K.-P. WIETERS
Powder Metallurgy – Processing & Materials
European Powder Metallurgy Association, Shresbury, 1997, pp. 103-105
- [XIN02] X.J. XIN, P. JAYARAMAN, G. JIANG, R.H. WAGONER, G.S. DAEHN
Explicit Finite Element Method Simulation of Consolidation of Monolithic and Composite
Powders
Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, August 2002, pp. 2649-2658
- [YIH79] S.W.H. YIH, C.T. WANG
Tungsten : Sources, Metallurgy, Properties and Applications
Plenum Press, New York, 1979

CHAPITRE V

ETUDE DES ECHANTILLONS FRITTES

V.1. DENSITE DES FRITTES	186
V.2. MICROSTRUCTURE DES FRITTES	187
V.2.1. SECONDES PHASES	188
V.2.1.1. Localisation	188
V.2.1.2. Distribution.....	190
V.2.1.2.1. Effet de la durée de broyage	190
V.2.1.2.1.1. sur leur répartition spatiale	190
V.2.1.2.1.2. sur leur granulométrie.....	191
V.2.1.2.2. Effet du frittage sur la granulométrie de la seconde phase à base d'yttrium	191
V.2.1.2.3. Effet de la teneur en seconde(s) phase(s).....	191
V.2.1.3. Nature des secondes phases.....	193
V.2.2. MICROSTRUCTURE INTERNE	200
V.2.2.1. Taille de grains	200
V.2.2.2. Défauts.....	201
V.3. ANALYSES THERMIQUES	202
V.3.1. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD) SOUS VIDE	202
V.3.2. DILATOMETRIE SOUS VIDE	202
V.4. PROPRIETES MECANIQUES DES FRITTES.....	206
V.4.1. Microdureté HV100	206
V.4.2. Essais de Small Punch Test.....	206
V.4.2.1. Courbes : effort = f(allongement)	206
V.4.2.2. Faciès de rupture.....	208
V.5. DISCUSSION.....	212
V.5.1. EFFET DES DIVERS PARAMETRES SUR LA DENSIFICATION DES FRITTES.....	212
V.5.1.1. Effet de la compaction uniaxiale sur l'aspect des échantillons frittés.....	212
V.5.1.2. Effet de l'atmosphère de frittage	212

V.5.1.3. Effet du préfrittage avant frittage sous hydrogène	214
V.5.1.4. Effet de la durée du palier de frittage sous vide	214
V.5.1.5. Porosités ouvertes / porosités fermées.....	214
V.5.2. COMPARAISON DES DENSITES DU COMPACT ET DU FRITTE	215
V.5.2.1. Effet de la contamination par le système de broyage.....	217
V.5.2.2. Effet de l'atmosphère de frittage	218
V.5.2.3. Effet de la nature chimique du mélange pulvérulent.....	219
V.5.3. MECANISMES DE FRITTAGE	219
V.5.3.1. Indices et hypothèses.....	219
V.5.3.2. Eléments supplémentaires	222
V.5.4. MATURATION DES SECONDES PHASES	223
V.5.5. NANOSTRUCTURATION	224
V.5.5.1. Evolution de la nanostructure après frittage.....	224
V.5.5.2. Effet de la nanostructure sur la densification des frittés	227
V.5.6. ANALYSE DES PROPRIETES MECANIQUES.....	227
V.5.6.1. Température de transition ductile-fragile	227
V.5.6.2. Dureté des échantillons de W-1%Y frittés sous vide	227
V.5.6.3. Essais de Small Punch Test.....	229
CONCLUSIONS.....	232
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	233

Les pastilles compactées ont finalement été frittées à 1800°C. Sauf mention contraire, la durée du palier de frittage était de 4 h. Ce chapitre présente les différentes caractéristiques des frittés des points de vue de la densification, de la microstructure et des propriétés mécaniques. Il s'efforce ensuite de corrélérer l'ensemble des paramètres considérés dans ce travail pour essayer de conclure sur les mécanismes de frittage, sur l'effet de la nanostructure et sur les propriétés mécaniques des frittés.

V.1. Densité des frittés

Le tableau V.1 indique l'effet de la durée du palier de frittage à 1800°C sur la densité de frittés sous vide ayant subi au préalable un préfrittage de 2h à 1000°C ; le tableau V.2 mentionne les densités des divers produits après un cycle thermique comprenant un palier de frittage de 4h à 1800°C en fonction des conditions de broyage des poudres initiales.

Quand la durée du palier de frittage à 1800°C augmente, la densité des échantillons de W-1%Y préfrittés puis frittés sous vide diminue (tableau V.1). Selon le tableau V.2, la densité du fritté dépend à la fois des conditions de broyage (atmosphère, nature du système de broyage, composition du mélange pulvérulent, durée de broyage) de la poudre dont il est issu et des conditions de frittage (atmosphère, préfrittage ou non).

L'effet des différents paramètres de broyage et de frittage sur la densité des échantillons frittés est analysé dans le § V.5.1 (p212).

Tableau V.1. : Effet de la durée du palier de frittage sous vide sur la densité des produits préfrittés 2h à 1000°C puis frittés sous vide à partir de la poudre W-1%Y broyée pendant 30h dans le système en WC/Co à 400 tours par minute.

Table V.1. : Effect of the duration of sintering stage on the density of the presintered and subsequently sintered under vacuum sample prepared from the W-1%Y powder milled for 30hours in the WC/Co system at 400rpm.

Sintering stage time (h)	Sintering density (%)
4	95.9
8	93.9
16	92.0

Tableau V.2. : Densités des divers échantillons frittés issus des poudres broyées ou non, en fonction de leurs conditions d'élaboration

Table V.2. : Sintering densities of the samples stemming from ball-milled or not milled powders vs their conditions of process

Milling system nature	Milling atmosphere	Chemical composition of the blend (vol.%)	Milling time (mn)	Sintering under vacuum density (%)	Sintering under 'hydrogen' density (%)	Pre and sintering under hydrogen density (%)
Stainless steel		W	5	×	75.8	×
			20	×	78.9	×
			40	×	×	×
			80	×	×	×
		W-1% Y ₂ O ₃	5	×	84.7	×
			20	×	82.2	×
			40	×	84.9	×
			80	×	84.9	×
WC/Co	Air	W	5	×	77.0	×
			20	×	79.0	×
			40	×	79.7	×
			80	×	75.2	×
		W-1%Y ₂ O ₃	5	×	77.0	×
			20	×	76.2	×
			40	×	72.2	×
			80	×	74.7	×
		W-17% Y ₂ O ₃	5	×	81.2	×
			20	×	74.6	×
			40	×	70.7	×
			80	×	64.0	×
	Argon	W-1%Y	5	×	74.7	71.1
			20	83.7	71.0	68.0
			40	79.4	69.2	69.2
			80	76.5	66.5	58.7
			240	89.5	×	69.6
			600	89.0	×	76.8
			1200	91.7	-	75.2
			1800	96.3	×	84.4
4320			88.3	×	×	
W-17%Y		5	×	76.0	×	
		20	×	73.8	×	
		40	77.4	72.8	×	
		80	×	71.9	×	
		1200	92.9	-	80.1	
		Elemental W	-	84.7	79.2	74.3

× not carried out
 - crumbled sample

V.2. Microstructure des frittés

Sauf mention contraire, ce paragraphe concerne la microstructure des frittés sous vide à base de W-1%Y et de W-17%Y.

V.2.1. Secondes phases

V.2.1.1. Localisation

• La figure V.1. montre qu'à une échelle mésoscopique, les secondes phases sont essentiellement localisées dans les joints de grains quelle que soit leur nature, c'est-à-dire à base de cobalt ou à base d'yttrium. A une échelle microscopique, il existe par ailleurs des particules de localisation intragranulaire (figure V.10a, p197).

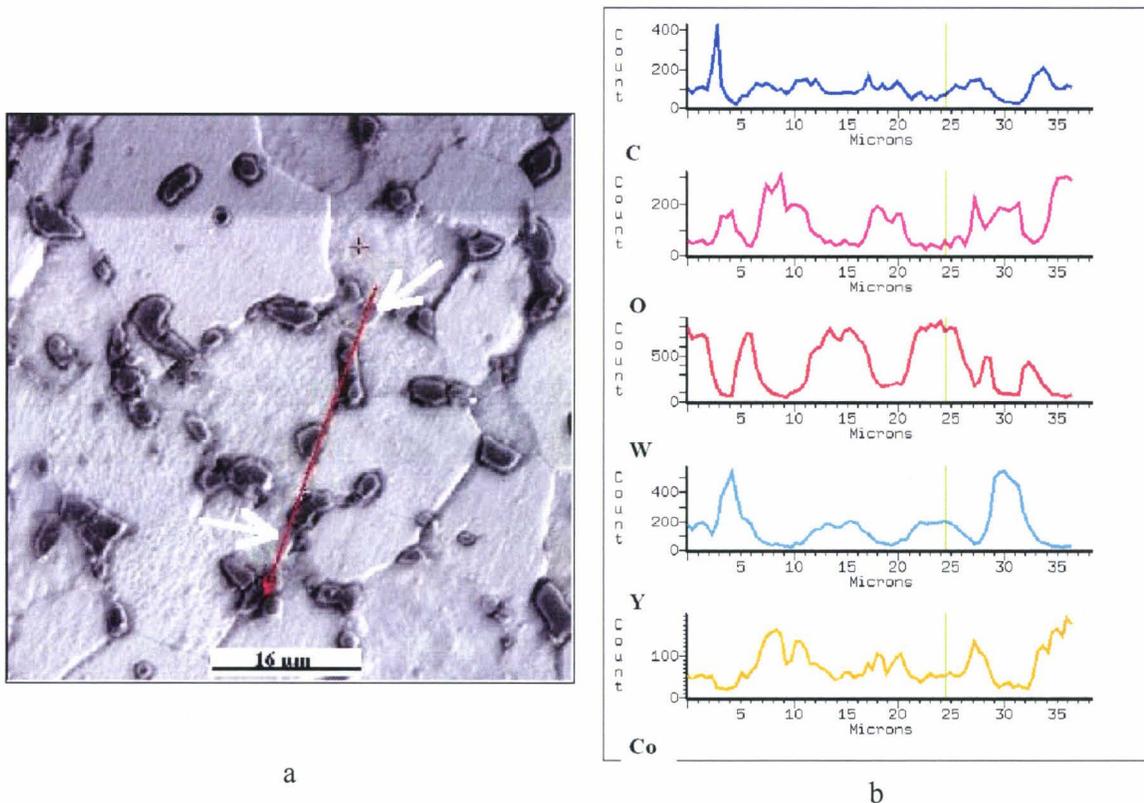


Figure V.1. : Image en électrons rétrodiffusés d'un échantillon fritté sous vide issu de la poudre de W-1%Y broyée pendant 30h (attaque de 15s par le réactif de Murakami, BSE/FEG/SEM) (a) et profils d'analyse associés au trajet rouge de balayage (EDX/FEG/SEM) (b)

Back scattering electron image of a sintered under vacuum sample prepared from the W-1%Y powder milled for 30h (15s Murakami etching, BSE/FEG/SEM) (a) and associated X-Ray profiles along the scan marked by a red line (EDX/FEG/SEM) (b)

• Dans le cas de l'échantillon de poudre W-1%Y broyé 30h sous argon puis compacté, préfritté et fritté sous vide à 1800°C pendant 8h (figure V.2a, b, c, d, e), il est possible de détecter des particules biphasées. Ces particules sont constituées d'une phase noire riche en yttrium oxydé et d'une phase blanche à base de tungstène. Dans les deux cas, les signaux du tungstène et de l'yttrium apparaissent simultanément mais l'intensité du tungstène est surfaite en raison de la taille de la poire d'analyse qui est supérieure aux dimensions des zones analysées. Le même type de particules biphasées est détecté en cas de prolongation à 16h du palier de frittage.

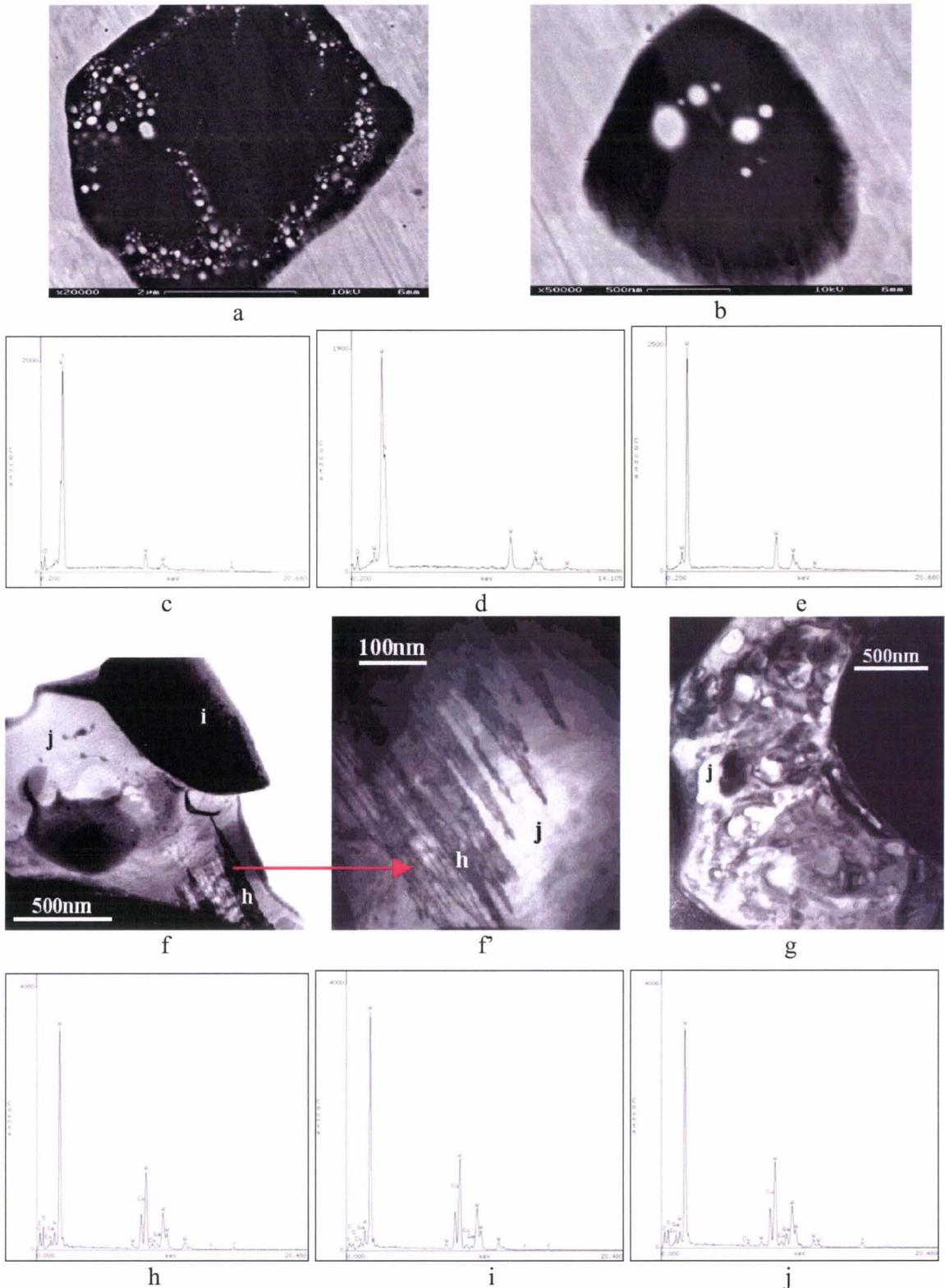


Figure V.2 : Echantillon de W-1%Y 1) préfritté à 1000°C pendant 2h puis fritté sous vide à 1800°C pendant 8h et provenant de la poudre broyée 30h (BSE/FEG/SEM) (a, b) et spectres d'analyse EDX, de la phase noire à proximité des nodules blancs (c), de la phase blanche (d) et de la matrice (e) et 2) fritté sous vide à 1800°C pendant 4h et provenant de la poudre broyée 80mn (champ clair, MET) (f, f' et g) et spectres EDX (h, i et j)

W-1%Y sample 1) presintered at 1000°C for 2h and sintered under vacuum at 1800°C for 8h and stemming from the milled for 30h powder (BSE/FEG/SEM) (a and b) and EDX spectra of the black phase around the white phases (c), of the white phase (d) and of the matrix (e) and 2) sintered under vacuum at 1800°C for 4 hours and stemming from the powder milled for 80mn (bright field, TEM) (f, f' and g) and EDX spectra (h, i and j)

Les figures V.2f, f' et g montrent qu'au niveau de l'échantillon W-1%Y fritté sous vide à 1800°C pendant 4h et issu de la poudre broyée 80mn, il existe des aiguilles riches en yttrium, en oxygène et en tungstène (spectre h) qui diffractent dans un grain de tungstène plus ou moins riche en yttrium (spectre j)*.

V.2.1.2. Distribution

V.2.1.2.1. *Effet de la durée de broyage*

V.2.1.2.1.1. sur leur répartition spatiale

Plus la durée de broyage est élevée, plus homogène et plus fine est la distribution de la seconde phase à base d'yttrium au sein de la poudre (voir chapitre III) et au sein du fritté (figure V.3.).

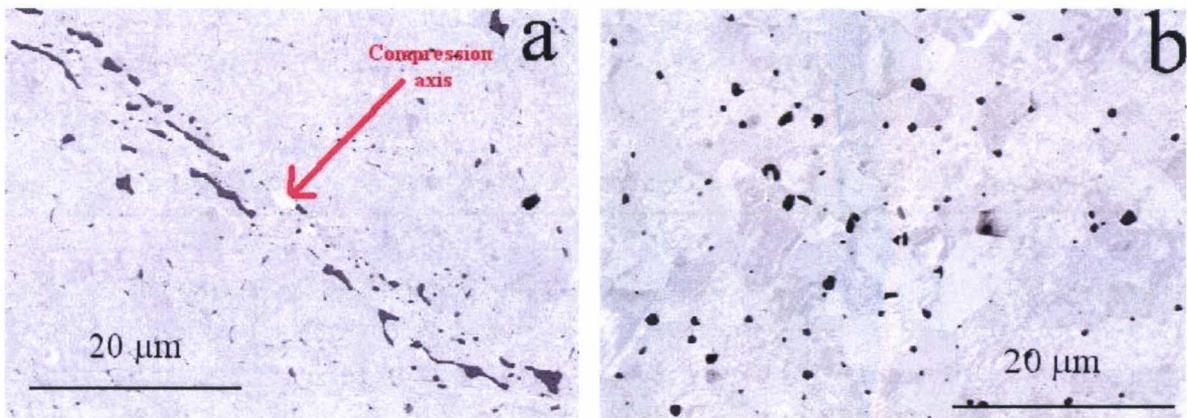


Figure V.3. : Effet de la durée de broyage sur la distribution de la seconde phase au sein des frittés sous vide issus de la poudre de W-1%Y broyée pendant 40mn (a) et 20h (b) (BSE/FEG/SEM).

Effect of milling time on the second phase distribution in the W-1%Y samples sintered under vacuum. The powders were originally milled for 40mn (a) and 20h (b) (BSE/FEG/SEM).

Aux faibles durées de broyage, la seconde phase – en gris foncé sur la figure V.3 – est majoritairement perpendiculaire à l'axe de compression uniaxiale. Or, ces stades de broyage se singularisent par l'existence de nombreux feuillettes de grande dimension dans la poudre broyée et la seconde phase se trouve à la surface des particules de tungstène (voir chapitre III).

* : Ce grain présente un contraste de type amorphe en imagerie et en diffraction électronique. L'absence de signal typique d'une phase amorphe en diffractométrie des rayons X indique toutefois la faible fraction volumique occupée par cette phase si elle existe. Son existence, au demeurant peu probable, semble devoir être remise en cause par la sévérité du traitement thermique effectué qui occasionne un déplacement des atomes de tungstène sur une distance de 2,3μm à 1800°C pendant 4h. Le cliché de diffraction électronique de type amorphe obtenu résulte plutôt du fait que la zone est oxydée (une fraction d'anneau du cliché de diffraction électronique est associée à de très petits grains), les lames n'ayant pas été observées immédiatement après leur préparation.

Trois hypothèses peuvent être formulées : les feuillettes se positionnent de manière horizontale suite au réarrangement des particules de poudre lors de l'opération de compactage, ou bien la seconde phase à base d'yttrium encore peu oxydée (voir § III.2.1.2, p124) est capable de se déformer sous forme de galettes lors de la compaction, ou encore la microstructure observée en figure V.3 résulte de la fusion lors du frittage de la phase à base d'yttrium située sur les surfaces des particules de poudre de tungstène qui lui fait épouser la forme des feuillettes. De ces points de vue, il aurait pu être intéressant d'examiner par métallographie la disposition de la seconde phase dans l'état compacté.

Aux plus longues durées de broyage (figure V.3.b), la seconde phase est plus équiaxe et répartie de manière plus uniforme.

V.2.1.2.1.2. sur leur granulométrie

Aux faibles durées de broyage (figure V.3.a), la seconde phase à base d'yttrium est assez grossière et ses dimensions peuvent atteindre $10\mu\text{m}$ sur $2\mu\text{m}$.

Après des broyages prolongés, la seconde phase est fortement affinée : la distribution granulométrique de la seconde phase à base d'yttrium est comprise entre $2\mu\text{m}$ et 80nm environ dans le cas du fritté W-1%Y (figures V.1.a, V.3.b et V.10).

V.2.1.2.2. Effet du frittage sur la granulométrie de la seconde phase à base d'yttrium

Sur la figure V.1.a, les flèches blanches repèrent des particules riches en yttrium contenues dans les échantillons frittés. Leur taille de l'ordre de quelques micromètres laisse penser que le frittage a provoqué leur croissance. En effet, au niveau de la poudre de W-1%Y broyée pendant 30h, il était impossible de détecter la phase à base d'yttrium par microsonde électronique, sa taille étant trop faible (submicronique) pour la résolution de l'appareil (voir § III.2.1.2, p124). Le grossissement des particules de seconde phase a également été constaté au cours du frittage sous hydrogène (figure V.11, p198) de la poudre de W-1%Y₂O₃ broyée pendant 40mn dans le système en acier inoxydable.

V.2.1.2.3. Effet de la teneur en seconde(s) phase(s)

- sur l'occupation des joints de grains et des points triples

La figure V.4a montre que de nombreux pores sont présents au niveau des joints de grains et des points triples de l'échantillon fritté à partir de la poudre initiale de tungstène, tandis que pour les échantillons de W-Y frittés, ce sont le plus souvent les secondes phases qui sont situées aux joints de grains et aux points triples (figures V.4b, c et d). Ces observations s'accordent bien avec les mesures de densité mentionnées dans la légende de la figure V.4a.

- sur leur croissance

A l'échelle microscopique, la (les) seconde(s) phase(s) présente(nt) une granulométrie plus fine pour les frittés issus des poudres broyées pendant 20 h quand la teneur en seconde phase décroît : 1 à $2\mu\text{m}$ avec 1% d'yttrium contre $10\mu\text{m}$ avec 17 % d'yttrium (figures V.4c et d).

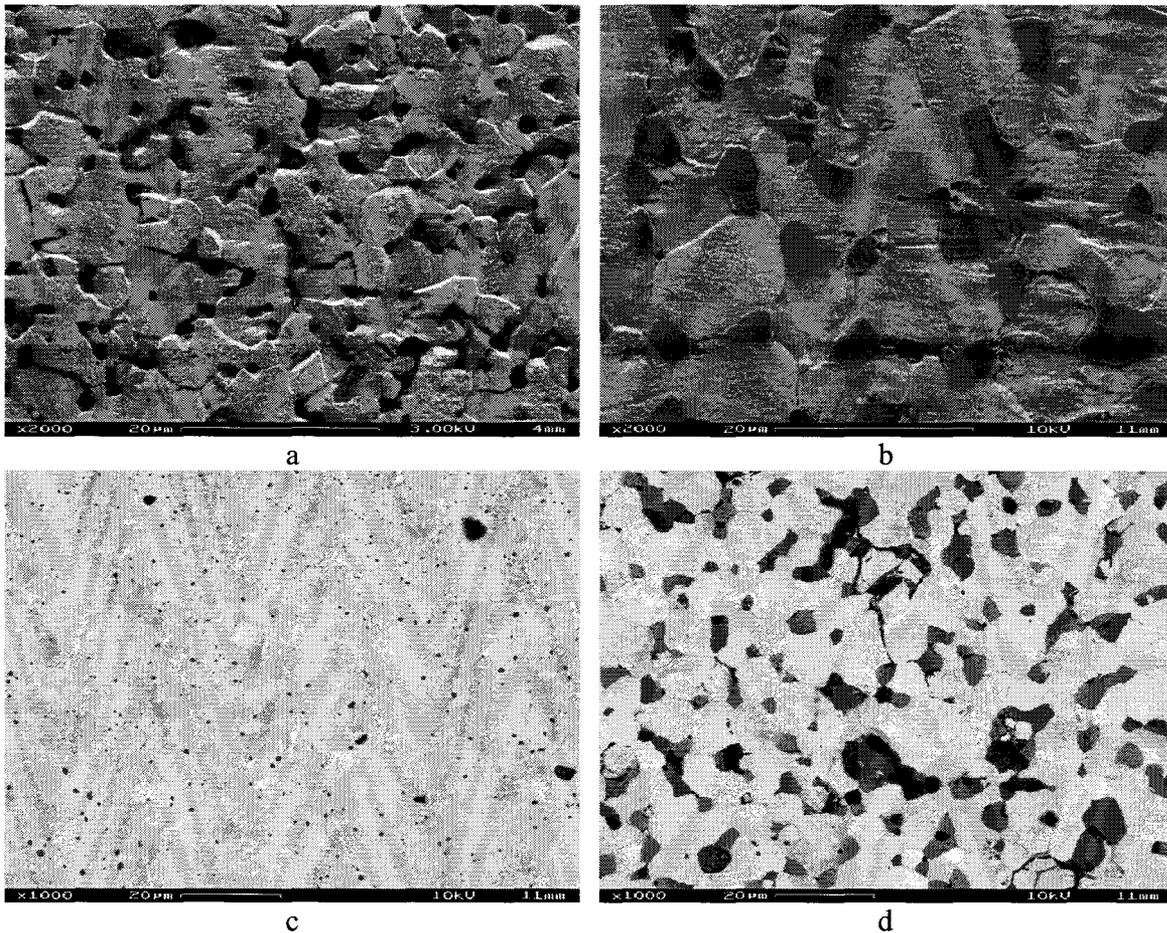


Figure V.4. : Aspect des points triples : Comparaison après attaque par le réactif de Murakami entre les échantillons frittés sous vide à partir des poudres de W initial non broyé (densité de 84,7%) (a) de W-17%Y broyée pendant 20h sous argon dans le système en WC/Co (densité de 92,9%) (b) (BSE/FEG/SEM). Les micrographies (c) et (d) ont été obtenues par BSE/FEG/SEM : elles présentent, respectivement, les surfaces polies des frittés sous vide à partir de W-1%Y (densité de 91,7%) et de W-17%Y (densité de 92,9%) broyés pendant 20h sous argon dans le système en WC/Co

Features of triple junctions: BSE/FEG/SEM micrographies of the sintered under vacuum samples (Murakami reagent) made of the primitive W powder (density : 84.7%) (a) and of the W-17%Y powder (density : 92.9%) milled for 20h under argon in the WC/Co system (b). BSE/FEG/SEM aspect of the polished surfaces of the sintered under vacuum samples composed of the W-1%Y (density : 91.7%) (c) and of the W-17%Y (density : 92.9%) (d) powders initially milled for 20h under argon in the WC/Co system.

En effet, pour des poudres broyées 20 h qui ont environ la même taille de particules ($0,5\mu\text{m}$) quelle que soit la teneur volumique en yttrium (1 ou 17 %), **la croissance des grains des frittés est réduite dans le cas du W – 1% Y**. La taille moyenne des grains y est de 3 à 4 μm contre 10 à 11 μm pour le fritté W – 17% Y. Ces mesures ont été obtenues à partir de l'étude des micrographies de FEG/SEM des échantillons attaqués par le réactif de Murakami. La croissance de la taille de grain observée avec l'augmentation de la fraction volumique d'yttrium nominal contredit le résultat obtenu par la relation de Zener (équation V.1) qui relie la taille des grains d_1 au diamètre des particules de seconde phase ϕ et à leur fraction volumique f .

$$d_1 = \frac{2\phi}{3f} \quad [\text{Equation V.1}]$$

Ce calcul qui ne prend en compte que les particules de seconde phase de taille micrométrique indépendamment de leur nature chimique suggère la contribution de dispersoïdes de dimension submicronique à l'épinglage des joints de grains (figure V.10a) qui sera mentionné plus loin dans le § V.5.5.1 (analyse au FEG/SEM, p224).

V.2.1.3. Nature des secondes phases

Indépendamment de leur taille et comme suggéré par les observations en électrons rétrodiffusés, la nature des secondes phases est relativement diversifiée.

- Identification des phases par spectrométrie X

- La figure V.5 montre que des phases noires, grises et blanches apparaissent au niveau du fritté de W-17%Y. L'analyse par EDX révèle qu'elles ont des compositions différentes en W ($L\alpha$), Y ($L\alpha$) et O ($K\alpha$).

Les particules plutôt noires semblent être des oxydes mixtes de tungstène et d'yttrium mais de teneur variable en yttrium et en tungstène. Leur granulométrie est assez fine et inférieure à la taille du faisceau. La poire d'analyse englobe donc du tungstène contenu dans la matrice, ce qui limite l'interprétation. De plus, les grains de tungstène sont exempts d'oxygène, au niveau de sensibilité considérée.

- Des cartographies X réalisées en EPMA au niveau d'un échantillon fritté obtenu à partir de la poudre de W-1%Y broyée pendant 30h (figures V.6 et 7) identifient les phases de contrastes différents et donc de compositions chimiques distinctes préalablement détectées par électrons rétrodiffusés. On retrouve des phases plutôt noires riches en yttrium et en oxygène, comme l'alinéa précédent le faisait déjà remarquer, ainsi que des phases grisées riches en cobalt (figure V.7) au sein d'une matrice à contraste modulé.

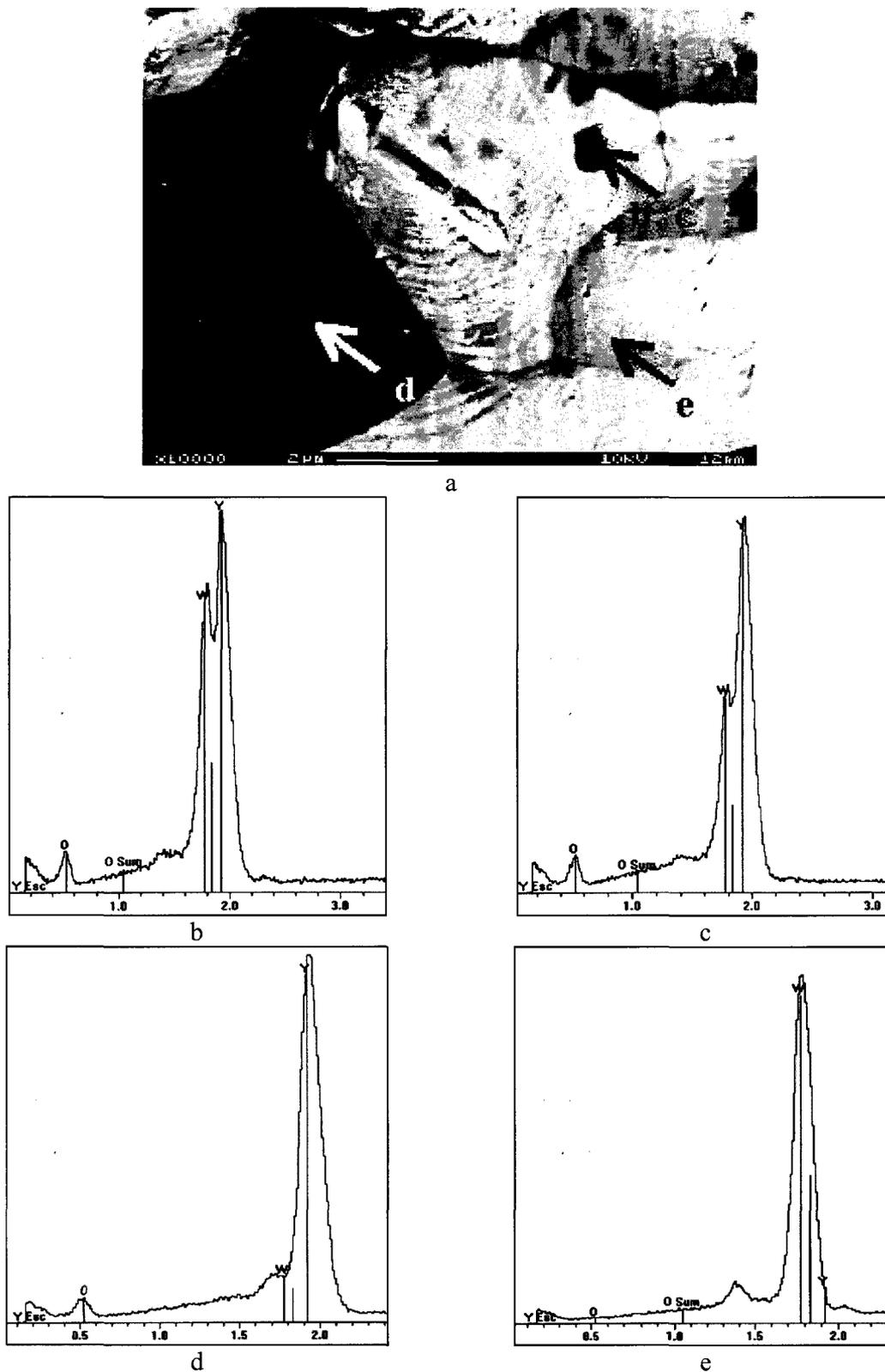


Figure V.5 : Echantillon fritté sous vide issu de la poudre de W-17%Y broyée 20h (BSE/FEG/SEM) (a) et analyses EDX des phases noires (b, c), de la phase grisée (d) et du grain blanc (e).

Sintered under vacuum sample stemming from the W-17%Y powder milled for 20h (BSE/FEG/SEM) (a) and EDX spectra of black phases (b, c), of a grey phase (d) and of a white grain (e).

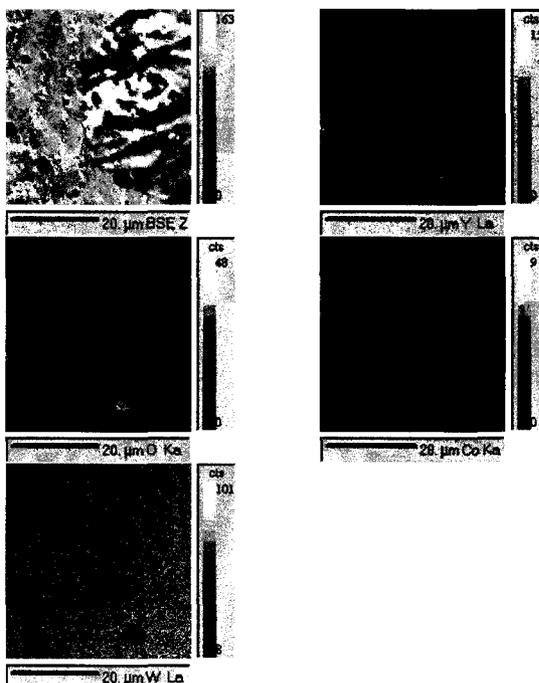


Figure V.6. : Image en électrons rétrodiffusés et cartographies X d'une zone de fritté préparé à partir de la poudre de W-1%Y broyée 30 h (EPMA)

BSE micrograph and X-Ray cartography of a sintered sample made of the W-1%Y powder milled for 30h (EPMA)

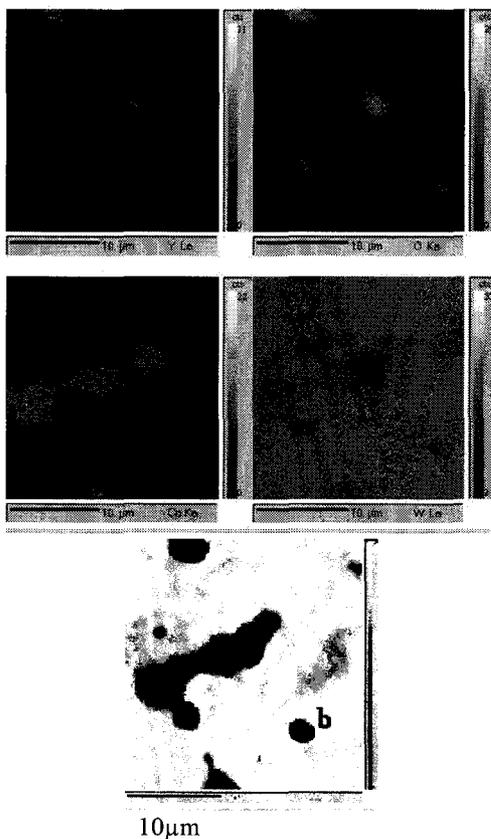


Figure V.7. : Image en électrons rétrodiffusés et cartographie X d'une zone de fritté issu de la poudre W-1%Y broyée 30 h (EPMA)

BSE micrograph and X-Ray cartography of the sintered sample prepared from the W-1%Y powder milled for 30h (EPMA)

• Les micrographies en électrons rétrodiffusés des figures V.6 et V.8 présentent aussi des contrastes modulés gris et blancs au sein des grains sans que la cartographie X n’associe de différences de concentrations en cobalt et en tungstène à ces changements de contrastes.

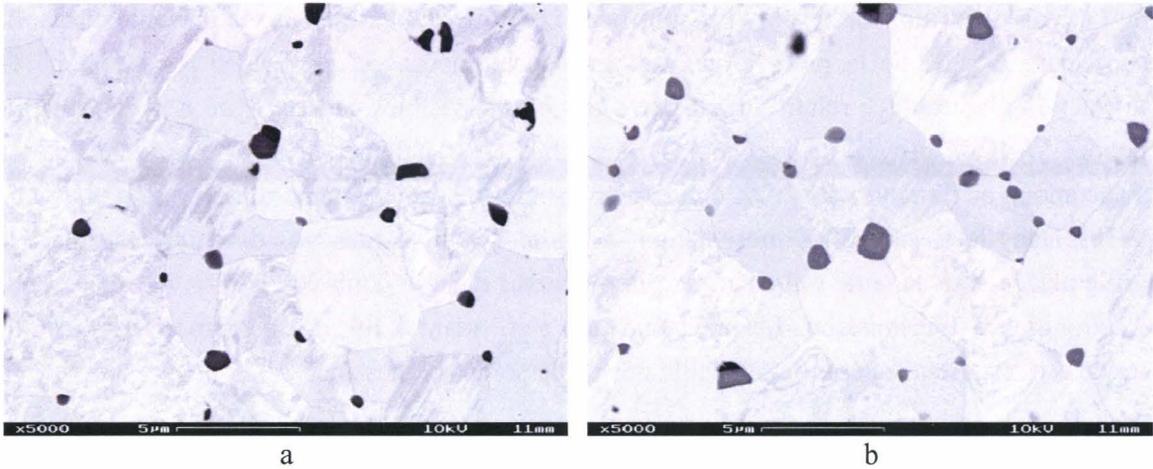


Figure V.8 : Echantillon fritté sous vide à partir de la poudre de W-1%Y broyée 20h (a et b) (BSE/FEG/SEM)
Sintered under vacuum sample made of the W-1%Y powder milled for 20h (a and b) (BSE/FEG/SEM)

Remarque : Au niveau de l’échantillon de W-1%Y₂O₃ broyé pendant 40mn dans le système en acier inoxydable et fritté sous ‘hydrogène’ à 1800°C pendant 4h, des grains avec des contrastes modulés blancs et gris sont aussi détectés. L’analyse quantitative en EPMA indique la présence de fer, de tungstène et d’une quantité moindre en oxygène.

- Phases à base d’yttrium

Une analyse quantitative en EPMA au niveau des phases noires de l’échantillon fritté préparé à partir de la poudre de W-1%Y broyée pendant 30h est représentée en figure V.9.

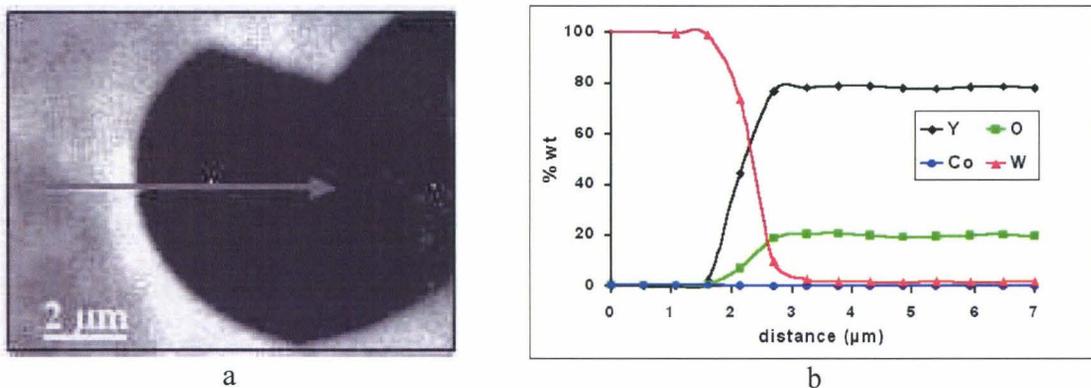
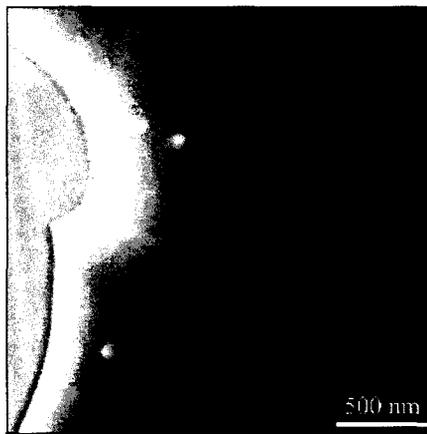


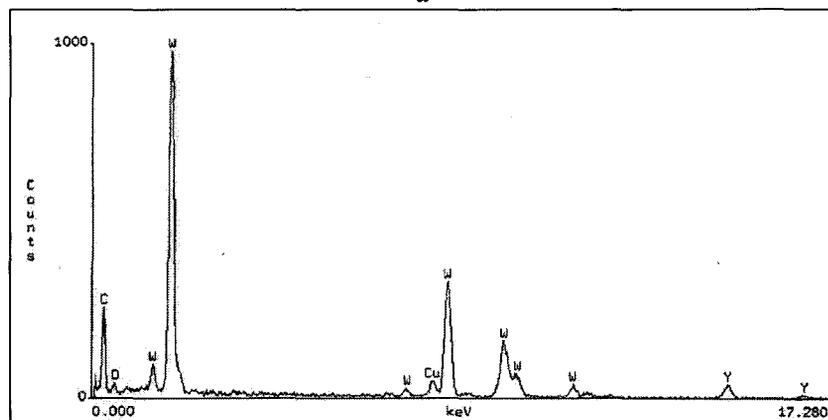
Figure V.9. : Phase noire au niveau du fritté sous vide obtenu à partir de la poudre de W-1%Y broyée 30h (a) et profil d’analyse quantitative suivant la ligne de balayage définie par une flèche sur la figure a (b) (EPMA)
Black phase in the sintered under vacuum sample prepared from the W-1%Y powder milled for 30h (a) and X-Ray profiles along the scan line figured by an arrow on micrograph a (b) (EPMA)

Les spectres de la figure V.1.b et les cartographies X des figures V.6 et V.7 indiquent que l'yttrium est associé à l'oxygène au niveau du fritté sous vide issu de la poudre de W-1%Y broyée pendant 30h.

La figure V.9 précise, de plus, que la phase noire a une stœchiométrie proche de celle de l'oxyde d'yttrium. Ce résultat est significatif puisque la phase analysée présente une taille supérieure à celle de la poire d'analyse. La stœchiométrie est confirmée par le cliché de diffraction électronique relatif aux dispersoïdes blancs visibles dans le fritté issu de la même poudre W-1%Y broyée un peu moins longtemps (20h) (figure V.10). Cette identification s'accorde avec l'analyse par EDX de ces dispersoïdes de dimension nanométrique (voir figure V.10). Dans le spectre EDX présenté sur la figure V.10b, la présence de cuivre est due à la grille placée sous la lame mince afin de la maintenir dans le porte-échantillon du microscope électronique à transmission. Le tungstène provient, quant à lui, de la matrice : la taille de sonde est, en effet, supérieure à la taille des dispersoïdes blancs analysés.



a



b

Figure V.10. : Fritté sous vide issu de la poudre de W-1%Y broyée pendant 20h (a) (champ sombre/STEM) et spectre EDX associé à un dispersoïde blanc (b) (STEM/EDX)

Sintered under vacuum sample made of the W-1%Y powder milled for 20h (a) (dark field/STEM) and associated EDX spectrum of a white dispersoid (b) (STEM/EDX)

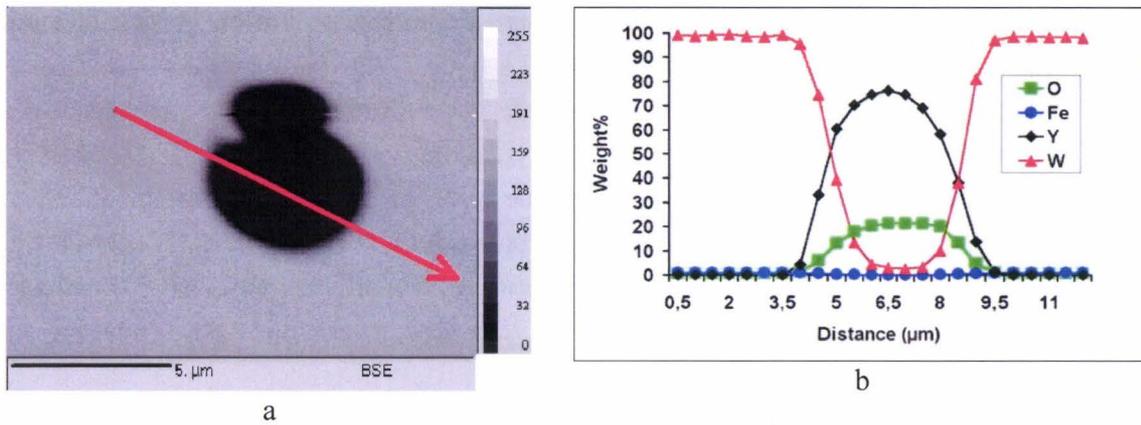


Figure V.11 : Phase noire au sein du fritté sous ‘hydrogène’ issu de la poudre de $W-1\%Y_2O_3$ broyée sous air dans le système en acier inoxydable pendant 40mn (BSE/SEM) (a) et profil d’analyse quantitative associé à la ligne de balayage (b) (EPMA)

Dark phase in the sintered under ‘hydrogen’ sample made of the $W-1\%Y_2O_3$ powder milled for 40mn in the stainless steel milling system (BSE/SEM) (a) and X-Ray quantitative profile along the scan line marked on figure a (b) (EPMA)

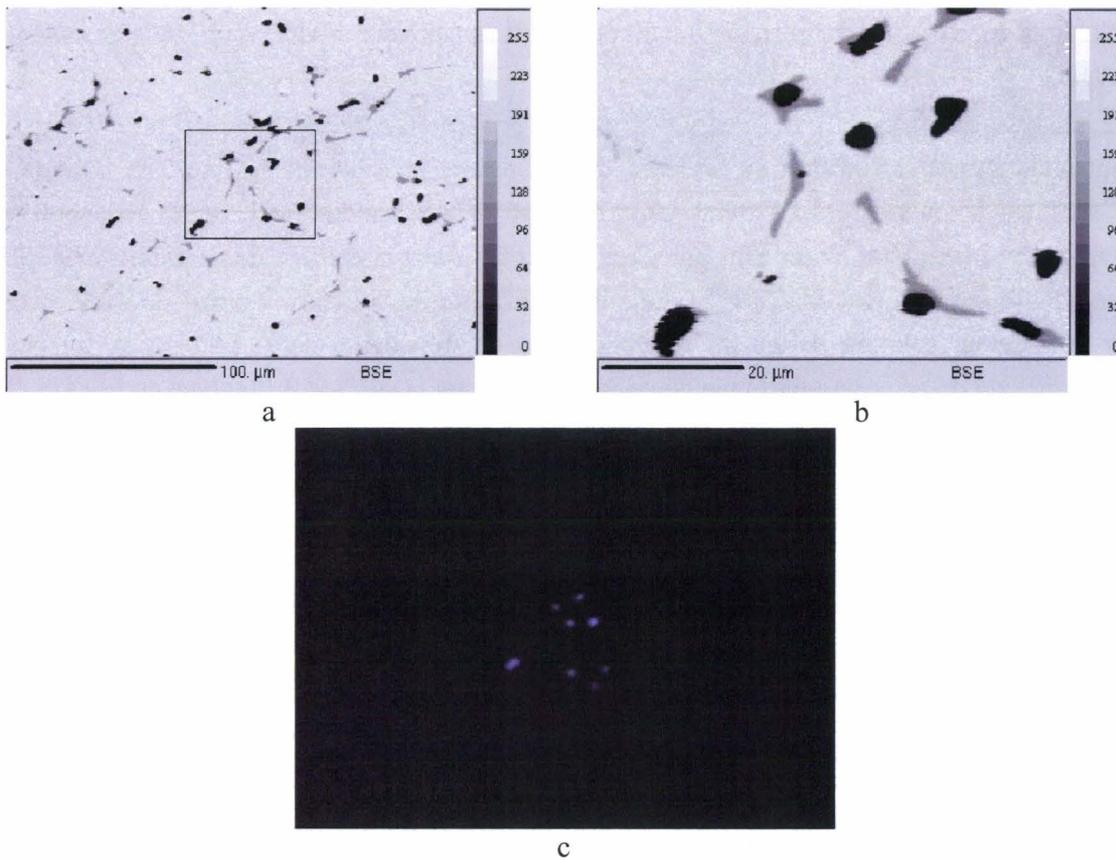


Figure V.12 : Plage contenue dans un échantillon fritté sous ‘hydrogène’ à partir de la poudre de $W-1\%Y_2O_3$ broyée sous air dans le système en acier inoxydable pendant 40mn (BSE/SEM) (a), agrandissement de cette zone (b) et image optique correspondante avec des taches violettes dues à la cathodoluminescence

Aspect of the sintered under ‘hydrogen’ sample made of the $W-1\%Y_2O_3$ powder milled for 40mn in the stainless steel system (BSE/SEM) (a), zoom of the latter area (b) and optical micrograph displaying purple signals due to cathodoluminescence

La détection et l'analyse des secondes phases enrichies en yttrium ont également été perpétrées dans les frittés à base de W-1%Y₂O₃. La figure V.11 représente une phase noire au sein du fritté sous 'hydrogène' préparé à partir de la poudre broyée sous air pendant 40mn dans le système en acier inoxydable. L'analyse quantitative obtenue par EPMA révèle que cette phase est riche en yttrium et en oxygène avec présence d'une faible quantité de tungstène. Le signal de tungstène provient d'une profondeur de l'ordre de 0,35µm (voir figure II.2, p101). Il se peut donc, suivant l'épaisseur de la particule dans la profondeur de l'échantillon, que la phase soit ternaire ou que le tungstène provienne de la matrice sous-jacente.

La figure V.12 montre qu'il est possible de détecter les phases riches en yttrium et en oxygène par cathodoluminescence à la condition d'avoir une forte densité de courant donc une petite zone d'analyse.

- *Phases à base de cobalt (contamination)*

- Selon la figure V.1b, un enrichissement en cobalt est souvent associé à un enrichissement en oxygène.
- L'analyse quantitative par EPMA des phases grisées (repérées a sur la figure V.7, p195) contenues dans l'échantillon de W-1%Y fritté à partir de la poudre broyée 30h indique par ailleurs des teneurs en cobalt allant jusqu'à 9,4wt.%. Des teneurs de 1,5wt.% en cobalt sont évaluées au niveau des zones plus blanches contenues dans la matrice de ce même échantillon (marqués b sur la figure V.7, p195) mais il est difficile de conclure à partir de cette analyse sur la mise en solution solide du cobalt puisque la dimension de la poire n'exclut pas la possibilité de détecter une particule de cobalt située sous la surface. L'analyse en EDX/STEM du même échantillon mince permet de conclure. Les mêmes teneurs en cobalt sont en effet trouvées au niveau des grains de tungstène (figure V.13). Ceci suggère que le cobalt est en solution solide dans le tungstène.

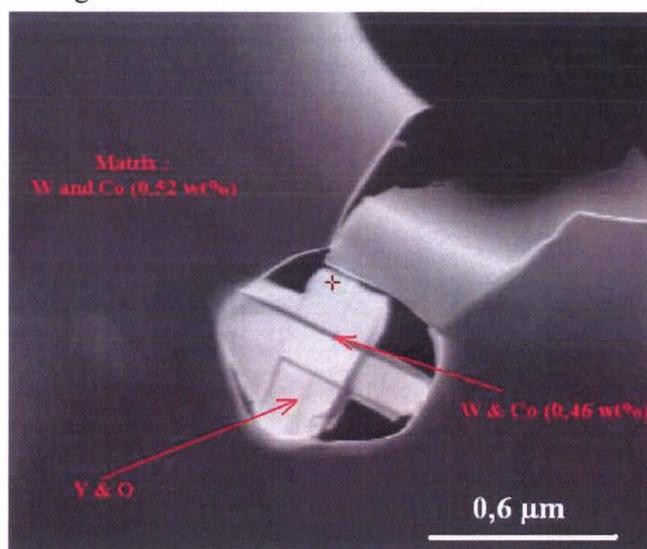


Figure V.13. : Echantillon fritté sous vide issu de la poudre de W-1%Y broyée pendant 30h (champ sombre et EDX/STEM)

Sintered under vacuum sample stemming from the W-1%Y powder milled for 30h (dark field and EDX/STEM)

La microstructure illustrée par la figure V.13 est aussi intéressante à considérer. Elle précise que les particules riches en yttrium et en oxygène (EDX/STEM) peuvent être divisées par des interfaces planes au niveau desquelles on retrouve étrangement la composition chimique de la matrice. Cette singularité semble résulter de la rupture par clivage de l'oxyde d'yttrium de structure cubique centrée. La matrice, dont la fusion locale aidée par le cobalt (voir § V.5.3, p219) est très probable en cours de frittage (température de fusion de W/Co à une température supérieure à 1630°C contre 2430°C pour Y_2O_3 [BRA92]), pénétrant ensuite suivant la fissure de clivage afin de réduire l'énergie d'interface.

Remarque : Dans le cas du fritté sous 'hydrogène' synthétisé à partir de la poudre de W-1% Y_2O_3 broyée pendant 40mn dans le système en acier inoxydable, l'analyse par EPMA des phases grisées observées sur la figure V.12 révèle qu'elles sont riches en fer et en chrome. La teneur en fer peut atteindre 19,8%. Le fer et le chrome proviennent de la contamination de l'échantillon par le système de broyage. L'imagerie X semble indiquer que le fer est essentiellement localisé dans les joints de grains du fritté. Ceci peut résulter de la fusion du fer dont les particules étaient vraisemblablement sur les bords des grains de poudre de tungstène après broyage. La matrice riche en tungstène contient également une teneur pondérale en fer de l'ordre de 1,2%, valeur confirmée par application de la loi de Vegard au paramètre de maille du tungstène obtenu par diffractométrie X. Ceci suggère que le fer est en solution solide dans le tungstène.

V.2.2. Microstructure interne

V.2.2.1. Taille de grains

- Effet de la teneur en yttrium

La figure V.15 représente la taille des cristallites déterminée par diffractométrie des rayons X pour les frittés sous vide de W-1%Y et de W-17%Y. L'augmentation de la teneur en yttrium semble conduire à une réduction de la taille des cristallites. Des particules autres que les secondes phases riches en yttrium et qui contribuent sans doute à la réduction de la taille des grains, doivent être considérées, telles que les secondes phases introduites par le système de broyage comme CoO (température de fusion de 1935°C [GER96]) observé en figure V.1 (p188) ou WC (température de fusion de 2785°C [BRA92]) observé en figures V.20e et g (p211). Contrairement à la diffractométrie des rayons X, les observations au FEG/SEM de ces mêmes échantillons attaqués par le réactif de Murakami conduisent à la figure V.14 où la taille de grains augmente avec la teneur en yttrium.

- Effet de la durée de broyage

Les mesures en diffractométrie des rayons X conduisent à la décroissance monotone de la taille des domaines de diffraction cohérente avec la durée de broyage (figure V.15) ; les mesures déduites des observations au FEG/SEM aboutissent, quant à elles, à une évolution irrégulière de la taille de grains avec la durée de broyage (figure V.14).

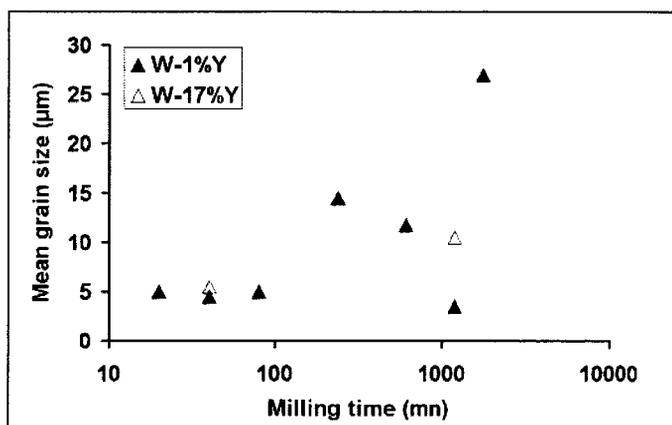


Figure V.14. : Effets de la teneur en yttrium et de la durée de broyage sur la taille des grains des frittés sous vide (à base de tungstène) (FEG/SEM)

Effect of both the yttrium content and the milling time on the grain size in the W based samples sintered under vacuum (FEG/SEM)

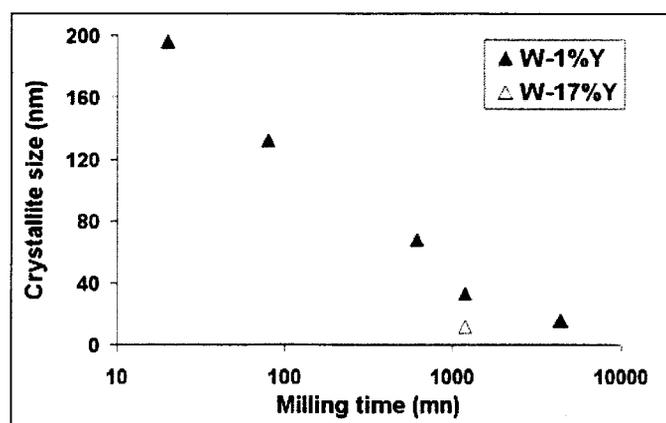


Figure V.15. : Effets de la durée de broyage et de la teneur en yttrium sur l'évolution de la taille des cristallites dans la direction [110] des échantillons frittés sous vide (diffractométrie des rayons X).

Effect of both the milling time and the yttrium content on the evolution of the crystallite size in the [110] direction of the sintered under vacuum samples (XRD results).

Des tentatives de vérification par MET ont échoué : la qualité moyenne des faibles étendues amincies n'a en effet pas permis de conduire à des mesures de tailles de grains. Toutefois, les zones analysées ont des dimensions supérieures aux tailles des domaines de diffraction cohérente obtenues par diffractométrie des rayons X. L'étude en MET tendrait ainsi à valider celle au FEG/SEM.

V.2.2.2. Défauts

La figure V.16 représente quelques dislocations au sein de l'échantillon fritté sous vide à partir de la poudre W-1%Y broyée pendant 30h. Ces dislocations, probablement créées lors du broyage, sont issues de déformations à haute température car elles sont très crantées. Leur dédoublement est un artefact qui résulte de leur observation en trois ondes.

Dans la limite de l'étude, la densité de dislocations est toujours très faible dans les échantillons frittés.

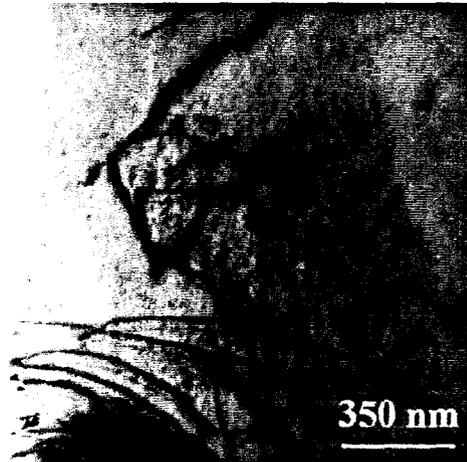


Figure V.16. : Dislocations au sein de l'échantillon fritté préparé à partir de la poudre de W-1%Y broyée pendant 30h (MET)

Dislocations in the sintered sample prepared from the W-1%Y powder milled for 30h (TEM)

V.3. Analyses thermiques

Les diagrammes de phases à l'équilibre disponibles dans la littérature et auxquels il est fait référence sont représentés en annexe V.1.

V.3.1. ATD sous vide

L'analyse thermique différentielle aide à l'identification des transformations de phases à l'origine des variations dimensionnelles enregistrées en dilatométrie en précisant leur nature endothermique ou exothermique. A titre d'exemple, l'annexe V.2 illustre cet avantage par le cas du fritté sous vide préparé à partir de la poudre de W-1%Y broyée pendant 30h.

V.3.2. Dilatométrie sous vide

Quelques analyses de dilatométrie sous vide ont été effectuées. Les courbes obtenues pour la poudre initiale de tungstène, le mélange W-1%Y broyé pendant 40mn et 30h sont disponibles en annexe V.2.

- Au début du cycle thermique, i.e. à basse température, les trois échantillons se dilatent faiblement. Leur dilatation est réduite car le coefficient de dilatation du tungstène est faible : il est de $0,45 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ sur l'intervalle de température [0-100°C] [BRA92]. De légères modifications sont curieusement détectées, à ces basses températures, sur les courbes de dilatation directe et dérivée (voir figures A.V.1.3 à A.V.1.5 en annexe V.2). Compte tenu de la faiblesse de ces températures, qui donnent lieu à des phénomènes de diffusion négligeables, ces variations sont sans doute dues au rattrapage des jeux liés au positionnement des éprouvettes en début d'essai.

Au chauffage et pour des températures supérieures à 200°C, le coefficient de dilatation initial est plus élevé pour le tungstène initial, puis pour l'échantillon W-1%Y broyé pendant 30h et enfin pour celui broyé durant 40mn. Le tableau V.3 montre que quels que soient les échantillons, le coefficient de dilatation est toujours supérieur à celui du tungstène pur ($0,46 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ sur l'intervalle de température [20-500°C] [BRA92]). Cette évolution semble a priori

curieuse compte tenu des coefficients de dilatation des diverses phases ($1,4 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour le cobalt pur sur l'intervalle de température [20-400°C] [BRA92]). Les différences de coefficient de dilatation observées ne peuvent résulter que de l'effet composite dû au changement de composition chimique des poudres.

Tableau V.3 : Données issues des courbes de dilatométrie sous vide et informations complémentaires
Table V.3 : Results obtained from the dilatometry curves under vacuum and additional information

Sample	Elemental W	W-1%Y milled for 40mn	W-1%Y milled for 30h
10^5 * Initial dilatation coefficient ($^\circ\text{C}^{-1}$)	1.92	0.94	1.31
Total relative shrinkage	-5.59%	-1.28%	-8.32%
Vacuum sintered density	84.7%	79.4%	96.3%

Aux températures plus élevées, la dilatation des pastilles devient plus faible et la contraction apparaît (la pente de la courbe (figure A.V.2.2) devient négative) : il s'agit du retrait, caractéristique du phénomène de frittage. Le tableau V.4 regroupe les données thermiques et cinétiques ainsi que les interprétations possibles des variations dimensionnelles rencontrées. Les changements de phases à l'origine des changements de pente sont identifiés à partir de leur température et de leur nature exothermique ou endothermique. La vitesse de retrait passe par une suite de phases d'accélération et de ralentissement en cours de chauffage. Ces changements de vitesse peuvent résulter de la compétition entre l'apport de chaleur et le dégagement de gaz favorisé par la nature de l'atmosphère (vide). Les courbes de dilatométrie ne transcrivent que les phénomènes dominants dans les cas où il y aurait présence simultanée de deux événements ayant des effets opposés.

Le début du processus de densification apparaît à des températures différentes suivant les mélanges (tableau V.4). La température de retrait initial de la poudre de tungstène se situe vers 1075°C (tableau V.4). En conformité avec le caractère très oxydé de cette poudre (voir § III.1.3.1, p119) et comme mentionné dans l'alinéa précédent, ce retrait est très certainement dû à la **sublimation de WO₃** qui se produit aux alentours de 1100°C [RIE67]. Le phénomène se retrouve pour l'échantillon le moins broyé pour une température, voisine mais inférieure, de l'ordre de 1060°C (tableau V.4). La température de retrait initial de l'échantillon le plus broyé est par contre beaucoup plus faible et sa cinétique beaucoup plus grande, ce qui suggère un événement de type fusion ou sublimation. L'interprétation de cette transformation reste délicate. La sublimation de WO₃ n'est pas évidente dans ce mélange. Ceci est sans doute lié à la nature chimique complexe des oxydes formés pour lesquels les données de la littérature demeurent très rares en dehors des diagrammes d'équilibre de phases binaires.

Les principaux événements détectés à des températures plus élevées concernent essentiellement la poudre broyée le plus longtemps (tableau V.4).

La transformation vers 1187°C peut être compatible avec la **décomposition d'un eutectoïde Y(O)** contenant de 14,2 à 59,3 at.% d'oxygène (annexe V.1). Ce type d'eutectoïde a d'ailleurs été visualisé en figure V.2 (p189), au moins quand la durée du palier de frittage augmente.

Vers 1250°C, la transformation semble indiquer une **réaction péritectoïde entre le tungstène pur et le carbure de tungstène** (annexe V.1).

Vers 1420°C, la contraction de l'échantillon est très importante pour l'échantillon broyé 30h alors que pour le fritté issu de la poudre broyée 40mn, elle est quasiment inexistante. La littérature indique la **fusion à 1440°C de $Y_2(WO_4)_3$** [ITO96] et la **fusion d'un eutectique entre le cobalt pur et l'intermétallique CoW vers 1465°C** (annexe V.1). La contraction relevée aux alentours de 1700°C semble enfin pouvoir être associée à la **décomposition péritectique du composé intermétallique CoW** – le péritectique ayant été détecté dans cet échantillon (§ V.5.3, p219 et figures V.20d, e et f, p211) - qui intervient **aux alentours de 1630°C** (annexe V.1). La mise en évidence métallographique d'une réaction de ce type a effectivement été effectuée dans cet échantillon (voir § V.3, p219 ou figures V.20d, e et f, p211).

Tableau V.4. : Ebauche d'interprétation des essais de dilatométrie compatibles avec les résultats d'ATD
Table V.4.: Draft of interpretation of the dilatometry tests aided by ATD results

Sintered samples	Temperature (°C) supplied by the derivation of the dilatometry curve	Nature of the transformation indicated by DTA	Probable events according to the literature data	Kinetics of the transformation Dilatation or contraction
Elemental W	1075	-	Sublimation of WO_3 at 1100°C [RIE67]	Fast contraction
W-1%Y milled for 40mn	1060	-	Sublimation of WO_3 at 1100°C [RIE67]	Small contraction
W-1%Y milled for 30h	840	?	Formation of Y_3Co at 875°C [BRA92] ?	Small contraction
	905	Endothermic	Fusion or sublimation of oxydes ?	Very fast contraction
	945	Endothermic	?	Fast contraction
	1187	Endothermic	Formation of Y(O) eutectoid with 14.1 up to 59.3at.% O at 1180°C (annexe V.1)	Small contraction
	1250		$WC+W \rightarrow \beta'$ at 1250°C (annexe V.1)	Small contraction
	1420	Endothermic	<ul style="list-style-type: none"> • Formation of a $Y_2(WO_4)_3$ eutectic at 1440°C [ITO96] • Formation of a W-Co eutectic at 1465°C (annexe V.1) 	Limited contraction
	1700	(?)	?	Limited contraction

- : the experiment has not been carried out

Quel que soit l'échantillon, à ces contractions principales s'ajoutent des contractions plus faibles et plus ou moins significatives mais il est très délicat de leur attribuer une origine particulière du fait de la complexité chimique des systèmes. En effet, les teneurs en éléments chimiques des phases rencontrées ne correspondent pas exactement aux compositions définies dans les diagrammes d'équilibre binaire. Afin d'être plus affirmatif sur les interprétations

proposées, il aurait été intéressant de réaliser des essais dilatométriques interrompus par des trempes afin de figer la microstructure et ainsi de mieux analyser et comprendre chaque évolution dilatométrique [MAR03]. En outre, des essais de dilatométrie et d'analyse thermique différentielle sur les échantillons de W-17%Y permettraient probablement de mieux repérer la fusion d'éventuels composés à base d'yttrium, tels que $Y_2(WO_4)_3$ ou une solution solide de type Y(O). Dans le même ordre d'idée, des analyses sous hydrogène pourraient nous conforter ou non sur l'attribution du début de retrait à la sublimation de WO_3 .

Enfin, la courbe de retour à la température ambiante permet d'estimer le coefficient de dilatation du matériau densifié [BER93]. Le coefficient de dilatation vrai est défini par

$$\frac{1}{L_{T_0}} \times \frac{dL_T}{dT}$$

Le tableau V.5 indique que les 'alliages' se dilatent moins que le tungstène initial.

Le coefficient de dilatation diminue de façon non linéaire avec la durée de broyage pour les frittés W-1%Y.

Ces valeurs sont d'autant plus curieuses que :

- 1) l'effet composite dû à la présence des secondes phases issues de la contamination semble devoir entraîner une dilatation plus élevée avec la durée de broyage. Les coefficients de dilatation du cobalt pur, de l'yttrium pur et du tungstène pur pour une température comprise entre 0 et 100°C se montent en effet à $1,25 \cdot 10^{-5}$, $1,08 \cdot 10^{-5}$ et $0,45 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivement [BRA92]. Cette interprétation souffre toutefois du manque de données relatives sur des composés connus tels que WC, Y_2O_3 ou sur des composés dont la stœchiométrie diffère de celle rencontrée généralement, l'écart à la stœchiométrie des phases dans cette étude étant vraisemblable.
- 2) la valeur du coefficient de dilatation diminue parallèlement à la densité.

L'ensemble de ces considérations montre que l'interprétation de ces résultats est loin d'être évidente en raison de la complexité chimique des systèmes et qu'une analyse approfondie des fractions volumiques et des compositions de chaque seconde phase serait nécessaire au minimum.

Tableau V.5. : Coefficients de dilatation vrais pour les échantillons frittés sous vide (1800°C-4h) mesurés dans la phase de refroidissement du cycle thermique (essais de dilatométrie)

Table V.5. : Expansion coefficient of the samples sintered under vacuum (1800°C-4h) measured during the final cooling part of the thermal cycle (dilatometry tests)

Sintered under vacuum sample from	Dilatation coefficient (*10 ⁶) (°C ⁻¹)	Sintered density (%)
Elemental W	9.86	84.7
W-1%Y milled for 40mn	9.46	79.4
W-1%Y milled for 30h	8	96.3

- Les valeurs de retrait relatif total issues des expériences de dilatométrie sont en accord avec les densités des échantillons (tableau V.3). En effet, plus le retrait est important, plus le matériau est dense.

V.4. Propriétés mécaniques des frittés

V.4.1. Microdureté HV100

La figure V.17 représente l'évolution en fonction de la durée de broyage de la microdureté Vickers des échantillons de W-1%Y frittés sous vide. Cette évolution n'est pas monotone et les microduretés varient de façon très importante entre 200 et un peu plus de 800 HV, ce qui est une valeur très élevée.

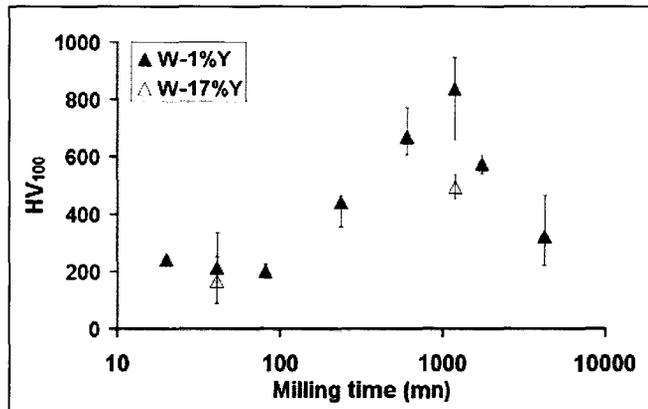


Figure V.17. : Effet de la durée de broyage sur la microdureté Vickers des frittés sous vide de W-1%Y.
Effect of milling time on Vickers microhardness of the W-1%Y sintered under vacuum samples.

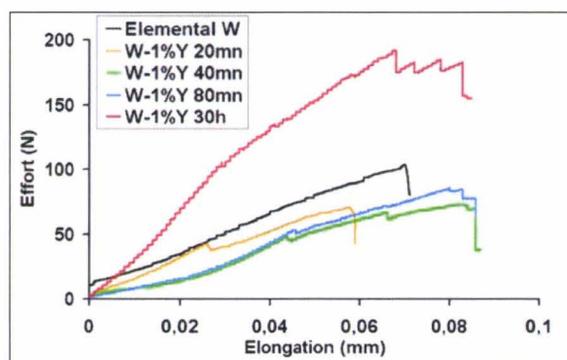
Quelle que soit la durée de broyage, la microdureté Vickers apparaît plus élevée en présence de la plus faible teneur en seconde phase à base d'yttrium.

V.4.2. Essais de Small Punch Test

V.4.2.1. Courbes : effort = $f(\text{allongement})$

Le tableau V.6 regroupe les propriétés mécaniques, préalablement définies dans le chapitre II (§ II.2.11, p110), des échantillons de W-1%Y définies par l'essai de small punch test ; la figure V.18 représente l'effort en fonction du déplacement. Les courbes représentées en figure V.18 illustrent le comportement des matériaux jusqu'à leur désintégration liée à l'avancée du piston.

Les comparaisons effectuées entre les cinq échantillons à comportement fragile (figure V.18) testés ne présentent qu'un intérêt académique car les valeurs obtenues, du point de vue de l'énergie, de l'effort et du déplacement sont très faibles par rapport aux données usuelles glanées dans la littérature. Même pour des matériaux fragiles, une valeur typique usuelle d'énergie de rupture est de 0,3J [BUL98], i.e. très supérieure aux mesures du tableau V.6.



a

Figure V.18. : Enregistrements de small punch test obtenus à partir d'échantillons frittés sous vide à 1800°C pendant 4h : W initial et W-1%Y broyés pendant diverses durées.

Punch test curves for samples sintered under vacuum (1800°C, 4h): elemental tungsten and W-1%Y milled for various times

Tableau V.6 : Propriétés mécaniques des échantillons frittés sous vide.

Table V.6 : Mechanical properties of the samples sintered under vacuum

Alloy sintered under vacuum (1800°C – 4h)	Elemental W	W-1%Y			
Milling time (mn)	0	20	40	80	1800
Sample thickness (μm)	423	494	423	492	506
Maximum displacement (μm)	70	58	83	80	83
Maximum effort (N)	103	71	73	86	191
Initiation energy (mJ)	4.03	2.30	3.21	3.12	9.01
Initiation energy / thickness (mJ/ μm)	0.0095	0.0046	0.0076	0.0063	0.0178
Propagation energy (mJ)	0	≈ 0	0.07	0.49	1.05
Propagation energy / thickness (mJ/ μm)	0	0.0001	0.0002	0.0010	0.0021
Energy (mJ)	4.03	2.30	3.28	3.61	10.06
Energy / thickness (mJ/ μm)	0.0095	0.0047	0.0078	0.0073	0.0199
Density (%)	84.7	83.7	79.4	76.5	96.3
Hardness (HV100)	265	242	215	203	577

Plus la durée de broyage augmente (de 20mn à 30h), plus l'effort maximum est grand pour des épaisseurs d'échantillon similaires. L'échantillon de W-1%Y broyé le plus longtemps est le seul à résister à un effort plus important que le fritté de tungstène initial (figure V.18). Il est aussi le seul à posséder un coefficient de consolidation plus grand que celui du tungstène initial, ce qui confirme l'aptitude accrue de l'éprouvette à la déformation.

L'énergie totale de rupture ramenée à l'épaisseur d'échantillon augmente globalement avec la durée de broyage du mélange W-1%Y, ce qui suggère que les échantillons les plus broyés sont les plus tenaces (tableau V.6).

L'énergie de propagation ramenée à l'épaisseur de l'éprouvette tend à augmenter avec la durée de broyage. La fissure a ainsi de plus en plus de mal à se propager. Ceci est sans doute lié à l'affinement de la microstructure, et en particulier de la distribution des secondes phases, et à une meilleure homogénéisation (composition chimique, morphologie et taille des secondes phases et des particules, proportion plus faible de feuillet) avec la durée de broyage. Dans le cas du tungstène initial, la fissure amorcée n'est pas stoppée en raison de

l'homogénéité chimique de microstructure dans ce fritté. C'est pour cette raison que l'énergie d'amorçage peut être assimilée à l'énergie totale de rupture dans ce cas.

V.4.2.2. *Faciès de rupture*

• **Type de rupture**

En conformité avec les fractogrammes de la figure V.18 et les données du tableau V.6, l'aspect macroscopique des pastilles rompues (figure V.19a) est caractéristique d'échantillons essentiellement fragiles qui se fracturent par propagation radiale de fissures amorcées au centre de la pastille [LI99].

La comparaison des figures V.19 et V.21 d'une part, et V.20 d'autre part, indique une modification très marquée du faciès de rupture avec la durée de broyage. Le faciès de rupture de l'échantillon élaboré à partir de la poudre broyée pendant 80mn est beaucoup plus hétérogène et complexe que celui issu de la poudre broyée durant 30h.

Dans les deux cas, il y a coexistence de rupture intergranulaire et par clivage (figures V.19d, V.19f, V.20a, V.20b et V.20c) et occasionnellement, aux faibles durées de broyage (80mn), existence de zones locales de rupture ductile avec formation de cupules (figure V.19c). Malheureusement, ces zones n'ont pu être retrouvées pour faire des pointés de microanalyse.

Pour l'échantillon élaboré à partir de la poudre broyée pendant 80mn, des feuilletts denses qui se rompent de manière fragile par clivage (figure V.19f) et décohésion intergranulaire (figure V.19d) sont parfaitement reconnaissables sur le faciès de rupture. Des ponts de frittage localisés dans des zones de décohésion interfaciale W-W semblent avoir été rompus (figures V.21a et V.25b). En outre, la figure V.19b indique la présence, le long des feuilletts bien densifiés, soit de grosses porosités liées au procédé d'élaboration, soit de zones de décohésion ou de fissures générées lors de l'essai de small punch test. Les feuilletts peuvent en effet arrêter les fissures fragiles, comme en témoignent les décrochements dans la zone d'amorçage de la courbe de small punch test (figure V.18).

Dans le cas du fritté issu de la poudre broyée pendant 30h, la fracture est plus homogène (figure V.20a). Comme la microstructure est plus fine, il y aura probablement plus d'obstacles efficaces pour arrêter la propagation des fissures, ce qui génère une croissance de l'énergie de propagation (figure V.18 et § V.4.2.1).

• **Rôle des porosités et des inclusions de seconde phase**

Les figures V.19f, V.20b et V.20c montrent que des 'empreintes' ou particules sphéroïdales n'ont pas d'effet critique sur la propagation des fissures. Ces empreintes peuvent être soit des pores, soit des ex-emplacements de particules de seconde phase (figure V.20b où des débris riches en yttrium et en oxygène ont été détectés). Les micrographies V.20b et V.20c suggèrent ainsi que les secondes phases ne constituent pas des sites préférentiels d'amorçage de fissures, pas plus qu'elles n'ont un rôle déterminant dans leur propagation. Le rôle des inclusions est toutefois très certainement à corrélérer avec leur taille, leur morphologie et l'état local des contraintes lors de l'essai de small punch test.

• Indices de fusion

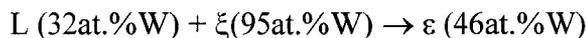
Les microfractographies des échantillons frittés montrent aussi des signes évidents de fusion locale.

D'une part, la micrographie V.19e présente une particule contenue dans une zone interfeuille de l'échantillon broyé pendant 80mn et fritté sous vide, dont la morphologie laisse supposer qu'elle a été générée par fusion.

D'autre part, pour l'échantillon issu de la poudre broyée le plus longtemps, les figures V.20d, V.20e et V.20f montrent l'existence d'une structure en bandes d'aspect dendritique [BOE74, SUM03] qui se révèle composée de tungstène et de cobalt par analyse EDX. La microstructure en bandes est constituée de deux phases : l'une (figure V.20i), voisine de la solution solide primaire ξ du cobalt dans le tungstène (composition d'ailleurs proche de celle obtenue à l'intérieur des grains de contraste modulé par EPMA, EDX/STEM et par diffractométrie des rayons X) et l'autre (figure V.20h) dont la composition apparente* est de 88,6% (71,4at.%) de tungstène et 11,4% (28,6at.%) de cobalt.

La teneur élevée en cobalt observée ainsi que la localisation exclusivement intergranulaire de cette microstructure particulière suggère qu'elle a été engendrée par la fusion de particules de cobalt pratiquement pur (température de fusion du cobalt de 1495°C) localisées au niveau des joints de grains.

La distribution irrégulière des constituants et le rapprochement avec le diagramme d'équilibre de phases binaire W-Co (annexe V.1) militent en faveur de la transformation péritectique :



Le caractère moins clairement biphasé des zones situées au contact des joints de grains semble indiquer une composition moyenne du joint nettement hyperpéritectique. Leur contraste moucheté peut en effet s'accorder avec la transformation eutectique suivante :



En parfaite harmonie avec l'enrichissement en cobalt, on relève la présence de particules de WC (marquées g sur la figure V.20e) et qui ont une dimension proche de quelques micromètres.

Remarque : L'extrême finesse du péritectique composé de phases de quelques micromètres diffère de près de deux ordres de grandeur de celles des phases péritectiques rencontrées habituellement dans la littérature (100 μ m).

* : Ces teneurs sont obtenues en faisant abstraction du carbone de contamination dont le pic est très faible sur le spectre EDX. La teneur en cobalt est sans doute toutefois sous évaluée compte tenu de la dimension de la poire d'analyse.

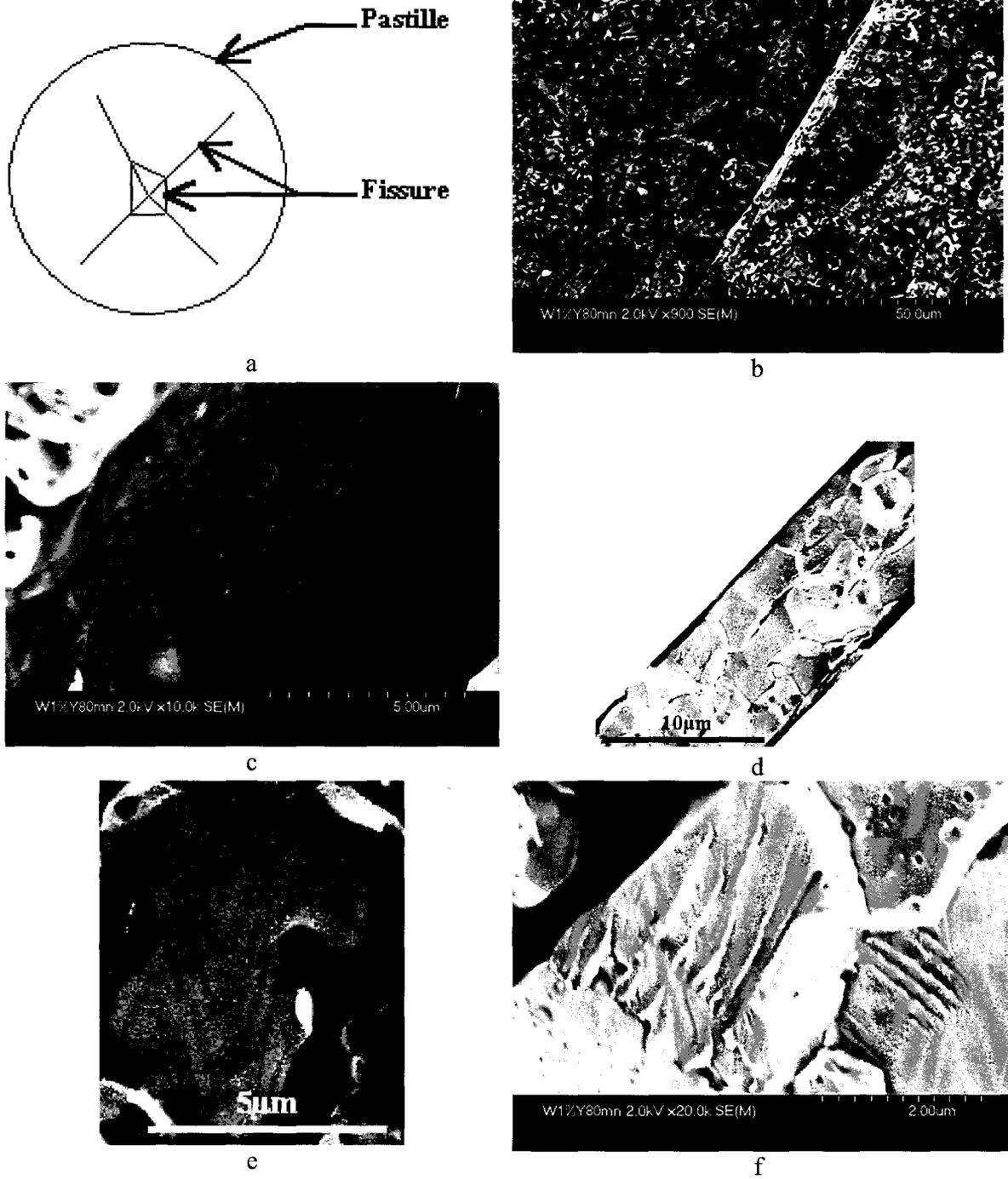


Figure V.19. : Aspect typique des pastilles après small punch test (a) et observation au FEG/SEM pour le W-1%Y broyé 80mn et fritté sous vide (1800°C – 4h) : d’un manque de cohésion le long des feuillets (b), d’une zone de rupture ductile à cupules (c), d’un mélange de rupture intergranulaire et de clivage dans les feuillets (d et f) et des signes possibles de fusion (e).

Typical aspect of a sample broken by small punch test (a), and FEG/SEM observation for the W-1%Y powder milled for 80mn and sintered under vacuum (1800°C - 4h) of a lack of bonding along thin sheets (b), of ductile fracture with cupules (c), of a mixing of both brittle intergranular and cleavage fracture in the lamellar zones (d and f) and of possible clues of fusion (e).

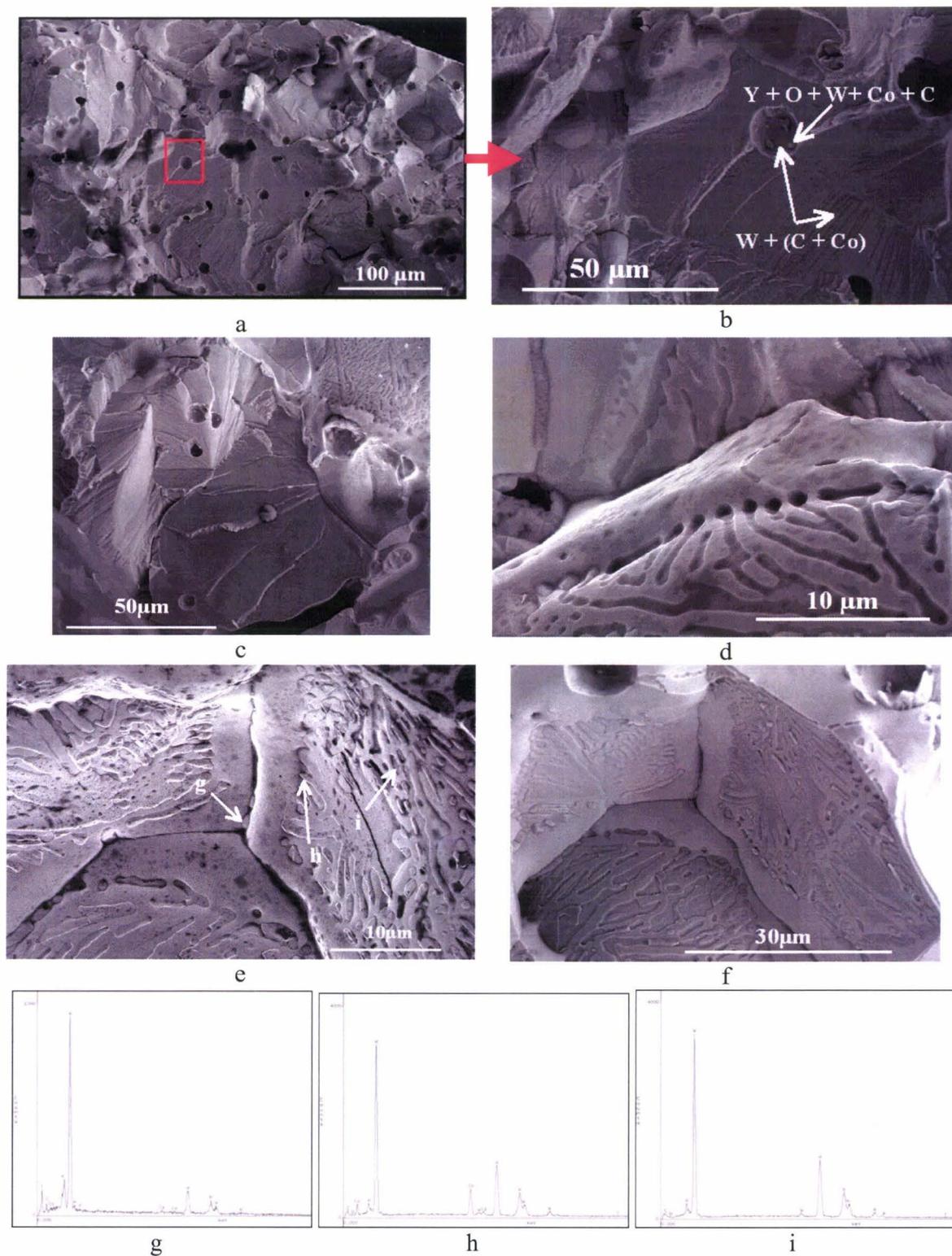


Figure V.20 : Faciès de rupture en small punch test de l'échantillon de W-1%Y issu de la poudre broyée pendant 30h puis fritté sous vide (FEG/SEM) : vue générale (a), agrandissement de la zone encadrée en rouge (b), rupture du tungstène par clivage (c), visualisation d'un péritectique W-Co (d,e et f) et spectres EDX associés à la figure e (points g, h, i).

Fracture surface after small punch test of the W-1%Y sintered under vacuum sample stemming from the powder milled for 30h (FEG/SEM): general aspect (a), enlargement of the area encircled in red (b) where cleavage is visible in a W rich part (c), peritectic W-Co (d, e and f) and EDX spectra associated to points g, h, i on micrograph e.

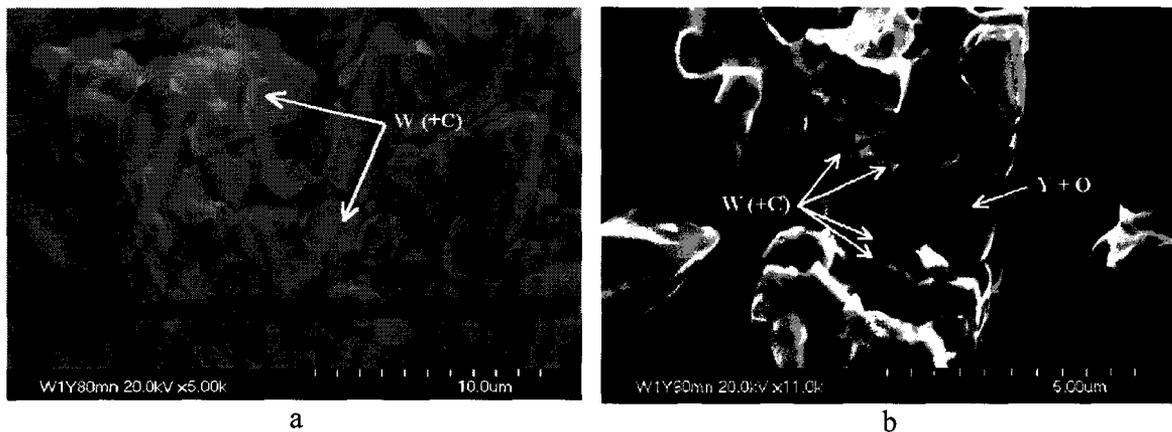


Figure V.21 : Echantillon fritté sous vide issu de la poudre de W-1%Y broyée pendant 80mn : fractographie (SE/FEG/SEM) (a, b).

W-1%Y sample sintered under vacuum stemming from the powder milled for 80mn : fractography (SE/FEG/SEM) (a, b).

V.5. Discussion

L'objectif du présent paragraphe est de discuter de la densification des frittés à partir d'une analyse des conditions de compactage et de frittage, d'expliquer les différences de densification d'après les caractéristiques des diverses poudres mentionnées dans le chapitre III, de préciser les mécanismes de frittage à partir des indices fournis par l'observation des microstructures des frittés, de discuter de la nanostructuration et de son impact sur le frittage, et finalement d'essayer de corréler les divers paramètres étudiés avec les propriétés mécaniques des frittés.

V.5.1. Effet des divers paramètres sur la densification des frittés

Ce premier paragraphe traite de l'effet des diverses caractéristiques du compactage et du frittage sur la densification des frittés.

V.5.1.1. Effet du compactage uniaxial sur l'aspect des échantillons frittés

Certains **échantillons frittés** présentent une **forme dite en diabolo**. Or, les mélanges de poudres ont été mis en forme par compression uniaxiale. Il existe donc des lignes d'isodensité relatives dans ces pastilles [GER96, HER02]. La densité à vert est généralement plus faible au cœur de la pièce et lors du frittage, le retrait n'est pas uniforme et généralement plus important au cœur de l'échantillon [GER96, HER02], ce qui explique l'aspect des frittés obtenus.

V.5.1.2. Effet de l'atmosphère de frittage sur la densité du fritté

Le tableau V.7. montre que quelle que soit la durée de broyage, la densité des frittés sous vide est nettement supérieure à celle des frittés sous hydrogène.

Tableau V.7. : Effet de l'atmosphère de frittage sur la densité des produits issus de mélanges de W-Y broyés.
Table V.7. : Effect of the sintering atmosphere on the density of W-Y milled blends.

Blend	Milling time (mn)	Sintering under 'H ₂ '	Sintering under vacuum
W-17%Y	40	72.8%	77.4%
W-1%Y	20	71.0%	83.7%
	40	69.1%	79.4%
	80	66.5%	76.5%

Ces résultats sont a priori surprenants. Pour faciliter ou permettre les mouvements d'atomes indispensables à la création des liaisons entre particules, il est nécessaire de décomposer les couches d'oxydes présentes à la surface des particules de poudre et d'effectuer le frittage sous une atmosphère réductrice [EUD] car la présence de tels oxydes entrave le soudage des particules et donc le frittage [HER02]. Le frittage sous atmosphère réductrice améliore la densification du fritté par comparaison à un frittage sous argon ou sous vide [MOO92]. Mais le frittage sous hydrogène peut aussi conduire à l'adsorption d'hydrogène en surface puis à sa dissolution, soit sous forme atomique par dissociation, soit sous forme moléculaire qui est ensuite piégé dans des porosités fermées [CHE02].

Le pourcentage des porosités ouvertes est nettement plus important lors du frittage sous hydrogène que sous vide (tableau V.8). L'hydrogène pénètre dans les pores et le gaz ou la vapeur d'eau produite cherche à en sortir, générant ainsi des porosités ouvertes. Le frittage sous vide doit au contraire permettre d'aspirer le gaz existant dans les pores et conduire à un échantillon plus dense.

Le vide est ainsi l'atmosphère de frittage préconisée en particulier pour les matériaux réfractaires car elle permet d'obtenir les **densités les plus élevées** [GER96] et c'est ce qui est observé lors de cette étude. Le tungstène présente l'avantage supplémentaire de résister à l'évaporation lors du frittage sous vide à haute température [GER96].

Tableau V.8. : Pourcentage des porosités ouvertes et des porosités fermées suivant l'atmosphère de frittage du mélange W-1%Y broyé.

Table V.8. : Percent of both opened and closed porosities vs. the sintering atmosphere of the W-1%Y milled blend

Milling time (mn)	Sintering under vacuum		Sintering under 'hydrogen'	
	Opened porosities (%)	Closed porosities (%)	Opened porosities (%)	Closed porosities (%)
20	15.29	0.98	25.34	3.63
40	19.71	0.86	27.06	3.79
80	21.93	1.57	32.52	0.99

Remarque : Le frittage sous 'hydrogène' ne permet pas de densifier totalement les matériaux étudiés. En périphérie des échantillons se forme une couche d'environ 90µm d'épaisseur qui est par ailleurs moins dure et plus poreuse que le cœur de l'échantillon. L'analyse quantitative par EPMA de l'échantillon fritté sous 'hydrogène' issu de la poudre de W-1%Y₂O₃ broyée pendant 40mn dans le système en acier inoxydable et sous air boucle seulement à 96-97%. Ceci est probablement dû à la porosité (densité de 84,9%) ou à la présence d'éléments non détectables par microsonde électronique tels que le carbone et l'hydrogène.

V.5.1.3. Effet du préfrittage avant frittage sous hydrogène

Le tableau V.9 compare les densités du tungstène initial et des alliages de W-1%Y frittés sous 'hydrogène', après ou non un stade de préfrittage sous hydrogène.

Tableau V.9. : Effet du préfrittage sur la densité de frittés sous hydrogène
Table V.9. : Effect of presintering on the density of the samples sintered under hydrogen

Milling system (Milling atmosphere)	Blend	Milling time (mn)	Sintering under 'H ₂ ' density (%)	Presintering and sintering under H ₂ density (%)
WC/Co (argon)	W-1%Y	5	74.6	71.1
		20	71.0	68.0
		40	69.1	69.2
		80	66.5	58.7
	Elemental W	-	79.2	74.3

Le préfrittage vers 1000°C a pour but de dégazer les pastilles compactées et de réduire les oxydes résiduels [GER96]. Il devrait donc améliorer la densité de manière significative. Or, le tableau V.9 indique au contraire que **le préfrittage sous hydrogène n'est pas du tout bénéfique pour la densification des échantillons**. Le flux d'hydrogène pénètre dans les pores résiduels et le préfrittage favorise certainement la croissance de ces pores, le gaz issu de la réduction des oxydes de surface par l'hydrogène n'étant peut être pas évacué ?

V.5.1.4. Effet de la durée du palier de frittage sous vide

Le tableau V.1 montre qu'une augmentation de 4h à 16h de la durée du palier de frittage sous vide conduit curieusement à une réduction progressive mais modérée de la densité de l'échantillon de W-1%Y qui était le plus dense après 4h de frittage. En effet, les chercheurs constatent de manière plus unanime une croissance de la densité du fritté même sous hydrogène avec une augmentation de la durée du palier de frittage pour le tungstène fritté à 1400°C en phase solide sous argon ou sous vide et même sous hydrogène [MOO92]. Un effet négatif du prolongement de la durée de frittage sous hydrogène ou argon a toutefois déjà été mentionné par German et al. [GER84] au niveau des frittés en phase liquide de W-Ni-Fe. Les auteurs expliquent cette évolution par la croissance des pores [GER84]. Cette explication ne peut toutefois pas convenir dans le cas présent du frittage sous vide. Dans le cas de l'étude, l'origine du phénomène observé est sans doute liée à la décomposition d'un oxyde à base de tungstène qui se volatilise pendant le palier de frittage. Des expériences supplémentaires de dilatométrie et d'analyse thermique différentielle pourraient être utiles afin de déceler si une transformation de phase intervient au cours du maintien en température. Une analyse en diffractométrie des rayons X pourrait également identifier la formation de composés éventuels.

V.5.1.5. Porosités ouvertes / Porosités fermées

Les pores ouverts situés à la surface des pastilles sont accessibles aux gaz de l'atmosphère de frittage tandis que les pores fermés sont internes au matériau et inaccessibles à l'atmosphère de frittage [GER96].

La figure V.22 représente un exemple type d'évolution de la densité et des fractions volumiques des pores ouverts et fermés au sein des échantillons de W-1%Y frittés sous vide.

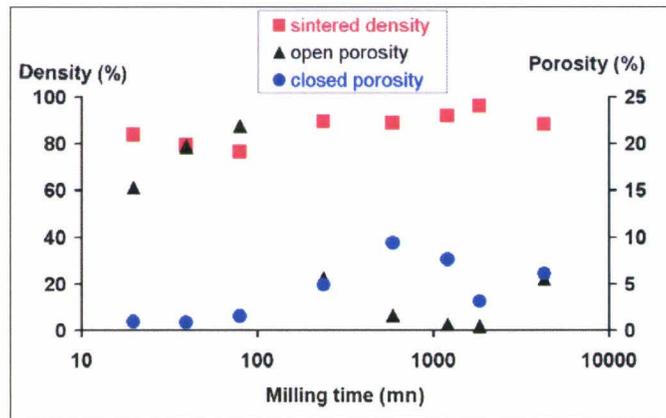


Figure V.22. : Exemple d'évolution, en fonction de la durée de broyage des poudres, de la densité et des fractions volumiques occupées par les porosités ouverte et fermée dans les échantillons de W-1%Y frittés sous vide

Example of effect of the milling time of powders on the density and volume fractions of opened and closed porosities within the W-1%Y samples sintered under vacuum.

La porosité ouverte a tendance à augmenter jusqu'à 80mn de broyage puis à diminuer pour devenir quasi-nulle au bout de 20h de broyage (densité de 91,7%) avant d'augmenter de nouveau après 3 jours de broyage. Les états de densité supérieure ou égale à 92% voient leur porosité ouverte décroître. Ceci est conforme au modèle de German [GER96]. En théorie, le réseau des porosités ouvertes devient géométriquement instable quand la porosité totale est inférieure à 8% environ et les pores ouverts doivent se fermer, engendrant de ce fait un chapelet de pores de morphologie sphérique [GER96]. Ces calculs sont obtenus à partir de la minimisation de l'énergie de surface i.e. pour des pores de morphologie sphérique, configuration attendue au stade final de frittage [GER96].

V.5.2. Comparaison des densités du compact et du fritté

Plusieurs paramètres interviennent pour expliquer l'effet bénéfique ou non du frittage (Tableau V.10 et figure V.23) sur la densification après compaction :

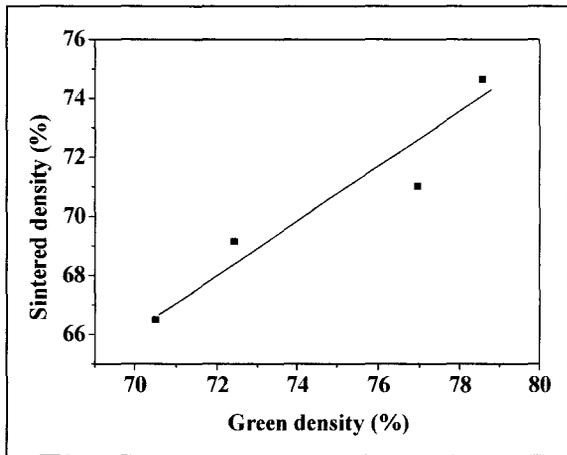
- la contamination par le système de broyage,
- la nature de l'atmosphère de broyage,
- la nature chimique des mélanges pulvérulents et la teneur en seconde phase.

Tableau V.10. : Effet du système et des atmosphères de broyage et de frittage et de la composition du mélange pulvérulent sur le rapport densité du fritté sur densité du compact.

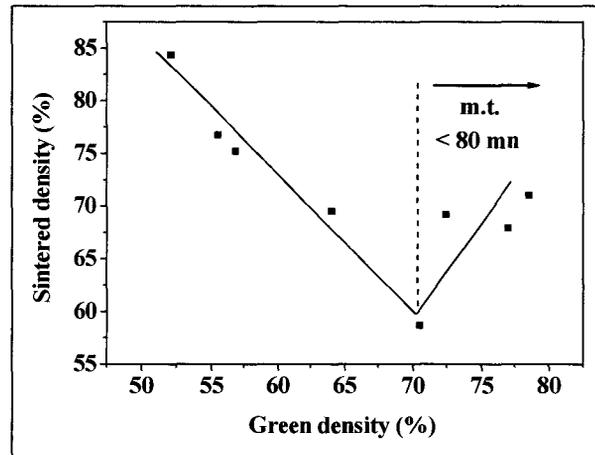
Table V.10. : Effect of both the atmosphere and system of milling, of the sintering atmosphere and of the composition of blend on the ratio of the sintering density over the green density.

Milling system	Milling atmosphere	Composition of the blend	Sintering conditions		
			'H ₂ '	Pre- and sintering H ₂	Vacuum
			Sintering density / Green density		
Stainless steel	air	W	>1		
		W-1%Y ₂ O ₃	>1		
WC/Co	air	W	>1		
		W-1%Y ₂ O ₃	>1 (except 5mn)		
		W-17%Y ₂ O ₃	<1 (except 5mn)		
	argon	W-1%Y	<1	<1 (m.t.<80mn) >1 (from 4h)	>1
		W-17%Y	<1	>1 (m.t=20h)	>1 (m.t=40mn et 20h)
		Elemental W	>1	<1	>1

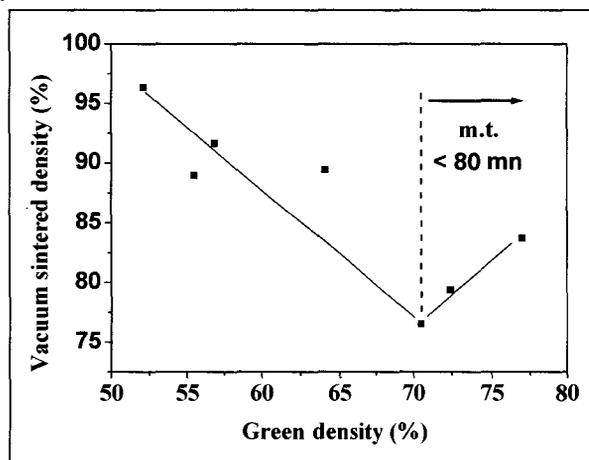
m.t : Milling time



a



b



c

Figure V.23 : Relation entre les densités des compacts et des frittés de W-1%Y : cas des frittés sous hydrogène (a), des préfrittés puis frittés sous hydrogène (b) ou des frittés sous vide (c) (m.t. représente la durée de broyage)

Relationship between the sintered and green density of the W-1%Y blends sintered under hydrogen (a), pretreated and sintered under hydrogen (b) or vacuum sintered (c) (m.t. is the milling time)

V.5.2.1. Effet de la contamination par le système de broyage

Généralement les densités des compacts à vert et des frittés évoluent en parallèle [GER96], c'est ce que l'on constate pour les mélanges broyés jusqu'à 80mn, excepté dans les 4 cas suivants :

- Cas du système en acier inoxydable

- Dans la limite des résultats obtenus, le tableau V.11 montre que dans le cas de la poudre de W broyée, la densité à vert diminue avec la durée de broyage alors que la densité du fritté sous hydrogène augmente. **Cette exception à la règle semble découler de la contamination par le fer provenant du système de broyage**, qui est déjà significative aux durées considérées (voir § 2.1.1 de l'annexe III.4). Le fer compte parmi les éléments chimiques les plus efficaces pour activer le frittage du tungstène (voir § I.4, p61) s'il est en faible concentration, comme aux plus faibles durées de broyage. Il peut également fondre et favoriser le frittage en phase liquide du matériau.

Tableau V.11. : Densité de la poudre de W broyée par 16 billes et à 400rpm dans le système en acier inoxydable puis frittée sous hydrogène à 1800°C.

Table V.11. : Density of the W powder milled with 16 balls and at 400 rpm in the stainless steel system and sintered at 1800°C under hydrogen.

Milling time (mn)	Green density	Under 'H ₂ ' sintered density
5	74%	75.8%
20	70.2%	78.9%

- De même, les densités des frittés sous hydrogène à 1800°C issus des poudres à 1%Y₂O₃ broyées moins de 40mn dans le système en acier sont nettement supérieures à celles des compacts et évoluent dans le sens opposé. Ce résultat peut s'expliquer une nouvelle fois par la présence de fer au sein de ces échantillons, le fer étant susceptible de favoriser le frittage activé ou de susciter la fusion locale. L'analyse en EPMA du fritté issu de la poudre de W-1%Y₂O₃ broyée pendant 40mn révèle en effet la présence de fer avec des teneurs pondérales soit de l'ordre de 20% - au niveau des zones grisées qui semblent avoir fondu et dessinent les contours des joints de grains (figure V.12b) - soit au minimum de 1,2%.

- Cas du système en WC/Co

- Pour la poudre de W-1%Y broyée jusqu'à 80mn et frittée sous vide, la densité à vert et la densité du fritté diminuent en parallèle, la densité du fritté étant meilleure. Par contre, à partir de 4h de broyage, la densité du fritté croît alors que la densité du compact continue de décroître (figure V.24). Cette durée correspond à un niveau de contamination non négligeable par le système de broyage et en particulier par le cobalt comprise entre 0,031 et 0,94% (voir § III.2.1.3, p128). Le cobalt permet au moins d'activer le frittage du tungstène, s'il est en faible concentration, ou bien d'accélérer localement le frittage par passage à l'état liquide (voir § I.4, p61 et annexe V.1) - comme en témoigne l'observation d'un péritectique (figures V.20d, e et f, p211) - , ce qui peut favoriser la densification.

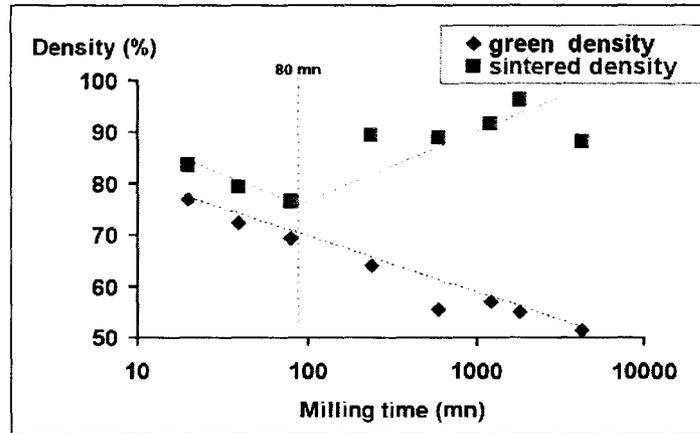


Figure V.24. : Effet de la durée de broyage sur la densité à vert et la densité du fritté sous vide (1800°C – 4h) des échantillons W-1%Y.

Effect of milling time on both the green density and the sintered under vacuum (1800°C – 4h) density of the W-1%Y samples.

- Des évolutions discordantes entre les densités du compact et du fritté sont encore constatées pour le mélange W-1%Y préfritté puis fritté sous hydrogène à 1800°C. Les mêmes raisons relatives à la contamination par le cobalt peuvent être invoquées.

V.5.2.2. Effet de l'atmosphère de frittage

Le vide exerce une action bénéfique pour la densification (tableaux V.2, p187 et V.10, p216). Il s'agit d'ailleurs de l'atmosphère préconisée pour le frittage des matériaux réfractaires [GER96] (voir § V.5.1.2, p212). Le vide permet de réduire les porosités en aspirant les gaz présents dans les pores.

L'atmosphère d'hydrogène ne semble pas bénéfique pour la densification lors du frittage en présence d'une seconde phase (sauf pour 1% d'oxyde d'yttrium) (tableau V.8, p213). **Toutefois la teneur en phase contaminante (fer ou cobalt) compense souvent et largement l'effet négatif de l'hydrogène sur la densification.**

- Généralement, dans le cadre de cette étude, le frittage sous hydrogène défavorise la densification par rapport au vide. Or, pour les mélanges broyés sous air dans le système en acier inoxydable, le fait que le frittage ait lieu sous hydrogène ne semble pas nuire à la densification. Ceci résulte toujours de la contamination importante par le fer qui favorise le frittage du tungstène, probablement par passage en phase liquide (figure V.12b, p198).

- Pour le mélange pulvérulent W-1%Y₂O₃ broyé dans les deux systèmes, toutes choses égales par ailleurs, la contamination par le fer est supérieure à celle par le cobalt (voir Annexe III.5, § I.2). On remarque par ailleurs que la densité du fritté est supérieure à celle du compact (leur rapport oscille de 1,13 à 1,24) ou très proche de celle du compact (leur rapport oscille alors de 0,99 à 1,05) dans les cas respectifs des poudres broyées dans les systèmes en acier et en WC/Co. Cette évolution est à relier à l'influence bénéfique du fer sur la densification du tungstène. Ce phénomène est lié 1) à la teneur en fer plus importante que celle en cobalt et 2) à l'effet plus efficace du fer par rapport au cobalt pour favoriser le frittage du tungstène (diagrammes de phases binaires).

• Par contre, la contamination par le cobalt des mélanges pulvérulents W-Y broyés dans le système en WC/Co est plus faible* que celle des mélanges W-Y₂O₃ (voir Annexe III.5 § I.2 et §§ III.2.1.3, p 128 et III.2.2.3, p140) et insuffisante pour favoriser la densification. **L'hydrogène semble donc être le paramètre dominant pour des faibles durées de broyage** (jusqu'à 80mn), la contamination par le cobalt restant faible à ces stades.

V.5.2.3. Effets comparés de la phase contaminante et de l'oxyde d'yttrium

Ce paragraphe se propose de comparer l'effet de l'élément contaminant (fer ou cobalt) par rapport à celui de l'oxyde d'yttrium sur la densification. La diffusion, paramètre important lors du frittage, sera beaucoup plus importante pour l'yttrium que pour le cobalt, étant donné les coefficients de diffusion de l'yttrium et du cobalt dans le tungstène (voir § V.5.4). De plus, l'oxyde d'yttrium forme un eutectique (Y₂(WO₄)₃) à bas point de fusion (1440°C [ITO96]) avec le tungstène (voir § V.5.3, p219 et figures V.2, p189). Néanmoins, vu sa faible teneur volumique comparée à celle des phases contaminantes, l'oxyde d'yttrium aura vraisemblablement un effet souvent minoritaire quant à la densification, par rapport aux additifs de frittage issus de la contamination (fer, cobalt). Ces derniers entrent en effet en solution solide dans le tungstène (voir § V.5.2.1, p217 et figure V.13, p199), passent en phase liquide (voir § V.5.3, § V.5.2.2 et figure V.12b, p198) et gouvernent l'évolution de la densification (voir §§ V.5.2.1 et V.5.2.2).

V.5.3. Mécanismes de frittage

V.5.3.1. Indices et hypothèses

• D'une part, l'observation des microstructures après essai de punch test renseigne sur **l'état d'avancement du frittage**. A titre d'exemple, dans le cas de l'échantillon W-1%Y broyé pendant 80mn et fritté sous vide, la fréquence de ponts fracturés ou non (figure V.25b) s'accorde avec la faible densité (66,5%) de cet échantillon.

• D'autre part, l'étude de la microstructure des frittés, qui a été essentiellement effectuée pour les mélanges W-1%Y et W-17%Y, conduit à des hypothèses concernant les **mécanismes de frittage**.

Des indices détectables sur les microstructures suggèrent que le frittage s'effectue en phase solide tandis que d'autres penchent au contraire en faveur du frittage en phase liquide.

La présence de **grains polyédriques** au niveau des micrographies (figure V.25a) est compatible avec du **frittage en phase solide**.

* : A titre d'exemple, la teneur en cobalt des échantillons broyés pendant 80mn est de 2700ppm, 310ppm, 570ppm et 250ppm pour les mélanges W-1%Y₂O₃, W-1%Y, W-17%Y₂O₃ et W-17%Y, respectivement.

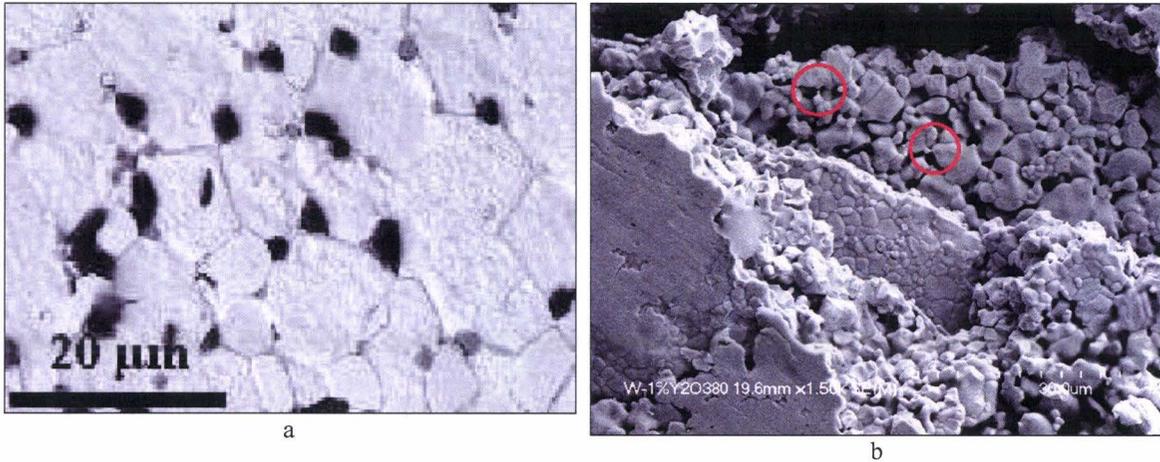


Figure V.25. : Echantillon fritté issu de la poudre de W-1%Y broyée pendant a) 10h et attaqué au réactif de Murakami (BSE/FEG/SEM) et b) 80mn après essai de punch test (SE/FEG/SEM) (quelques ponts de frittage sont entourés par des cercles rouges sur la micrographie b)

W-1%Y sintered sample obtained from the blend milled a) for 10 h (Murakami etching) (BSE/FEG/SEM) and b) for 80mn after small punch test (SE/FEG/SEM) (Sintering bridges are marked by red circles on micrograph b).

La figure V.24 montre par ailleurs qu'au delà de 80mn de broyage, les évolutions des densités du compact et du fritté de W-1%Y divergent. Le manque de corrélation apparaît simultanément à un niveau de contamination significatif pour le cobalt. Ceci suggère que le cobalt n'est pas étranger à la croissance de la densité du fritté à partir de 4h de broyage. La littérature mentionne en effet que le frittage en phase solide du tungstène peut être activé par le cobalt qui génère une augmentation de la cinétique de diffusion [GER83, GER86, GER96]. Par ailleurs, à des teneurs plus élevées, le cobalt favorise le frittage car il facilite la diffusion en réduisant la température de fusion (annexe V.1). Dans le cas de l'étude, les teneurs en cobalt contenues dans les mélanges broyés pendant de longues durées, sont cependant élevées par rapport à la concentration nécessaire au frittage activé pour lequel une couche monoatomique peut suffire (voir § I.4.1.2.3.3, p69).

D'autres caractéristiques microstructurales suggèrent néanmoins que le **frittage** des mélanges ait pu s'effectuer partiellement en **phase liquide**.

Il existe en effet **des grains dont les interfaces avec les secondes phases sont arrondies** (figures V.26a et V.27), des particules de seconde phase de morphologie arrondie (figure V.26b) et des **ponts de frittage, dont la fracture est de nature intergranulaire fragile***, présentant une section presque circulaire (figure V.21a, p212).

* La fragilité intergranulaire est probablement due à la présence d'oxygène [YIH79].

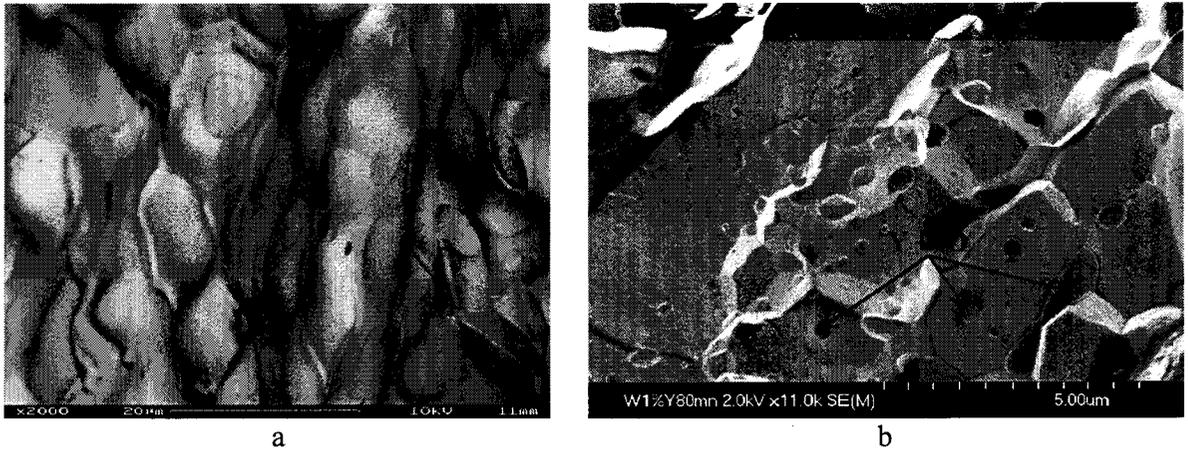


Figure V.26 : Echantillon fritté sous vide issu de la poudre de W-1%Y broyée à 400 rpm sous argon dans le système en WC/Co a) pendant 10h : zone de décohésion superficielle et b) pendant 80mn : faciès de rupture après essai de punch test (SE/FEG/SEM)

W-1%Y sample sintered under vacuum and stemming from the powder milled at 400rpm under argon in the WC/Co system: a) for 10 hours : superficial decohesion area and b) for 80mn : fracture area after small punch test (SE/FEG/SEM)

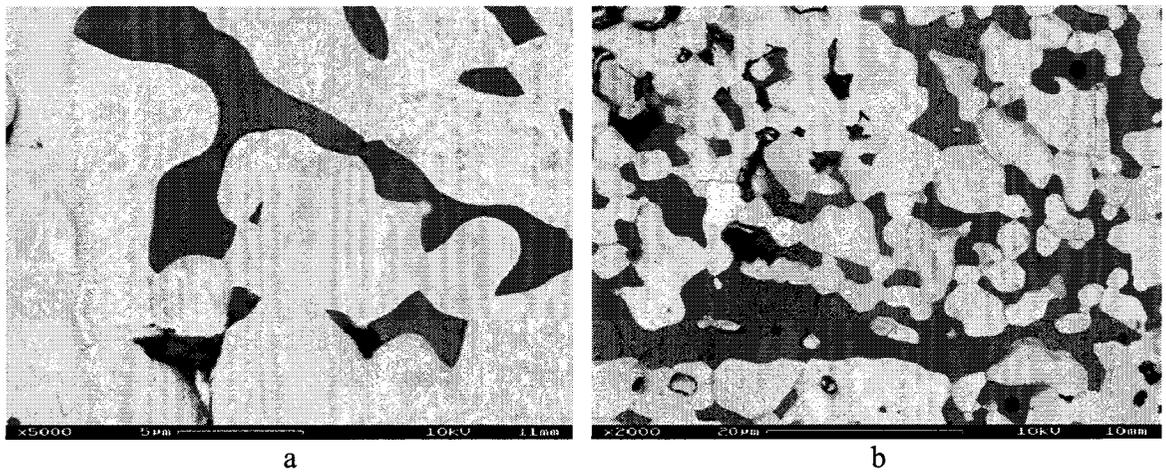


Figure V.27 : Echantillon de W-17%Y fritté sous vide issu de la poudre broyée 40mn sous argon dans le système en WC/Co (a) et attaqué par le réactif de Murakami (b) (BSE/FEG/SEM)

W-17%Y sintered under vacuum samples stemming from the powder primitively milled for 40mn under argon in the WC/Co system (a) and etched by the Murakami reagent (b) (BSE/FEG/SEM)

Le passage en phase liquide peut être généré par :

- la **décomposition eutectique** de $Y_2(WO_4)_3$ qui se produit à $1440^\circ C$ [ITO96]. Son existence est suggérée par la distribution périodique de zones globulaires de W-O au niveau des joints de grains de certaines particules de secondes phases à base d'yttrium et d'oxygène (figures V.2a et V.2b, p189) et par analyse dilatométrique (voir § V.3.2, p202) qui met en évidence une contraction à une température proche de $1440^\circ C$. Elle est aussi compatible avec la présence de pics caractéristiques de cette phase sur les diffractogrammes de rayons X.
- la formation de l'**eutectique à 0,0785 at.%Y des alliages W-Y** qui intervient à $1522^\circ C$ (annexe V.1). Les diagrammes d'équilibre thermodynamique [PAN90, CAR90] indiquent aussi que les solutions solides contenant 0 à 23at% d'oxygène dans l'yttrium fondent pour une

température comprise entre 1522°C et 1670°C. Les résultats obtenus dans cette étude (analyses EDX) montrent que ces compositions sont possibles.

- la formation d'un **péritectique riche en cobalt et en tungstène** (figure V.20d, e et f, p211) qui a d'ailleurs été visualisé au niveau des fractographies de l'échantillon W-1%Y broyé pendant 30h. Les diagrammes de phases d'équilibre situent la température de cette réaction vers 1630°C (Annexe V.1).
- la fusion locale du cermet WC/Co qui opère vers 1450°C [GER96, WAN02]. Cette hypothèse n'a cependant pas été validée dans le cas présent.

Remarque : Par ailleurs, comme déjà mentionné, l'étude du fritté W-1%Y₂O₃ issu de la poudre broyée pendant 40mn dans le système en acier inoxydable (figure V.12b, p198) suggère qu'il y a eu fusion du fer. En corrélation avec ce mécanisme, la densité de ce fritté est relativement bonne (84,9%) et ce, d'autant plus que le broyage est de faible durée ; le phénomène de fusion est d'autant plus vraisemblable que les phases Fe, FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃ présentent des températures de fusion inférieures à la température de frittage [BRA92].

Il est finalement important de rappeler que ces interprétations sont sujettes à caution car les transformations rencontrées dans cette étude concernent des matériaux de composition chimique plus complexe que celles évoquées dans les diagrammes de phase d'équilibre disponibles qui sont de nature binaire.

V.5.3.2. Eléments supplémentaires

Par conséquent, les deux mécanismes de frittage semblent intervenir de concert. L'exploitation des caractérisations complémentaires par ATD et dilatométrie semble confirmer le passage en phase liquide (eutectique Y₂(WO₄)₃ ou péritectique W-Co) de l'échantillon issu de la poudre broyée aux longues durées (voir § V.3, p202).

L'évolution non continue du retrait en fonction de la composition chimique des échantillons et de la durée de broyage (voir § V.3.2 p202) n'est pas continue. Elle devrait pouvoir s'expliquer par 1) la **réduction du mode** qui s'accompagne d'un accroissement de la quantité d'oxygène adsorbé en surface des particules et du dégagement de WO₃, ou par 2) la diminution de la **taille des cristallites** des poudres qui favorise la diffusion, ou par 3) la **croissance de la teneur en cobalt** (figure V.28) qui est source de frittage activé ou de frittage en phase liquide, tous ces paramètres devant engendrer une meilleure densification. Toutefois, au cours du frittage, le mode des particules de poudre et la taille des cristallites évoluent car ce sont des paramètres instables avec la température et la durée de frittage, ce qui pourrait être à l'origine des variations de retrait observées.

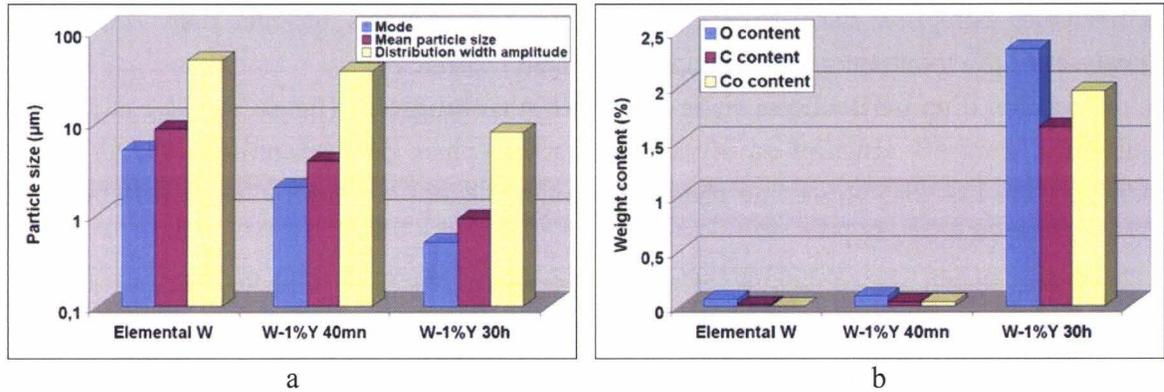


Figure V.28 : Effet de la nature du mélange à base de tungstène sur la distribution granulométrique des particules de poudre (a) et sur leur contamination (b)

Effect of the nature of the blend on the powder particle size distribution (a) and on their contamination (b)

V.5.4. Maturation des secondes phases

- La **croissance des secondes phases intergranulaires** lors du frittage est favorisée quand la teneur en seconde phase à base d'yttrium augmente de 1% à 17% en volume (figures V.4c et d, p192). Elle ne se produit curieusement pas de façon systématique avec une prolongation du palier de frittage (figure V.29).

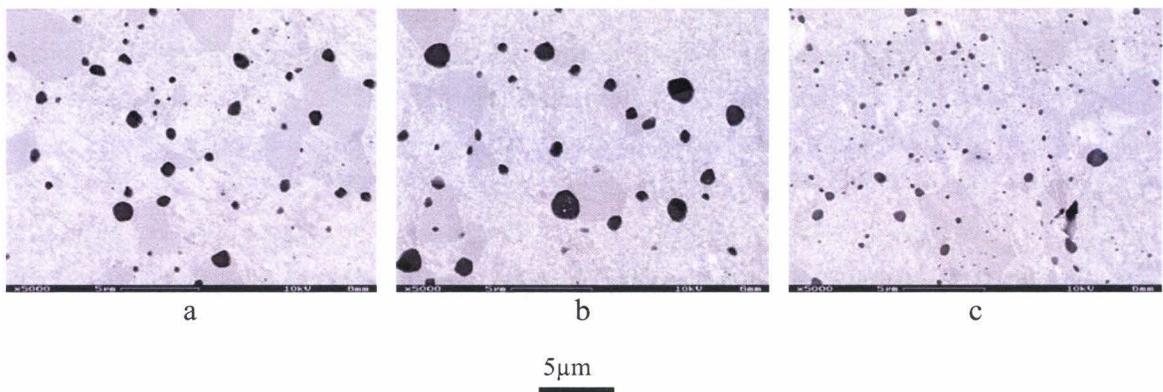


Figure V.29 : Echantillons issus de la poudre de W-1%Y broyée 30h, préfrittés sous vide à 1000°C pendant 2h puis frittés à 1800°C pendant 4h (a), 8h (b) et 16h (c) (FEG/SEM).

Samples made of the W-1%Y powder successively milled for 30h, presintered under vacuum at 1000°C for 2 hours, and sintered at 1800°C for : 4 hours (a), 8 hours (b) and 16 hours (c) (FEG/SEM).

Le premier résultat confirme les observations expérimentales d'Itoh et al. [ITO96] qui ont au contraire constaté une maturation des particules d'oxyde d'yttrium avec une augmentation de la température de frittage d'échantillons à base de tungstène (figure I.51, p72). Le grossissement de l'oxyde d'yttrium a également été vérifié par des travaux de modélisation au niveau d'échantillons à base de tungstène [ZHE94] et de manière plus générale, du point de vue expérimental, dans des matériaux intermétalliques [MUN02, LAU02]. Les particules d'oxyde d'yttrium intergranulaires sont plus grosses que celles situées dans les grains [LAU02, MUN02, TRI02].

L'interprétation du phénomène de maturation des particules d'oxyde d'yttrium est expliquée par Grundman et al. [GRU03]. Ces auteurs indiquent que trois caractéristiques des dispersoïdes sont essentielles pour assurer leur stabilité thermomécanique :

- une solubilité négligeable
- une énergie libre de formation très négative
- une faible diffusivité du composant cationique de l'oxyde

Dans le cas présent du système W-Y, la solubilité de l'yttrium dans le tungstène est très faible (Annexe V.1), celle de son oxyde aussi. L'oxyde d'yttrium est très stable du point de vue thermodynamique ($\Delta G_f^\circ(27^\circ\text{C}) = -1817,9 \pm 21 \text{ kJ/mol}$ [BRA92]). Par contre, le **coefficient de diffusion de l'yttrium dans le tungstène est de $1,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 1727°C [LOE60] et de $6,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 2200°C [ZHE94]**, ce qui est non négligeable. Ce dernier facteur peut donc expliquer le pourquoi de la croissance des oxydes d'yttrium dans les frittés.

Le même phénomène est constaté dans l'intermétallique Ti-Al où la maturation des dispersoïdes d'oxyde d'yttrium résulte de la diffusion préférentielle de l'yttrium le long des joints de grains [TRI02].

Néanmoins, le mécanisme de grossissement des dispersoïdes de type oxyde est controversé par Belyakov et al. [BEL03] qui attribuent le phénomène à la **diffusion de l'oxygène aux joints de grains**. L'oxygène augmenterait la mobilité des défauts en raison de sa diffusion rapide à haute température [BEL03].

- La comparaison des résultats des chapitres III et V établit la croissance de la seconde phase à base de cobalt contenant de l'oxygène.

Comme dans le cas de l'oxyde d'yttrium, ce phénomène de maturation peut être interprété par la théorie de Grundman [GRU03] (voir alinéa précédent). La solubilité du cobalt est assez élevée, de l'ordre de 3,7at.%. dans le tungstène (voir Annexe V.1). L'oxyde de cobalt a une énergie libre de formation de $-212,7 \pm 4 \text{ kJ/mol}$ (CoO) et de $-777,1 \pm 13 \text{ kJ/mol}$ (Co₃O₄) à 27°C [BRA92]. Si l'on assimile le coefficient de diffusion du cobalt à celui du fer dans le tungstène, on trouve qu'il est compris entre $1,76 \cdot 10^{-14}$ et $4,04 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur l'intervalle de température : 940 - 1240°C [BRA92, LOE60]. Ces données peuvent être à l'origine du phénomène de grossissement des phases à base de cobalt.

V.5.5. Nanostructuration

Ce paragraphe concerne le cas plus particulier des échantillons de W-Y frittés sous vide.

V.5.5.1. Evolution de la nanostructure après frittage

Les grains des nanomatériaux ont tendance à croître avec la température en raison de l'excès d'énergie stockée essentiellement dans les joints [GLE00]. Les processus diffusifs facilités par l'abondance des joints de grains conduisent à une croissance non souhaitée des grains [HE95]. La force motrice pour la croissance des grains augmente quand la taille des grains diminue, si bien que l'avantage des nanomatériaux à se fritter grâce à la

diffusion est rapidement perdu par la croissance des grains [HE95]. Toutefois, la croissance des grains peut être ralentie par épinglage des joints par des particules, des pores ou encore par des atomes de soluté qui ségrègent au niveau des joints de grains diminuant ainsi leur énergie [GLE00]. A l'encontre de ce mécanisme, Jansen a proposé un modèle qualitatif suivant lequel l'effet inhibiteur des dopants comme l'oxyde de thorium sur la croissance des grains du tungstène peut être réduit par des éléments chimiques - en faible concentration - (comme l'oxygène, le fer, le cobalt...) qui accélèrent la diffusion [JAN86].

- Analyse par diffractométrie des rayons X

La taille moyenne des cristallites au sein des particules des poudres de W-1%Y et de W-17%Y peut décroître jusqu'à 6nm dans les états broyés (chapitre III). La figure V.30 montre que la taille de ces cristallites augmente après 4h de frittage sous vide à 1800°C. Cette croissance est très réduite en présence de 17%Y alors qu'elle est plus marquée en présence de 1%Y. L'ensemble des phases Y_2O_3 , CoO, WC sont sensées contribuer de façon plus ou moins importante à l'ancrage des joints de grains, qui sera conditionné par leurs teneurs relatives - la contamination par le système de broyage étant légèrement plus faible en présence de 17%Y -, leurs tailles et leur distribution. Toutefois, ce propos reste à modérer, les phases Y_2O_3 , CoO peuvent croître par maturation et ainsi n'avoir plus d'effet pour contraindre la mobilité des joints de grains.

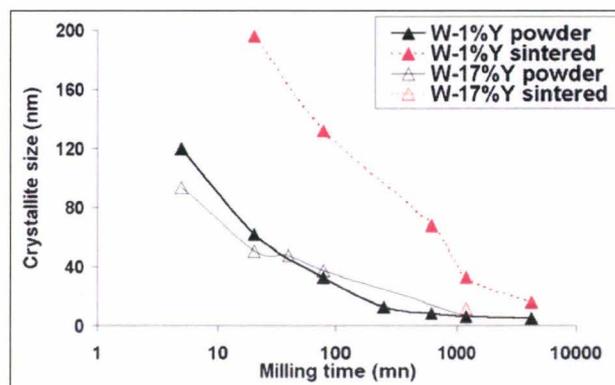


Figure V.30 : Effet de la durée de broyage sur la taille des cristallites dans la direction [110] des échantillons de W-Y à l'état pulvérulent ou fritté (diffractométrie des rayons X).

Effect of milling time on the crystallite size in the [110] direction within the powder and the sintered W-Y samples (XRD results).

La figure V.30 montre, de plus, que l'amplitude de la croissance en cours de frittage des tailles des domaines de diffraction cohérente mesurées par diffractométrie des rayons X s'amenuise avec la durée de broyage dans le cas du W-1%Y. Bien que la qualité de la distribution des secondes phases s'améliore au niveau des poudres avec la durée de broyage (figure V.3, p190), ces observations suggèrent que :

- 1) pour la plupart des conditions de broyage, la teneur et la distribution des secondes phases ne sont pas suffisantes pour stabiliser la nanostructure par le mécanisme d'épinglage (Zener) des joints de grains [CHU02],

- 2) ou que la température de frittage est trop élevée - comme le suggère Itoh et al. (figure I.51, p72) - pour limiter le grossissement de la seconde phase à base d'yttrium.

En guise de conclusion, la teneur, la distribution et la nature de la seconde phase pourraient être ajustées en fonction de la taille de grains à obtenir.

- Analyse au FEG/SEM

L'étude au FEG/SEM des frittés issus des poudres broyées pendant 20h montre que la taille moyenne des grains dans l'échantillon de W-1%Y est de l'ordre de 3-4 μ m contre 10-11 μ m pour l'échantillon W-17%Y. Ce résultat contredit les résultats de diffractométrie des rayons X (figure V.30) suivant lesquels la taille des grains de tungstène diminue quand la teneur en oxyde d'yttrium, augmente. Il s'écarte aussi des observations de Itoh et al. (figure I.52, p73) [ITO96]. La contradiction doit probablement s'expliquer par la contamination par le système de broyage qui est plus importante en présence de 1% d'yttrium qu'avec 17% d'yttrium (voir chapitre III) ou par la maturation des secondes phases (§ V.5.4, p223). De plus, la fusion des phases ($Y_2(WO_4)_3$ ou à base de cobalt) doit favoriser la croissance des grains de tungstène au cours du frittage à 1800°C.

- Comparaison des deux types de données

Quel que soit le type d'analyse, les grains se développent pendant le frittage.

Néanmoins, les tailles des grains fournies par FEG/SEM sont supérieures de deux ordres de grandeur à celles mesurées par diffractométrie des rayons X. Une telle différence peut être causée par deux choses :

- 1) Les mesures issues des diffractogrammes X sont réalisées dans une direction préférentielle. Une telle remarque semble cependant être de moindre importance en raison de la tendance marquée à l'équiaxialité des grains dans les échantillons frittés et surtout aux plus longues durées de broyage.
- 2) La diffractométrie des rayons X renseigne sur la taille des domaines de diffraction cohérente, qui ne correspond pas forcément à la taille des grains. De façon plus générale, les tailles des domaines de diffraction cohérente fournies par diffractométrie X sont inférieures aux tailles de grains mesurées par microscopie électronique en transmission [ZHA03]. La taille des domaines de diffraction cohérente est plus faible à cause de l'existence d'imperfections tels que des fautes d'empilement, des macles, des joints de faible désorientation [ZHA03], des sous grains ou des cellules de dislocations [UNG03]. Dans le cas présent, la différence entre les résultats de FEG/SEM et de XRD pourrait s'expliquer par le fait que le réactif de Murakami ne permet de révéler que les joints de grains fortement désorientés. On remarque toutefois que les valeurs obtenues au FEG/SEM après attaque chimique des frittés sont proches de celles rencontrées sur les fractographies des zones de rupture intergranulaire (figures V.19d et f, p210). Les analyses en microscopie électronique en transmission effectuées sur les frittés de W-1%Y issus des poudres broyées pendant 80mn et 30h plaident plutôt en faveur des résultats obtenus au FEG/SEM même si la mauvaise qualité des lames n'a pas permis d'aboutir à

des données précises. Une remarque supplémentaire tendant à accréditer les mesures au FEG/SEM est due au fait que les mesures de tailles de grains par diffractométrie X doivent être réservées au cas des grains de dimension inférieure à 100nm environ [MAR98].

V.5.5.2. Effet de la nanostructure sur la densification des frittés

La formation de nanostructures toujours plus fines avec la durée de broyage améliore habituellement la densification [GRO96, POV98] et permet d'abaisser la température de frittage [HE95, ÖVE98] en raison de la présence de chemins de diffusion faciles. Les fines tailles de grains fournissent des distances de diffusion plus courtes [HE95].

Or, dans le cas présent, la nanostructure ne semble pas être le paramètre prédominant lors du frittage. La densification en cours de frittage des poudres de W-1%Y diminue avec la durée de broyage, tout au moins aux durées inférieures à 4h, en dépit de la réduction importante de la taille des cristallites constatées au MET au niveau des poudres (figure III.19, p135). A partir de 4h de broyage, **la contamination par le cobalt** (figure III.14d, p130) **semble donc être la cause prépondérante de la bonne densification des alliages W-1%Y puisque la nanostructure des poudres n'évolue presque plus** (figure III.19, p135), la réduction de la largeur de la distribution granulométrique des particules constatée à ces durées de broyage étant défavorable pour la densification.

V.5.6. Analyse des propriétés mécaniques

Ce paragraphe s'intéresse toujours et plus particulièrement aux échantillons de W-Y frittés sous vide.

V.5.6.1. Température de transition ductile-fragile

Des traces de glissement, sans doute générées lors de la découpe de l'échantillon à température ambiante, apparaissent à la surface des joints de grains du tungstène dans une plage de décohesion intergranulaire au niveau de l'échantillon de W-17%Y fritté sous vide et issu de la poudre broyée 20h (figure V.5a, p194). Cette observation est conforme avec celles de Povarova et al. [POV87] qui montrent que **le grain est plus ductile que le joint de grains**.

V.5.6.2. Dureté des échantillons de W-1%Y frittés sous vide

- Les figures V.31a et b représentent, en fonction de la durée de broyage, les évolutions de la microdureté et de la densité d'une part, et de la microdureté et de la taille moyenne de grains d'autre part. Cette taille de grains découle des observations réalisées au FEG/SEM. Les figures montrent que **la microdureté ne dépend pas d'un seul paramètre**.

Elle est en effet **fonction de** facteurs multiples tels que **la porosité** présente au sein de l'échantillon et **la taille de grains***.

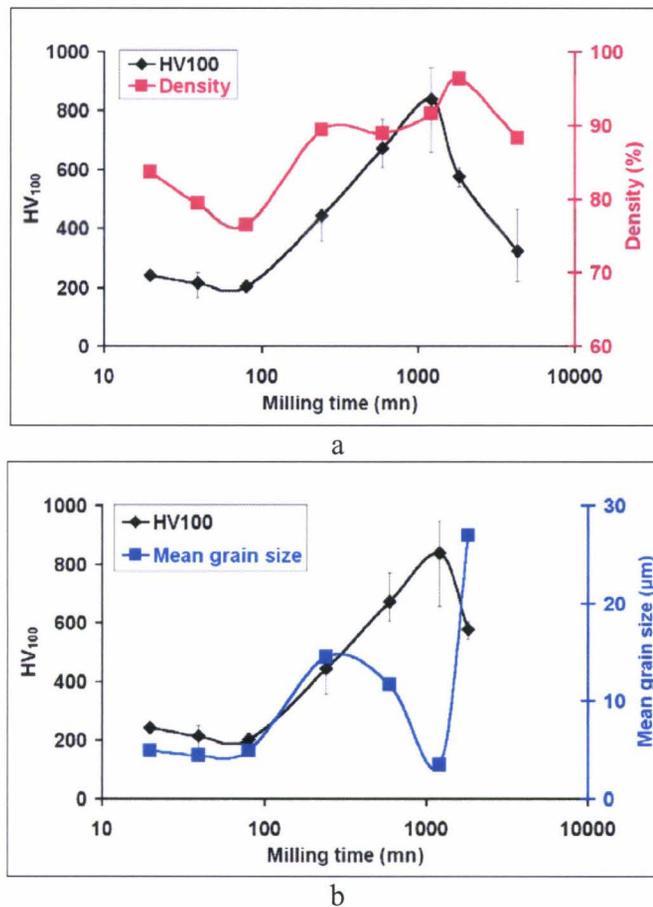


Figure V.31. : Effet de la densité (a) et de la taille moyenne de grain (b) sur la microdureté Vickers HV100 des échantillons W-1%Y frittés sous vide.

Effect of both the density (a) and the mean grain size (b) on the HV100 Vickers microhardness of the W-1%Y samples sintered under vacuum.

Pour les mélanges broyés de 20mn à 4h, la décroissance puis l'augmentation de la microdureté s'accorde bien avec l'évolution parallèle de la densité mais pas du tout avec celle de la taille de grains.

Pour les frittés issus des poudres broyées de 4h à 20h, la microdureté continue de croître du fait de la diminution de la taille de grains alors que la densité évolue peu.

Après 30h de broyage, la croissance marquée de la taille de grain du fritté et la réduction de la densité semblent gouverner la diminution de la microdureté.

En guise de conclusion, le caractère microstructural conditionnant la dureté varie avec la durée de broyage.

* : D'autres paramètres insuffisamment étudiés dans ce travail tels que la distribution et la nature des secondes phases doivent également intervenir.

• Dans un souci d'approfondissement du rôle de la densité, les influences des porosités de diverses natures ont été envisagées. En représentation semi-logarithmique, il est curieux de constater que la dureté semble décroître de manière à peu près linéaire avec la teneur croissante en porosités ouvertes mais pas avec la teneur croissante de la porosité totale (figure V.32), ce qui est contraire aux observations rapportées dans d'autres systèmes [REY00]. Ce manque de corrélation se conçoit bien d'après l'alinéa précédent qui a démontré l'intervention conjointe de plusieurs paramètres pour expliquer l'évolution de la microdureté. De façon plus rigoureuse, l'absence d'interprétation simple de la microdureté résulte du fait que **les propriétés mécaniques sont plutôt régies par la surface, la répartition et le comportement mécanique des ponts de frittage.**

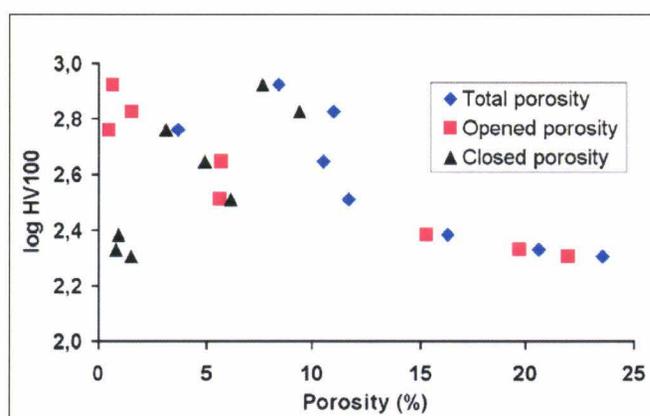


Figure V.32. : Evolution de log HV100 en fonction des divers types de porosité (ouverte, fermée et totale) pour les échantillons frittés sous vide de W-1%Y issus des poudres broyées pendant diverses durées.

Evolution of log HV100 with the different kinds of porosity (opened, closed and total) for W-1%Y samples sintered under vacuum and stemming from the powders milled for different times.

• On remarque par ailleurs que la microdureté des frittés diminue quand la teneur en yttrium augmente (figure V.17, p206). Toutefois, dans le cas des échantillons considérés l'effet de la teneur en yttrium sur les variations de la densité est trop faible (tableau V.2, p187) pour pouvoir expliquer l'évolution de la microdureté avec la teneur en yttrium. La tendance observée peut cependant s'interpréter par d'autres paramètres tels que :

- 1) la teneur en phases contaminantes issues du système de broyage qui est plus faible (WC) pour le mélange W-17%Y. L'oxyde d'yttrium participe donc moins au durcissement que le carbure de tungstène. Ceci peut être dû aux propriétés intrinsèques des secondes phases aussi bien qu'à leur répartition.
- 2) la taille de grain évaluée par FEG/SEM qui est plus grande pour le fritté W-17%Y (figure V.14, p201).

V.5.6.3. Essais de Small Punch Test

• Comportement fragile (fractogrammes et microfractographies)

Les fractogrammes de la figure V.18 (p207) ne présentent pas la consolidation typique d'un matériau ductile (figure II.7a, p111). Le comportement fragile des matériaux testés est en

accord d'une part, avec le caractère des faciès de rupture observés (figures V.19f, p210, V.20c, p211 et V.25e, p220) et d'autre part, avec les valeurs des énergies de rupture (figure V.18) qui sont très faibles par rapport aux données générales de la littérature [BUL98, ZHA02b].

L'observation microfractographique des échantillons a confirmé qu'il existe peu de zones où la fracture est de type ductile (cupules sur la figure V.19c, p210). De la rupture intergranulaire de type fragile (figure V.19d, p210 et V.21a, p212) et du clivage (figures V.19f, p210 et V.20c, p211) sont surtout observés.

La rupture fragile des ponts peut être due à la présence d'oxygène au niveau des joints de grains du tungstène [YIH79]. De manière plus générale, d'autres auteurs invoquent la présence de pores ou de secondes phases pour expliquer l'amorçage de la fracture :

- Quand la porosité est essentiellement fermée, i.e. que la taille des pores est petite par rapport à la dimension des ponts, une concentration de contrainte locale capable d'induire une fracture par clivage peut être atteinte [STR99].
- La décohésion interfaciale après fracture d'alliages ODS 93%W-4,9%Ni-2,1%Fe contenant 0,1%Y₂O₃ élaborés par mécanosynthèse a déjà été observée par Park et al. [PAR01]. Elle serait, dans ce dernier cas, induite par les particules d'oxyde d'yttrium présentes aux interfaces et aux points triples mais aussi par les pores résiduels [PAR01].

Toutefois, dans le cas présent, les secondes phases et les pores ne semblent pas jouer de rôle déterminant sur l'amorçage et la propagation des fissures (voir § V.4.2.2, p212). L'observation de décrochements sur les fractogrammes est souvent un signe de propagation discontinue des fissures. C'est ainsi que Kameda et al. ont montré que des aciers à ségrégation intergranulaire (antimoine) présentent fréquemment des microfissures générées par les éléments ségrégeants. La propagation discontinue de ces microfissures engendre des décrochements sur les fractogrammes de small punch test [KAM86]. Dans l'absolu, il aurait été intéressant de procéder à des essais complémentaires (sur des échantillons caractérisés par diverses teneurs en oxyde d'yttrium et obtenus pour diverses durées de broyage) interrompus afin d'identifier les sites de blocage et de réamorçage dans l'espoir de cerner les paramètres microstructuraux (répartition en taille, nature et morphologie et espacement des secondes phases, ségrégation d'oxygène, composition chimique des joints de grains) responsables de la fracture.

• Evolution de la ténacité

Aux deux plus faibles durées de broyage, la croissance de la **ténacité s'accorde** bien de façon qualitative avec la décroissance de la **microdureté** (figure V.33a).

Aux deux plus longues durées de broyage, la ténacité et la dureté augmentent de pair (figure V.33a) : **un facteur de nature autre que mécanique et donc de nature microstructurale domine** alors.

Divers paramètres relatifs à la microstructure peuvent être invoqués :

- la taille de grains. Suivant les analyses au FEG/SEM (voir figure V.14, p201), la taille de grains augmente fortement avec la durée de broyage entre 80mn et 30h, ce qui ne saurait

s'accorder avec une amélioration de la résistance au clivage mais peut favoriser l'endommagement par ségrégation intergranulaire (figure V.33b).

- **la densité.** Elle augmente pour les deux plus longues durées de broyage. Les ponts sont plus nombreux et la surface de contact entre grains plus grande. Ceci semble être le paramètre majoritaire pour expliquer la croissance de la ténacité aux deux plus longues durées de broyage (figure V.33c). La rupture de l'éprouvette peut en effet être favorisée par la décohésion au niveau des ponts [MAL98, ZHA02] et par la porosité en raison d'une densification incomplète [ZHA02b]. La décohésion interparticulaire a été constatée dans le présent travail (figure V.21a, p212). Le long des feuilletts bien compacts, il est également possible de détecter des cavités qui, suivant leur antériorité, offrent un chemin préférentiel pour la propagation des fissures ou bien, sont la conséquence de la propagation des fissures (figure V.19b, p210). La porosité résiduelle dans les matériaux produits par métallurgie des poudres réduit par ailleurs la résistance mécanique et en particulier dégrade fortement les propriétés lors d'impacts quand les pores ouverts offrent un chemin énergétiquement favorable à la propagation des fissures [STR99]. La figure V.33d montre que ce facteur «porosité ouverte» n'est pas déterminant pour interpréter l'évolution de la ténacité aux deux plus longues durées de broyage.

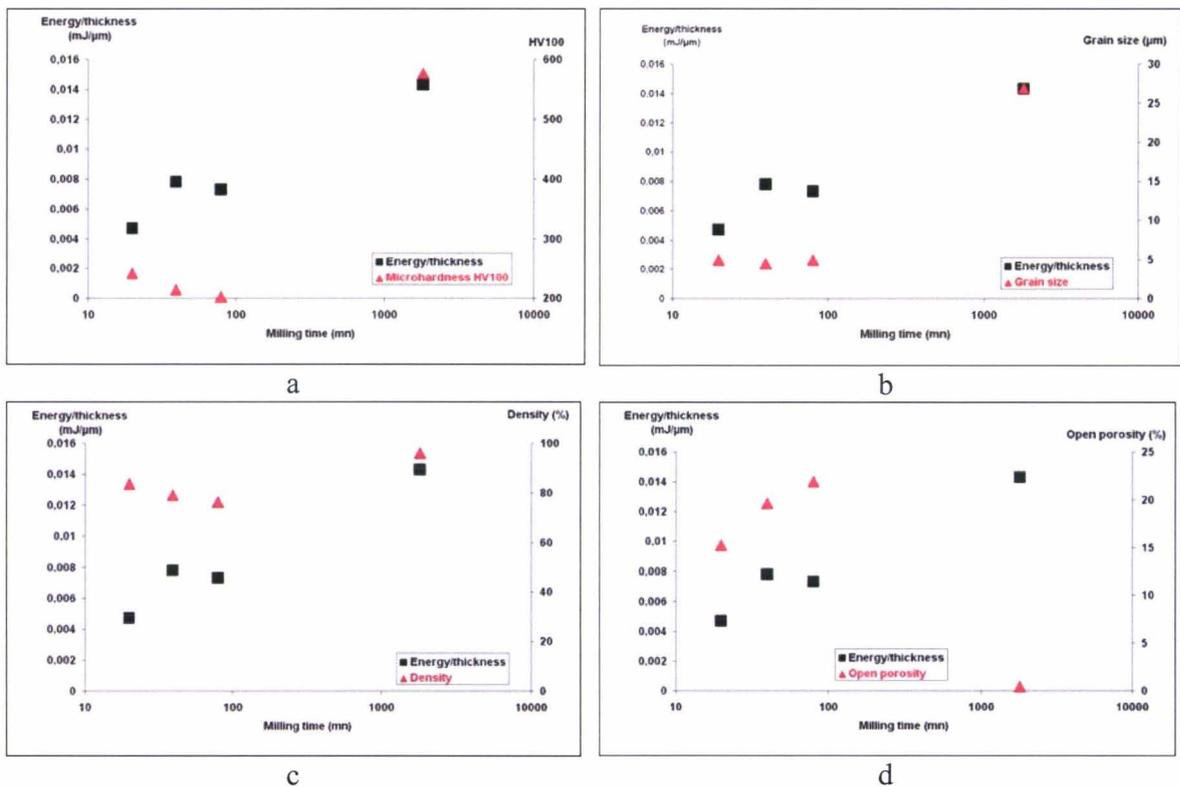


Figure V.33 : Echantillons de W-1%Y frittés sous vide : corrélation de l'énergie totale de rupture par unité de volume (SPT) avec la microdureté (a), la taille de grain (b), la densité (c) et la porosité ouverte (d)

W-1%Y samples sintered under vacuum: correlation between the SPT fracture energy per unit volume and microhardness (a), grain size (b), density (c) and open porosity (d)

Conclusions

En accord avec les données de la littérature, l'atmosphère de frittage idéale pour densifier des mélanges réfractaires à base de tungstène et renforcés par des dispersions d'oxyde d'yttrium semble être le vide de préférence à l'hydrogène qui a tendance à générer des porosités ouvertes. Des densités élevées de l'ordre de 96% ont été atteintes sous vide. La contamination par des additifs de frittage tels que le fer et le cobalt issus du système de broyage est bénéfique pour améliorer la densification des frittés à base de tungstène et d'oxyde d'yttrium et semble être le paramètre majoritaire par rapport à la nanostructure. Le frittage, qui s'effectue majoritairement en phase solide et localement en phase liquide au moins par l'intermédiaire de la fusion du fer, du cobalt, de phases W-Co (péritectique) ou $Y_2(WO_4)_3$ (eutectique), n'a pas permis de conserver les tailles de grains du tungstène obtenues après broyage. La croissance des grains est par ailleurs assistée par la contribution locale de la fusion et par la maturation des particules de secondes phases (CoO, Y_2O_3) - celle de Y_2O_3 est d'ailleurs contrôlée par la diffusion rapide de l'yttrium ou de l'oxygène suivant les auteurs - même si certaines présentent une taille nanométrique, conforme avec leur dissolution. Suivant le type d'analyse mis en œuvre (XRD, FEG/SEM, TEM), les résultats concernant la taille des grains du tungstène sont divergents et inférieurs de deux ordres de grandeur en XRD. Néanmoins, l'analyse en microscopie électronique en transmission tend plutôt à accréditer les résultats de FEG/SEM.

Bien que leur ténacité s'améliore avec la durée de broyage, les frittés W-1%Y présentent une tenue mécanique très réduite. La fracture des échantillons, essentiellement de type fragile, opère par rupture intergranulaire et par clivage. Les ponts de frittage se rompent probablement en raison de la présence d'oxygène qui fragilise le tungstène. De ce point de vue, il aurait été intéressant de travailler avec des poudres non oxydées pour assurer la bonne cohésion des ponts. Les secondes phases et les porosités ne paraissent par contre pas exercer un effet déterminant sur la fracture.

L'évolution irrégulière de la dureté avec la durée de broyage peut être reliée à la fois à celle de la taille de grains et à celle de la densité qui est à relier à l'existence des ponts.

Références bibliographiques

- [BEL03] A. BELYAKOV, Y. SAKAI, T. HARA, Y. KIMURA, K. TSUZAKI
Annealing Behavior of Submicrocrystalline Oxide-bearing Iron Produced by Mechanical Alloying
Metallurgical and Materials Transactions A, 34A, January 2003, pp. 131-138
- [BER93] D. BERNACHE-ASSOLANT
Chimie-Physique du frittage
Forceram, Hermes, Paris, 1993
- [BOE74] W.J. BOETTINGER
The Structure of Directionally Solidified Two-Phases Sn-Cd Peritectic Alloys
Metallurgical Transactions, 5, September 1974, pp. 2023-2031
- [BRA92] E.A. BRANDES, G.B. BROOK
Smithells Metals Reference Book, 7th Edition. Butterworth Heinemann, editors. Oxford. 1992
- [BUL98] J.H. BULLOCH
Toughness Losses in Low Alloy Steels at High Temperatures : an Appraisal of Certain Factors concerning the Small Punch Test
International Journal of Pressure Vessels and Piping, 75, 1998, pp. 791-804
- [CAR90] O.N. CARLSON
The O-Y (Oxygen – Yttrium) System.
Bull. Alloy Phase Diagrams, 11, n° 1, 1990, pp. 61-66
- [CHE02] Y.L. CHEN, A.R. JONES, U. MILLER
Origin of Porosity in Oxide-Dispersion-Strengthened Alloys Produced by Mechanical Alloying
Metallurgical & Materials Transactions A, 33A, August 2002, pp. 2713-2718
- [CHU02] K.H. CHUNG, J. LEE, R. RODRIGUEZ, E.J. LAVERNIA
Grain Growth Behavior of Cryomilled INCONEL 625 Powder during Isothermal Heat Treatment.
Metallurgical and Materials Transactions A. 33A, 2002, pp. 125-134
- [EUD] M. EUDIER
Fabrication des produits frittés
Techniques de l'Ingénieur, MC2, Métallurgie des poudres, M 864, pp. 1-9
- [GER83] R.M. GERMAN
Diffusional Activated Sintering. Densification, Microstructure and Mechanical Properties.
The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 19; n°4, 1983, pp. 277-287
- [GER84] R.M. GERMAN, K.S. CHURN
Sintering Atmosphere Effects on the Ductility of W-Ni-Fe Heavy Metals
Metallurgical Transactions A, 15A, April 1984, pp. 747-754
- [GER86] R.M. GERMAN
The Effect of the Binder Phase Melting Temperature on Enhanced Sintering. Metallurgical Transactions A. 17A, 1986, pp. 903-906
- [GER96] R.M. GERMAN
Sintering Theory and Practice
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.

- [GLE00] H. GLEITER
Nanostructured Materials : Basic Concepts and Microstructure
Acta Mater., 48, 2000, pp. 1-29
- [GRO96] J.R. GROZA, R.J. DOWDING
Nanoparticulate Materials Densification
NanoStructured Materials, 7, n°7, 1996, pp. 749-768
- [GRU03] U. GRUNDMANN, M. HEILMAIER, U. MARTIN, H. OETTEL, L. SCHULTZ
Oxide Dispersion-strengthened Silver : Manufacturing and Properties
Z. Metallkd, 94, n°5, 2003, pp. 587-592
- [HE95] L. HE, E. MA
Nanophase Metallic Alloys Consolidated from Powders Prepared by Mechanical Alloying
Materials Science and Engineering A204, 1995, pp. 240-245
- [HER02] 'Mécanique et Ingénierie des Matériaux', Vol. 'Métallurgie des poudres', Chapitre IV : Le frittage naturel
Editeur Hermes, 2002
- [ITO96] Y. ITOH, Y. ISHIWATA
Strength Properties of Yttrium - Oxide - Dispersed Tungsten Alloy.
JSME International Journal, Series A. 39, n°3, 1996, pp. 429-434
- [IVA97a] E.Y. IVANOV, B.D. BRYSKIN
The Solid State Synthesis of the W-25 wt% Re using a Mechanical Alloying Approach
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar, Eds G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz, Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp. 631-640
- [IVA98] E.Y. IVANOV, C. SURYANARAYANA, B.D BRYSKIN
Synthesis of a Nanocrystalline W – 25 wt % Re Alloy by Mechanical Alloying
Materials Science and Engineering A251, 1998, pp 255-261
- [JAN86] H.H.R. JANSEN
A Qualitative Model of the Influence of Impurities on Grain Growth and Related Phenomena in Tungsten
High Temperatures – High Pressures, 18, 1986, pp. 173-178
- [KAM86] J. KAMEDA, O. BUCK
Evaluation of the Ductile-to-Brittle Transition Temperature Shift due to Temper Embrittlement and Neutron Irradiation by means of a Small Punch Test
Materials Science and Engineering, 83, 1986, pp. 29-38
- [LAU02] S. LAUNOIS, S. REVOL, R. BACCINO
Propriétés, Applications et Développement Industriel d'un Alliage Intermétallique FeAl Renforcé par une Dispersion d'Oxydes Nanométriques.
Matériaux 2002 – Tours – CD-Rom CM01-093
- [LI99] J.F. LI, R. WATANABE
Brittle-to-ductile Transition and High Temperature Deformation in $ZrO_2(Y_2O_3)$ and Al_2O_3 Ceramics as Evaluated by Small Punch Test
Materials Transactions, JIM, 40, n°6, 1999, pp. 508-513
- [LOE60] W. JOST
Diffusion in solids, liquids, gases
Third printing, eds : E.M. LOEBL, Polytechnic Institute of New York, Academic Press, 1960, p 228
- [MAL98] T.R. MALOW, C.C. KOCH
Mechanical Properties, Ductility and Grain Size of Nanocrystalline Iron Produced by Mechanical Attrition
Metallurgical and Materials Transactions A, 29A, September 1998, pp. 2285-2295

- [MAR98] J.-L. MARTIN, A. GEORGE
Traité des Matériaux – Vol. 3 : Caractérisation expérimentale des matériaux II : analyse par rayons X, électrons et neutrons
Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1998
- [MAR03] J.M. MARTIN, F. CASTRO
Alloy Development and Associated Dimensional Changes of Aluminium Alloys During Liquid Phase Sintering
Thermec'2003, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, eds : T. Chandra, J.M. Torralba, T. Sakai, Trans tech Publications, Part 1, 2003, pp. 107-114
- [MOO92] I.H. MOON, J.H. KIM, M.J. SUK, K.M. LEE, J.K. LEE
Observation of W Particle Growth in a W Powder Compact during Sintering in a Non Reducing Atmosphere
Refractory Metals and Hard Materials 11, 1992, pp. 309-315
- [MUN02] M.A. MUNOZ-MORRIS, C. GARCIA OCA, D.G. MORRIS
An Analysis of Strengthening Mechanisms in a Mechanically Alloyed, Oxide Dispersion Strengthened Iron Aluminide Intermetallic
Acta Materialia, 50, 2002, pp. 2825-2836
- [OKA00] H. OKAMOTO
W-Y (Tungsten-Yttrium)
Journal of Phase Equilibria, 21, n°6, 2000, p. 575
- [ÖVE98] M.L. ÖVECOGLU, B. OZKAL, C. SURYANARAYANA
A Comparison of the Sintering Characteristics of Ball Milled and Attritor Milled W-Ni-Fe Heavy Alloy
Journal of Materials Research, 11, n°7, 1998, pp. 1673-1682
- [PAN90] S. PANDIAN, S.V. NAGENDER NAIDU, P. RAMA RAO
W-Y (Tungsten-Yttrium).
Binary Alloy Phase Diagram, ASM. Metals park. Ohio, 3, 1990, pp. 3531-3532
- [PAR89] J.K. PARK, S.J.L. KANG, K.Y. EUN, D.N. YOON
Microstructural Change During Liquid Phase Sintering of W-Ni-Fe Alloy
Metallurgical Transactions A, 20A, May 1989, pp. 837-845
- [PAR01] S. PARK, D.K. KIM, S. LEE, H.J. RYU, S.H. HONG
Dynamic Deformation Behavior of an Oxide-Dispersed Tungsten Heavy Alloy Fabricated by Mechanical Alloying
Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, 2001, pp. 2011-2020
- [POV87] K.B. POVAROVA, A.S. DRACHINSKII, Yu. O. TOLSTOBROV, A.V. KRAINIKOV, V.N. SLYUNYAEV, V.A. BALASHOV, A.P. POPOV, K.I. KONOVALOV
Influence of Microalloying on the Cold-Brittleness Temperature of Tungsten
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally, n°1, 1987, pp. 134-141
- [POV98] K.B. POVAROVA, O.A. BANNYKH, E.K. ZAVARZINA
Tungsten Alloys with Rhenium, Carbides and Oxides : Production and Properties.
In: Animesh Bose and Robert J. Dowding, editors. Proceedings of the 4th International Conference on Tungsten Refractory Metals and Alloys : Processing, Properties and Applications. Princeton, New Jersey, MPIF. 1998, pp. 279-289
- [REY00] C. REYNAUD, F. THEVENOT
Porosity Dependence of Mechanical Properties of Porous Sintered SiC – Verification of the Minimum Solid Area Model
Kluwer Academic publishers, pp. 871-874

- [RIE67] G.D. RIECK
Tungsten and its Compounds
Pergamon Press, Norwich, 1967
- [STR99] G. STRAFFELINI, V. FONTANARI, A. MOLINARI
Impact Fracture Toughness of Porous Alloys Between Room Temperature and -60°C
Materials Science and Engineering A272, 1999, pp. 389-397
- [SUM03] M. SUMIDA
Band Structure Formation in Peritectic Fe-Co and Fe-Ni Alloys
Materials Transactions, 44, n°7, 2003, pp. 1351-1358
- [TRI02] P.B. TRIVEDI, E.G. BABURAJ, A. GENÇ, L. OVECOGLU, S.N. PATANKAR, F.H. (SAM) FROES
Grain Size Control in Ti-48Al-2Cr-2Nb with Yttrium Additions
Metallurgical and Material Transactions A, 33A, August 2002, pp. 2729-2736
- [UNG03] T. UNGAR
The Meaning of Size Obtained from Broadened X-Ray Diffraction Peaks
Advanced Engineering Materials, 5, n°5, 2003, pp. 323-329
- [WAN02] Y. WANG, A. DELANOE, S. LAY, E. PAUTY, C.H. ALLIBERT Morphology and Growth of WC Grains in WC-Co Cermets.
Matériaux 2002 – Tours - CM 01-083
- [WRI90] H.A. WRIEDT
O-W (Oxygen-Tungsten)
Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, Thaddeus B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Korcprzak, eds, 3, December 1990, p
- [YIH79] S.W.H. YIH, C.T. WANG
Tungsten : Sources, Metallurgy, Properties & Applications
Plenum Press, New York, 1979
- [ZHA02] X. ZHANG, H. WANG, R.O. SCATTERGOOD, J. NARAYAN, C.C. KOCH
Mechanical Properties of Cryomilled Nanocrystalline Zn Studied by the Miniaturized Disk Bend Test
Acta Materialia 50, 2002, pp. 3527-3533
- [ZHA02b] X. ZHANG, H. WANG, R.O. SCATTERGOOD, J. NARAYAN, C.C. KOCH
Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of in situ Consolidated Bulk Ultrafine-grained and Nanocrystalline Zn Prepared by Ball Milling
Materials Science and Engineering A00, 2002, pp. 1-7
- [ZHA03] Z. ZHANG, F. ZHOU, E.J. LAVERNIA
On the Analysis of Grain Size in Bulk Nanocrystalline Materials via X-Ray Diffraction
Metallurgical & Materials Transactions A, 34A, June 2003, pp. 1349-1355
- [ZHE94] X. ZHENG, R.A. RAPP, V. MEHROTRA, H.S. BETRABET, P.D. GOODELL
Coarsening of Y_2O_3 Particles in a W-5wt.% Y_2O_3 Composite at 2200°C
Tungsten Refractory Metals, 1994, pp. 327-335

CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES

1) Conclusions générales

Cette étude a permis de corréler les propriétés des poudres broyées et des frittés de W, W-Y₂O₃, W-Y à leur microstructure. Divers points se dégagent de l'ensemble du travail. Ils concernent la contamination, la phase à base d'yttrium, la densification, les propriétés mécaniques et la nanostructure.

➤ **Compromis entre les divers paramètres de broyage**

Un compromis entre les divers paramètres de broyage (nature du système, durée et vitesse de broyage) est adopté pour optimiser la cinétique d'obtention d'une taille de cristallites faible et une distribution fine et homogène de secondes phases tout en réduisant la contamination.

➤ **Conclusion sur la contamination**

Le chapitre III a montré que les mélanges de poudres broyées étaient pollués par l'atmosphère et par le système de broyage. Ce résultat a deux impacts sur l'élaboration du matériau dense :

- a) la teneur en oxygène compte parmi les paramètres majoritaires qui conditionnent la densification à vert des poudres (chapitre IV). Son augmentation entraîne une réduction de la densification.
- b) Les phases contaminantes (cobalt ou fer suivant le système) extraites par adhérence du système de broyage apparaissent bénéfiques pour la densification des frittés : la morphologie arrondie des grains, la cinétique de frittage et l'existence d'un péritectique riche en tungstène et en cobalt sont autant de preuves de l'intervention au moins partielle du frittage en phase liquide (chapitre V). Elles sont aussi la cause d'un manque de corrélation entre les évolutions de densités des comprimés et des frittés et constituent un facteur majoritaire quant à la densification des frittés par rapport à la nanostructure (chapitre V).

➤ **Conclusion sur la phase à base d'yttrium**

- a) Le broyage ne semble pas avoir forcé la mise en solution solide de l'yttrium mais plutôt celle du cobalt dans le tungstène.
- b) L'augmentation de la durée de broyage permet d'affiner la distribution des secondes phases et en particulier celle de la phase à base d'yttrium (chapitres III et V). Une distribution fine d'oxyde d'yttrium au sein du tungstène a en particulier pu être réalisée après environ 30h de broyage.
- c) L'yttrium semble totalement oxydé après broyage aux plus longues durées et frittage (chapitres III et V).
- d) En raison du coefficient de diffusion élevé de l'yttrium dans le tungstène, l'oxyde d'yttrium grossit lors du frittage.

e) L'oxyde d'yttrium peut favoriser le frittage, soit qu'il forme un eutectique de composition $Y_2(WO_4)_3$, soit qu'il agisse seul. Il participe à la densification du fritté de W-1%Y issu de la poudre broyée aux longues durées mais dans une proportion moindre que le cobalt qui est présent en plus forte teneur (chapitre V).

➤ Conclusion sur la densification en frittage

L'activation du frittage et/ou le passage en phase liquide permet d'atteindre des densités de l'ordre de 96% sous vide dans le cas des alliages W-Y broyés les plus longtemps (chapitre V). Le vide est d'ailleurs préférable à l'hydrogène en qualité d'atmosphère de frittage pour densifier les alliages à base de tungstène, en dépit du niveau notable de leur oxydation.

➤ Conclusion sur les propriétés mécaniques et la nanostructure

La ténacité qui reste faible et la dureté des matériaux frittés W-1%Y s'améliorent globalement avec la durée de broyage. Les principaux facteurs responsables de ces performances sont 1) la porosité résiduelle et la taille de grains pour la dureté et 2) la porosité résiduelle pour la ténacité. En effet, après frittage, la taille de grains n'a pas été maintenue à l'échelle nanométrique obtenue par broyage. La taille nanométrique des grains de tungstène après broyage mécanique a pu être visualisée au niveau de lames minces de poudre élaborées par FIB. Les particules de WC, d'oxyde de cobalt et d'oxyde d'yttrium, de cobalt et de fer ne sont pas suffisantes pour contraindre la mobilité des joints de grains en cours de frittage. Ceci résulte de la croissance par diffusion des particules d'oxyde de cobalt et d'oxyde d'yttrium et de l'aptitude à la fusion de celles de fer et de cobalt.

2) Perspectives

Diverses perspectives relatives à la caractérisation et à l'élaboration sont envisageables.

➤ Elaboration des alliages

a) Un des problèmes majeurs rencontrés lors du broyage concerne la contamination des poudres par l'atmosphère et par le système de broyage.

Pour résoudre le problème de l'atmosphère, un broyage sous vide ou sous argon purifié, en utilisant une jarre hermétiquement scellée, peut être proposé pour supprimer la contamination par l'oxygène, le carbone et l'azote provenant d'une altération non contrôlée de l'atmosphère (air). Toutefois, il sera difficile, dans ce cas, de maintenir les poudres obtenues sous atmosphère contrôlée afin de les caractériser. Il pourrait être judicieux de traiter la poudre sous hydrogène avant de débiter le processus d'élaboration et d'utiliser des poudres élémentaires de grosse granulométrie, en particulier pour l'yttrium, afin de limiter les problèmes d'oxydation. Dans cette dernière optique, l'ajout de bore dans les mélanges pulvérulents initiaux peut également contribuer à purifier les joints de grains du tungstène en oxygène [KRA]. Une atmosphère de broyage purifiée permettrait de vérifier l'oxydation préférentielle de l'yttrium par l'oxygène contenu dans le tungstène.

La contamination par le système de broyage paraît presque inévitable à moins d'utiliser un système en tungstène et une première approche malheureuse a été tentée dans ce sens.

b) Une seconde préoccupation a trait à la nanostructure

Le cryobroyage aurait pu permettre d'obtenir des tailles de cristallites plus petites et des dispersoïdes de seconde phase plus fins afin de mieux stabiliser thermiquement la nanostructure (voir §. I.3.1).

c) Le troisième point concerne la densification des nanomatériaux.

Il aurait été intéressant de mettre en œuvre des techniques de consolidation mieux adaptées pour conserver la nanostructure telles que la compression isostatique à chaud (HIP) ou le frittage par décharge électrique [KRA03].

➤ **Techniques de caractérisation**

a) Pour déterminer la véritable nature de l'yttrium dans les mélanges W-Y, il serait pertinent d'utiliser la sonde atomique tomographique au niveau de la poudre broyée. Cette technique pourrait également donner des informations complémentaires sur l'éventuelle mise en solution solide de l'yttrium dans le tungstène.

L'information sur la composition chimique de la seconde phase à base d'yttrium pourrait être fournie par la méthode des répliques extractives suivie d'une analyse en microscopie électronique en transmission. Néanmoins le passage sous atmosphère non contrôlée serait inévitable et pourrait alors perturber les résultats d'analyse.

b) De plus, la caractérisation de l'adsorption et de la porosité au niveau des poudres aurait méritée d'être traitée de façon plus approfondie par la technique BET (Brunauer, Emmett, Teller).

➤ **Transposition à l'échelle industrielle**

Il serait intéressant de transposer les résultats relatifs au broyage à une échelle industrielle. Mais la variation des paramètres (dimension du broyeur, énergie, puissance de chocs...) entraînera très probablement des changements dans le comportement mécanique de la poudre qui restent à évaluer....

Remarques :

a) D'un point de vue plus fondamental, des broyages de longue durée, en particulier des mélanges W ou W-Y₂O₃, auraient pu permettre de mieux comparer et appréhender certains résultats tels que l'évolution de la microstructure interne, de la granulométrie...

b) Une étude plus approfondie et plus statistique de la distribution et de la nature des secondes phases serait intéressante à mener, de façon à mieux cerner leur effet sur les propriétés en compactage et en frittage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [KRA] G.L. KRASKO
Effect of Impurities on the Electronic Structure of Grain Boundaries and Intergranular Cohesion in Tungsten
pp. 23-31
- [KRA03] M. KRASNOWSKI, T. KULIK
FeAl-TiN Nanocomposite Produced by Reactive Ball Milling and Hot Pressing Consolidation
Scripta Materialia, 48, 2003, pp. 1489-1494

ANNEXES DU CHAPITRE I

<u>ANNEXE I.1.1.</u> : CONDITIONS EXPERIMENTALES DE BROYAGE POUR DIVERS ALLIAGES.....	241
<u>ANNEXE I.1.2.</u> : CONDITIONS EXPERIMENTALES DE BROYAGE POUR DIVERS ALLIAGES CONTENANT DU TUNGSTENE	245
<u>ANNEXE I.2.</u> : EXEMPLES DE CONTAMINATION LORS DU BROYAGE.....	247
<u>ANNEXE I.3.</u> : CONDITIONS D'ELABORATION ET DENSITE DES FRITTES A BASE DE TUNGSTENE	249

Annexe I.1.1. : Conditions expérimentales de broyage pour divers alliages

Tableau I.1.1.1. : Paramètres de broyage de divers mélanges

Table I.1.1.1. : Milling parameters for various blends

Composition	Nature du système de broyage et atmosphère	Vitesse de broyage	Durée de broyage	Autres précisions	Référence
Cu (325 mesh) + 11 vol% ou 15 vol % ou 50 vol % Nb	<ul style="list-style-type: none"> • Attriteur • Billes en acier inoxydable trempé de 0,48 cm Ø • 90% Argon + 10% Oxygène 	280 rpm	Jusqu'à 20h	Rapport de charge : 50 (broyé 10 h) 10 (broyé jusqu'à 20 h)	[AIK91]
Cu (325 mesh, Ø<45µm) + 15 vol % Nb ou Cr	<ul style="list-style-type: none"> • Attriteur • Jarre en acier inoxydable (1440 mL) • Argon (< 5 mL / s) 	350 – 550 rpm	Jusqu'à 16h	Rapport de charge : 10 - 20	[AIK93]
Al	<ul style="list-style-type: none"> • Attriteur Szegvari • Jarre de 3,8 L • 22,7 kg de billes d'acier trempé de 0,8 cm Ø • Broyage sous air 			• Agent de contrôle : acide acétique et méthanol	[BEN77]
Al + 4% Mg (Al + 0 à 8 wt % Mg)	<ul style="list-style-type: none"> • Attriteur Szegvari • Petites billes en acier 		Jusqu'à 12 h	• Petite quantité d'agent organique • (+ traitements thermiques + compression à chaud sous vide + HIP ou CIP)	[BEN81]
Acier inoxydable 304 (200 à 315 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Spex 8000 • Billes en acier 100C6 (3,17 ou 4 ou 6,2 ou 6,4 ou 8,35 mm Ø) • Broyage sous argon 		6 s	• Fréquence de vibration du Spex : 18 Hz • Vitesse de la bille : 4 m / s • Rapport de charge : 3 ou 5 ou 7 ou 9 ou 10 • Nombre de billes : 1 à 5	[BOD91]
2Fe + Zr	<ul style="list-style-type: none"> • Broyeur planétaire Fritsch Pulvérisette P5 • Jarre en acier trempé (250 mL) • Billes en acier trempé (10 mm Ø) • Jarre sous argon 		Succession de cycles : 15 mn de broyage et 30 mn de repos	• Rapport de charge : 10 • Masse de poudre : 5 à 90 g	[BUR90]
INCONEL 625 (40 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Attriteur Szegvari • Système en acier inoxydable • Billes de 6,4 mm Ø • Cryobroyage sous azote liquide (T = -180°C ± 5 °C) 	180 rpm	8h	• Rapport de charge : 20 • (+ traitements thermiques)	[CHU02]

Composition	Nature du système de broyage et atmosphère	Vitesse de broyage	Durée de broyage	Autres précisions	Référence
50 vol% Cr (morphologie angulaire) et 50 vol % Fe (morphologie arrondie) (140 à 200 mesh)	<ul style="list-style-type: none"> • Vibreur haute vitesse. • Billes en acier alliage 52100, 0,79 cm Ø, attaquées dans HCl pendant 10 mn pour obtenir une surface rugueuse. 		0.5 à 200 mn	Rapport de charge : $44/7,48 = 5,88$	[BEN74]
Ni et CuO 50/50	<ul style="list-style-type: none"> • Fritsch Pulvérisette 5 • Jarre en acier trempé • 8 billes en acier au chrome de 12,7 mm Ø 	240 – 270 – 300 – 330 rpm	Jusqu'à 7 h	• Rapport de charge : 22 (avec 3 g de poudre)	[DAL96]
Ge-Si ; Mn-Bi ; NiZr₂ ; Ni₁₁Zr₉ ; Fe-C (<45 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Spex 8000 • Jarre en acier • Billes en acier inoxydable 440C de 7,9mm Ø • argon ou air (air forcé et azote liquide) 	≈ 1200 rpm	Jusqu'à 8 h	• Rapport de charge : 5	[DAV88]
80 vol % alliage Al5000 (Al – 3 wt % Mg) + 20 vol % AlN	<ul style="list-style-type: none"> • Attriteur • Jarre en acier 316L • 4 kg de billes en acier 100C6 (1%C – 1,5 % Cr) • T = -196°C (cryobroyage) ou T ambiante sous argon 	500 rpm (bras principal)	Jusqu'à 26 h	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 40 • Agent de contrôle du procédé : 3 wt % acide stéarique 	[GOU01]
Alliage Mg – Al + 6 at % Ti, Y, Ca, Zr, V, Er ou Pr au maximum	<ul style="list-style-type: none"> • 2 capacités de jarre • 3 billes en acier (1,27 ou 1,59 ou 2,06 cm) ou 2 billes en acier (0,635 cm) • Broyage sous argon (10 à 20 ppm d'oxygène) • Jarre entourée d'azote (T jarre = 3 à 5 °C) ou T ambiante 		15 mn à 100 h	• 0,5 à 2,5 g de poudre dans les jarres standards et 5 à 7,5 g de poudre dans les plus grandes jarres.	[HAZ01]

Composition	Nature du système de broyage et atmosphère	Vitesse de broyage	Durée de broyage	Autres précisions	Référence
Ni (45 ± 11 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Attriteur Union Process 01-ST modifié • Billes en acier inoxydable 6,4 mm Ø • Cryobroyage sous azote liquide (T = 93 à 103 K) 	180 rpm	15 h	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 30 • (+ <i>traitement thermique</i>) 	[LEE01]
Ti-Al (pour les expériences de chute libre avec une hauteur de 1 m) Pd₈₀Si₂₀ (60 et 250 mesh resp)	<ul style="list-style-type: none"> • Expériences de chute libre : billes de Ø 5 mm (0,514g), 6 mm (0,889 g), 8 mm (2,083g), 10 mm (4,085 g), 12 mm (7,116 g), 15 mm (13,899 g) • Broyeur planétaire Fritsch Pulvérisette 5 avec jarre et billes de même nature (2 ou 4 ou 5 ou 6 ou 6,4 ou 8 mm Ø) 	<ul style="list-style-type: none"> • 280 rpm ω = -1,25 Ω 	<ul style="list-style-type: none"> • Chute libre : jusqu'à 30 h • Broyage : jusqu'à 20 h 	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 5 (10 g de poudre) 	[MAG93]
Acier inoxydable austénitique (303L) (75 à 105 µm ou < 45 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Spex • 2 billes en acier inoxydable (1,27 cm Ø) 		6 s	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 3 et 10 	[MAU90]
TiAl (expérience de chute libre) Pd₈₀Si₂₀ et Ti₄₀Al₆₀ (broyage)	<ul style="list-style-type: none"> • Broyeur planétaire Fritsch Pulvérisette P5 • Jarre en acier trempé • Billes de Ø : 4 ou 5 ou 6 ou 8 ou 10 ou 12 mm 	Vitesse du plateau de 400 rpm Rapport des vitesses de -1,25		<ul style="list-style-type: none"> • Rayon de la jarre : 37 mm • Rayon du plateau : 122,2 mm 	[PAR91]
Fe-10wt%Al (ou 2,6 %Al) et Fe (Fe : 325 mesh et Al : 40 mesh)	<ul style="list-style-type: none"> • Attriteur Union Process 01-HD • Billes en acier inoxydable 440C (Cr, C, Mn, Si, Fe) de 6,35 mm Ø • Cryobroyage sous azote liquide 		25 <u>ou</u> 60 h	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 10 • (+ <i>compaction + frittage</i>) 	[PER96] [PER98]
CuO (1 à 10 µm) et Fe (325 mesh) Excès de 10 % stoechiométrique en CuO	<ul style="list-style-type: none"> • Spex 8000 • Broyage sous argon 		20 mn à 27 h	<ul style="list-style-type: none"> • Effet du rapport de charge CR (masse de la charge de 3 à 36 g) pour une taille de billes constante (3 à 21 billes de 8,3g (12,7mmØ)) • Pour un nombre de billes constant, effet de la taille de billes : <ul style="list-style-type: none"> ◇ billes de 1 g (6,3 mm Ø) et CR = 3 ◇ billes de 3,4 g (9,4 mm Ø) et CR = 9 ◇ billes de 8,3 g (12,7 mm Ø) et CR = 9 	[SCH92]

Composition	Nature du système de broyage et atmosphère	Vitesse de broyage	Durée de broyage	Autres précisions	Référence
Acier M50 (4,5 %Mo-4%Cr-1%V-0,8%C et Fe) + 5 wt % Al	<ul style="list-style-type: none"> • Attriteur Union Process 01-HD modifié • Cryobroyage (azote liquide) 		25 h	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 20 • (+ <i>compaction</i> + <i>HIP</i>) 	[LAU97]
Cu (particules sphériques) (100 à 150 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Broyeur planétaire Retsch PM4 + broyeur du CNRS • Jarre de 500 mL • Billes en acier trempé (6,25 ou 10 mm Ø) • Argon 	Vitesse du plateau : 50 à 260 rpm Rapport des vitesses de 1,225 à 4	Jusqu'à 2 h	<ul style="list-style-type: none"> • Masse totale des billes de 150 à 1200g • Masse de poudre : 10 g • Nombre de billes : jusqu'à 18 	[LEB93]
Al	<ul style="list-style-type: none"> • Spex 8000 • 31 billes en acier 52100 et de 6,3mm Ø • Air ou argon ou hélium de haute pureté • T ambiante (Tjarre = 90°C) ou Jarre recouverte d'azote liquide (T = -40°C) 			<ul style="list-style-type: none"> • 5 g de poudre • 1,5 wt% d'agent de contrôle organique pulvérulent Nopcowax 22 – DS • (+ <i>compaction isostatique à froid</i> + <i>extrusion hydrostatique à froid</i> à T ambiante) 	[SIN80]
Alliage Al5083 (4,4 Mg – 0,7 Mn – 0,15 Cr et Al) (< 150µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Cryobroyage sous azote liquide 			<ul style="list-style-type: none"> • (+ <i>HIP</i> + <i>extrusion</i>) 	[TEL01]
NiAl + 1 vol% Y₂O₃ ou NiAl + 3 vol% Y₂O₃	<ul style="list-style-type: none"> • Attriteur Union Process • Billes en acier trempé • Cryobroyage sous azote liquide 		4 h	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 15 • (+ <i>extrusion à chaud</i>) 	[WHI00]
Zn (50µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Spex 8000 • Billes en acier inoxydable martensitique (6,4 et 7,9 mm Ø) • Jarre sous argon et cryobroyage (azote liquide) T = 99 K ou <u>77 K</u> 			<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 10 	[ZHA01] [ZHA01b]
Al (50µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Attriteur Union Process modifié • Système en acier inoxydable • Billes de 6,4 mm Ø • Cryobroyage sous azote liquide 	180 rpm		<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 36 • Agent de contrôle du procédé : 0,25 wt% d'acide stéarique • (+ <i>recuit</i>) 	[ZHO01]

Annexe I.1.2. : Conditions expérimentales de broyage pour divers alliages contenant du tungstène

Tableau I.2.2.1. : Paramètres de broyage de divers mélanges à base de tungstène

Table I.2.2.1. : Milling parameters of various blends enriched with tungsten

Composition	Nature du système de broyage et atmosphère	Vitesse de broyage	Durée de broyage	Autres précisions	Référence
Cu + W Compositions variables	<ul style="list-style-type: none"> • Broyeur planétaire Fritsch (P5/2 – intensité 10) • Jarre en acier revenu de 45 mL • 5 billes en acier (masse 14 g, 1,5 cm Ø) • Broyage sous argon 		140 – 180 h	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 7 (10 g de poudre) 	[GAF91b]
W (2 µm) + 5 ou 10 ou 20 vol % Y₂O₃ (0,8 µm)				<ul style="list-style-type: none"> • (+ compression à froid + frittage) 	[ISH96]
W (2,09 µm) + 5 ou 10 ou 20 vol % Y₂O₃ (1,36 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Broyeur en céramique 		168 h	<ul style="list-style-type: none"> • (+ compression isostatique à froid + frittage) 	[ITO96]
W (5 à 20 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Spex 8000 (système en WC) • Broyeur planétaire Fritsch P5 et billes en tungstène, broyage sous argon 	<ul style="list-style-type: none"> • Spex 8000 : 200 rpm • Fritsch P5 : 100 et 150 rpm 	Jusqu'à 100 h	<ul style="list-style-type: none"> • Spex : rapport de charge : 5 ou 4 • (+ HIP) 	[IVA97]
W (10 µm) + 25 wt % Re (30 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Spex 8000 • Système en WC • Broyage sous argon 		14 h à 24 h	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 5 • (+ compression à froid + frittage) 	[IVA98]
80 W (4 à 4,5 µm) + 20 Cu (44 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Vibreur Turbula 500 (sous air) • Spex 8000 (jarre en acier, 2 billes de 3,2 mm Ø ou 4 billes de 1,6 mm Ø, broyage sous air ou sous hexane) 		<ul style="list-style-type: none"> • Turbula : 30 mn • Spex : jusqu'à 48 h 	<ul style="list-style-type: none"> • Spex : Rapport de charge : 1 ou 1,05 • (+ compression à froid + frittage) 	[KEC01]
Fe / W / Ag / Al / Cu / Ni (10 à 150 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Broyeur horizontal • Système en acier inoxydable • Billes de 9,4 mm Ø • Broyage sous argon 	<ul style="list-style-type: none"> • 90 rpm (jarre) 	Jusqu'à 1000 h	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 100 (4 kg de billes) • Agent de contrôle du procédé : 2,5 wt % de méthanol pour les métaux cubiques à faces centrées 	[OLE96]
93W (2,5µm) – 4,9Ni (3,5µm) – 2,1Fe + 0,1 % Y₂O₃	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Culbuteur</u> • <u>Billes en acier doux</u> • Broyage sous azote 		<ul style="list-style-type: none"> • <u>72 h</u> 	<ul style="list-style-type: none"> • (+ CIP + <u>frittage</u> + <u>traitements thermiques</u>) 	[PAR01]

Composition	Nature du système de broyage et atmosphère	Vitesse de broyage	Durée de broyage	Autres précisions	Référence
W (3,6µm) + 0,2 à 0,5 TiC (0,57 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Broyeur planétaire • Système en WC • Broyage sous argon 		100 à 240 h	<ul style="list-style-type: none"> • (+ <i>HIP</i> + <i>forgeage à chaud</i> + <i>laminage à chaud</i>) 	[KIT99]
Cu (17,5 µm) + 10,2 wt% W (4,2 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Broyeur planétaire Fritsch et attriteur • Jarres en acier inoxydable • Argon, air ou hydrogène 		Jusqu'à 16 h	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 15 • Ajout d'acide stéarique quand le broyage s'effectue sous argon et sous hydrogène (pour contrôler le procédé) 	[RAG01]
93W (2,5µm)+ 5,6Ni (2,5µm) + 1,4Fe (3,5 µm)	<ul style="list-style-type: none"> • Tumbler ball mill • Billes en acier de 8 mm Ø • Ø jarre = 255 mm 	75 rpm	Jusqu'à 72 h	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport de charge : 20 • Remplissage de la jarre (15 % vol) • (+ <i>compaction</i> + <i>frittage</i>) 	[RYU00]

Annexe I.2. : Exemples de contamination lors du broyage mécanique

Tableau I.2.1. : Teneurs en impuretés pour divers mélanges de poudre après différentes conditions de broyage

Table I.2.1. : Impurities contents for various blends vs milling conditions

Mélange	Système de broyage	Conditions de broyage	Teneur en impuretés	Référence
Cu + W Compositions variables	Broyeur planétaire Fritsch P5/2, intensité 10 Système en acier revenu 5 billes de masse 14g, 1,5 cm Ø	140-180 h Rapport de charge = 7 Argon	SEM/EDX : De 0,4 à 24,9 wt % Fe et jusqu'à 0,8 wt % Cr La contamination en fer croît avec la teneur en tungstène dans le mélange initial (fort pouvoir d'abrasion du tungstène)	[GAF91b]
80 vol. % alliage Al 5000 (i.e. Al + 3 wt. % Mg) + 20 vol. % AlN	Attriteur Système acier inoxydable 316L 4 kg de billes en acier 100C6 (1%C+1,5%Cr)	500 rpm Jusqu'à 26 h de broyage Rapport de charge = 40 Cryobroyage ou Tambiante sous argon	<ul style="list-style-type: none"> • La contamination apparaît durant les 2 premières heures de broyage puis tend vers une valeur constante : 3 wt % Fe – 0,1 wt. % Cr – 0,04 wt. % Ni – [% Cr/ % Ni ~2 (i.e. celui dans le 316L)] + cartographie SEM ∪ Après 6 h de cryobroyage, distribution homogène du fer + Spectrométrie Mössbauer ∪ contamination par le fer • Initialement 1,3 wt % O dans les poudres Après 10 h de broyage à -196°C : 7,3 wt % O et à + 25°C : 4,7 wt % O Après 26 h de broyage à -196 °C : 10 wt % O La teneur en oxygène augmente fortement pendant les 2 premières heures de broyage puis sa croissance se poursuit mais plus lentement. • Après 26 h de broyage à -196°C, 9,5 wt % N alors que dans 20 vol % AlN initial : 7,2 wt % N. 	[GOU01]

Mélange	Système de broyage	Conditions de broyage	Teneur en impuretés	Référence
W + 25 wt % Re	Spex 8000 Système en WC	14 h à 24 h Rapport de charge = 5 Argon	55 ppm de fer (comme dans la poudre initiale) [Comparaison avec d'autres travaux : • 3500 ppm de fer quand le mélange est broyé dans un container en acier inoxydable avec 52100 billes en acier • 3000 ppm de nickel, chrome et titane quand le mélange est broyé dans un attriteur.] Après 24 h de broyage, 5000 ppm d'oxygène	[IVA98]
80 W + 20 Cu	Vibreux Turbula 500 puis Spex 8000 (jarre en acier et 2 billes 3,2 mm Ø ou 4 billes de 1,6 mm Ø)	Turbula : • 30 mn de broyage • air Spex : • jusqu'à 48 h de broyage • air ou hexane • rapport de charge de 1 ou 1,05	• <u>Broyage sous air</u> : après 120 mn de broyage : 0,1 wt % Fe (EDX) et 0,5 wt % O (analyse chimique) après 2880 mn de broyage : 4,2 wt % Fe (EDX) et 1,3 wt % O (analyse chimique) • <u>Broyage sous hexane</u> : après 120 mn de broyage : 0,16 wt % Fe (EDX) et 0,35 wt % O (analyse chimique) après 2880 mn de broyage : 2,8 wt % Fe (EDX) et 1,1 wt % O (analyse chimique)	[KEC01]
Ni	Attriteur Billes en acier inoxydable de 6,4 mm Ø	180 rpm 15 h Cryobroyage	Après 15 h de cryobroyage, l'analyse chimique donne : 0,51%O-0,19%N-0,038%C-0,087%Fe-0,13%Cr-0,002%Mn (wt %)	[LEE01]
Cu + 10.2 wt% W	Attriteur ou broyeur planétaire Fritsch Jarre en acier inoxydable Air	Jusqu'à 16 h Rapport de charge : 15	La teneur en oxygène augmente avec la durée de broyage: Après 1 h de broyage : 1,2 ± 0.03 % O Après 16 h de broyage : 1,5 ± 0.02 % O	[RAG01]
Zn	Spex 8000 Jarre Billes en acier inoxydable martensitique 440C Argon	Cryobroyage Jusqu'à 12h	Zn non broyé : 0,115 at% O Zn broyé pendant 2 h : 0,238 at% O et 0,012 at% Fe Zn broyé pendant 6 h : 0,614 at% O et 0,015 at% Fe Zn broyé pendant 12 h : 0,956 at% O et 0,028 at% Fe La teneur en fer est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique .	[ZHA01b]

Annexe I.3. : Conditions d'élaboration et densité des frittés à base de tungstène

Cette annexe contient deux tableaux concernant le tungstène (tableau I.3.1) et ses alliages (tableau I.3.2).

Tableau I.3.1. : Conditions d'élaboration des frittés de tungstène

Table I.3.1. : Elaboration conditions of tungsten sintered samples

Composition chimique	Broyage	Compactage C	Frittage F	Densité	Référence
W (différentes granulométries : 0,77 ou 2,15 ou 4,05 μm)	non	oui	1100 à 2550°C, 14 à 18h		[BLA96]
W pur	Spex 8000 (Système WC, charge 5) Fritsch Pulvérisette 5 (système W, 100-150rpm, Argon)	Isostatique à chaud (100 – 150MPa) T =1180 à 1350°C		C (1180°C, 100MPa, 3h) 91% pour taille de grain de 12nm 74% pour taille de grain de 32nm 73% pour taille de grain de 62nm	[IVA97b]
W	non	207 à 828MPa	Argon purifié 1100 à 1500°C	C : 61,4 à 76,2 %	[KOT64]
W réduit à 600 °C sous hydrogène	non	Isostatique (550MPa)	Phase liquide T : 1200 à 1430°C Temps différents (jusqu'à 240h) Vide (1.33 10 ⁻² Pa) (+ Hydrogène) Ou argon Ou hydrogène	C : 62 % F (1400 °C, 240mn) : vide : 67 % argon : 62 % hydrogène : 85 %	[MOO92]
W	non	oui	Préfrittage : hydrogène, 1h, 1100°C (pour enlever le liant organique soluble dans l'eau) Frittage : 2400°C, 7.5mn à 8h, hydrogène	C : 65 %	[PAT84b]

Tableau I.3.2. : Conditions d'élaboration d'alliages gradés et de composites à base de tungstène
 Table I.3.2. : Elaboration conditions of tungsten based alloys with a graded or composite nature

Composition chimique	Broyage	Compactage C	Frittage F	Densité	Référence
W-Ni-Fe Avec 1,2 wt.% ou 6 wt.% de Fe et mêmes teneurs en Ni ALLIAGE GRADE	24h dans une suspension d'eau		Hydrogène, jusqu'à 2h, de 1100°C à 1500°C	F : 45 à 99 %	[AMA72]
93 % W – 4,9 % Ni- 2,1 % Fe (wt.%) ALLIAGE GRADE	Jarre en plastique, 304 billes en acier inox (diamètre : 3mm), broyage pendant 24h		1460 et 1500°C, 20 ou 40 ou 60mn refroidissement, hydrogène ou argon sec	F : 98,5 à 100 %	[CHI96]
95%W-3,5%Ni-1,5%Fe ALLIAGE GRADE			1450 à 1500°C Pour 1500°C, hydrogène, de 0.5h à 3h (incrément de 0.5h) puis recuit (vide, 3h, 1100°C)	Non précisé	[DON92]
40%, 70% 80% ou 90% W avec Ni-Fe ou Ni-Co % Ni/Fe ou Ni/Co variables : rapports de 8/2 ou 2/1 ALLIAGE GRADE	16 h, 440 billes en acier inox, 62rpm	Isostatique (186MPa sans lubrifiant) Ou Uniaxial (276MPa) Avec stéarate de lithium) (1)	Phase solide Hydrogène, 1h à 900°C puis 1 h à 1100°C (vitesse de montée en température : 500°C/h ; après (1) : T frittage : 1425°C, 1 à 3h et 1450°C : 1 à 5h))	F : 92 à 99 %	[GUR94]

Composition chimique	Broyage	Compactage C	Frittage F	Densité		Référence
				C	F	
W-7%Ni-3%Fe (wt.%) ALLIAGE GRADE	-mélange (M) ou -Fritsch pulvérisette 5 (FP) ou Union Process 01-HD (UP) → 4h, 52100 billes en acier (9mm de diamètre), charge : 10, 350rpm, agent de contrôle du processus : 0,5wt.%, alcool polyvinylique (pour minimiser le soudage excessif des particules de poudre)	Isostatique à froid 250 MPa, 30 mn	-Chauffage sous hydrogène à 0,5°C/mn jusqu'à 410°C - palier à 410 °C pendant 1h (enlever le liant organique et l'agent de contrôle du processus) - chauffage à 2,6°C/mn jusqu'à 1100°C sous hydrogène - chauffage à 2°C/mn sous vide (10 ⁻⁸ atm) - frittage à 1450°C, 1h refroidissement jusqu'à 1100°C, à 2,6°C/mn sous vide (10 ⁻⁸ atm) puis jusqu'à Tamb sous hydrogène	M 0,52 FP 0,625 UP 0,685	0,85 0,961 0,999	[ÖVE98]
Ni-W Ni-Fe-W 6,5 ou 7,5 ou 15 wt.% Ni ALLIAGE GRADE	Broyage du W 0,5 h	W monocristal initial compacté (200MPa) Autres compacts Uniaxiale 400 et 600MPa (diamètre 10 mm, hauteur 6 mm)	→ Phase solide (1400°C, avec Ni) → avec NiFeW (1400 à 1510°C, jusqu'à 300mn, hydrogène sec, vitesse de montée en température : 100°C/ mn)	C : 60 %		[SCH87]
90W-5Ni-5Fe 92W-4Ni-4Fe 94W-3Ni-3Fe 96W-2Ni-2Fe COMPOSITE	2 jours poudre + 1wt.% de paraffine dissoute dans le benzène	98MPa	Pré-frittage jusqu'à 950°C, hydrogène, 3h Palier 1h, 950°C Chauffage jusqu'à 1450°C Frittage 1450°C, 15mn à 44h Refroidissement 90°C/mn	F : ≥ 98,1 %		[CHU79]

Composition chimique	Broyage	Compactage C	Frittage F	Densité	Référence
90%W-7%Ni-3%Fe 90%W-5%Ni-5%Fe 90%W-7%Ni-3%Cu (wt%) COMPOSITE		isostatique	1450°C 1450°C 1410°C hydrogène	0,017 kg/m ³ 0,017 kg/m ³ 0,01715 ou 0,172 kg/m ³	[EDM79]
92,5%W-5,25%Ni-2,25%Fe (+0,8%Co) Ni/Fe = 7/3 COMPOSITE	Turbula à sec, 3h	230 à 450MPa (diamètre 12,8mm, 5 g)	- chauffage jusqu'à 950°C à 7.5°C/mn - palier à 950°C, 1h - chauffage jusqu'à T frittage à 3°C/mn - palier à T frittage, 25mn - refroidissement jusqu'à 1370°C à 3°C/mn - refroidissement jusqu'à Tamb T frittage : 1410 à 1470°C	F : 92,5 à 100 %	[ERO94]
92,5W-5,25Ni-2,25Fe 90W-7Ni-3Fe COMPOSITE	Turbula (85rpm, 3h, charge 10, container en verre, billes en Zr (diamètre 9mm)) ou Attriteur (400rpm, 3h, billes en WC (diamètre : 4,76mm), jarre en acier inox et bras en WC, éthanol)	Isostatique à froid (230MPa) (diamètre 23 mm, longueur 100 mm)	Phase liquide : (1480°C, 0,5h, hydrogène) + recuit(1250°C, 30mTorr, 3h) avant les essais de traction	Quel que soit l'échantillon, F : > 99,6 %	[ERO00]

Composition chimique	Broyage	Compactage C	Frittage F	Densité	Référence
W-Ni-Cu (90 ou 99 % wt W, complété à 100 % avec : 100% Cu, 70 % Cu + 30 % Ni, 30 % Cu + 70 % Ni ou 100 % Ni		150 à 200MPa	Phase liquide Vitesse de montée en température : 2, 6 ou 15 K/mn T formation liquide : 1075, 1229, 1293, 1483°C resp.	C : densité à cru : 50 % de la densité théorique	[GER87]
W-7,2%Ni-2,4%Cu (wt %) COMPOSITE			<u>1440 °C</u> ou 1440°C puis recuit (1h, 1350°C) puis trempe à l'eau ou 1440°C puis recuit (8h, 1350°C) puis trempe à l'eau	<u>17,11g/cm³</u>	[LEA83]
W-5,2%Ni-4,8%Fe (wt %) COMPOSITE	mécanosynthèse	Isostatique à froid	<u>Sous pression partielle d'hydrogène sec, 1h, 1470°C</u> ou Sous pression partielle d'hydrogène sec, 1h, 1470°C suivi d'un recuit (1h, 1350°C) puis trempe à l'eau	<u>16,95g/cm³</u>	[LEA83]
60%W-40%Ni 90%W-10%Ni 90%W-7%Ni-3%Fe 60%W-28%Ni-12%Fe (wt %) COMPOSITE	oui	300MPa	Phase solide Montée en température : 5°C/mn ou 20°C/mn T jusqu'à 1400°C	C : densité relative : 62 à 66 %	[LOB91]

Composition chimique	Broyage	Compactage C	Frittage F	Densité	Référence
90W-7Ni-3Fe COMPOSITE	Mélange des poudres <i>ou</i> Fritsch Pulvérisette 5 (planétaire) ou Union Process™ 01-HD (attriteur) (avec quel que soit le système de broyage : 1 à 4h, 350rpm, billes en acier (0,9 à 2cm de diamètre), charge de 10)	250MPa	Phase liquide : Hydrogène, 1450°C, 1h	F : 88,8 à 99,9 %	[ÖZK94]
93W-5,6Ni-1,4Fe COMPOSITE	Culbuteur (75rpm, charge 20, broyage jusqu'à 72h)		Phase solide : 1300°C, 1h, hydrogène Phase liquide : 1445 à 1485°C, 4 à 90mn, hydrogène Phases solide puis liquide puis recuit à 1150°C, 1h, azote puis trempe à l'eau pour éviter la fragilisation par l'hydrogène et la ségrégation d'impuretés (P, S) durant le refroidissement	F : > 99 %	[RYU00a]
93W-5,6Ni-1,4Fe COMPOSITE	Culbuteur en acier 75rpm, charge 20, broyage jusqu'à 72h (1) ou poudres seulement mélangées (2)	oui	(1) + F phase solide (1300°C, 1h, hydrogène) (2) + F phase liquide (1485°C, 1h, hydrogène) <u>puis quelque soit l'échantillon</u> recuit à 1150°C, 1h, azote + trempe à l'eau	(1)+ F phase solide : F : > 99 %	[RYU00b] cf. [RYU00a]

Composition chimique	Broyage	Compactage C	Frittage F	Densité	Référence
98W-1Ni-1Fe (wt %) COMPOSITE		120MPa sans lubrifiant (hauteur 8mm, diamètre 10mm)	Phase liquide : Hydrogène, 1460°C, jusqu'à 5h	C : de 55 à 60 % F : de 73 à 99 %	[PAR89]
93%W+Ni/Fe = 7/3	Mélange Turbula , 1h	275 ± 10MPa avec du stéarate de zinc (Compact cylindrique de rayon 6,35 mm)	Hydrogène sec (point de rosée : 218K) Vitesse de montée en température : 3-7-15 K/mn de T amb à 1773K (apparition du liquide vers 1708K) puis trempe à l'eau	C : 60 % de densité théorique	[FAR87]

Composition chimique	Broyage	Compactage C	Frittage F	Densité (%), densité (%) dureté HV	Référence	
97W-2,1Ni-0,54Fe-0,36Co	Prémélange-W-mélange NO NO NO CB NO NO CH NO NO LB NO NO LH NO NO CB NO CB CH NO CB LB NO CB LH NO CB CB CB NO NO CB NO	Isostatique à froid (200MPa, 1mn)	Montée en température de 15°C/mn jusqu'à 900°C, palier de 15mn à 900°C, montée de 8°C/mn jusqu'à Ti, palier (1s à 15mn), trempe (-20°C/mn) Ti : de Tamb à 1500°C	74.5	97,6 350	[CHA94]
				77	98,1 380	
				73	93 359	
				74	92,5 355	
				70	91,1 351	
				80	98,7 390	
				77.5	97 366	
				78	97,3 367	
				75.5	95,4 366	
				82.5	99,7 401	
			79	98,4 381		
			F	F		
			1400°C, 30mn	1500°C, 1s		
			C : 60 %			
ALLIAGE GRADE	Broyeur planétaire G5, jarre 45 mL, 5 billes en acier (diamètre 15 mm, masse 14 g), 10 g de poudre, charge 7, air confiné NO : mélangé 1 h au turbula CB : broyé 1 h, $\Omega = 150$ rpm CH : broyé 1 h, $\Omega = 380$ rpm LB : broyé 48 h, $\Omega = 150$ rpm LH : broyé 48 h, $\Omega = 380$ rpm Ω : vitesse de rotation du plateau ω : vitesse de rotation de la jarre de 200 rpm					

Composition chimique	Broyage	Compactage C	Frittage F	Densité	Référence
W-5% ou 10% ou 20% vol. Y ₂ O ₃ W-10% vol. ThO ₂ COMPOSITE	7 jours	Isostatique à froid (196MPa) HIP (2073K, 177MPa, 4h, argon) des frittés à 2073 K	Préfrittage : 1873K, 8h, vide Frittage : 2073 à 2473K, 8h, vide	F : 97 à 100 % pour W / Y ₂ O ₃ 78 à 90 % pour W-10% vol. ThO ₂	[ISH91]
W-5% ou 10% ou 20% Y ₂ O ₃ COMPOSITE	oui	Isostatique à froid (197MPa) HIP (2073K, 173MPa, 4h, argon) des frittés à 2473K	1673 à 2473K, hydrogène ou vide (8 h) HIP	F : W pur : 84 % W / Y ₂ O ₃ > 99 % HIP : W pur : 99,3 % W-20 % Y ₂ O ₃ : 99,9 %	[ISH96]
W-5% ou 10% ou 20% Y ₂ O ₃ COMPOSITE	Broyeur en céramique, 7 jours ; désoxydation : 873K, 1h, hydrogène	Isostatique à froid (196MPa)	Préfrittage : 1873K, 8h, vide (< 6,7 10 ⁻⁴ Pa) Frittage : 2073 ou 2273 ou 2473K, 8h, vide (< 6,7 10 ⁻⁴ Pa)	F : 97 à 100 %	[ITO96]

Composition chimique	Broyage	Compactage C	Frittage F	Densité	Référence
W-20wt % Cu W-30wt % Cu	Attriteur (400 rpm, charge 60, masse de poudre : 20g, broyage jusqu'à 100h, système en acier inox, argon, 1,5 wt % acide stéarique : agent de contrôle du procédé)	Isostatique à froid (318MPa, lubrifiant : stéarate de zinc)	Pré-frittage : 600°C, 1h Frittage des composés broyés pendant 100h: 1000 à 1300°C, 1h, hydrogène	Densité à crû : 40 %	[MOO97]

Composition chimique	Broyage	Compactage C	Frittage F	Densité	Référence
W-25wt % Re ALLIAGE GRADE	Spex 8000 Jarre en WC, billes en W, charge 5, broyage pendant 14h, argon	Recuit sous hydrogène, 1000, 1200 ou 1500°C Compactage à froid	Pré-frittage : 1427°C, 15mn Frittage : 2327°C, 1 ou 3h	C : 50,2 à 58,1 % F : 72,6 à 93,1 %	[IVA97a]
W-25wt %Re ALLIAGE GRADE	Spex 8000 (système WC, charge 5, argon)	À froid (diamètre 12,5 mm) Recuit à différentes températures avant le frittage	Pré-frittage à 1500°C, 15mn Frittage à 2400°C, 3h, hydrogène	C : 50,2 à 57,5 % F : 89,6 à 93,1 %	[IVA98]

ANNEXES DU CHAPITRE II

<u>ANNEXE II.1</u> : FACTEUR DE FORME	259
<u>ANNEXE II.2</u> : TECHNIQUES DE MICROANALYSE DES RX : EDS & WDS.....	260
<u>ANNEXE II.3</u> : TECHNIQUE DE NANOUSINAGE IONIQUE (FOCUSED ION BEAM).....	261
<u>ANNEXE II.4</u> : DOSAGE VOLUMIQUE DES PHASES PAR DIFFRACTOMETRIE DES RX	262

Annexe II.1 : Facteur de forme

La figure A.II.1.1 est un exemple d'histogramme de facteurs de forme déduit des analyses bidimensionnelles réalisées au SEM.

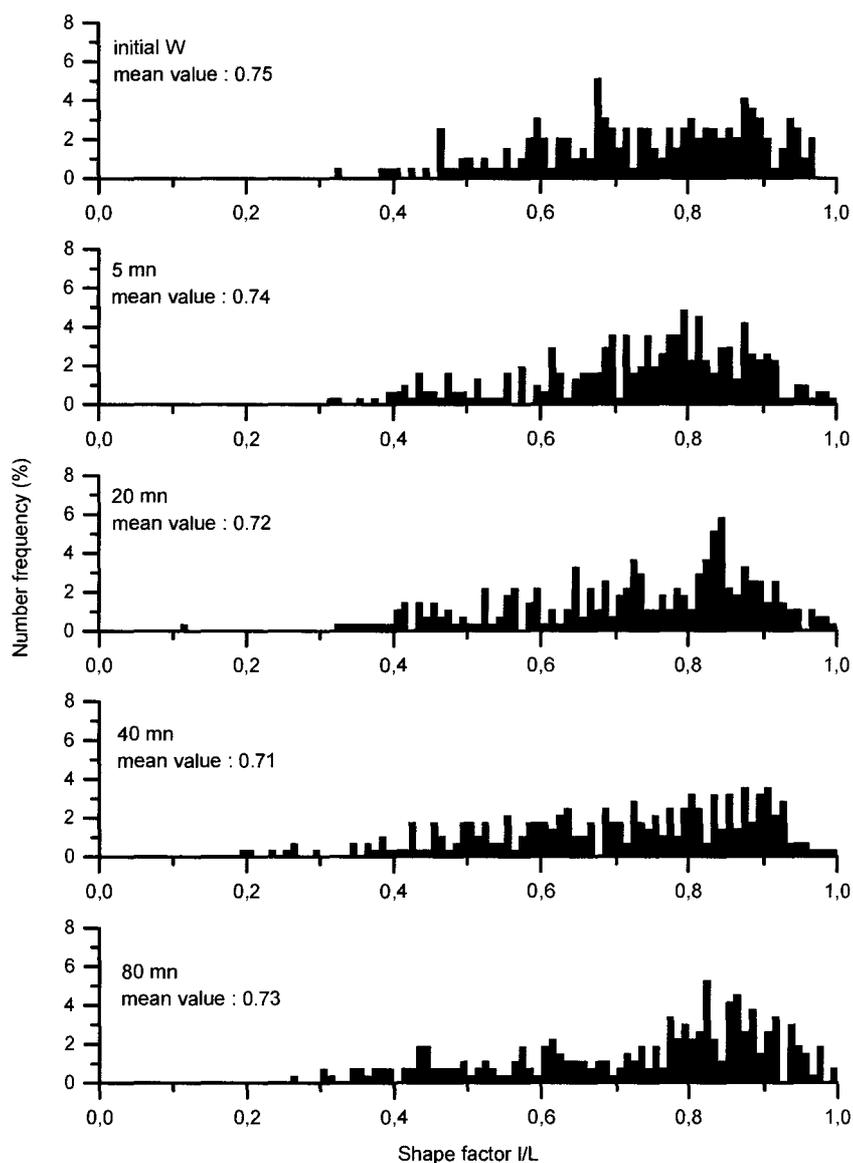


Figure A.II.1.1 : Influence de la durée de broyage sur le facteur de forme de la poudre de tungstène broyée (air, 400rpm, système en carbure de tungstène)

Effect of the milling time on the shape factor of the tungsten powder particles (milling under air in the WC/Co system at 400rpm)

Annexe II.2 : Techniques de microanalyse des RX : EDS & WDS

Le tableau A.II.2.1 permet de comparer les propriétés des spectrométries de rayons X à dispersion d'énergie et à dispersion de longueur d'onde.

Tableau A.II.2.1. : Comparaison des performances de la spectrométrie X à dispersion d'énergie et de la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde [MAR98].

Table A.II.2.1. : Comparison between the features of both EDS and WDS X-Ray spectrometry [MAR98]

Parameter	WDS spectrometry	EDS spectrometry	Proof
Detection sensitivity	1000 counts / s / nA*	10000 counts / s / nA*	Greater capture angle of photons with EDS.
Incident electronic current required for analyses	10^{-9} up to 10^{-7} A	10^{-11} up to $5 \cdot 10^{-10}$ A	Greater capture angle of photons with EDS and better amplification with EDS.
Analysable elements	Be up to U 0.2 up to 20 keV	Na up to U 1 up to 20 keV	Photons of light elements have not enough energy with EDS.
Resolution (depends on the ray)	Better than 5 eV according to the monochromator	30 eV	Better signal / noise ratio with WDS
Detection limit	~100 ppm	~1000 ppm	Use of a greater current with WDS
Analysable area	Side of 100 up to 1000 μ m	Several mm ²	WDS limited by capture angle
Ratio signal / noise	1000	100	Great background noise with EDS

* intensity of incident beam

Annexe II.3 : Technique de nanousinage ionique (Focused Ion Beam)

Le système du FIB (Focused Ion Beam) est une technique de nanousinage ionique qui permet entre autres de découper des lames minces. Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un FIB 200 TEM.

Un vide poussé de 10^{-9} Torr est nécessaire pour éviter les interactions entre ions incidents et molécules de l'atmosphère.

L'appareil est constitué :

- d'une source d'ions en métal liquide, principalement du gallium. Les ions sont formés par l'application d'un champ électrique à l'extrémité d'une pointe de tungstène mouillée par le métal liquide (à 35°C).
- d'une colonne qui permet d'accélérer les ions issus de la source, de les focaliser sur l'échantillon et d'en contrôler le débit. La colonne équivaut à une série de lentilles optiques avec un diaphragme, un extracteur et, près de la surface de l'échantillon, un détecteur d'électrons secondaires afin de réaliser des images.
- d'une chambre pour l'échantillon. L'échantillon est placé sur un support. La position du support est contrôlée en déplacement ou en inclinaison soit par commande à distance en programmant les coordonnées d'un point soit au moyen d'un joystick. La chambre de l'échantillon est visualisée sur un écran de contrôle vidéo. Les dimensions de l'échantillon peuvent atteindre 2cm*2cm sur 0,5cm de hauteur.

La technique est précise et permet d'élaborer des lames minces à partir d'une zone prédéfinie, d'épaisseur uniforme pouvant atteindre moins de 100nm sur une longueur de 15 μ m et une profondeur de 5 μ m (figure A.II.3.1). Une tension de 30kV est utilisée avec un courant allant de 30 à 100pA. La précision du faisceau est de 20nm à 30pA et de 100nm à 100pA.

Après la découpe, la lame a une épaisseur d'environ 1 μ m. Il est nécessaire de continuer à amincir pour obtenir une lame d'environ 100nm mais cette dernière opération est conduite avec un faible courant pour éviter l'implantation des ions gallium. Une fois désolidarisée de la matrice, la lame mince est prélevée avec un micromanipulateur et déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de collodion carbone de 20nm d'épaisseur environ.

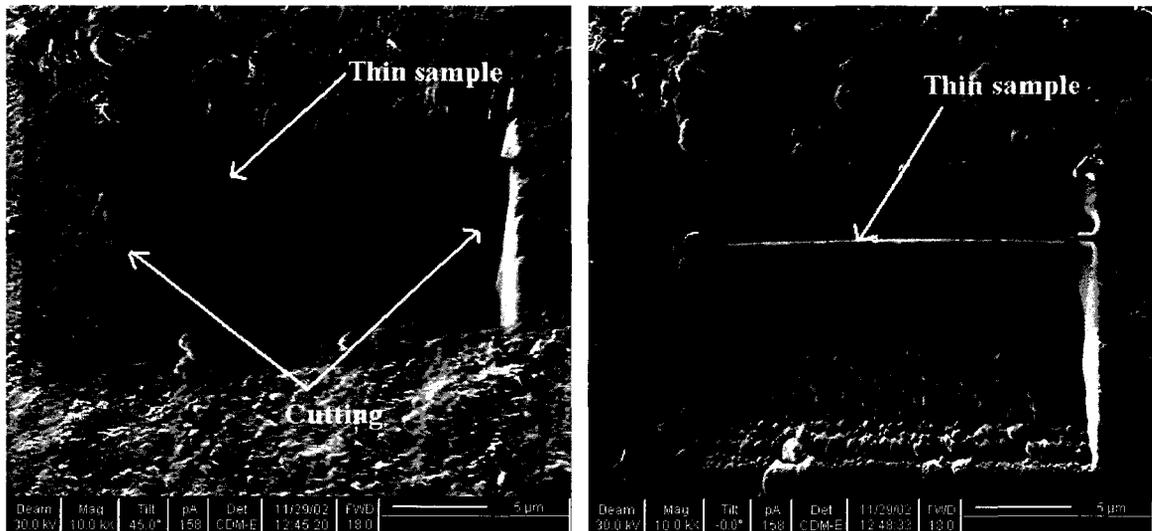


Figure A.II.3.1 : Technique du F.I.B. appliquée à l'élaboration d'une lame mince dans une particule de poudre de W-1%Y broyée pendant 30h.

F.I.B. technique applied to the preparation of thin samples in a particle of the W-1%Y powder milled for 30h.

Annexe II.4 : Dosage volumique des phases par diffractométrie des RX

• Principe de l'analyse quantitative en diffraction des rayons X :

L'intensité du faisceau diffracté par une famille de plans réticulaires (hkl) d'une phase donnée α est fonction de la fraction volumique c_α de cette phase au sein d'un mélange.

$$I(\text{hkl})_\alpha = K(\text{hkl})_\alpha c_\alpha$$

$$\text{avec } K(\text{hkl})_\alpha = \left(\frac{I_0 e^4}{m^2 C^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 s}{32\pi r} \right) \left(\frac{1}{V_\alpha^2} \right) \left[|F(\text{hkl})_\alpha|^2 n(\text{hkl})_\alpha \frac{P(\text{hkl})_\alpha L(\text{hkl})_\alpha D(\text{hkl})_\alpha}{\mu_m} \right]$$

Où	I_0	intensité du faisceau incident
	C	célérité de la lumière
	e et m	charge électrique et masse de l'électron
	λ	longueur d'onde du rayonnement X
	s	section du faisceau incident
	R	rayon du goniomètre utilisé pour l'enregistrement de l'intensité
	V_α	volume de la maille élémentaire de la phase α
	$F(\text{hkl})_\alpha$	facteur de structure de la famille de plans (hkl) de la phase α
	$n(\text{hkl})_\alpha$	facteur de multiplicité de la famille de plans (hkl) de la phase α
	$P(\text{hkl})_\alpha$	facteur de polarisation de la famille de plans (hkl) de la phase α
	$L(\text{hkl})_\alpha$	facteur de Lorentz de la famille de plans (hkl) de la phase α
	$D(\text{hkl})_\alpha$	facteur de température ou de Debye-Waller
	μ_m	coefficient d'absorption linéaire du mélange

Le facteur de structure $F(\text{hkl})_\alpha$ d'une famille de plans réticulaires (hkl) s'exprime par :

$$F(\text{hkl})_\alpha = \sum_1^N f_n e^{2i\pi(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

avec	N	nombre d'atomes dans la maille élémentaire
	f_n	facteur de diffusion atomique de l'atome n
	u_n, v_n, w_n	coordonnées réduites de ce même atome dans la maille
	h, k, l	indices de Miller.

Le facteur de diffusion dépend du numéro atomique Z de l'atome considéré et de l'espacement interréticulaire d des plans (hkl). Il existe des abaques qui tabulent les valeurs de f_n en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour tout élément chimique (avec θ , angle de Bragg correspondant aux plans (hkl)). Si la longueur d'onde du rayonnement incident est proche de la discontinuité d'absorption λ_K des atomes diffuseurs alors les facteurs de diffusion atomique doivent être modifiés [CUL67, GUI64] par un facteur correctif Δf qui est fonction de $\frac{\lambda}{\lambda_K}$.

Le facteur de polarisation $P(hkl)_\alpha$ est un facteur de réduction de l'intensité induit par la non polarisation du faisceau monochromatique incident [CUL67]. $P(hkl)_\alpha$ est fonction de l'angle d'incidence θ par la relation :

$$P(hkl)_\alpha = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

Le facteur de Lorentz trouve quant à lui son origine dans la diffraction du faisceau incident pour un angle présentant un léger écart à l'angle de Bragg. En effet, l'intensité maximale est obtenue lorsque la condition de Bragg est respectée mais il existe également une déviation possible à cette condition exacte pour laquelle l'intensité de la réflexion est encore appréciable. Cet écart à la loi de Bragg est à l'origine de l'élargissement des raies de diffraction. Pour une poudre ou un cristal massif, il s'exprime par [MAR98]:

$$L(hkl)_\alpha = \frac{1}{\sin \theta \times \sin 2\theta}$$

Ainsi le facteur de Lorentz – polarisation $PL(hkl)_\alpha$ se résume à :

$$PL(hkl)_\alpha = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{4 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

Un angle de Bragg proche de 50° correspond à la plus forte atténuation de l'intensité des raies de diffraction (figure A.II.4.1).

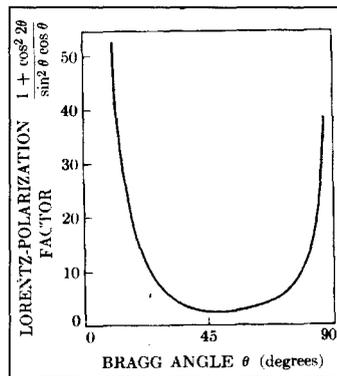


Figure A.II.4.1. : Facteur de Lorentz-polarisation en fonction de l'angle de Bragg [CUL67]
Lorentz polarisation factor vs Bragg angle [CUL67]

Le facteur de température : chaque atome est soumis à des oscillations d'origine thermique et se déplace autour de sa position d'équilibre. Les plans réticulaires deviennent diffus et l'intensité du rayonnement X diffracté subit un affaiblissement [CUL67]. Ce facteur de température s'exprime sous la forme :

$$D(hkl)_\alpha = \exp \left(-16\pi^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \overline{\Delta X^2} \right)$$

avec $\overline{\Delta X^2}$: le déplacement quadratique moyen des atomes sous l'effet de la température. Il est pris égal à $0,012 \text{ \AA}^2$ pour des mesures effectuées à 20°C [GUI67].

Le coefficient d'absorption linéaire

Ce facteur est relatif à l'absorption du faisceau de rayons X primaire à travers une substance homogène [CUL67].

Dans le cas d'un mélange biphasé ($\alpha + \beta$), le facteur d'absorption μ_m s'exprime de la manière suivante :

$$\mu_m = \rho_m \times \left[w_\alpha \times \left(\frac{\mu_\alpha}{\rho_\alpha} \right) + w_\beta \times \left(\frac{\mu_\beta}{\rho_\beta} \right) \right]$$

où $\rho_m, \rho_\alpha, \rho_\beta$ densités respectives du mélange ou de la phase α ou β ,
 μ_α, μ_β coefficients d'absorption linéaire des phases α et β ,
 w_α, w_β fractions pondérales des phases α et β .

Dans l'hypothèse d'un volume unité de mélange, l'expression devient :

$$\mu_m = c_\alpha \times \mu_\alpha + c_\beta \times \mu_\beta$$

soit :

$$\mu_m = c_\alpha \times (\mu_\alpha - \mu_\beta) + \mu_\beta$$

• Calcul des fractions volumiques :

La méthode est utilisée pour évaluer la teneur en carbure de tungstène pour les diffractogrammes des mélanges de poudre broyés à partir de 4 h. C'est à partir de cette durée de broyage que les raies de Bragg du carbure de tungstène commencent à apparaître.

De plus, comme seuls des pics de tungstène et de carbure de tungstène sont présents sur les diffractogrammes, on ne considère que ces deux phases et on emploie le dosage absolu qui nécessite de calculer de façon très précise les valeurs théoriques des coefficients de proportionnalité $K(hkl)_\alpha$. Pour chacune des phases α et β , les relations suivantes sont vérifiées :

$$\begin{aligned} I(h_1 k_1 l_1)_\alpha &= K(h_1 k_1 l_1)_\alpha c_\alpha \\ I(h_2 k_2 l_2)_\beta &= K(h_2 k_2 l_2)_\beta c_\beta \\ c_\alpha + c_\beta &= 1 \end{aligned}$$

d'où :

$$\frac{c_\alpha}{c_\beta} = \frac{I(h_1 k_1 l_1)_\alpha K(h_2 k_2 l_2)_\beta}{I(h_2 k_2 l_2)_\beta K(h_1 k_1 l_1)_\alpha} = \frac{\frac{1}{V_\beta^2} (F_\beta^2 n_\beta PL_\beta D_\beta) I_\alpha}{\frac{1}{V_\alpha^2} (F_\alpha^2 n_\alpha PL_\alpha D_\alpha) I_\beta}$$

De plus, pour réduire l'effet de texture cristallographique, il est préférable de faire le dosage en cumulant l'intensité de plusieurs raies pour chacune des phases. Cette technique est appelée technique de Beu [GUI67]. Le calcul des fractions volumiques sera donc effectué à l'aide des relations suivantes :

$$c_{\alpha} = \frac{1}{1 + \frac{\sum_r K^*(h_r k_r l_r)_{\alpha} \sum_s I(h_s k_s l_s)_{\beta}}{\sum_r I(h_r k_r l_r)_{\alpha} \sum_s K^*(h_s k_s l_s)_{\beta}}}$$

$$c_{\beta} = 1 - c_{\alpha}$$

avec pour $x = \alpha$ ou β :

$$K^*(hkl)_x = \frac{I(hkl)_x}{c_x \times \left[\left(\frac{I_0 e^4}{m^2 C^4} \right) \times \left(\frac{\lambda^3 s}{32 \pi r} \right) \times \left(\frac{1}{\mu_m} \right) \right]}$$

• **Cas des poudres de W-Y broyées dans un système en WC / Co :**

A partir de 4 h de broyage, la diffractométrie des rayons X a permis de mettre en évidence la contamination de la poudre de W/Y par le système de broyage constitué majoritairement par le carbure de tungstène. Les phases détectées par diffractométrie X, dans ces conditions, sont le tungstène et le carbure de tungstène. Les plans qui diffractent sont :

(110)_W, (200)_W, (211)_W et (220)_W pour le tungstène et
 (001)_{WC}, (100)_{WC}, (101)_{WC} et (002)_{WC} pour le carbure de tungstène.

Pour chacune des phases, il s'agit de calculer le volume de la maille élémentaire, les facteurs de structure et les coefficients de multiplicité, de Lorentz-polarisation et de température des diverses familles de plans qui diffractent.

Le calcul des facteurs de structure prend en compte un facteur de correction du facteur de diffusion atomique qui est fonction de la longueur d'onde incidente et de la nature des atomes diffuseurs. Le cobalt de l'anticathode a une longueur d'onde moyenne d'émission de 1,78901Å. Pour la raie K du tungstène, le rapport λ/λ_x est égal à 10,03 et pour la raie L, il est égal à 1,47. Ces résultats sont déduits des valeurs consignées dans les tableaux A.II.4.1 et A.II.4.2.

Les facteurs de diffusion pour le tungstène et le carbone sont tabulés dans le tableau A.II.4.3.

Comme le numéro atomique du cobalt est compris entre ceux du chrome et du cuivre, le facteur de correction à appliquer au tungstène a été déduit de la moyenne des valeurs de correction du facteur de diffusion du tungstène trouvées pour les deux anticathodes de chrome et de cuivre et mentionnées dans le tableau A.II.4.4.

Lors de l'étude, nous préférons considérer la raie K du tungstène et utiliser les données de Guinier [GUI56] qui indiquent, sous forme de courbe (voir figure A.II.4.3) la correction à apporter au facteur de diffusion du tungstène pour lequel le rapport λ/λ_x est très supérieur à 1. Cette correction tend vers une valeur constante que l'on prendra égale à -1,2.

Par ailleurs, le carbone n'absorbe pas les rayons X donc aucune correction n'est à ajouter à son facteur de diffusion atomique.

Tableau A.II.4.1 : Longueurs d’ondes K et limites d’absorption λ en Å ($kX * 1.00202 \text{ \AA}$) [GUI64]
 Table A.II.4.1 : K wavelengths and absorption limits λ (Å) ($kX * 1.00202 \text{ \AA}$) [GUI64]

Element	K α 1	K α 2	K β 1	Absorption limit K = λ_K
Y	0.8330	0.8287	0.7406	0.727
W	0.21381	0.20899	0.18436	0.1783
Co	1.7927	1.7889	1.6207	1.608

Tableau A.II.4.2 : Longueurs d’onde L et limites d’absorption λ en Å ($kX * 1.00202 \text{ \AA}$) [GUI64]
 Table A.II.4.2 : L wavelengths and absorption limits λ (Å) ($kX * 1.00202 \text{ \AA}$) [GUI64]

Element	L α 2	L α 1	L β 1	L β 2	L β 3	L γ 1	Absorption limit
W	1.4874	1.4763	1.2817	1.2445	1.2628	1.0985	1.215

Tableau A.II.4.3 : Facteurs de diffusion atomique du tungstène et du carbone [GUI64].
 Table A.II.4.3 : Atomic scattering factors of tungsten and carbon [GUI64]

$2 \sin \theta / \lambda$ (\AA^{-1})	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.2	1.4	1.6	1.8	2	2.2
C	6	5.13	3.58	2.5	1.95	1.68	1.54	1.43	1.32	1.22	1.11	1.01
W	74	69.1	61.6	54.6	48.3	42.8	38.1	34.01	30.5	27.4	24.7	22.5

Tableau A.II.4.4 : Correction du facteur de diffusion dont l’expression est : $f=f_0+\Delta f'+i\Delta f''$ [DAU55]
 Table A.II.4.4 : Correction of scattering factors expressed by $f=f_0+\Delta f'+i\Delta f''$ [DAU55]

Elément	Cr K α RX		Cu K α RX	
	$\Delta f'$	$-\Delta f''$	$\Delta f'$	$-\Delta f''$
W	11	5	6	6

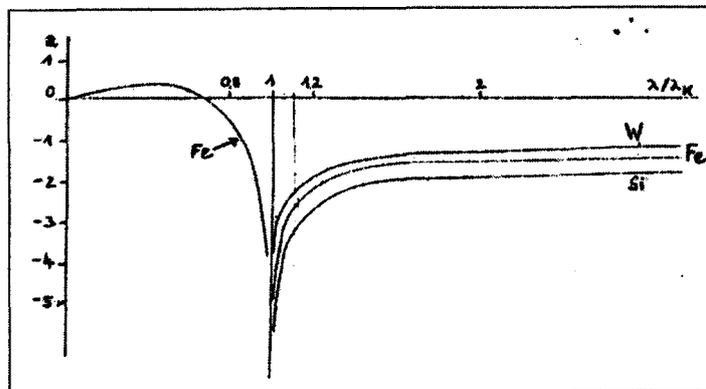


Figure A.II.4.2 : Courbes donnant, pour le tungstène, le fer et le silicium, les éléments de la correction du facteur de diffusion (a) au voisinage de la discontinuité d’absorption λ_K [GUI56].
 Curves giving the correction of scattering factor near the absorption discontinuity λ_K of tungsten, iron and silicon [GUI56]

$\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont pratiquement indépendantes de θ car les électrons de liaison responsables de ces effets sont concentrés dans un petit volume près du noyau atomique [DAU55].

Exemple de calcul pour le mélange W-1%Y broyé pendant 4 heures :

◇ Coefficient $K^*(h_r k_r l_r)_w$ du tungstène

La maille cubique centrée du tungstène contient deux atomes dont les coordonnées réduites sont $\{0\ 0\ 0\}$ et $\{1/2\ 1/2\ 1/2\}$. Le facteur de structure a donc pour expression :

$$F(h_r k_r l_r)_w = (f_w + \Delta f_w) \times [1 + \exp(i\pi \times (h_r + k_r + l_r))]]$$

Donc, comme pour le tungstène, la somme des indices de Miller est paire quelle que soit la raie de Bragg, le facteur de structure se résume à :

$$F(h_r k_r l_r)_w = 2 \times (f_w + \Delta f_w)$$

De surcroît, les paramètres de maille du tungstène sont $a = 3,165 \text{ \AA}$ d'où un volume de maille de $31,704 \text{ \AA}^3$.

Le tableau A.II.4.5 indique les valeurs des divers paramètres pour les raies de Bragg du tungstène obtenues sur le diffractogramme de la poudre W-1%Y broyée pendant 4 heures.

Tableau A.II.4.5 : Paramètres calculés pour les pics de Bragg du tungstène (poudre W-1%Y broyée pendant 4 heures).

Table A.II.4.5 : Calculated parameters for the tungsten Bragg peaks (W-1%Y powder milled for 4h)

Miller indices	110	200	211	220
Intensity	100	12.30	19.90	6.19
d (Å)	2.24	1.58	1.29	1.12
θ (°)	23.59	34.51	43.88	53.14
$\frac{1}{2}$ Lorentz-polarisation factor PL	1.24	0.53	0.36	0.35
Temperature factor D	0.9895	0.9791	0.9689	0.9588
Unit cell volume V (Å ³)	31.704	31.704	31.704	31.704
Multiplicity n	12	6	24	12
$\sin \theta / \lambda_{co}$	0.223	0.316	0.387	0.447
Corrected scattering factor $f_w + \Delta f_w$	58.76	52.37	48.92	44.53
Structure factor F(hkl)	117.52	104.74	95.84	89.06
$K^*(hkl)$	203.12	34.17	76.71	31.87

◇ Coefficient $K^*(h_t k_t l_t)_{WC}$ du carbure de tungstène

Le carbure de tungstène a une structure cristallographique hexagonale compacte dans laquelle le carbone occupe la position $\{1/3\ 2/3\ 1/2\}$ et le tungstène occupe la position $\{0\ 0\ 0\}$. Le facteur de structure a donc pour expression :

$$F(h_i k_i l_i)_{wc} = (f_w + \Delta f_w) + f_c \times \exp\left[2i\pi \times \left(\frac{1}{3}h_i + \frac{2}{3}k_i + \frac{1}{2}l_i\right)\right]$$

De surcroît, les paramètres de maille du carbure de tungstène sont $a = 2,91 \text{ \AA}$ et $c = 2,84 \text{ \AA}$ (fiche ASTM 05-0728 en diffraction des RX et [VIL85]). Par conséquent, le volume de la maille élémentaire est de : $a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} \times c$ soit $20,82 \text{ \AA}^3$.

Le tableau A.II.4.6 indique les valeurs des divers paramètres pour les raies de Bragg du carbure de tungstène obtenues sur le diffractogramme de la poudre W-1%Y broyée pendant 4 heures.

Tableau A.II.4.6 : Paramètres calculés pour les pics de Bragg du carbure de tungstène (poudre W-1%Y broyée pendant 4 heures).

Table A.II.4.6 : Calculated parameters for the tungsten carbide Bragg peaks (W-1%Y powder milled for 4h)

Miller indices	001	100	101	002
Intensity	0.73	0.86	0.79	0.18
d (Å)	2.84	2.52	1.88	1.42
θ (°)	18.40	20.81	28.42	38.96
$\frac{1}{2}$ Lorentz-polarisation factor PL	2.170	1.651	0.815	0.424
Temperature factor D	0.9935	0.9917	0.9852	0.9744
Unit cell volume V (Å ³)	20.82	20.82	20.82	20.82
Multiplicity n	6	6	12	6
$\sin \theta / \lambda_{co}$	0.17625	0.19837	0.26574	0.35109
Corrected scattering factor $f_w + \Delta f_w$	62.18	60.52	56.80	50.18
Scattering factor f_c	3.95	3.6	2.87	2.22
Structure factor F(hkl)	58.23	58.72+i3.12	57.32-i2.48	52.4
$K^*(hkl)$	101.13	78.33	72.92	15.69

Si notre étude se limite aux deux phases détectées en diffraction des rayons X, après 4 heures de broyage, les valeurs tabulées conduisent à une fraction volumique en carbure de tungstène de l'ordre de 2,33% dans le mélange pulvérulent W-1%Y.

Or, cette hypothèse semble hâtive : en effet, sont également présents dans le mélange 1% en volume d'yttrium et une teneur non négligeable en cobalt provenant du système de broyage. Si l'on considère que l'yttrium est totalement transformé en oxyde d'yttrium et que le cobalt est présent dans les mêmes proportions que dans le système de broyage à raison de 6% en masse pour 93% de carbure de tungstène, la fraction volumique en carbure de tungstène ne décroît que jusqu'à 2,31%, ce qui tend à valider la précédente hypothèse à caractère élémentaire.

ANNEXES DU CHAPITRE III

<u>ANNEXE III.1</u> : MICROSTRUCTURES TYPIQUES DE POUDRES BROYEES.....	269
<u>ANNEXE III.2</u> : EXEMPLES DE DIFFRACTOGRAMMES DE RX.....	271
<u>ANNEXE III.3</u> : EXEMPLES DE MICROGRAPHIES EN TEM.....	274
<u>ANNEXE III.4</u> : ETUDE DE LA POUDRE DE TUNGSTENE BROYEE	276
1. GRANULOMETRIE.....	276
1.1. Poudre de tungstène broyée sous air dans le système en acier inoxydable	276
1.2. Poudre de tungstène broyée sous air dans le système en WC/Co	276
1.3. Poudre de tungstène broyée sous argon dans le système en WC/Co.....	277
1.4. Effet de la vitesse de broyage sur la granulométrie de la poudre de tungstène	277
2. CONTAMINATION.....	278
2.1. Effet du système et de l'atmosphère de broyage	278
2.1.1. Effet de la durée de broyage pour la poudre de tungstène.....	279
2.1.2. Effet de la nature du système de broyage pour la poudre de tungstène broyée sous air.	279
2.1.3. Effet de l'atmosphère de broyage pour la poudre de tungstène broyée dans le système en WC/Co.....	280
2.2. Effet de la vitesse et de la durée de broyage dans le système en acier	280
<u>ANNEXE III.5</u> : ETUDE DES MELANGES PULVERULENTS W/Y₂O₃	282
1. W-1%Y₂O₃.....	282
1.1. Morphologie et granulométrie	282
1.1.1. Poudre W-1%Y ₂ O ₃ broyée dans le système en acier inoxydable	282
1.1.2. Poudre W-1%Y ₂ O ₃ broyée dans le système en WC/Co	282
1.2. Contamination	283
1.3. Seconde phase Y ₂ O ₃	284
2. W-17%Y₂O₃.....	284
2.1. Morphologie et granulométrie	284
2.1.1. Poudre W-17%Y ₂ O ₃ broyée dans le système en acier inoxydable	284
2.1.2. Poudre W-17%Y ₂ O ₃ broyée dans le système en WC/Co	285
2.2. Contamination	287
2.3. Seconde phase Y ₂ O ₃	288

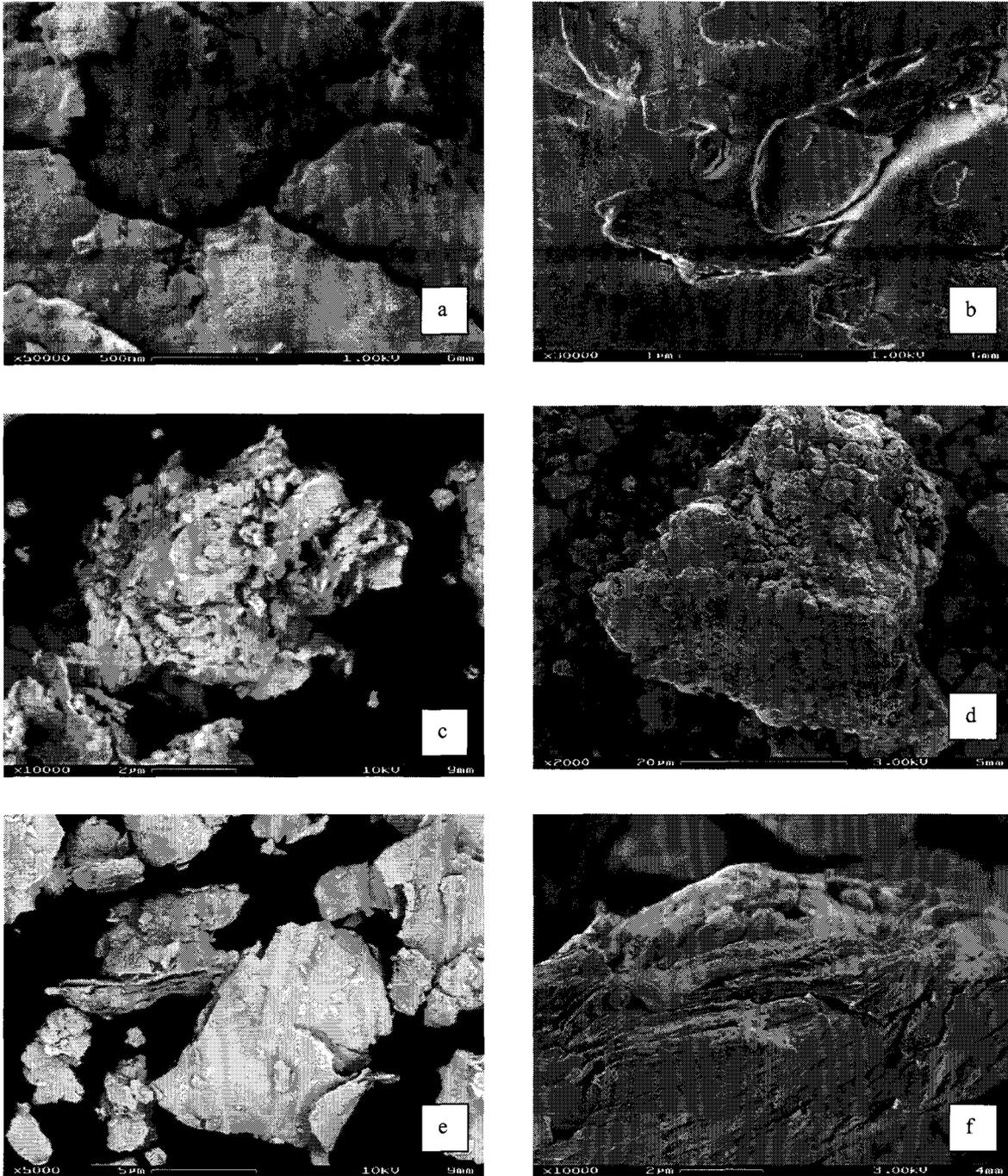
Annexe III.1 : Microstructures typiques de poudres broyées

Figure A.III.1.1 : Diverses microstructures de poudre (SE/FEG/SEM, système en acier inoxydable, 16 billes) : (a) fracture et (b) soudage de la poudre de tungstène broyée pendant 80mn à 200rpm, (c) morphologie déchetée de la poudre de W-17%Y₂O₃ broyée pendant 5mn à 400 rpm, (d) aspect granuleux de la poudre de W-17%Y₂O₃ broyée pendant 80mn à 400rpm, (e) écailles à la surface des particules de poudre de W-17%Y₂O₃ broyée pendant 20mn à 400 rpm, (f) morphologie sous forme de sandwich de la poudre de W-17%Y₂O₃ broyée pendant 40mn à 400 rpm.

Different kinds of powders microstructures (SE/FEG/SEM, stainless steel device with 16 balls): fracture (a) and welding (b) of the W powder milled for 80 mn at 200 rpm, (c) divorced morphology in the W-17% Y₂O₃ powder milled for 5 mn at 400 rpm, (d) granular aspect in the W-17% Y₂O₃ powder milled for 80 mn at 400 rpm, (e) flake plates over the surfaces of the W-17% Y₂O₃ particles milled for 20 mn at 400 rpm, (f) sandwichlike morphology of the W-17% Y₂O₃ powder milled for 40 mn at 400 rpm.

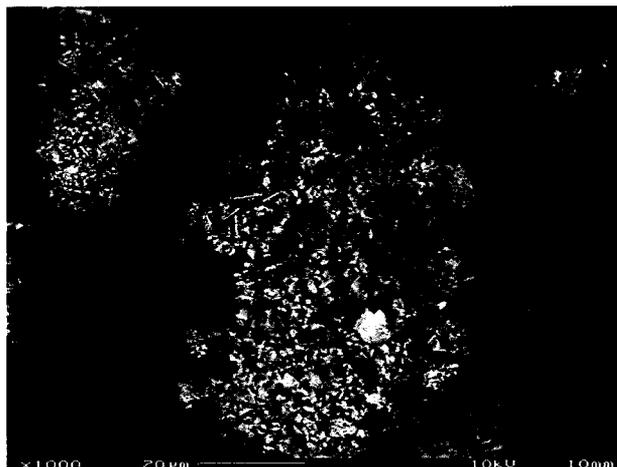


Figure A.III.1.2 : Poudre d'oxyde d'yttrium broyée (2 g de poudre broyées pendant 5 mn dans un Spex 8000 avec 1 bille en alumine de 9.8g et dans un container en alumine (SE/SEM)

Milled yttria powder (2 g milled for 5 mn in a Spex 8000 with one 9.8g alumina ball in a system made of alumina) (SE/SEM)

Le broyage mécanique est caractérisé par des phénomènes de déformation répétée de soudage et de fracture des particules de poudre piégées soit entre les billes soit entre les billes et la paroi de la jarre. Ces phénomènes de soudage et de rupture tendent à s'équilibrer au stade ultime de broyage c'est-à-dire lorsque l'état stationnaire est atteint [AIK93, BEN76, MUR98]. La figure A.III.1.1 rassemble des exemples de microstructures caractéristiques des diverses étapes de broyage mécanique pour des mélanges à comportement ductile/ductile.

L'aspect de la surface des particules de poudre sur les figures A.III.1.1a et A.III.1.1b met en évidence des stades peu avancés de fracture et de soudage des particules, respectivement. Les figures A.III.1.1e et A.III.1.1f sont des exemples types de formation de feuillets ou de particules lamellaires plus ou moins recouvertes d'écaillés. De même, des exemples évidents de soudage entre deux phases sont représentés en figures A.III.5.7a1 et a2 (p287) et III.22b2 (p137). Des morphologies convoluées ou d'autres plus martelées avec agglomération de petites particules ont par ailleurs été détectées occasionnellement (figure A.III.1.1c et d). Ces dernières morphologies se rapprochent de celles obtenues dans le cas du broyage des matériaux de type fragile/fragile (figure A.III.1.2).

Annexe III.2 : Exemples de diffractogrammes de RX

Cette annexe regroupe des exemples de diffractogrammes de rayons X relatifs à diverses poudres.

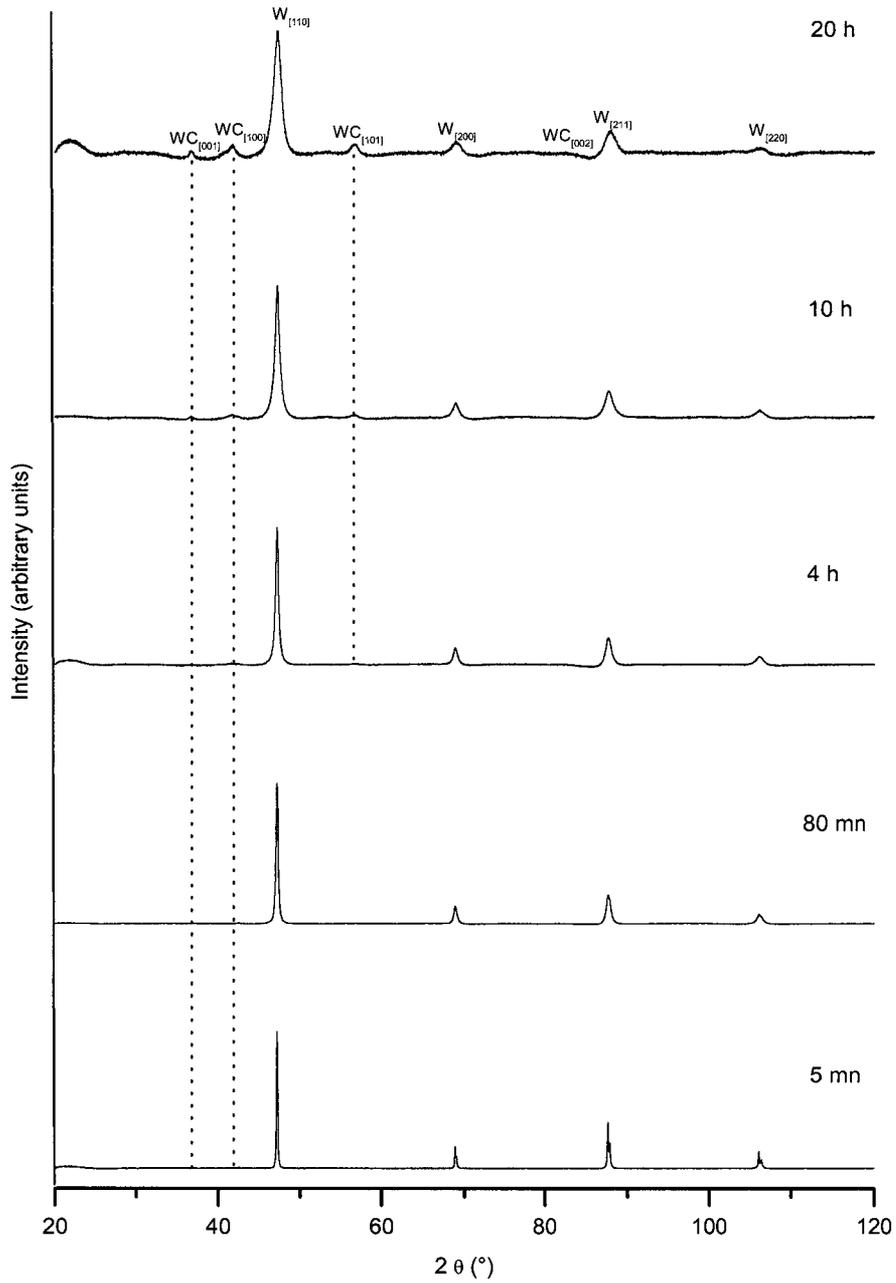


Figure A.III.2.1 : Poudre de W-1%Y broyée sous argon dans le système en WC/Co (400rpm, 16 billes)
W-1%Y powder milled under argon in the WC/Co system (400rpm, 16 balls)

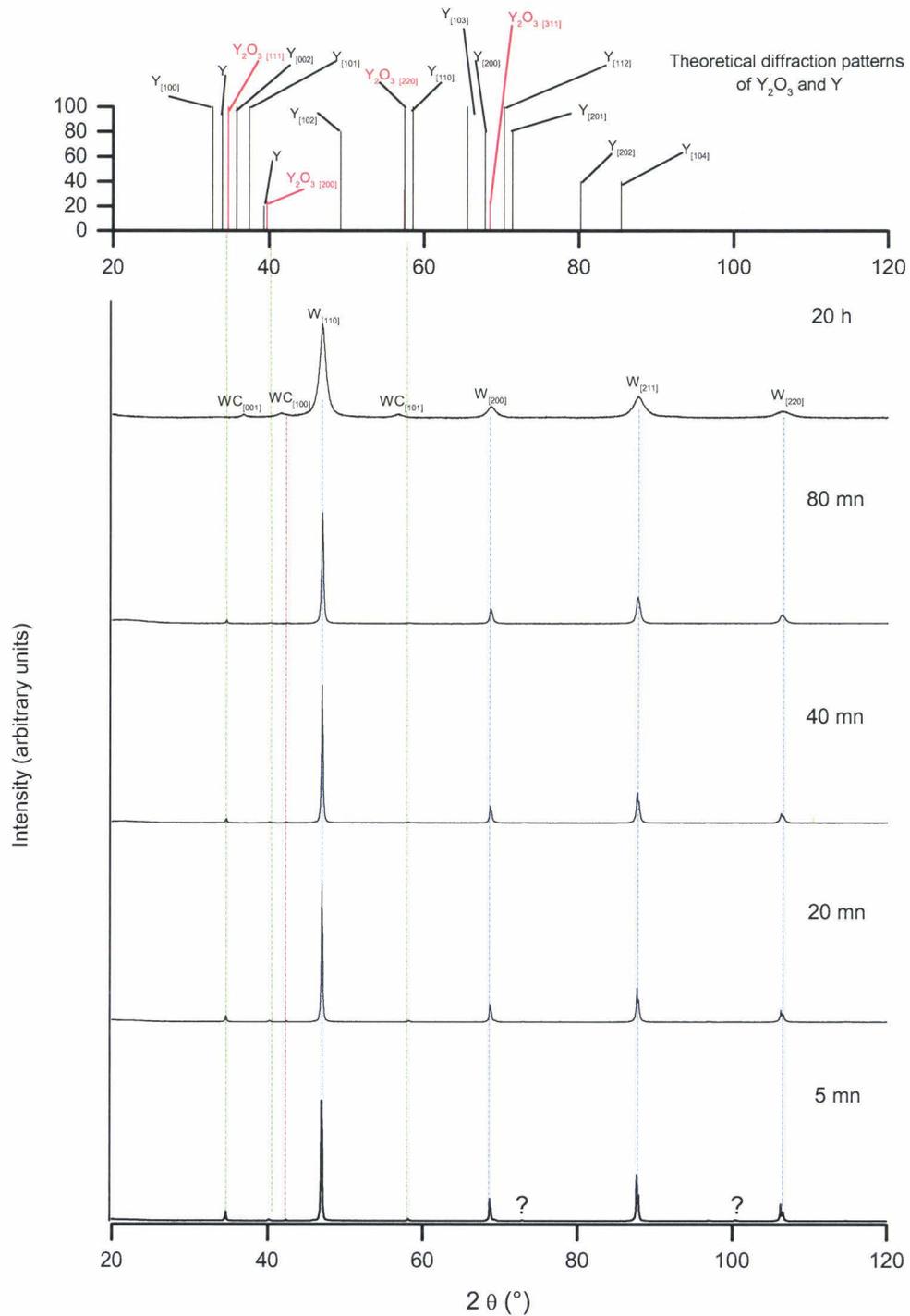


Figure A.III.2.2 : Diffractogrammes théoriques des rayons X pour Y et Y_2O_3 et diffractogrammes expérimentaux de la poudre de $W-17\%Y$ broyée sous argon dans le système en WC/Co (400rpm, 16 billes)
 Theoretical XRD patterns for Y and Y_2O_3 and experimental ones for the $W-17\%Y$ powder milled under argon in the WC/Co system (400rpm, 16 balls)

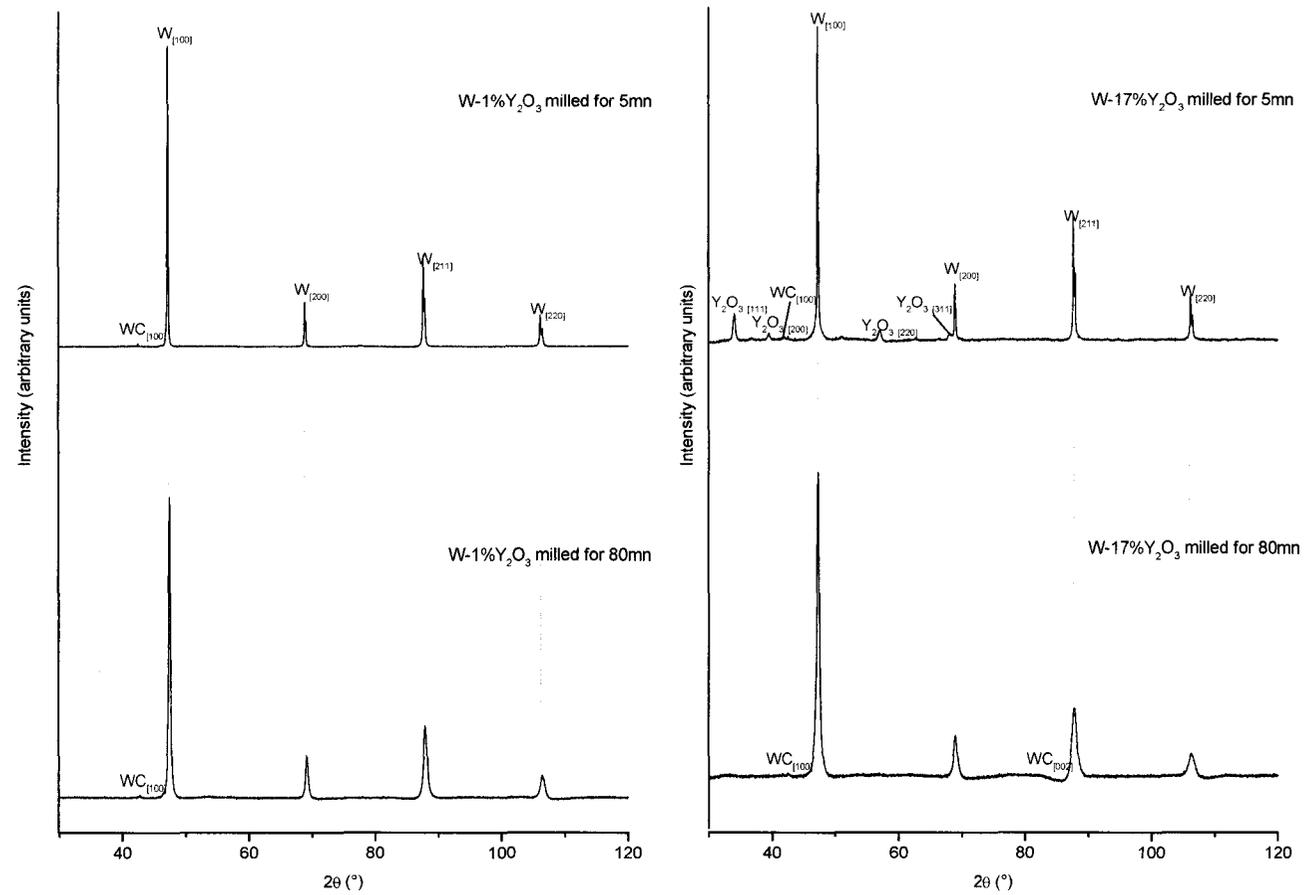


Figure A.III.2.3 : Poudres W-1%Y₂O₃ et W-17%Y₂O₃ broyées sous air dans le système en WC/Co (400rpm, 16 billes)
W-1%Y₂O₃ and W-17%Y₂O₃ powders milled under air in a WC/Co system (400rpm, 16 balls)

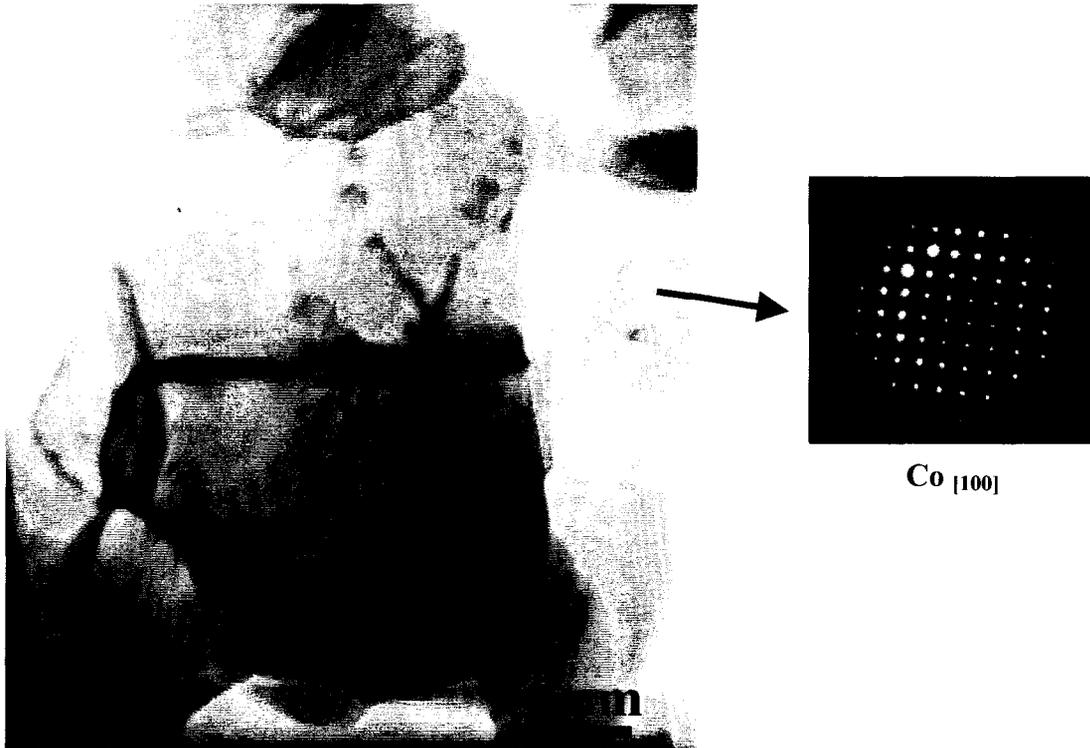
Annexe III.3 : Exemples de micrographies en TEM

Figure A.III.3.1 : Particules de cobalt à l'intérieur des cristallites de la poudre de W-1%Y broyée sous argon pendant 30h à 400rpm par 16 billes (MET, champ clair et diagramme de diffraction électronique)

Cobalt particles inside the crystallites of the W-1%Y powder milled under argon for 30h at 400rpm by 16 balls (TEM, bright field and electron diffraction pattern)



Figure A.III.3.2 : Macles à l'intérieur des cristallites de la poudre de W-1%Y broyée sous argon pendant 30h à 400rpm par 16 billes (champ clair, MET)

Twins inside crystallites of the W-1%Y powder milled under argon for 30h at 400rpm by 16 balls (bright field, TEM)

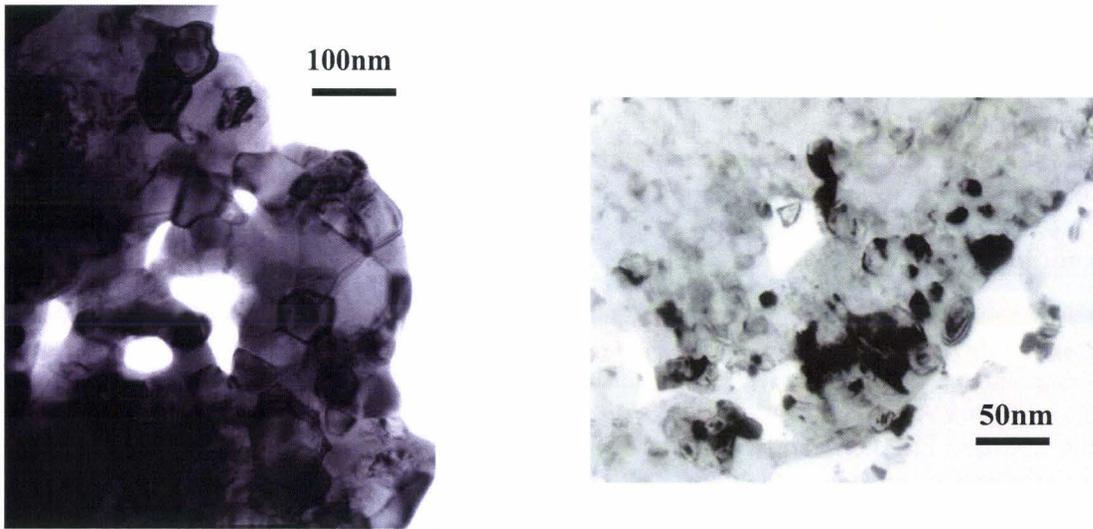
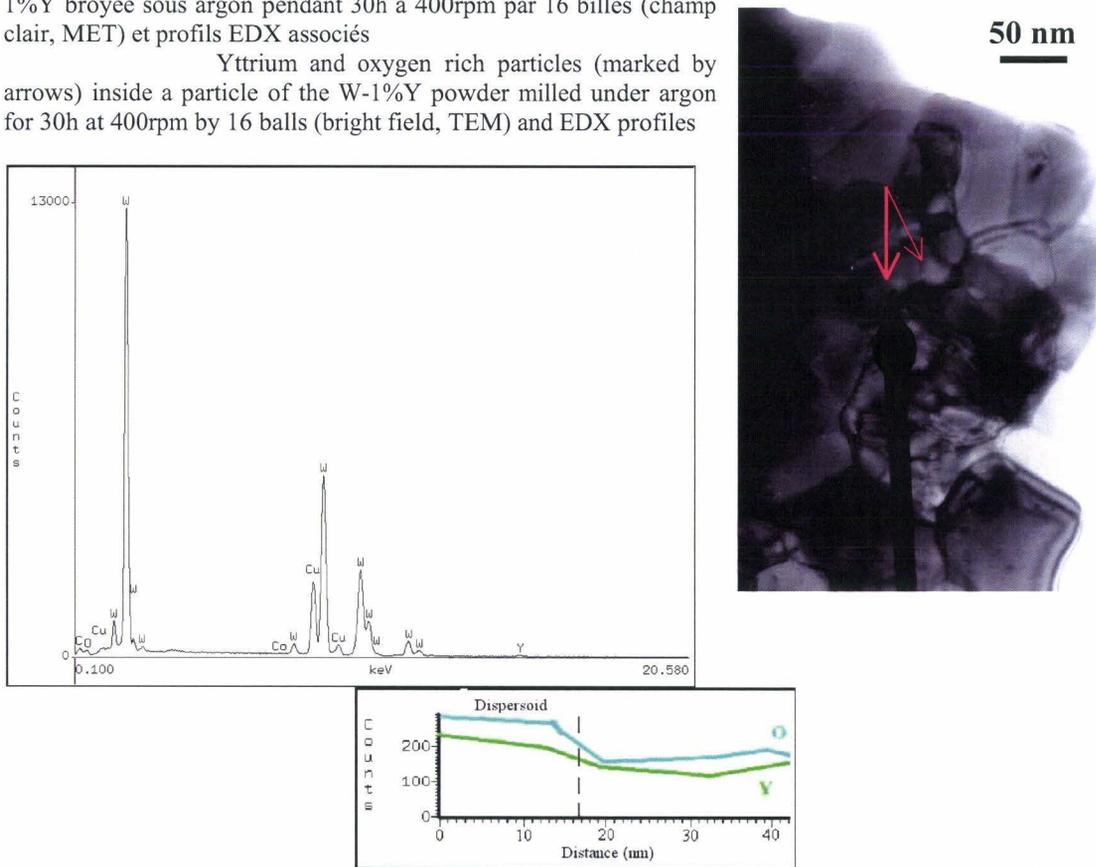


Figure A.III.3.3 : Etat polycristallin de la poudre de W-1%Y broyée sous argon pendant 30h à 400rpm par 16 billes (champ clair, MET)
 Crystallites within the W-1%Y powder milled under argon for 30h at 400rpm by 16 balls (bright field, TEM)

Figure A.III.3.4 : Secondes phases riches en yttrium et en oxygène (indiquées par les flèches) au sein d'une particule de poudre de W-1%Y broyée sous argon pendant 30h à 400rpm par 16 billes (champ clair, MET) et profils EDX associés
 Yttrium and oxygen rich particles (marked by arrows) inside a particle of the W-1%Y powder milled under argon for 30h at 400rpm by 16 balls (bright field, TEM) and EDX profiles



Annexe III.4 : Etude de la poudre de tungstène broyée

Les résultats contenus dans cette annexe concernent les effets de la durée, de la vitesse, de l'atmosphère et de la nature du système de broyage sur les caractéristiques microstructurales de la poudre de tungstène. Dans un souci de concision, des explications sont fournies uniquement quand elles paraissent nécessaires, en particulier pour les données utilisées dans la discussion du chapitre III.

1. Granulométrie

1.1. Poudre de tungstène broyée sous air dans le système en acier inoxydable

La figure A.III.4.1 regroupe les évolutions avec la durée de broyage de la distribution granulométrique bidimensionnelle des particules de la poudre de tungstène broyée sous air dans le système en acier inoxydable.

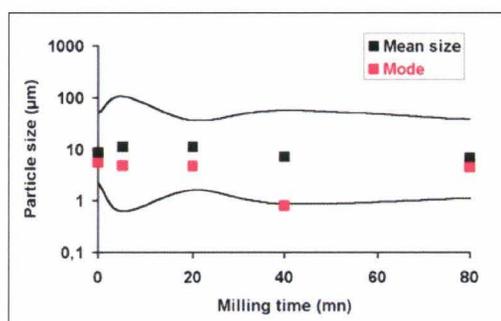


Figure A.III.4.1 : Evolution avec la durée de broyage de la distribution bidimensionnelle de la taille des particules de poudre de tungstène élaborée sous air dans le système en acier inoxydable : taille moyenne, mode et largeur de la distribution (traits pleins)

Mean value, mode and width of the bidimensional distribution (continuous lines) of particle size for the W powder milled under air in the stainless steel system

1.2. Poudre de tungstène broyée sous air dans le système en WC/Co

Les figures A.III.4.2 et A.III.4.3 représentent la distribution granulométrique bidimensionnelle et en volume, respectivement, de la poudre de tungstène broyée sous air dans le système en WC/Co.

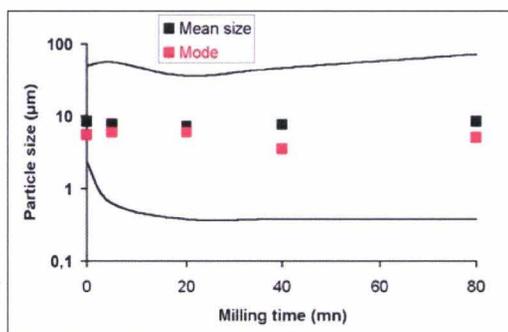


Figure A.III.4.2 : Effet de la durée de broyage dans le système en carbure de tungstène sur la distribution bidimensionnelle de la poudre de tungstène : taille moyenne, mode et largeur de la distribution (traits pleins)

Effect of the milling time in the WC system on the bidimensional distribution of particle size : mean value, mode and width of the distribution (continuous lines)

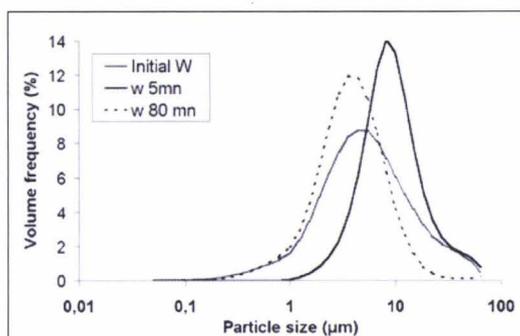


Figure A.III.4.3 : Distribution granulométrique en volume de la poudre de tungstène initiale ou broyée dans le système en carbure de tungstène (granulométrie laser)

Volumetric distribution of particle size for both the primitive and the milled in the WC system tungsten powder (laser diffractometry)

1.3. Poudre de tungstène broyée sous argon dans le système en WC/Co

La figure A.III.4.4 montre l'évolution avec la durée de broyage de la distribution granulométrique de la poudre de tungstène broyée sous argon dans le système en WC/Co.

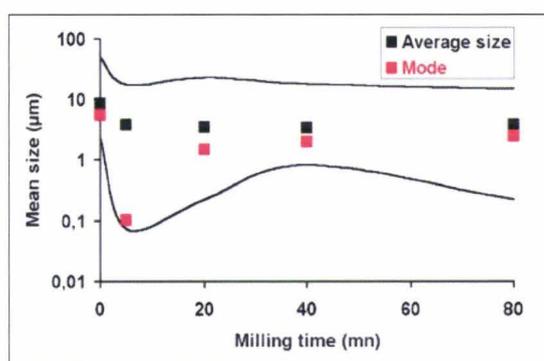


Figure A.III.4.4. : Distribution granulométrique bidimensionnelle des particules de poudre de tungstène broyée sous argon dans le système en WC/Co : taille moyenne, mode et largeur de la distribution (traits continus).

Bidimensional distribution of particle size of the W powder milled under argon in the WC/Co system : mean value, mode and width of the distribution (continuous lines)

1.4. Effet de la vitesse de broyage sur la granulométrie de la poudre de tungstène

Ces résultats concernent uniquement la poudre broyée sous air dans le système en acier inoxydable, pendant 40mn et par 16 billes moyennes.

La figure A.III.4.5 et le tableau A.III.4.1 indiquent que les évolutions relatives des tailles moyennes, du mode et des extrêmes des tailles des particules avec la vitesse de broyage sont compatibles entre elles. Le mode décroît avec la vitesse de broyage. Le même comportement est constaté pour la taille moyenne des particules excepté à la plus grande vitesse de broyage. Dans ce cas, les plus grandes tailles sont responsables de la croissance de la taille moyenne alors que le mode diminue ; en d'autres termes, la taille des plus grandes particules augmente avec la vitesse alors que leur nombre diminue.

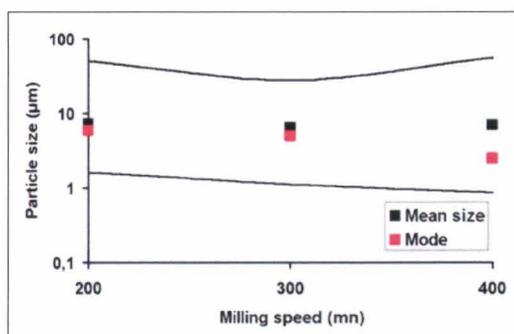


Figure A.III.4.5 : Distribution granulométrique bidimensionnelle des particules de la poudre de tungstène broyée sous air pendant 40 mn par 16 billes dans le système en acier inoxydable pour diverses vitesses de broyage : taille moyenne, mode et largeur de la distribution (traits continus).

Effect of the plate rotation speed on the bidimensional distribution of the particles size of W milled under air for 40 mn with 16 balls in the stainless steel system: mean value, mode and width of the distribution (continuous lines).

Tableau A.III.4.1 : Effet de la vitesse de rotation du plateau sur le mode et la taille moyenne des particules de poudre de tungstène broyées pendant 40mn avec 16 billes dans le système en acier inoxydable

Table A.III.4.1 : Effect of the plate rotation speed on both the mode and the mean size of the tungsten powder particles milled for 40mn and with 16 balls in the stainless steel device

Rotation speed (rpm)	0*	200	300	400
Mode (µm)	5	6	5	2.5
Mean size (µm)	8.5	7.2	6.5	7.1

* Values indicated for a nul rotation speed i.e. features of the W elemental powder

2. Contamination

2.1. Effet du système et de l'atmosphère de broyage

Les résultats des analyses chimiques établissent la contamination des poudres de tungstène broyées sous air et sous argon dans les systèmes en acier et carbure de tungstène / cobalt (figures A.III.4.6 et tableau A.III.4.2).

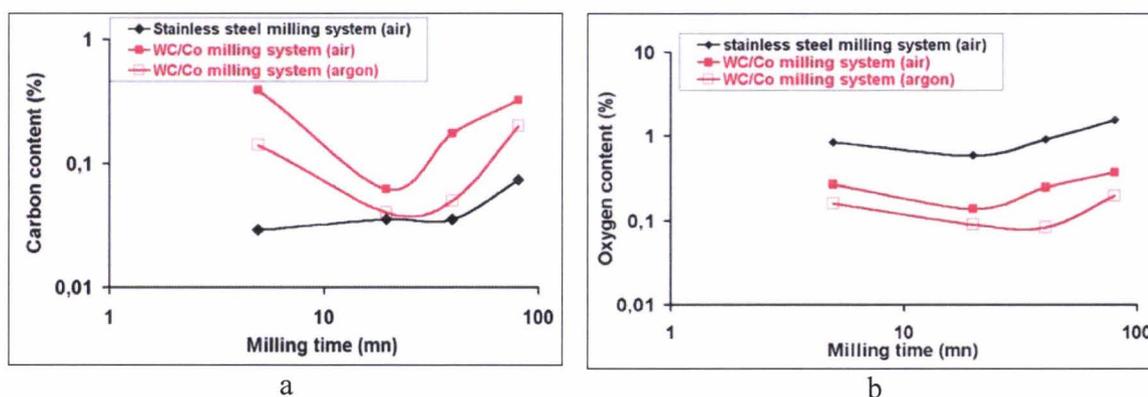


Figure A.III.4.6 : Effets de la nature du système de broyage, de la durée et de l'atmosphère de broyage sur la contamination en carbone (a) et en oxygène (b) de la poudre de tungstène (analyses chimiques).

Effects of the nature of the milling system and of the milling time and atmosphere of milling on the carbon (a) and oxygen (b) contamination of the tungsten powder (chemical analyses)

Tableau A.III.4.2. : Influence de la nature du système et de l'atmosphère de broyage sur les teneurs pondérales en fer et cobalt de la poudre de tungstène broyée pendant 80mn (analyse chimique).

Table A.III.4.2. : Effect of both the nature of both the milling system and the milling atmosphere on the weight contents of iron and cobalt for the milled for 80mn tungsten powder (chemical analyses)

	W powder milled in the stainless steel system	W powder milled in the WC/Co system	W powder milled in the WC/Co system
Milling atmosphere	air	air	argon
Impurity content	3.68 wt% Fe	0.34 wt% Co	0.17 wt% Co

2.1.1. Effet de la durée de broyage

Les teneurs en carbone et en oxygène des poudres de tungstène broyées sous air sont nettement supérieures aux teneurs effectivement mesurées avant broyage i.e. 0,013% et 0,062%, respectivement.

Indépendamment de la nature du système et de l'atmosphère de broyage, les teneurs en carbone et en oxygène augmentent généralement avec la durée (figures A.III.4.6). Le phénomène s'explique par la formation de surfaces métalliques fraîches lors du broyage mécanique. Ces surfaces vierges sont propices à une adsorption importante en oxygène et en carbone dans le cas considéré d'un broyage effectué sous air [CHE02].

Les croissances globales des teneurs en fer et en cobalt sont dues à l'augmentation de la contamination par le système de broyage avec la durée de broyage. La décroissance de la teneur en cobalt de 5 à 20mn de broyage peut être due à un degré moindre d'usure de la jarre et au fait que les broyages n'ont pas été effectués dans un ordre chronologique.

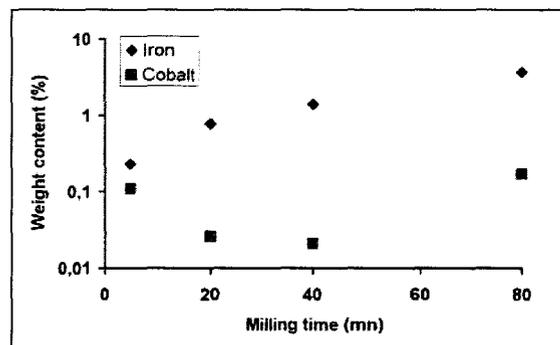


Figure A.III.4.7. : Effet de la durée de broyage sur les teneurs en fer et cobalt de la poudre de tungstène broyée dans les systèmes en acier inoxydable (sous air) et en WC/Co (sous argon), respectivement (analyses chimiques).

Effect of milling time on the iron and cobalt contents in the tungsten powder milled in the stainless steel (under air) and the WC/Co (under argon) systems, respectively (chemical analyses).

2.1.2. Effet de la nature du système de broyage pour la poudre de tungstène broyée sous air

Quelle que soit la durée de broyage, la teneur en carbone de la poudre de tungstène broyée dans le système en WC est supérieure à celle obtenue pour la poudre broyée dans le système en acier. L'écart est d'autant plus marqué que la durée de broyage augmente : ceci rend compte de la contamination en carbone qui est exacerbée par la composition chimique du système de broyage WC / Co (figure A.III.4.6a). Pour toutes les durées de broyage, la teneur en oxygène est, quant à elle, supérieure pour la poudre broyée dans le système en acier (figure A.III.4.6b). Ceci peut s'expliquer par le niveau de la contamination par le fer qui est supérieur d'un ordre de grandeur à celui de la contamination par le cobalt dans les cas respectifs du broyage dans un système en acier ou en WC/Co (tableau A.III.4.2). Cette différence de degré

de contamination est en accord avec les proportions de ces différents éléments dans les systèmes de broyage respectifs. La différence de sensibilité à l'oxygène des deux éléments contaminants, le fer et le cobalt, s'accorde par ailleurs avec l'affinité chimique du fer pour l'oxygène qui est selon le diagramme d'Ellingham plutôt supérieure à celle du cobalt { $\Delta G(\text{CoO})_{300\text{K}} = -212,7 \pm 4$ kJ/mol ; $\Delta G(\text{CoO})_{500\text{K}} = -198,9 \pm 4$ kJ/mol ; $\Delta G(\text{Co}_3\text{O}_4)_{300\text{K}} = -777,1 \pm 13$ kJ/mol ; $\Delta G(\text{Co}_3\text{O}_4)_{500\text{K}} = -705,9 \pm 13$ kJ/mol contre $\Delta G(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{300\text{K}} = -1015,3 \pm 25$ kJ/mol ; $\Delta G(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{500\text{K}} = -950 \pm 25$ kJ/mol ; $\Delta G(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{500\text{K}} = -695 \pm 21$ kJ/mol} [BRA92, RIC48, RIC52]. De plus, entre 40 et 80mn de broyage, la diminution du mode est plus faible en moyenne dans le système en acier. Après 80mn de broyage, le mode est également un peu plus faible pour la poudre de tungstène broyée dans le système en acier donc la proportion de surfaces fraîches est plus importante pour la poudre broyée dans le système en acier (voir tableau III.7, p149). Ce constat renforce encore la sensibilité à la contamination par l'oxygène.

2.1.3. Effet de l'atmosphère de broyage pour la poudre de tungstène broyée dans le système en WC/Co

Les teneurs en oxygène et en carbone de la poudre broyée sous argon sont plus faibles que celles de la poudre broyée sous air excepté après 5mn pour le carbone (figures A.III.4.6), ce qui reste en accord avec la composition / qualité de l'atmosphère de broyage. Le fait que les teneurs en carbone et en cobalt soient plus élevées pour la poudre broyée sous argon après 5mn par comparaison avec l'ensemble des durées testées peut être dû à une contamination et aux restes d'un broyage précédent dans la jarre. On rappelle que les broyages sont indépendants les uns des autres et que la poudre n'est pas prélevée dans le broyeur à partir d'un mélange initial à des durées croissantes de broyage.

La teneur en cobalt reste inférieure après 80mn à celle de la poudre broyée sous air (tableau A.III.4.2). Quand le broyage est réalisé sous argon, l'abrasion apparaît moins prononcée avec la conséquence d'une contamination par l'oxygène plus faible.

2.2. Effets de la vitesse et de la durée de broyage dans le système en acier

Ce paragraphe concerne des broyages sous air à diverses vitesses de rotation du plateau : 200, 300, 400 et 550 tours par minute.

La figure A.III.4.8 indique que la pollution des particules de tungstène augmente avec la durée et la vitesse de broyage. La contamination devient significative à partir de 40 mn et avec une vitesse supérieure ou égale à 400 tours par minute. Elle peut en particulier atteindre 25 at. % de fer et 5 at. % de chrome après un broyage à 550 tours par minute pendant 80 mn. Les valeurs relatives de ces teneurs en fer et chrome correspondent à la composition chimique de l'acier inoxydable constituant le système de broyage.

On remarque par ailleurs que les teneurs pondérales en fer obtenues dans la poudre de tungstène broyée pendant 80mn à 400 tours par minute sont raisonnablement compatibles dans le cas des deux méthodes de dosage utilisées : 6,46 at% de fer par EDX/SEM (nombre de points d'analyse limité et analyse plus locale) (figure A.III.4.8b) contre 11,24 at% de fer par analyse chimique (tableau A.III.4.2).

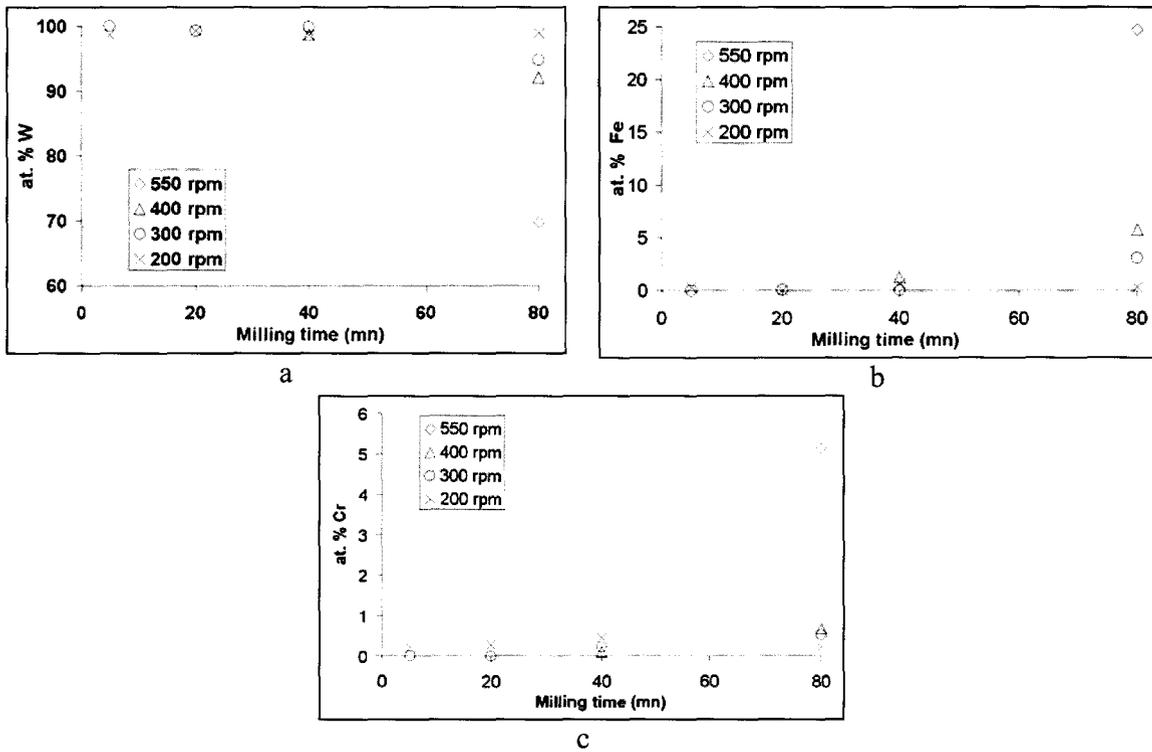


Figure A.III.4.8. : Effet de la durée et de la vitesse de broyage sur les teneurs en tungstène (a), en fer (b) et en chrome (c) au niveau de la poudre de tungstène broyée sous air dans le système en acier inoxydable (EDX/SEM).

Effect of both the milling time and the rotation speed on the tungsten (a), iron (b) and chromium (c) contents of the tungsten powder milled under air in the stainless steel device (EDS/SEM)

Annexe III.5 : Etude des mélanges pulvérulents W/Y₂O₃

Cette annexe résume le cas des poudres à base de tungstène et d'oxyde d'yttrium broyées sous air à température ambiante dans les systèmes en acier inoxydable et en carbure de tungstène lié par du cobalt. De même que pour l'annexe III.4 et toujours dans un souci de concision, les seuls résultats détaillés sont ceux nécessaires à la discussion, les autres ne sont mentionnés qu'à titre indicatif et complémentaire.

1. W-1%Y₂O₃

1.1. Morphologie et granulométrie

1.1.1. Poudre de W-1%Y₂O₃ broyée dans le système en acier inoxydable

La figure A.III.5.1 représente l'évolution de la distribution des tailles des particules de la poudre de W-1%Y₂O₃ en fonction de la durée de broyage dans le système en acier inoxydable.

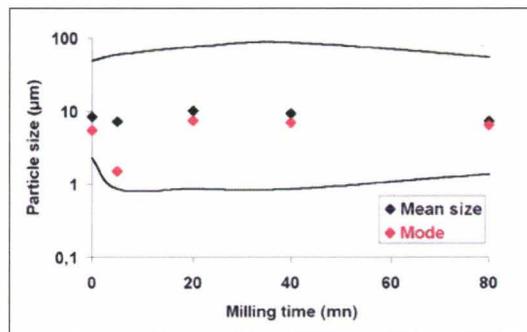


Figure A.III.5.1 : Distribution bidimensionnelle de la taille des particules de la poudre de W initiale (temps nul) et de la poudre de W-1%Y₂O₃ broyée dans le système en acier inoxydable : valeur moyenne, mode et largeur de la distribution (traits continus)

Bidimensional distribution of particle size of the not milled elemental W and of the W-1%Y₂O₃ powder milled in the stainless steel system : mean value, mode and width of the distribution (continuous lines)

1.1.2. Poudre de W-1%Y₂O₃ broyée dans le système en WC/Co

La figure A.III.5.3 regroupe les morphologies de la poudre suivant la durée de broyage. Les figures A.III.5.2 et A.III.5.4 témoignent des évolutions granulométriques de ces poudres de manière bidimensionnelle et volumique, respectivement.

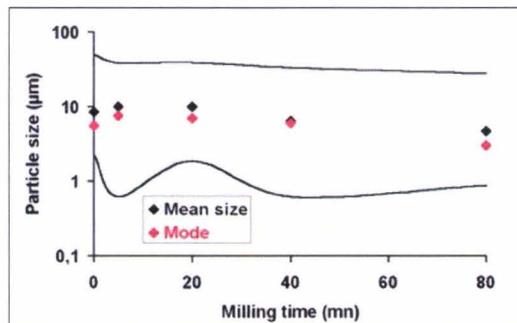


Figure A.III.5.2 : Distribution bidimensionnelle de la taille des particules de la poudre de W initiale, et de W-1%Y₂O₃ broyée dans le système en carbure de tungstène : taille moyenne, mode et largeur de la distribution (traits continus).

Bidimensional distribution of particle size of the not milled elemental W and of the W-1%Y₂O₃ powder milled in the WC/Co system: mean size, mode and width of the distribution (continuous lines).

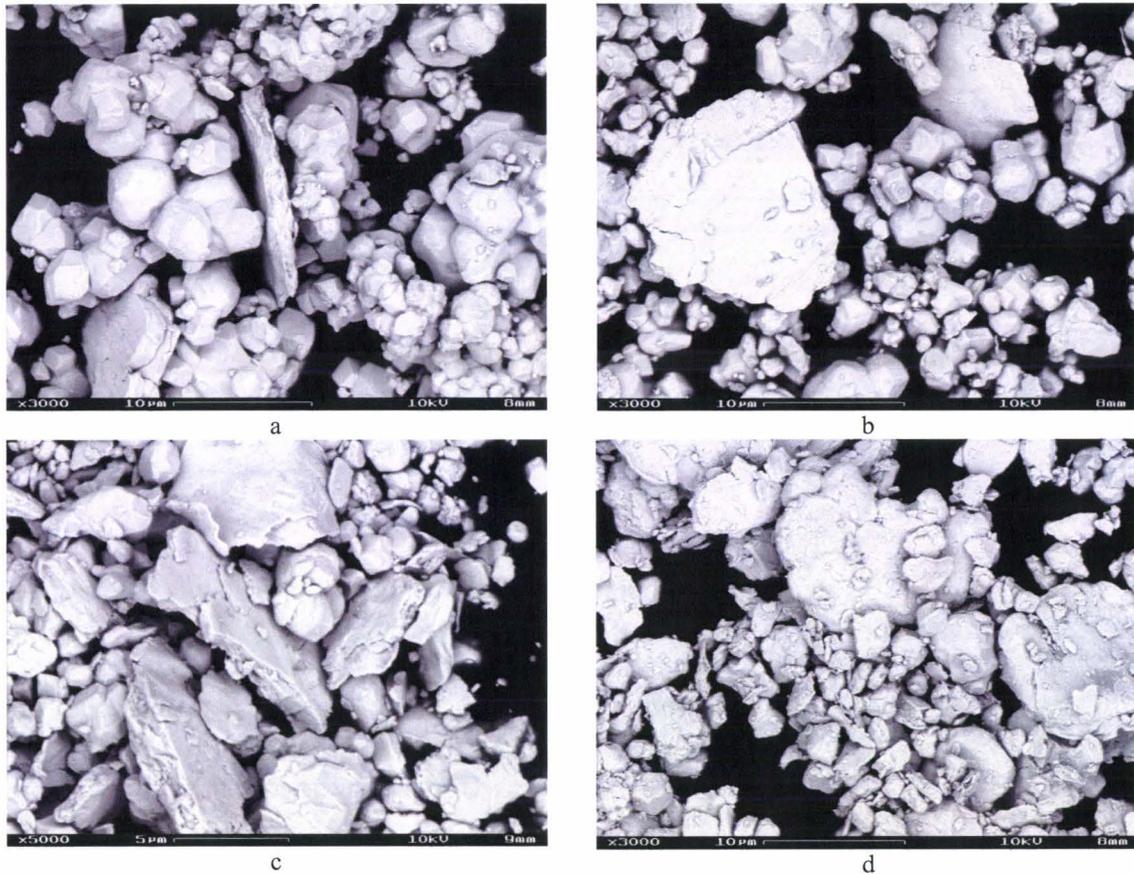


Figure A.III.5.3. : Morphologie de la poudre de $W-1\%Y_2O_3$ broyée dans le système en WC/Co pendant 5mn (a), 20mn (b), 40mn (c) et 80mn (d) (BSE/FEG/SEM).

Morphology of the $W-1\%Y_2O_3$ powder ground in the WC/Co device for different times 5mn (a), 20mn (b), 40mn (c) and 80mn (d) (BSE/FEG/SEM).

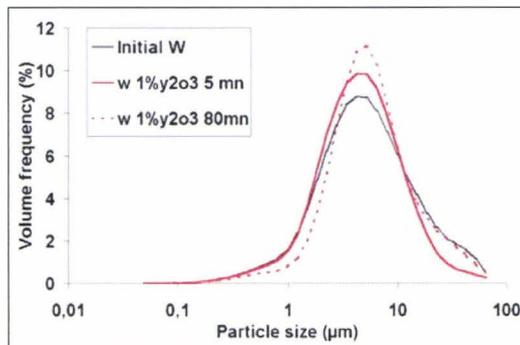


Figure A.III.5.4. : Distribution granulométrique de la poudre de tungstène initiale et de la poudre de $W-1\%$ vol. Y_2O_3 en fonction de la durée de broyage (granulométrie laser).

Volumetric distribution of particle size for both the original W and the $W-1\%$ vol. Y_2O_3 powders vs. the milling time (laser diffractometry)

1.2. Contamination

Les teneurs en carbone et en oxygène de la poudre augmentent avec la durée de broyage (figures A.III.5.5).

Comme dans le cas de la poudre de tungstène (Voir Annexe A.III.4, § 2.1), la teneur en oxygène de la poudre broyée dans le système en acier est plus élevée, sans doute à cause de l'affinité chimique du fer pour l'oxygène qui est supérieure à celle du cobalt, et de

l'importance plus marquée de la contamination par le fer. On constate par ailleurs que la teneur en cobalt au niveau des particules de poudre de W-1%Y₂O₃ augmente avec la durée de broyage (tableau A.III.5.1.). Le phénomène résulte de la contamination de la poudre par le système de broyage à base de WC/Co. En accord avec cet événement, la teneur en carbone est plus importante lors du broyage dans le système en WC/Co.

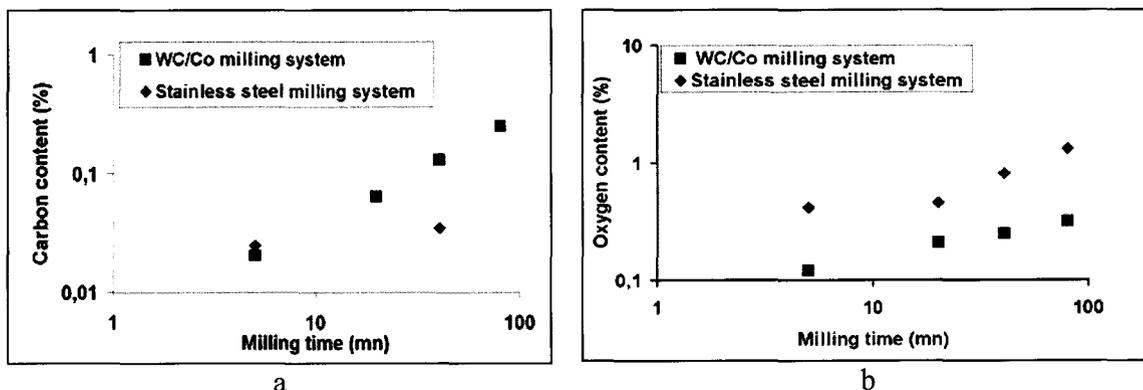


Figure A.III.5.5. : Effets de la nature du système de broyage et de la durée de broyage sur la teneur en carbone (a) et en oxygène (b) de la poudre de W-1% Y₂O₃ (analyses chimiques).

Effects of the nature of the milling system and of the milling time on the carbon (a) and oxygen (b) contents in the W-1% Y₂O₃ powder (chemical analyses).

Tableau A.III.5.1 : Effet de la durée de broyage sur la teneur en cobalt de la poudre de W-1% Y₂O₃ broyée dans le système en WC/Co (analyse chimique).

Table A.III.5.1 : Effect of milling time on the cobalt content of the W-1%Y₂O₃ powder milled in the WC/Co system (chemical analyses).

Milling time (mn)	5	20	40	80
Cobalt content (ppm)	110	560	1100	2700

1.3. Seconde phase Y₂O₃

Quelle que soit la durée de broyage, il est très difficile de détecter soit des particules de seconde phase par observation au MEB (Voir Annexe III.5, figure A.III.5.3), soit des pics de Bragg correspondant à l'oxyde d'yttrium en diffraction des rayons X (voir Annexe III.2, figure A.III.2.3). Ces pics n'apparaissent légèrement qu'aux faibles durées de broyage et pour le mélange le plus chargé. L'absence des pics d'oxyde d'yttrium est vraisemblablement due à l'absorption importante des rayonnements réfléchis par le tungstène. L'influence de la fraction volumique d'oxyde d'yttrium sur sa détection en diffractométrie des rayons X peut être précisée par comparaison avec le mélange W-17%Y₂O₃.

2. W-17%Y₂O₃

2.1. Morphologie et granulométrie

2.1.1. Poudre de W-17%Y₂O₃ broyée dans le système en acier inoxydable

La figure A.III.5.6 représente l'évolution, avec la durée de broyage, de la distribution granulométrique des poudres traitées dans le système en acier inoxydable.

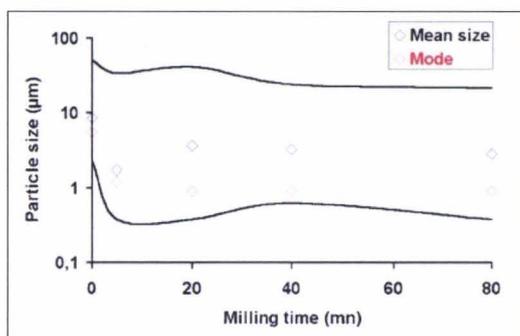


Figure A.III.5.6 : Distribution granulométrique bidimensionnelle des particules de la poudre de W initial (temps nul) et de la poudre de W-17%Y₂O₃ broyée dans le système en acier inoxydable : taille moyenne, mode et largeur de la distribution (traits continus)

Bidimensional distribution of particle size of the not milled elemental W and of the W-17%Y₂O₃ admixture milled in the stainless steel system : mean value, mode and width of the distribution (continuous lines)

2.1.2. Poudre de W-17%Y₂O₃ broyée dans le système en WC/Co

Les micrographies de la poudre de W-17%Y₂O₃ broyée dans le système en WC/Co sont représentées sur la figure A.III.5.7 tandis que l'évolution de la granulométrie bidimensionnelle de ces poudres est indiquée sur la figure A.III.5.8.

Après 5mn de broyage, la distribution granulométrique s'est décalée vers de plus faibles tailles de particules. Ce décalage est accompagné d'une réduction de la taille moyenne et du mode. La fracture est donc prédominante ; des phénomènes de soudage sont cependant évidents sur les figures A.III.5.7a1 et A.III.5.7a2 qui présentent des particules foncées de seconde phase incorporées au sein de la poudre de tungstène de coloration plus claire. Après 20mn de broyage, la distribution granulométrique, le mode et la taille moyenne se décalent vers des tailles plus élevées de particules, ce qui traduit la prédominance du soudage à ce stade de broyage. A cette durée, il est encore possible de distinguer la seconde phase (figure A.III.5.7b1) et certaines particules présentent une morphologie convoluée (figure A.III.5.7b2). La distribution granulométrique se resserre et se décale vers des tailles de particules légèrement plus faibles après 40mn de broyage. Le mode et la taille moyenne décroissent aussi légèrement. Ces données suggèrent que la fracture est le mécanisme majoritaire bien que le soudage opère encore et se traduit par la présence de feuillets (figure A.III.5.7c). Il devient par ailleurs plus difficile de distinguer la seconde phase. Après 80mn de broyage, la distribution granulométrique s'élargit du côté des plus grandes tailles, tandis que l'on observe une réduction du mode et une légère augmentation de la taille moyenne. La proportion de fines particules augmente tandis que des particules dont les dimensions sont les plus élevées apparaissent sous forme de feuillets (figure A.III.5.7d2). La présence de particules d'oxyde d'yttrium, quant à elle, n'est plus décelée que de façon occasionnelle (figure A.III.5.7d1).

La figure A.III.5.9 montre que l'évolution de la distribution granulométrique en volume de la poudre de W-17%Y₂O₃ peut s'écarter ou non de celle de la distribution bidimensionnelle. Après 5mn de broyage, on retrouve que la fracture prédomine : la fraction volumique des particules les plus fines augmente tandis que celle des particules de dimension supérieure à 10µm décroît. Le mode ne diminue cependant pas. Il augmente au contraire légèrement par rapport à celui de la poudre de tungstène initiale. Après 80mn de broyage, le soudage semble majoritaire : la fréquence volumique des particules submicroniques devient pratiquement négligeable et le mode se décale vers des tailles de particules plus élevées.

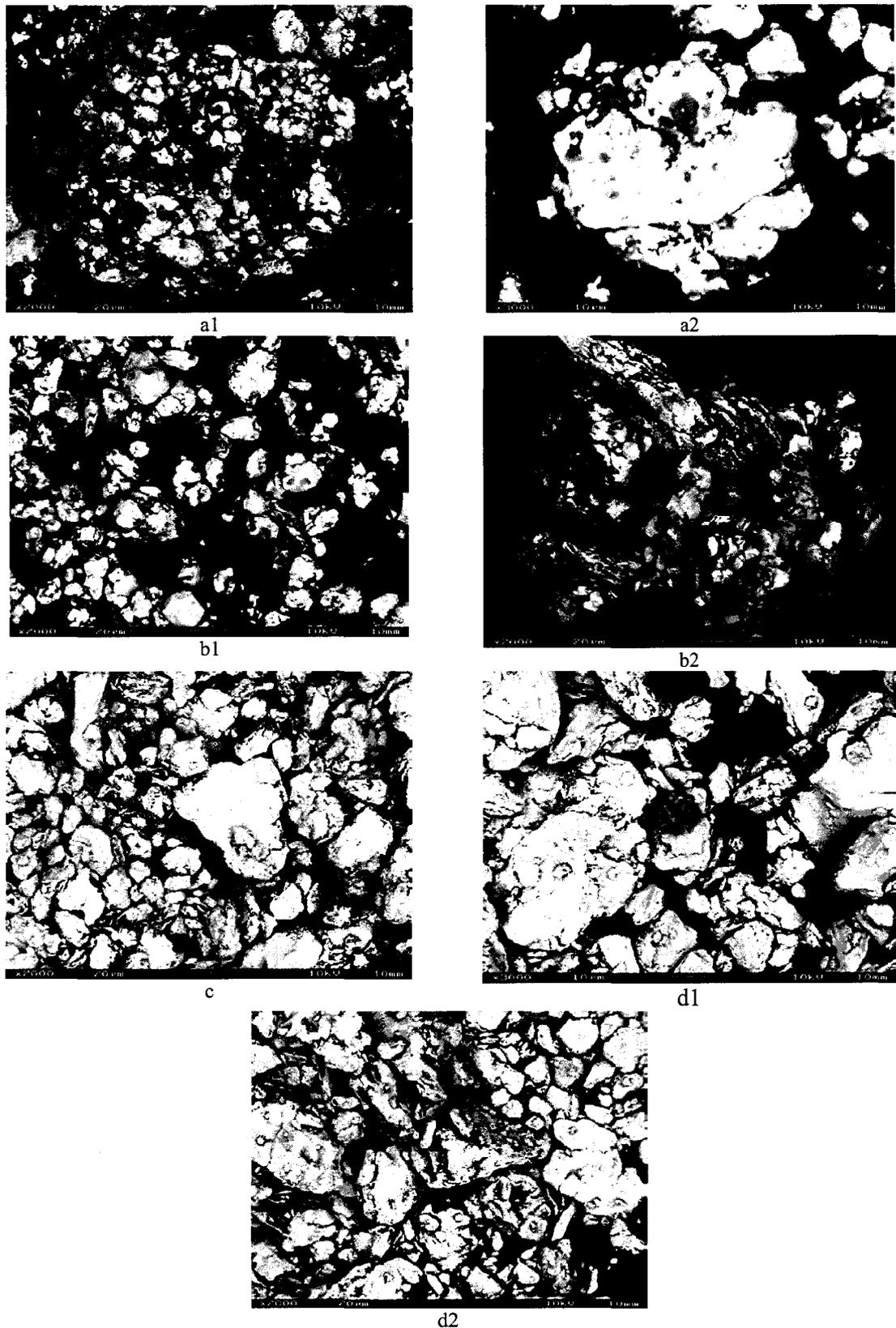


Figure A.III.5.7. : Morphologie de la poudre de $W-17\%Y_2O_3$ broyée dans le système en WC/Co pendant 5mn (a1 et a2), 20mn (b1 et b2), 40mn (c) et 80mn (d1 et d2) (BSE/FEG/SEM).

Morphology of the $W-17\%Y_2O_3$ powder ground in the WC/Co system for different times 5mn (a1 and a2), 20mn (b1 and b2), 40mn (c) and 80mn (d1 and d2) (BSE/FEG/SEM).

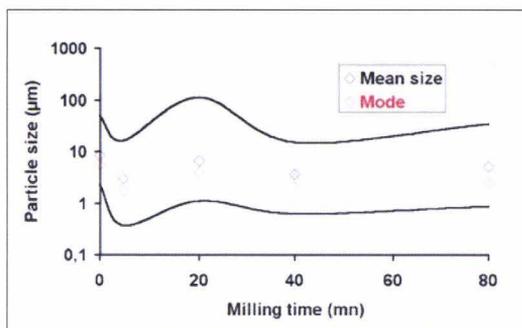


Figure A.III.5.8 : Distribution granulométrique bidimensionnelle des particules du W initial (temps nul) et de la poudre de W-17%Y₂O₃ broyée dans le système en carbure de tungstène : taille moyenne, mode et largeur de la distribution (traits continus).

Bidimensional distribution of the particle size of the not milled elemental W and of the W-17%Y₂O₃ blend milled in the WC/Co system : mean value, mode and width of the distribution (continuous lines)

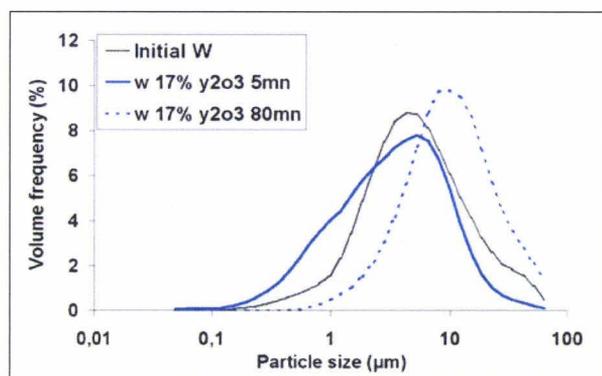


Figure A.III.5.9. : Distribution granulométrique en volume des poudres de W initial et de W-17% Y₂O₃ broyées dans le système en WC/Co (granulométrie laser).

Volumetric distribution of particle size of both the original W and the W-17%Y₂O₃ powders vs the milling time (laser diffractometry)

2.2. Contamination

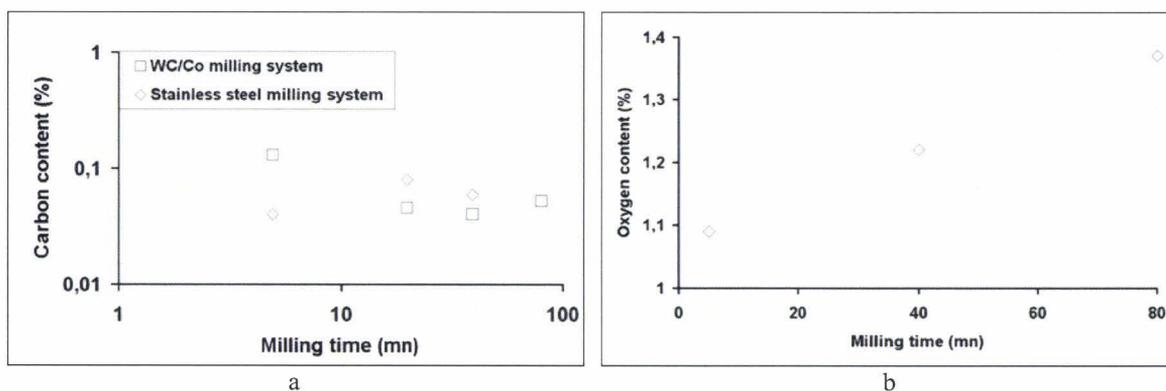


Figure A.III.5.10. : Effet de la nature du système et de la durée de broyage sur la teneur en carbone du mélange W-17%Y₂O₃ (a) et effet de la durée de broyage sur la teneur en oxygène du même mélange broyé dans le système en WC/Co (b) (analyses chimiques).

Effect of both the nature of the milling system and the milling time on the carbon content in the W-17%Y₂O₃ blend (a) and effect of milling time on the oxygen content in the same admixture milled in the WC/Co system (b) (chemical analyses)

Par rapport au cas du système en acier inoxydable, la teneur en carbone au sein du mélange de W-17%Y₂O₃ semble curieusement être le plus souvent plus faible lors du broyage dans le système en carbure de tungstène avec la prolongation du broyage (figure A.III.5.10a). Les teneurs en cobalt (tableau A.III.5.2) et en oxygène (figure A.III.5.10b) augmentent avec la durée de broyage.

Tableau A.III.5.2. : Effet de la durée de broyage sur la teneur en cobalt de la poudre de W-17%Y₂O₃ broyée dans le système en WC/Co (analyses chimiques)

Table A.III.5.2. : Effect of milling time on the cobalt content of the W-17%Y₂O₃ powder milled in the WC/Co system (chemical analyses)

Milling time (mn)	40	80
Cobalt content (ppm)	180	570

Dès la plus faible durée de broyage, l'analyse en microsonde électronique, et en particulier l'imagerie X, révèle par ailleurs la présence de fer au sein du mélange broyé dans le système en acier. On rappellera également que la pollution par le fer a déjà été mentionnée pour la poudre de tungstène broyée dans le système en acier inoxydable (Voir Annexe III.4, § 2.2).

2.3. Seconde phase Y₂O₃

Les résultats mentionnés dans ce paragraphe concernent uniquement le broyage du mélange de W-17%Y₂O₃ dans le système en carbure de tungstène / cobalt.

Par opposition au cas du mélange W-1%Y₂O₃, les réflexions de l'oxyde d'yttrium apparaissent clairement en diffractométrie des rayons X quand il est présent avec une teneur volumique de 17% (Voir Annexe III.2, figure A.III.2.3). Ces pics sont cependant uniquement visibles aux plus faibles durées de broyage c'est à dire après 5 et 20mn [AVE02]. La disparition des pics de seconde phase aux durées de broyage supérieures ou égales à 40mn suggère que la taille des cristallites de la seconde phase est très fine dans ces conditions.

Par ailleurs, les examens effectués en électrons rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage permettent de visualiser les particules de la seconde phase (Y₂O₃) sous forme de taches grisées au niveau des particules de poudre, uniquement aux faibles durées de broyage (voir Annexe III.5, § 2.1.2). Ce type de contraste n'est en effet plus visible aux durées supérieures à 20mn et donc dans les conditions des broyages les plus avancés : les particules de seconde phase s'affinent donc probablement avec la durée de broyage.

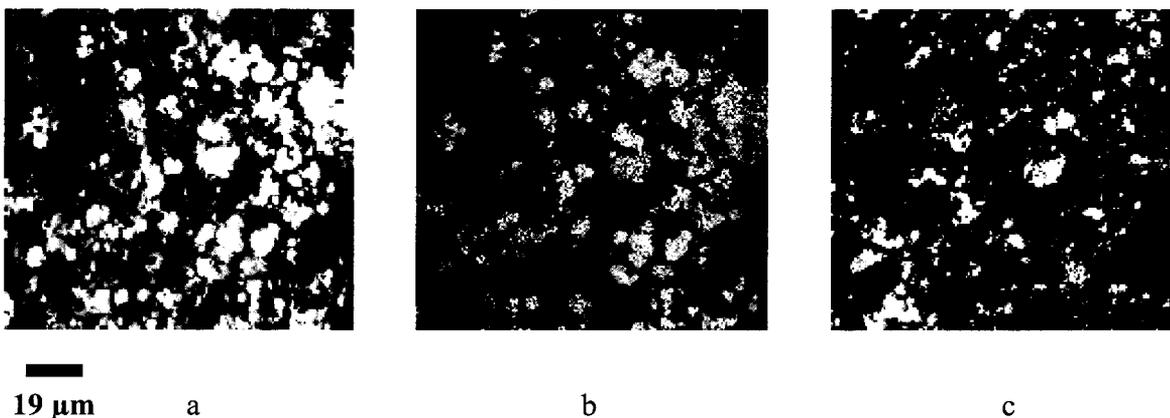


Figure A.III.5.11. : Résultats de microsonde électronique : dispersion des particules au sein du mélange de W-17%Y₂O₃ broyé 5 mn dans le système en WC/Co. Image en électrons secondaires (a), image X - raie L α du tungstène (b) et image X - raie L α de l'yttrium (c).

EPMA analyses : dispersion of particles within the W-17%Y₂O₃ powder blend milled for 5mn. SE micrograph (a), W-L α micrograph (b), Y-L α micrograph (c).

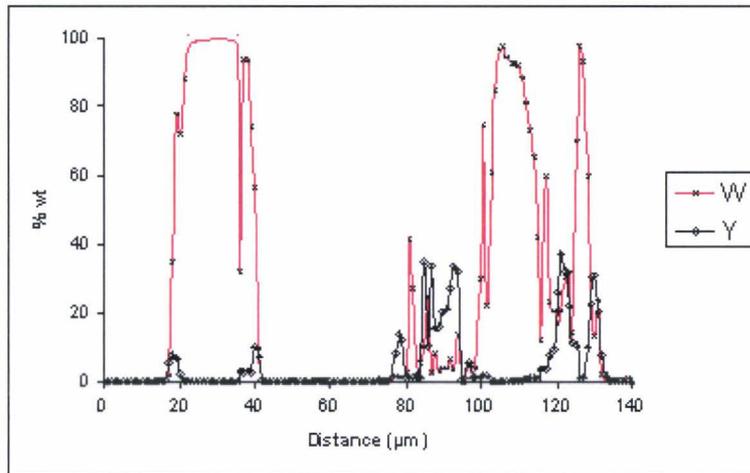


Figure A.III.5.12. : Pourcentages massiques d'yttrium et de tungstène suivant une ligne droite traversant une dispersion de particules de poudre de W-17%Y₂O₃ broyées pendant 5mn dans le système en WC/Co.

X-Ray line profile of Y and W across a dispersion of particles of the W-17%Y₂O₃ milled for 5mn in the WC/Co system

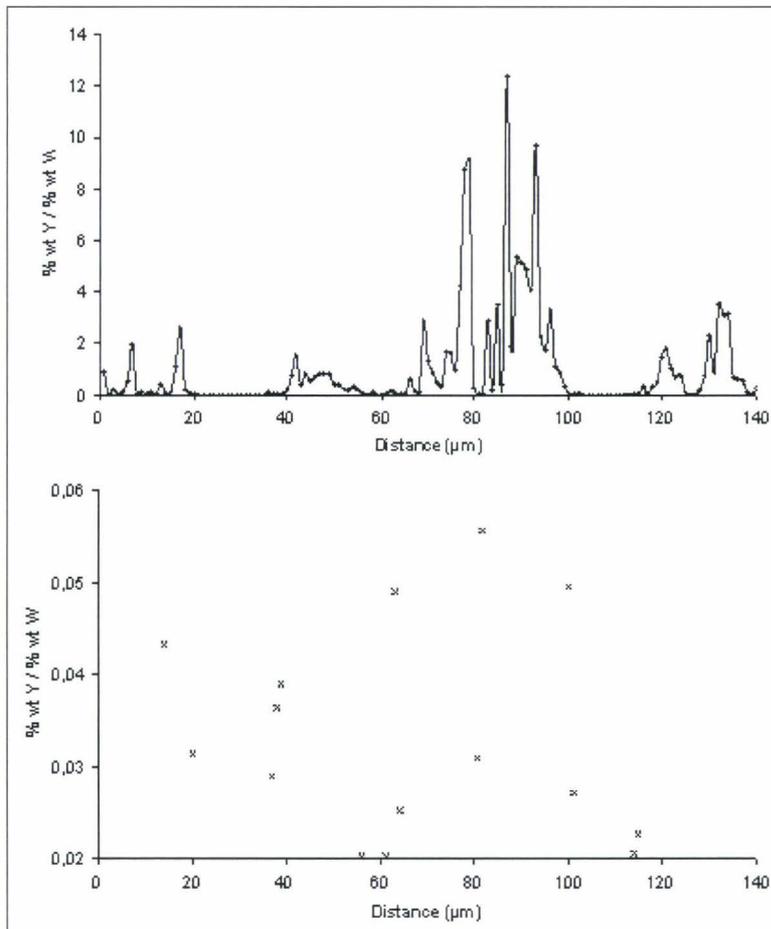


Figure A.III.5.13. : Rapport expérimental du pourcentage massique d'yttrium sur le pourcentage massique de tungstène en fonction de la distance parcourue (la seconde figure est un zoom suivant l'axe des ordonnées de la première).

Experimental ratio between the yttrium and tungsten weight contents along a line (the second figure is an enlargement of the first one along the Y-axis)

Afin d'apporter des précisions supplémentaires, une étude en microsonde électronique a été effectuée dans le but de caractériser la distribution de la seconde phase au sein des particules de poudre du mélange W-17%Y₂O₃ broyé pendant 5 ou 80mn. Les raies L α du tungstène et de l'yttrium sont considérées ainsi qu'une tension de 15kV pour accroître l'intensité du signal et donc améliorer le contraste des images (figure A.III.5.11).

La figure A.III.5.11c indique une distribution hétérogène de la phase à base d'yttrium après 5mn de broyage. Certaines particules d'oxyde d'yttrium se différencient de manière distincte des particules de tungstène, tandis que pour d'autres particules, les images X des raies L α du tungstène et de l'yttrium sont superposées, ce qui suggère soit l'existence d'un mélange significatif entre les phases, soit, et plutôt, la localisation préférentielle de la phase riche en yttrium en surface des particules de tungstène. La prudence nous incite à ajouter par ailleurs que les taches visualisées en figure A.III.5.11c ne sont pas forcément originaires de particules situées dans le plan de polissage mais peuvent provenir de particules qui se trouvent en profondeur dans la résine. Pour lever l'incertitude sur la localisation de la phase à base d'yttrium au niveau des particules de tungstène, il aurait été intéressant de sélectionner une particule de poudre bien caractérisée du point de vue de sa taille, de l'enrober, de la polir jusqu'à mi-épaisseur et puis de procéder à l'acquisition d'une série d'images X correspondant à des profondeurs rapprochées atteintes par prolongation du polissage.

La teneur volumique en oxyde d'yttrium dans le matériau étant de 17%, le rapport théorique du pourcentage massique d'yttrium sur le pourcentage massique de tungstène est de 0,042. Une droite de 140 μ m de longueur a été balayée par le faisceau électronique incident et la teneur en poids des éléments chimiques a été mesurée tous les micromètres (figure A.III.5.12). Les figures A.III.5.12 et A.III.5.13. correspondant à ce parcours suggèrent que l'essentiel de l'oxyde d'yttrium apparaît sur les interfaces et que sa distribution reste très hétérogène après 5mn de broyage. Cet état de fait est confirmé par la figure A.III.5.13. où les valeurs expérimentales du rapport massique du pourcentage d'yttrium sur celui de tungstène ne se situent pratiquement jamais sur l'horizontale théorique d'ordonnée 0,042.

L'étude en microsonde électronique de l'échantillon W-17%Y₂O₃ broyé le plus longtemps permet toujours de visualiser les particules riches en yttrium, ce qui est presque impossible lors d'une analyse au FEG/SEM à cause de l'affinement de l'oxyde d'yttrium. La figure A.III.5.14 associée au tableau A.III.5.2 vérifie ainsi que de la phase riche en yttrium est essentiellement présente sur les bords de la particule de tungstène mais aussi à l'intérieur de la particule (la particule ayant été polie) où sa distribution reste hétérogène.

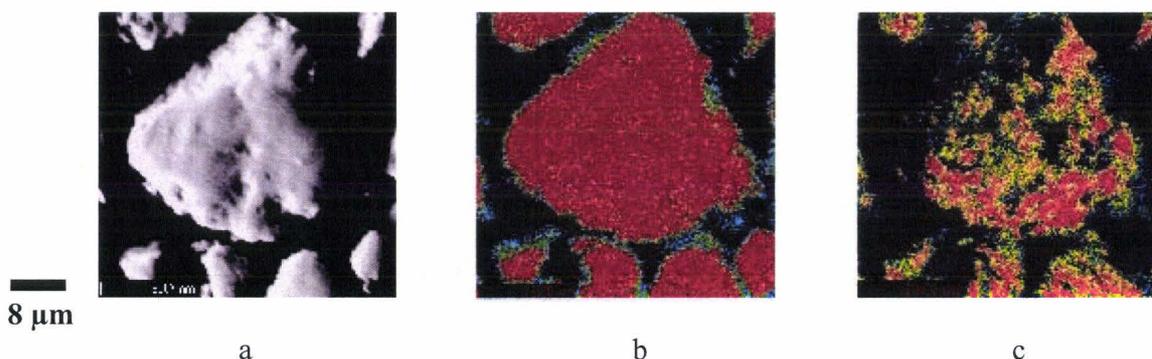


Figure A.III.5.14. : Image d'une particule du mélange de poudre W-17%Y₂O₃ broyé 80 mn : électrons secondaires (a), image X - raie L α du tungstène (b) et image X - raie L α de l'yttrium (c).

Particle of the W-17%Y₂O₃ powder blend milled for 80mn : SE micrograph (a), W-L α micrograph (b), Y-L α micrograph (c).

Tableau A.III.5.2. : Code des couleurs de la figure A.III.5.14.

Table A.III.5.2. : Signification of colours in figure A.III.5.14

Colour	W L α : W wt. % (figure A.III.5.14b)	Y L α : Y wt.% (figure A.III.5.14c)
Black	< 1	0
Dark blue	1 to 2	< 0.5
Light blue	2 to 10	0.5 to 1
Green	10 to 60	1 to 2
Yellow	60 to 80	2 to 4
Orange	80 to 90	4 to 8
Red	> 90	8 to 10

Un profil de concentration a été effectué dans les mêmes conditions que précédemment mais pour un mélange de W-17%Y₂O₃ broyé pendant 80mn (figures A.III.5.15 et A.III.5.16).

Après 80mn de broyage, la distribution en yttrium apparaît plus homogène qu'après 5mn de broyage (figures A.III.5.16). Le résultat prouve l'intérêt souvent démontré des broyages de longues durées [BEN74, LEC02]. L'oxyde d'yttrium semble ne plus se situer uniquement aux interfaces mais aussi à l'intérieur des particules de tungstène (figure A.III.5.15). Les observations faites au niveau de la figure A.III.5.15 et le fait que les changements de compositions soient progressifs (figure A.III.5.16) permettent de se poser la question d'une mise en solution solide sur une profondeur d'environ 2 micromètres environ mais ceci reste à tester du fait de l'ordonnée relative du plan de coupe au sein d'une particule (inclinaison possible de l'interface) et de l'importance de la profondeur d'émission des rayons X. La valeur du paramètre de maille de 3,1647 Å inférieure à celle du tungstène pur ne joue pas en faveur d'une mise en solution des éléments constitutifs de l'oxyde d'yttrium dans le tungstène mais plutôt du cobalt dans le tungstène. D'autre part, la diffractométrie des rayons X sur cette même poudre mais après un traitement thermique supplémentaire conduit sous vide à 600°C pendant une semaine ne révèle qu'un affinement des pics de Bragg du tungstène. Aucun pic de seconde phase n'est réapparu sur le diffractogramme. Ceci ne joue pas en faveur d'une mise en solution solide, au demeurant, hautement improbable de l'oxyde d'yttrium, sauf s'il se décompose. La phase riche en yttrium ne réapparaît pas peut être en raison de la finesse de ses cristallites.

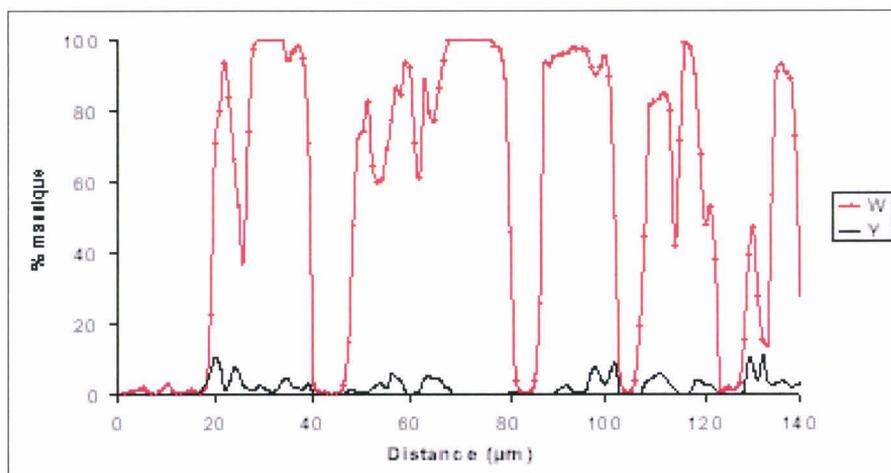


Figure A.III.5.15 : Profils massiques d'yttrium et de tungstène dans la poudre de W-17%Y₂O₃ broyée pendant 80 mn.

Y and W weight percent in the W-17%Y₂O₃ powder milled for 80mn.

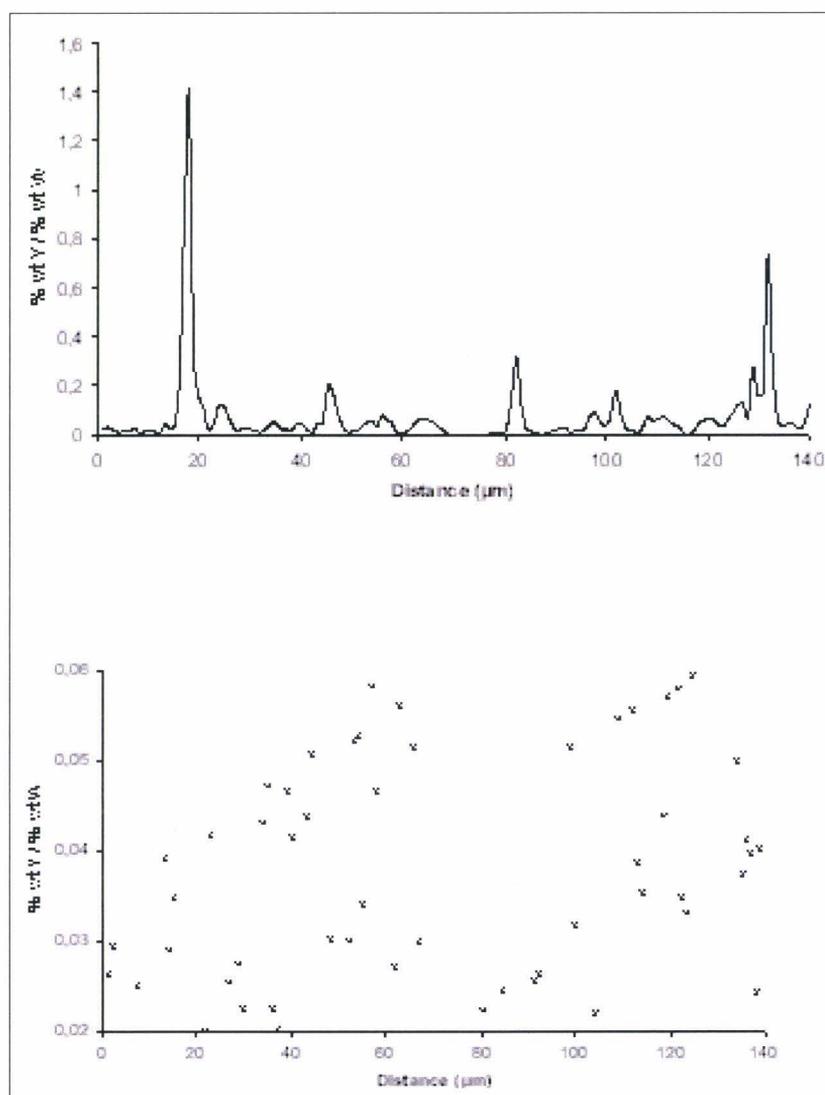


Figure A.III.5.16 : Rapport expérimental des pourcentages massiques d'yttrium et de tungstène en fonction de la distance parcourue (la seconde figure étant un zoom de la première suivant l'axe des ordonnées).

Experimental ratio between the weight percent of Y and W (the second figure is an enlargement of the first one along the Y-axis).

ANNEXE DU CHAPITRE IV

<u>ANNEXE IV.1.</u> : EXEMPLE DE COMPARAISON DES PARAMETRES POUVANT INFLUER SUR LA DENSIFICATION A VERT	293
--	------------

Annexe IV.1. : Exemple de comparaison des paramètres pouvant influencer sur la densification à vert

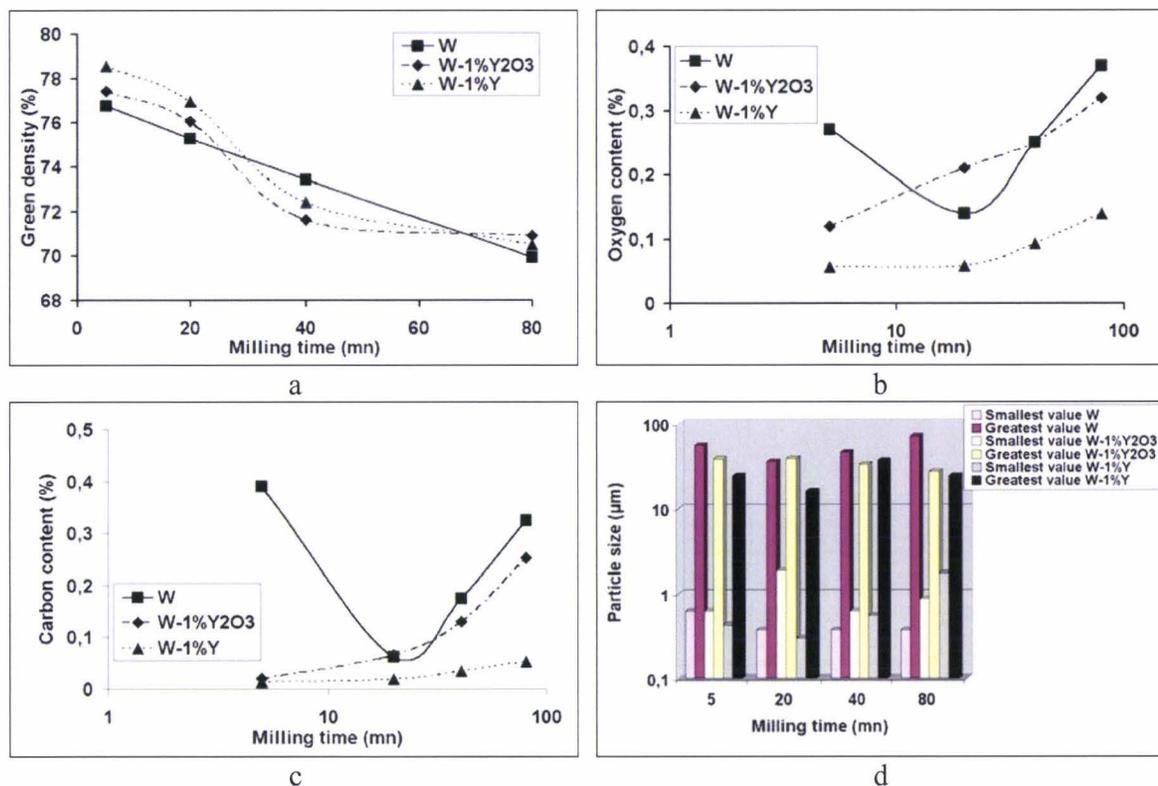


Figure A.IV.1.1. : Evolutions avec la durée de broyage de la densité à vert (a), de la teneur en oxygène (b), de la teneur en carbone (c), des valeurs les plus faibles et les plus élevées de taille des particules (d) au niveau des poudres de W (air), W-1%Y₂O₃ (air) et W-1%Y (argon) broyées dans le système en WC/Co (400rpm, 16 billes).

Evolutions with milling time of green density (a), of oxygen (b) and carbon (c) contents, of the smallest and largest values of particle size (d) in the W (air), W-1%Y₂O₃ (air) and W-1%Y (argon) powders milled in the WC/Co system (400rpm, 16 balls).

Tableau A.IV.1.1. : Effet des divers paramètres sur l'évolution de la densité à vert des poudres de W (air), W-1%Y₂O₃ (air) et W-1%Y (argon) broyées dans le système en WC/Co (400rpm, 16 billes).

Table A.IV.1.1.: Effect of various factors on the evolution of the green density of the W (air), W-1%Y₂O₃ (air) and W-1%Y (argon) powders milled in the WC/Co system (400rpm, 16 balls).

Milling time (mn)	Parameter	
	favourable	unfavourable
5	Oxygen content Carbon content	Width of particle size distribution
20	Oxygen content (W-1%Y) Carbon content	Oxygen content (W, W-1%Y ₂ O ₃) Width of particle size distribution
40	Width of particle size distribution	Oxygen content Carbon content
80	Oxygen content (W) Carbon content (W)	Oxygen content (W-1%Y, W-1%Y ₂ O ₃) Carbon content (W-1%Y, W-1%Y ₂ O ₃) Width of particle size distribution

ANNEXES DU CHAPITRE V

ANNEXE V.1 : DIAGRAMMES D'EQUILIBRE DE PHASES BINAIRES..... 294

Systeme C-W

Systeme C-Y

Systeme Co-W

Systeme Co-Y

Systeme O-W

Systeme O-Y

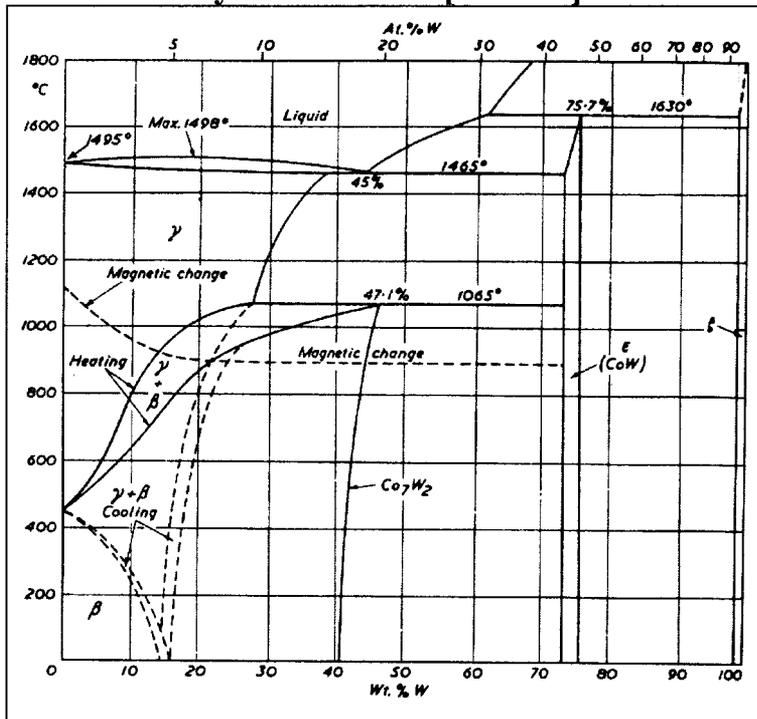
Systeme W-Y

ANNEXE V.2. : ANALYSE THERMIQUE 298

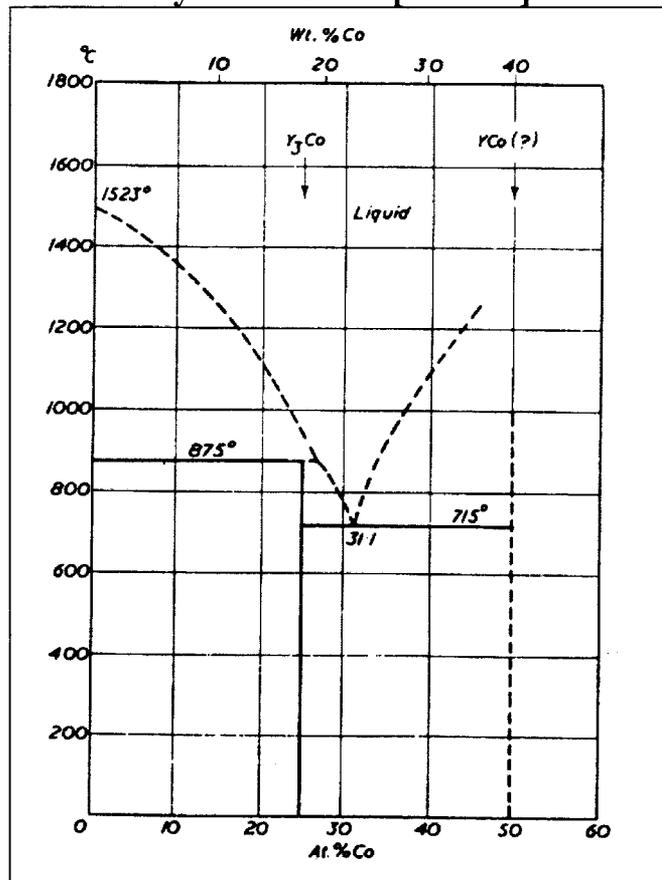
1) Analyse Thermique Differentielle

2) Essai de dilatométrie sous vide

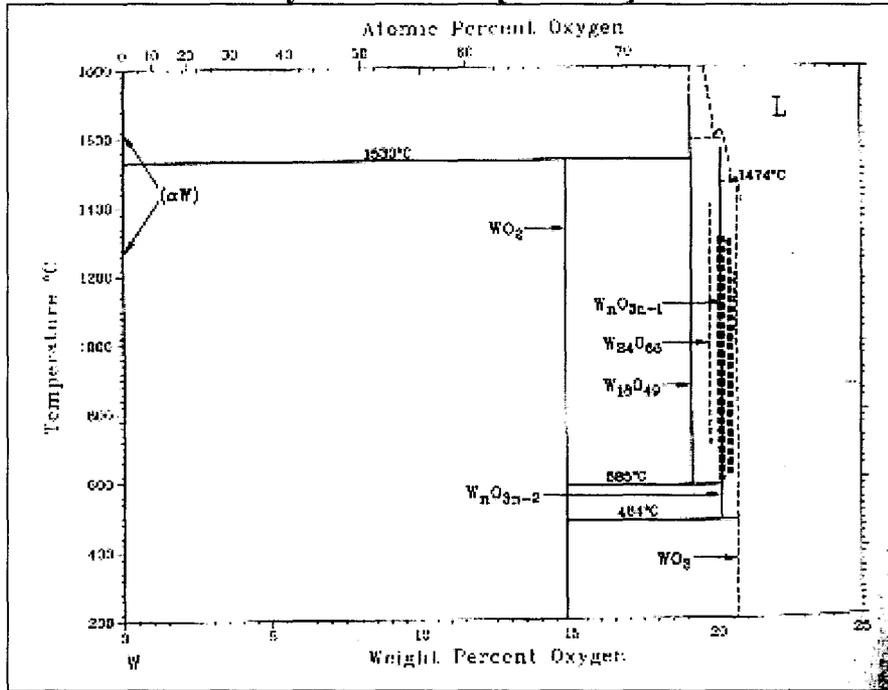
Système Co-W [BRA92]



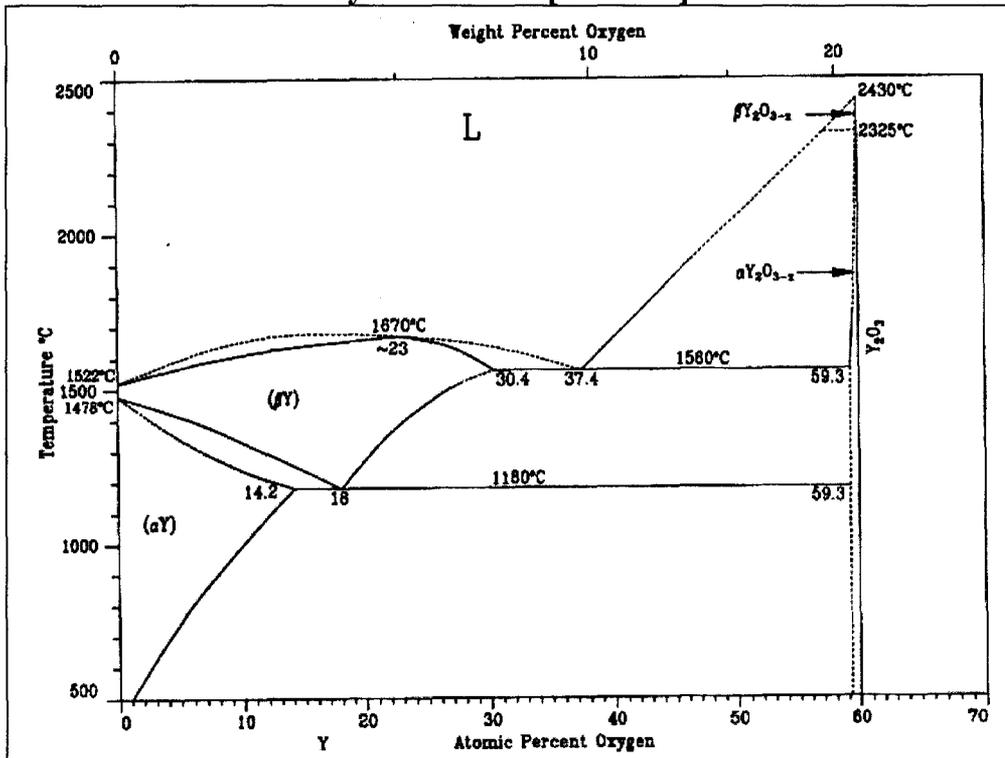
Système Co-Y [BRA92]



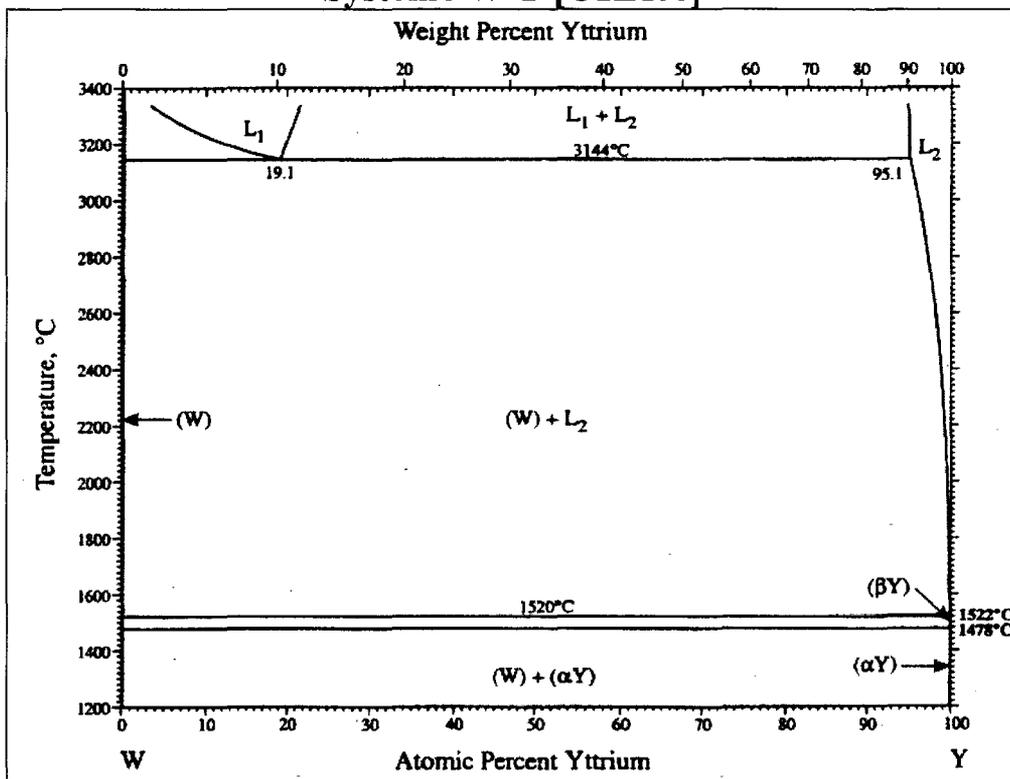
Système O-W [WRI90]



Système O-Y [CAR90]

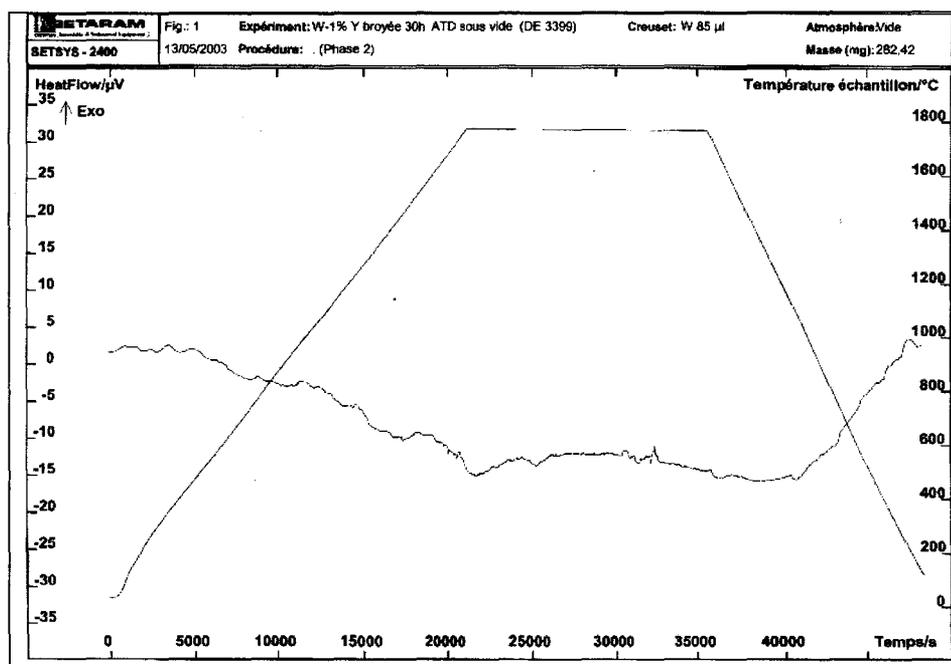


Systeme W-Y [OKA00]

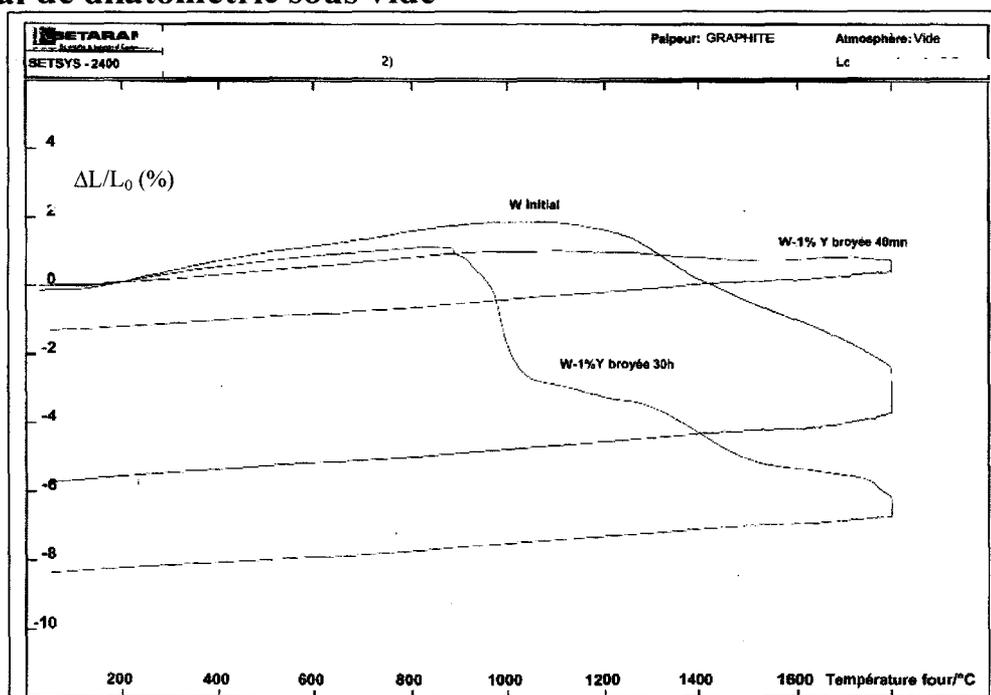


Annexe V.2. : Analyse thermique

1) Analyse Thermique Différentielle



2) Essai de dilatométrie sous vide



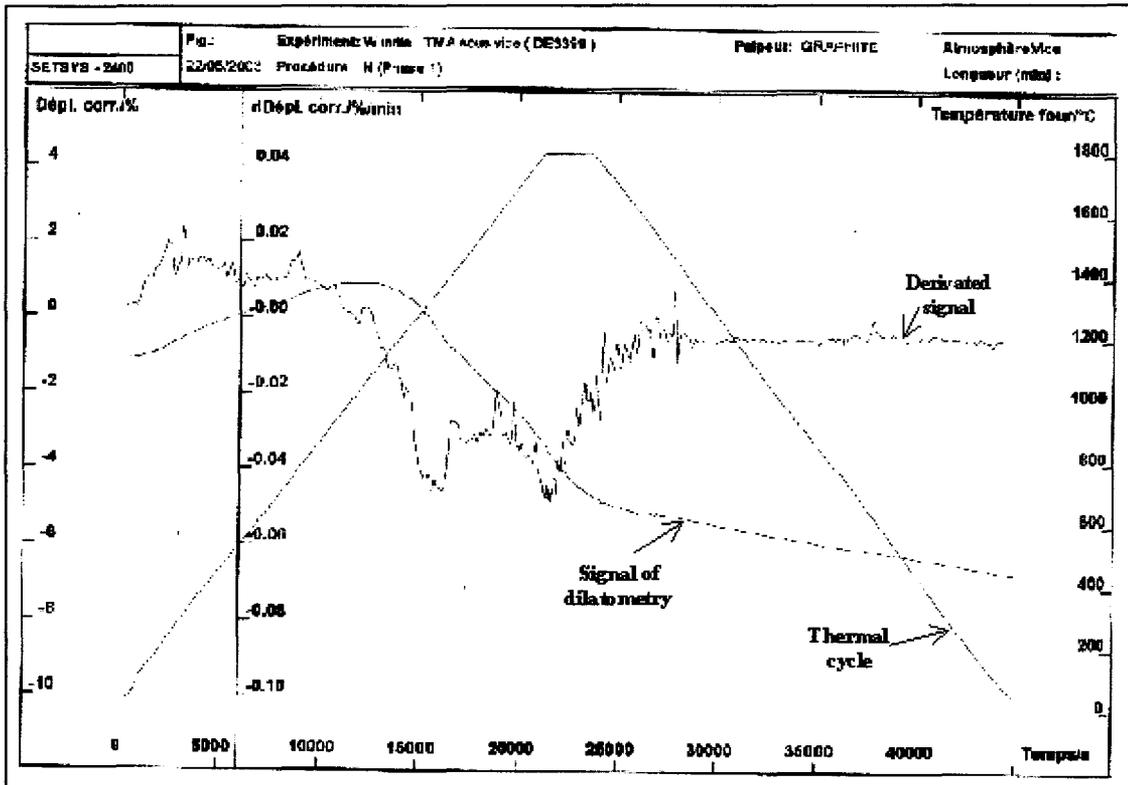


Figure A.V.2.3. : Signal de dilatométrie, signal dérivé en fonction du temps et cycle thermique pour la poudre de tungstène initial

Dilatometry signal, time differentiation of the signal and thermal cycle of the elemental tungsten powder

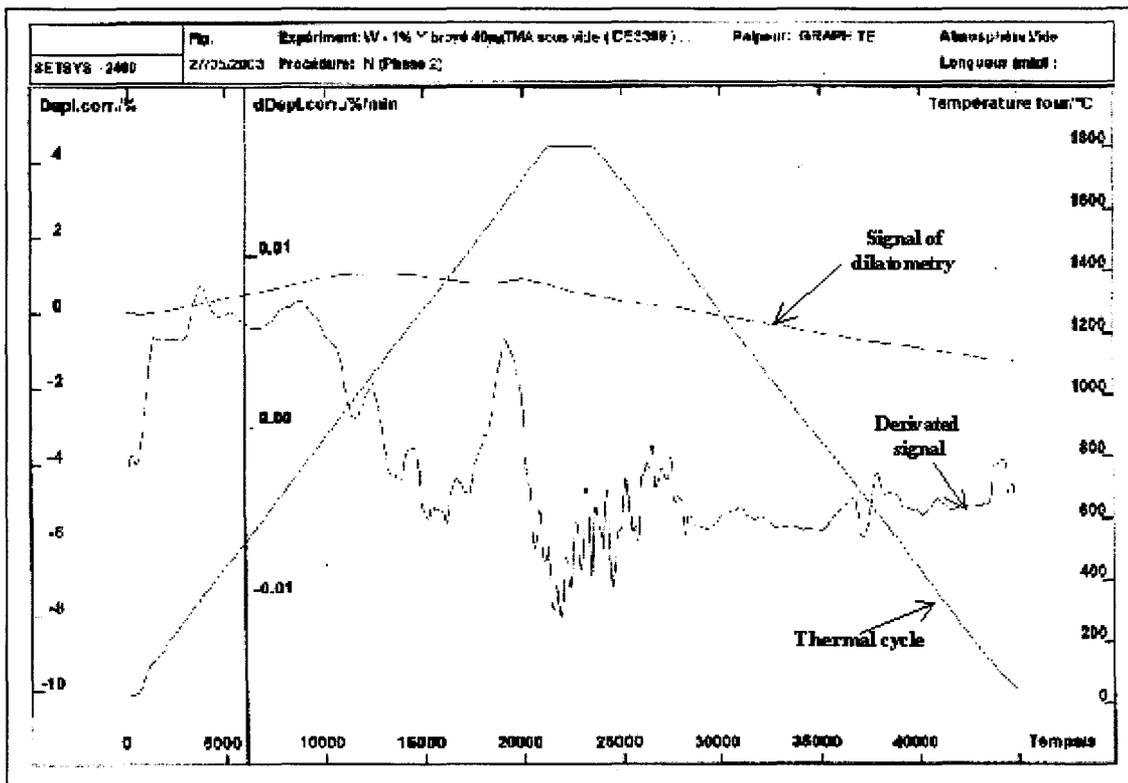


Figure A.V.2.4. : Signal de dilatométrie, signal dérivé en fonction du temps et cycle thermique pour la poudre de W-1%Y broyée 40mn

Dilatometry signal, time differentiation of the signal and thermal cycle of the W-1%Y powder milled for 40mn

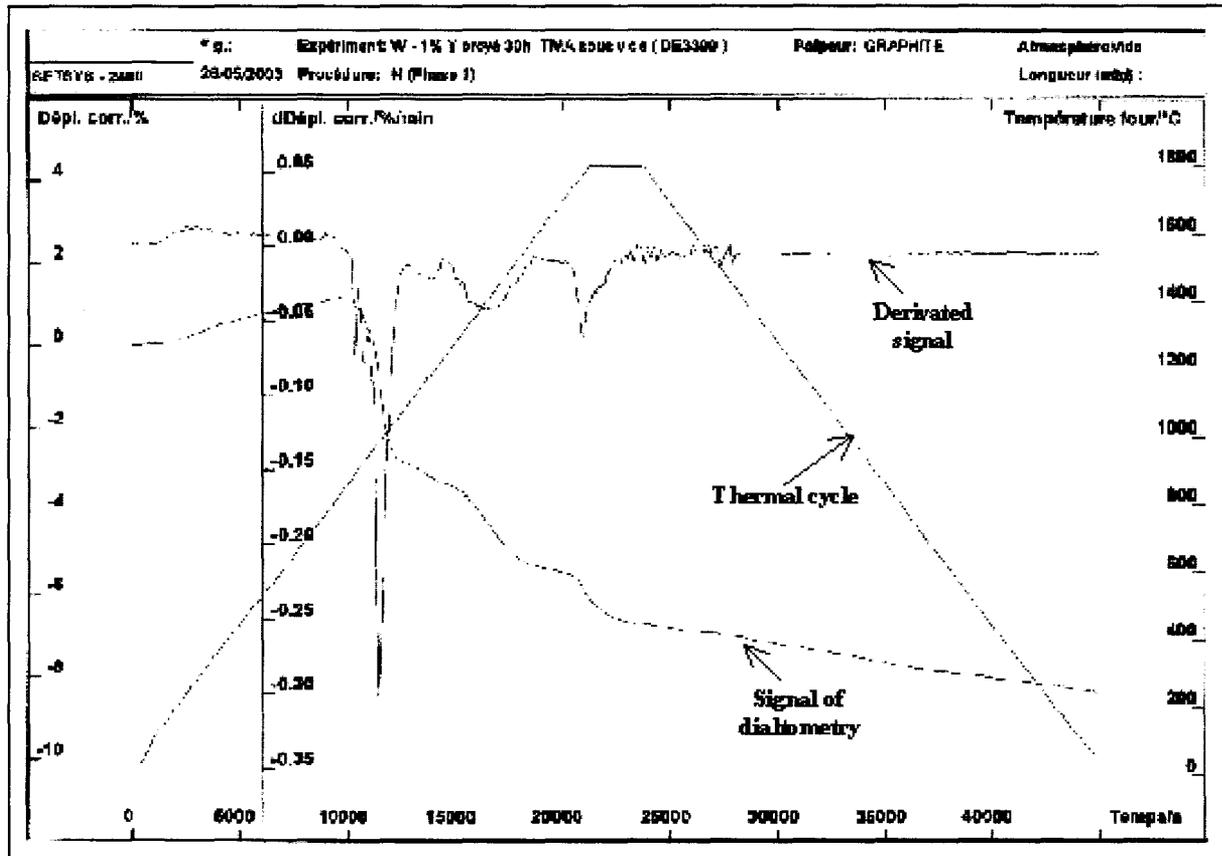


Figure A.V.2.5. : Signal de dilatométrie, signal dérivé en fonction du temps et cycle thermique pour la poudre W-1%Y broyée 30h

Dilatometry signal, time differentiation of the signal and thermal cycle of the W-1%Y powder milled for 30h

Références bibliographiques

- [ABD94] M. ABDELLAOUI, E. GAFFET
Mechanical Alloying in a Planetary Ball Mill : Kinematic Description
Journal de Physique IV, Colloque C3, Supplément au journal de Physique III, 4, Février 1994, C3, pp. 291-296
- [ABD95] M. ABDELLAOUI, E. GAFFET
The Physics of Mechanical Alloying in a Planetary Ball Mill : Mathematical Treatment
Acta Metall. Mater., 43, n°3, 1995, pp. 1087-1098
- [AIK91] B.J.M. AIKIN, T.H. COURTNEY, D.R. MAURICE
Reaction Rates During Mechanical Alloying
Materials Science and Engineering, A147, 1991, pp. 229-237
- [AIK93] B.J.M. AIKIN, T.H. COURTNEY
The Kinetics of Composite Particles Formation During Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions A, 24A, March 1993, pp. 647-657
- [AMA72] I. AMATO
On the mechanism of activated sintering of tungsten powders
Mater. Sci. Eng., 10, 1972, pp. 15-22
- [AND71] K.W. ANDREWS, D.J. DYSON, S.R. KEOWN
Interpretation of Electron Diffraction Patterns
2nd Edition, Adam Hilger LTD, London, 1971
- [ANI93] A.O. ANING, Z. WANG, T.H. COURTNEY
Tungsten Solution Kinetics and Amorphization of Nickel in Mechanically Alloyed Ni-W Alloys
Acta Metall. Mater. 41, 1993, pp. 165-174
- [ARD97] A.J. ARDELL
Harper-Dorn Creep. Predictions of the Dislocation Network Theory of High Temperature Deformation
Acta Mater., 45, n°7, 1997, pp. 2971-2981
- [ARU91] V.J. ARUNACHALAM, R. JUNDARESAH,
Chapter 4 : „Powder Metallurgy“ in Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment.
Vol. 15, Processing of metals and alloys, VCH, Weinheim, 1991, pp. 139-192
- [ASH72] M.F. ASHBY,
A First Report on Deformation – Mechanisms Maps
Acta Metallurgica, 20, 1972, pp 887-897
- [ASH98] M.F. ASHBY et D.R.H. JONES,
Matériaux : Propriétés et Applications 1,
Dunod, Paris, 1998, pp 147-167
- [ATK00] H.V. ATKINSON, S. DAVIES
Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing : an Overview
Metallurgical and Materials Transactions A, 31A, December 2000, pp. 2981-3000
- [AVE00] M.N. AVETTAND-FENOEL,
Analyse de la granulométrie de poudres de tungstène élaborées par mécanosynthèse,
D.E.A. Sciences des Matériaux, Lille1, 2000

- [AVE01] M.-N. AVETTAND-FENOEL, R. TAILLARD, R. S. de FIGUEIREDO, J. FOCT
Choix des matériaux adaptés au fluage à très haute température. Etude bibliographique.
Rapport présenté au CEA. Référence n°SAV 28047/VCH, février 2001.
- [AVE01b] M.-N. AVETTAND-FENOEL, R. TAILLARD, J. FOCT
Frittage des alliages à base de tungstène - Rapport bibliographique
Rapport présenté au CEA – Référence n°SAV 28047/VCH, juillet 2001
- [AVE02] M.-N. AVETTAND-FENOEL, R. TAILLARD, J. DHERS, Ph. PARMENTIER, J. FOCT
Diffraction de poudres d'alliage de tungstène nanostructurées par mécanosynthèse
J. Phys. IV, France, 12, 2002, Pr 6-461 à 472
- [BAL99] D. BALZAR
Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis dans 'Microstructure Analysis from diffraction', edited by R.L. Snyder, H.J. Bunge, J. Fiala, International Union of Crystallography, 1999
- [BAR97] J. BARRALIS, G. MAEDER.
Précis de Métallurgie : Elaborations, Structures-Propriétés, Normalisation, AFNOR, Nathan, Paris, 1997, pp 205-206
- [BAR00] C. BARBEAU
Structure dans les matériaux élaborés sous HIP : cas des alliages à base de tungstène par frittage et du carbure de titane par combustion autopropagée
Thèse, Université de Poitiers, 13 mars 2000, n° d'ordre : 00-2256
- [BEL03] A. BELYAKOV, Y. SAKAI, T. HARA, Y. KIMURA, K. TSUZAKI
Annealing Behavior of Submicrocrystalline Oxide-bearing Iron Produced by Mechanical Alloying
Metallurgical and Materials Transactions A, 34A, January 2003, pp. 131-138
- [BEN74] J.S. BENJAMIN, T.E. VOLIN
The Mechanism of Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions, 5, August 1974, pp. 1929-1934
- [BEN76] J.S. BENJAMIN
Mechanical Alloying
Scient. Amer. 234, 1976, pp. 40-48
- [BEN77] J.S. BENJAMIN, M.J. BOMFORD
Dispersion Strengthened Aluminium Made by Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions A, 8A, August 1977, pp. 1301-1305
- [BEN81] J.S. BENJAMIN, R.D. SCHELLENG
Dispersion Strengthened Aluminium – 4 Pct Magnesium Alloy Made by Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions A, 12A, October 1981, pp. 1827-1832
- [BEN82] DR. ING. BENESOVSKY
Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe
Vorträge im Rahmen des Plansee Bildungsprogramms
Metallwerk Plansee GmbH, Reutte, 1982
- [BER93] D. BERNACHE-ASSOLANT
Chimie-Physique du frittage
Forceram, Hermes, Paris 1993
- [BLA96] O. BLASCHKO, M. PREM, G. LEICHTFRIED
Porosity evolution during sintering in tungsten powders of different grain sizes
Scripta Materialia, 34, n°7, 1996, pp. 1045-1049

- [BLO94] The Encyclopedia of Advanced Materials
Editors : David Bloor, Richard J. Brook, Merton C. Flemings, Subhash Mahagan, Cambridge University Press Pergamon, 1, 1994, pp. 63-66
- [BOD91] M. BODART, D. BRENET, F. MORET
Kinematics of the Mechanical Alloying Process
Proceedings of the ASM International Conference on Advanced Materials and Processes – Paris – 11-13 Septembre 1991
- [BOE74] W.J. BOETTINGER
The Structure of Directionally Solidified Two-Phases Sn-Cd Peritectic Alloys
Metallurgical Transactions, 5, september 1974, pp. 2023-2031
- [BOR02] P. BORDET
Analyse des diagrammes de diffraction de poudres par les méthodes de profil total.
11^{ème} formation permanente : Diffraction par les matériaux polycristallins, septembre 2002, Institut des Matériaux de Nantes.
- [BRA92] E.A. BRANDES, G.B. BROOK
Smithells Metals Reference Book, 7th Edition, Oxford, Butterworth Heinemann, editors, 1992, p. 25-1
- [BRA92b] E.A. BRANDES, G.B. BROOK
Smithells Metals Reference Book, 7th Edition, Oxford, Butterworth Heinemann, editors, 1992, p. 25-11
- [BRA92c] E.A. BRANDES, G.B. BROOK
Smithells Metals Reference Book, 7th Edition, Oxford, Butterworth Heinemann, editors, 1992, p. 15-3
- [BRA92d] E.A. BRANDES, G.B. BROOK
Smithells Metals Reference Book, 7th Edition, Oxford, Butterworth Heinemann, editors, 1992, p. 8-27
- [BUL98] J.H. BULLOCH
Toughness Losses in Low Alloy Steels at High Temperatures : an Appraisal of Certain Factors concerning the Small Punch Test
International Journal of Pressure Vessels and Piping, 75, 1998, pp. 791-804
- [BUR90] N. BURGIO, A. IASONNA, M. MAGINI, F. PADELLA
Mechanical Alloying of the Fe-Zr System in Different Milling Conditions
Colloque de physique, Colloque C4, 51, n°14, 15 juillet 1990, pp. 265-271
- [CAH83] R.W. CAHN, P. HAASEN, eds
Physical Metallurgy, Part I, Third revised and enlarged edition, Elsevier Science, Amsterdam, 1983
- [CAP01] C. CAPDEVILA, H.K.D.H. BHADESHIA
Manufacturing and Microstructural Evolution of Mechanically Alloyed Oxide Dispersion Strengthened Superalloys
Advanced Engineering Materials, 3, n°9, 2001, pp. 647-656
- [CAR90] O.N. CARLSON
The O-Y (Oxygen – Yttrium) System.
Bull. Alloy Phase Diagrams. 11, n° 1, 1990; pp. 61-66
- [CAZ74] R. CAZAUD, R. LE ROUX
„Métallurgie des poudres“ dans Métallurgie – Mise en forme et traitements. Aide-mémoire 69^{ème} Edition, Dunod, Bordas, 1974, pp. 95-138

- [CHA94] C. CHAUSSE
Etude du frittage en phase solide d'un alliage base tungstène : influence du broyage des poudres
Thèse, Université de Limoges, 16 décembre 1994, n° d'ordre 1994-44
- [CHA03] L. CHAFFRON, Y. LE BOUAR, G. SAINT AYES, G. MARTIN
Transformation de phases dans les alliages forcés
La Revue de Métallurgie – CIT / Science et Génie des Matériaux, février 2003, pp. 184-192
- [CHE92] Y. CHEN
Contribution à la Physique du Procédé de Mécanosynthèse
Thèse, Université de Paris XI, Centre d'Orsay, n° 2284, 22 octobre 1992
- [CHE00] J.S. CHEON, I.S. KIM,
Evaluation of Thermal Aging Embrittlement in CF8 Duplex Stainless Steel by Small Punch Test
Journal of Nuclear Materials, 278, 2000, pp. 96-103
- [CHE02] Y.L. CHEN, A.R. JONES, U. MILLER
Origin of Porosity in Oxide-Dispersion-Strengthened Alloys Produced by Mechanical Alloying
Metallurgical & Materials Transactions A, 33A, August 2002, pp. 2713-2718
- [CHI96] Y.H. CHIOU, Y.S. ZU, S.T. LIN
Partition of tungsten in the matrix phase for liquid phase sintered 93 % W – 4.9 % Ni – 2.1 % Fe
Scripta Materialia, 34, n°1, 1996, pp. 135-140
- [CHU79] K.S. CHURN, D.N. YOON
Pore formation and its effect on mechanical properties in W-Ni-Fe heavy alloy
Powder Metallurgy, 22, n°4, 1979, pp. 175-178
- [CHU02] K.H. CHUNG, J. LEE, R. RODRIGUEZ, E.J. LAVERNIA
Grain Growth Behavior of Cryomilled INCONEL 625 Powder During Isothermal Heat Treatment
Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, January 2002, pp. 125-134
- [CIZ68] G. CIZERON
Le frittage sous son aspect physico-chimique
Industrie Céramique, août – septembre 1968, n° 609 – 610.
- [CUL67] B.D. CULLITY
Elements of X-Ray Diffraction
Addison –Wesley publishing Company Inc., Reading (Massachusetts), 1967
- [DAL96] M.P. DALLIMORE, P.G. Mc CORMICK
Dynamics of Planetary Ball Milling : A Comparison of Computer Simulated Processing Parameters with CuO / Ni Displacement Reaction Milling Kinetics
Materials Transactions, JIM, 37, n° 5, 1996, pp. 1091-1098
- [DAU55] C.H. DAUBEN, D.H. TEMPLETON
A Table of Dispersion Corrections for X-Ray Scattering of Atoms
Acta Cryst., 8, 1955, pp. 841-842
- [DAV88] R.M. DAVIS, B. Mc DERMOTT, C.C. KOCH
Mechanical Alloying of Brittle Materials
Metallurgical Transactions A, 19A, December 1988, pp. 2867-2874
- [DON92] R.G. O'DONNELL, S.J. ALKEMADE, R.L. WOODWARD
Effect of sinter duration on the mechanical properties of a tungsten alloy
Journal of Materials Science, 27, 1992, pp. 6490-6494

- [EDM79] D.V. EDMONDS, P.N. JONES
Interfacial embrittlement in liquid phase sintered tungsten heavy alloys
Metallurgical Transactions A, 10 A, March 1979, pp. 289-295
- [EKB91] L.B. EKBOM
The distribution and influence of impurities in tungsten heavy metals
Refractory Metals and Hard materials 10, 1991, pp. 155-159
- [ELE01] M. SHERIF EL ESKANDARANY
Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials
William Andrew Publishing, Noyes Publications, Norwich (NY), 2001
- [ERO94] S. EROGLU, T. BAYKARA
Effect of processing variables on densification of the 92.5% W-5.25%Ni-2.25%Fe heavy metals
Powder Metallurgy World Congress, Les éditions de physique, Paris, 3, 6-9 juin 1994, pp. 2013-2016
- [ERO00] S. EROGLU, T. BAYKARA
Effects of powder mixing techniques and tungsten powder size on the properties of tungsten heavy alloys
Journal of Materials Processing Technology, 103, 2000, pp. 288-292
- [EUD] M. EUDIER
Fabrication des produits frittés
Techniques de l'Ingénieur, MC2, Métallurgie des poudres, M 864, pp. 1-9
- [EXN83] Physical Metallurgy
Third revised and enlarged edition
Chap. 10a : «Qualitative and Quantitative Surface Microscopy» H.E. EXNER,
Elsevier Science Publishers B.V., Eds R.W CAHN, P. HAASEN, Amsterdam, 1983, p. 581
- [EYR] C. EYRAUD, A. ACCARY
Analyses thermiques et calorimétriques différentielles
Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, PE 1 295-1 à 14
- [FAR87] S. FAROOQ, A. BOSE, R.M. GERMAN
Theory of liquid phase sintering : model experiments on W-Ni-Fe heavy alloy system
Progr. In Powder Metall., 43, 1987, pp. 65-77
- [FOC94] J. FOCT, R.S. de FIGUEIREDO
Mössbauer Study of Phase Transformation Induced by Mechanosynthesis in Fe₄N Nitrides
NanoStructured Materials, 4, n° 6, 1994, pp. 685-697
- [FOU77] D. FOURNIER,
Etude du comportement en fatigue oligocyclique d'un alliage base nickel par des précipités déformables,
Thèse, Université de Poitiers, 1977, p16, n° d'ordre 260
- [GAF91] E. GAFFET
Ball Milling : an E - v - T Parameter Phase Diagram
Materials Science and Engineering A135, 1991, pp. 291-293
- [GAF91b] E. GAFFET, C. LOUISSON, M. HARMELIN, F. FAUDOT
Metastable Phase Transformations Induced by Ball Milling in the Cu - W System
Materials Science and Engineering, A134, 1991, pp. 1380-1384
- [GAL00] D. GALLET, J. DHERS, R. LEVOY
Creep Laws for Refractory Metals and Alloys at Temperatures between 900 and 1100°C
Proceedings of the 5th International Conference on Tungsten, Hard Metals and Refractory Alloys, Edited by Mark S. Greenfield and James J. Oakes, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, 2000, pp. 189-196

- [GAL01] D. GALLET, J. DHERS, R. LEVOY, P. POLCIK
Creep Laws for Refractory Tungsten Alloys between 900 and 1100°C under Low Stress
15th International Plansee Seminar, Eds G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner, Plansee Holding AG, Reutte, 1, 2001, pp. 277-292
- [GER83] R.M. GERMAN
Diffusional activated sintering – densification, microstructure and mechanical properties
The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 19, n°4, 1983, pp. 227-287
- [GER84] R.M. GERMAN, K.S. CHURN
Sintering Atmosphere Effects on the Ductility of W-Ni-Fe Heavy Metals
Metallurgical Transactions A, 15A, April 1984, pp. 747-754
- [GER86] R.M. GERMAN
The effect of the binder phase melting temperature on enhanced sintering
Metallurgical Transactions A, 17 A, May 1986, pp. 903-906
- [GER87] R.M. GERMAN, S. FAROOQ
An update on the theory of liquid phase sintering
Proceeding of the International Institute for the Science of Sintering Symposium, Tokyo, nov. 1987, pp. 459-464
- [GER96] R.M. GERMAN
Sintering Theory and Practice
John Wisley and Sons, New York, 1996
- [GES72] G.H. GESSINGER, H.F. FISCHMEISTER
A modified model for the sintering of tungsten with nickel additions
Journal of the Less-Common Metals, 27, 1972, pp. 129-141
- [GLE00] H. GLEITER
Nanostructured Materials : Basic Concepts and Microstructure
Acta Mater., 48, 2000, pp. 1-29
- [GOU01] C. GOUJON, P. GOEURIOT, P. DELCROIX, G. LE CAËR
Mechanical Alloying during Cryomilling of a 5000 Al Alloy / AlN Powder : the Effect of Contamination
Journal of Alloys and Compounds, 315, 2001, pp. 276-283
- [GRA94] M. GRARDEL
Mécanosynthèse d'acier ferritique O.D.S. : paramètres du procédé et microstructure du matériau
Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 17 juin 1994
- [GRO96] J.R. GROZA, R.J. DOWDING
Nanoparticulate Materials Densification
NanoStructured Materials, 7, n°7, 1996, pp. 749-768
- [GRU03] U. GRUNDMANN, M. HEILMAIER, U. MARTIN, H. OETTEL, L. SCHULTZ
Oxide dispersion strengthened Silver : Manufacturing & Properties
Z. Metallkd, 94, n°5, 2003, pp. 587-592
- [GUE86] J.Y. GUEDOU,
Choix des matériaux dans les turboréacteurs
SNECMA, avril 1986
- [GUI64] A. GUINIER
Théorie et Techniques de la Radiocristallographie
3^{ième} édition, Dunod, Paris, 1 et 2, 1964

- [GUI67] P. GUIRALDENQ
Les possibilités actuelles de l'analyse aux rayons X de l'austénite résiduelle.
Communication présentée à la Vième journée des aciers spéciaux, Toulouse, 8 juin 1967
- [GUM98] P. GUMBSCH, J. RIEDLE, A. HARTMAIER, H.F. FISCHMEISTER,
Controlling Factors for the Brittle-to-ductile Transition in Tungsten Single Crystals,
Science, 282, 13 November 1998, pp 1293-1295
- [GUR94] GURWELL
Solid state sintering of tungsten heavy alloys
Proceedings of the Second International Conference on Tungsten and Refractory Metals, (eds :
A Bose, R.J. Dowding), MPIF, New Jersey, 1994, p. 65
- [HAR58] J.G. HARPER, L.A. SHEPARD, J.E. DORN
Creep of Aluminium under Extremely Small Stresses
Acta Metallurgica, 6, 1958, pp. 509-518
- [HAR01] J.R. HARRIS, J.R.D. WATTIS, J.V. WOOD
A Comparison of Different Models for Mechanical Alloying
Acta Mater., 49, 2001, pp. 3991-4003
- [HAZ01] L. E. HAZELTON
The Effect of Composition and Milling Conditions on the Structure of Mechanically Alloyed
Mg-Al Based Alloys
Metallurgical and Materials Transactions A, 23A, dec 2001, pp. 3099-3108
- [HE95] L. HE, E. MA
Nanophase Metallic Alloys Consolidated from Powders Prepared by Mechanical Alloying
Materials Science and Engineering A204, 1995, pp. 240-245
- [HE03] J. HE, K.H. CHUNG, X. LIAO, Y.T. ZHU, E. LAVERNIA
Mechanical Milling Induced Deformation Twinning in Fcc Materials with High Stacking Fault
Energy
Metallurgical & Materials Transactions A, 34A, March 2003, pp. 707-712
- [HEI97] M. HEILMAIER, F.E.H. MÜLLER, L. SCHULTZ,
High Temperature Deformation Behaviour of the ODS Nickel-Base Superalloy PM 1000,
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar, 1, 1997, pp 844-856
- [HER02] dans 'Mécanique et Ingénierie des Matériaux', Vol. 'Métallurgie des poudres', Chapitre IV :
Le frittage naturel
Editeur Hermes, 2002
- [HOC] Hochleistungswerkstoffe Liefer- und Leistungsprogramm.
Plansee pp 31-32
- [HON68] R.W.K. HONEYCOMBE,
The Plastic Deformation of Metals,
Edward Arnold, Londres, 1968, pp 352-396
- [HON68b] R.W.K. HONEYCOMBE,
The Plastic Deformation of Metals,
Edward Arnold, Londres, 1968, pp 389-390
- [HUA02] H.S. HUANG, K.S. HWANG
Deoxidation of Molybdenum during Vacuum Sintering
Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, March 2002, pp. 657-664
- [ISH91] Y. ISHIWATA, Y. ITOH, H. KASHIWAYA
Hot isostatic pressing and sintering behavior of yttrium oxide dispersed tungsten
Hot Isostatic Pressing Int. Conf. 3rd, 1991, pp. 433-437

- [ISH95] Y. ISHIWATA, Y. ITOH, R. WATANABE,
Comportement d'un composite de tungstène comportant une dispersion d'oxyde d'yttrium soumis à la corrosion dans un métal fondu et mécanisme de cette corrosion,
J. Japan Inst. Metals, 59, n°7, 1995, pp 761-768
- [ISH96] Y. ISHIWATA, Y. ITOH,
Development of Y₂O₃ Dispersed Tungsten Composite and Its Applications, Proceedings of the 7th International Tungsten Symposium Goslar Germany International Tungsten Industry Association, September 24th-27th1996, pp 371-382
- [ISH97] Y. ISHIWATA, Y. ITOH
Matériau résistant à la corrosion destiné au contact avec un métal fondu à température élevée et procédé pour sa fabrication
Brevet n° enregistrement national 9502169, n° publication 2716396
- [ITO96] Y. ITOH, Y. ISHIWATA
Strength Properties of Yttrium – Oxide – Dispersed Tungsten Alloy
JSME International Journal, Series A, 39, n°3, 1996, pp. 429-434
- [IVA97a] E.Y. IVANOV, B.D. BRYSKIN
The solid state synthesis of the W – 25 wt % Re using a mechanical alloying approach
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar
Eds G. Kneringer, P. Rödhammer and P. Wilhartitz
Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp. 631-640
- [IVA97 ou b] E. IVANOV, C.E. WICKERSHAM, Jr.
Compaction of Mechanically Milled Pure Nanocrystalline Tungsten
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar, Eds G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz, Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp. 207-216
- [IVA98] E.Y. IVANOV, C. SURYANARAYANA, BD. BRYSKIN
Synthesis of a Nanocrystalline W-25 wt.% Re Alloy by Mechanical Alloying
Materials Science and Engineering A251, 1998, pp. 255-261
- [JAN86] H.H.R. JANSEN
A Qualitative Model of the Influence of Impurities on Grain Growth and Related Phenomena in Tungsten
High Temperatures – High Pressures, 18, 1986, pp. 173-178
- [KAM86] J. KAMEDA, O. BUCK
Evolution of the Ductile-to-Brittle Transition Temperature Shift due to Temper Embrittlement and Neutron Irradiation by means of a Small Punch Test
Materials Science and Engineering, 83, 1986, pp.29-38
- [KEC01] J. KECSKES, M.D. TREXLER, B.R. KLOTZ, K.C. CHO, R.J. DOWDING
Densification and Structural Change of Mechanically Alloyed W-Cu Composites
Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, Nov. 2001, pp. 2885-2893
- [KER92] M.C. KERR, J.S. REED
Comparative Grinding Kinetics and Grinding Energy During Ball Milling and Attrition Milling
American Ceramic Society Bulletin, 71, n°12, December 1992, pp. 1809-1816
- [KIT99] Y. KITSUANI, H. KURISHITA, H. KAYANO, Y. HIRAOKA, T. IGARASHI, T. TAKIDA
Microstructure and Impact Properties of Ultrafine Grained Tungsten Alloys Dispersed with TiC
Journal of Nuclear Materials 271 et 272, 1999, pp 423-428
- [KLI01] P. KLIMANEK, V.K. LEMM, A.E. ROMANOV, M. SEEFELDT
Disclinations in Plastically Deformed Metallic Materials
Advanced Engineering Materials, 3, n°11, 2001, pp. 877-884

- [KLU74] H.P. KLUG, L.E. ALEXANDER
X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials
Second edition, Wiley-Interscience Publication, New York, 1974
- [KOC91] C.C. KOCH
Chapter 5 „Mechanical Milling and Alloying“
In Materials Science and Technology : A Comprehensive Treatment
Edited by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer
Processing of Metals and Alloys
Volume Editor R. W. Cahn VCH, Weinheim, 15, 1991, pp. 194-235
- [KOC93] C.C. KOCH
The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Materials Produced by Mechanical Attrition :
A Review
NanoStructured Materials, 2, 1993, pp. 109-129
- [KOC97] C.C. KOCH
Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Milling : Problems and Opportunities
NanoStructured Materials, 9, 1997, pp. 13-22
- [KOT64] N.C. KOTHARI
Effects of particle size on the sintering kinetics in tungsten powder
Powder Metallurgy, 7, n°14, 1964
- [KRA] G.L. KRASKO
Effect of impurities on the Electronic Structure of Grain Boundaries and Intergranular
Cohesion in Tungsten
- [KRA03] M. KRASNOWSKI, T. KULIK
FeAl-TiN Nanocomposite produced by Reactive Ball Milling and hot Pressing Consolidation
Scripta Materialia, 48, 2003, pp. 1489-1494
- [KRU94] S. KRUMM
WINFIT1.0 – A Computer Program for X-Ray Diffraction Line Profile Analysis
Acta Universitatis Carolinae Geologica 38, 1994, pp. 253-261
XIIIth Conference on Clay Mineralogy and Petrology (1994), Pragues.
<http://www.geol.uni-erlangen.de/software/winsoft.html>
- [LAN00] T.G. LANGDON
The Significance of Diffusion Creep and Harper-Dorn Creep at Low Stresses
Published in „Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures“
Key Engineering Materials, 171-174, 2000, pp. 205-212
- [LAN02] T.G. LANGDON
Creep at Low Stresses : an Evaluation of Diffusion Creep and Harper-Dorn Creep as Viable
Creep Mechanisms
Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, 2002, pp. 249-259
- [LAU97] M.L. LAU, H.G. JIANG, R.J. PEREZ, J. JUAREZ-ISLAS, E.J. LAVERNIA
Synthesis and Characterization of Bulk Nanocrystalline M50 Steel by Cryomilling
NanoStructured Materials, 9, 1997, pp. 157-160
- [LAU02] S. LAUNOIS, S. REVOL, R. BACCINO
Propriétés, Applications et Développement Industriel d'un Alliage Intermétallique FeAl
Renforcé par une Dispersion d'Oxydes Nanométriques.
Matériaux 2002 – Tours – CD-Rom CM01-093
- [LEA83] C. LEA, B.C. MUDDLE, D.V. EDMONDS
Segregation to interphase boundaries in liquid phase sintered tungsten alloys
Metallurgical Transactions A, 14A, April 1983, pp. 667-677

- [LEB93] P. LE BRUN, L. FROYEN, L. DELAEY
The Modelling of the Mechanical Alloying Process in a Planetary Ball Mill : Comparison Between Theory and in – situ Observations
Materials Science and Engineering, A161, 1993, pp. 75-82
- [LEC02] G. LE CAËR, S. BEGIN-COLIN, P. DELCROIX
Mechanical Alloying and High Energy Ball milling : Technical Simplicity and Physical Complexity for the Synthesis of New Materials. A Stretch of Mechanosynthesis
Matériaux 2002, Tours, Octobre 2002
- [LEE90] W.S. LEE,
Corrélation entre la microstructure et les propriétés mécaniques des matériaux à base de tungstène soumis au cisaillement à grande vitesse,
Thèse, Université de Nantes, 1990, n° d'ordre : 90NANT2024
- [LEE01] J. LEE, F. ZHOU, K.H. CHUNG, N.J. KIM, E.J. LAVERNIA
Grain Growth of Nanocrystalline Ni Powders Prepared by Cryomilling
Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, December 2001, pp. 3109-3115
- [LEI] G. LEICHTFRIED
Thoria-free ODS Tungsten Materials
pp. 319-326
- [LEM81] I. LE MAY,
Principles of Mechanical Metallurgy,
Edward Arnold, New York, 1981, p 338
- [LEM81b] I. LE MAY,
Principles of Mechanical Metallurgy,
Edward Arnold, New York, 1981, p 349
- [LI99] J.F. LI, R. WATANABE
Brittle-to-Ductile Transition and High Temperature Deformation in $ZrO_2(Y_2O_3)$ and Al_2O_3 Ceramics as Evaluated by Small Punch Test
Materials Transactions, JIM, 40, n°6, 1999, pp. 508-513
- [LLO03] N. LLORCA
Communication personnelle, 2003
- [LOB91] A.L. LOBOV, O.V. BASARGIN, V.N. PLECHEV
Solid phase sintering of W-Ni and W-Ni-Fe alloys
Science of Sintering, 22, 1991, pp. 105-111
- [LOE60] W. JOST
Diffusion in solids, liquids, gases
Third Printing, eds. E.M. Loebel, Polytechnic Institute of New York, Academic Press, 1960, p. 228
- [LOU97] P. LOURS, J. ALEXIS, G. BERNHART,
High Temperature Oxidation Behaviour and Creep Properties of ODS Alloys PM 2000,
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar⁴, 1, 1997, pp 869-886
- [MAB97] M. MABUCHI, K. OKAMOTO, N. SAITO, M. NAKANISHI, K. SHIMOJIMA, Y. YAMADA, M. NAKAMURA, T. ASAHINA, T. IGARASHI
The Mechanical Properties of W-1%La₂O₃ Sheets
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar, Eds G. Kneringer, P. Rödhammer and P. Wilhartitz, Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp. 40-50
- [MAG93] M. MAGINI, N. BURGIO, A. IASONNA, S. MARTELLI, F. PADELLA, E. PARADISO
Analysis of Energy Transfer in the Mechanical Alloying Process in the Collision Regime
Journal of Materials Synthesis and Processing, 1, n°3, 1993, pp. 135-144

- [MAK01] P. MAKAROV, K. POVAROVA
Principles of the Alloying of Tungsten and Development of the Manufacturing Technology for the Tungsten Alloys
15th International Plansee Seminar, Eds G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner, Plansee Holding AG, Reutte, 1, 2001, pp. 464-484
- [MAK02] P. MAKAROV, K. POVAROVA
Development of Tungsten-based Vacuum Melted and Powder Structural Alloys
International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 20, 2002, pp. 277-285
- [MAL97] Guide pratique de la granulométrie laser.
1^{ère} édition, Malvern Instruments, Mastersizer X, 1997
- [MAL98] T.R. MALOW, C.C. KOCH
Mechanical Properties, Ductility and Grain Size of Nanocrystalline Iron Produced by Mechanical Attrition
Metallurgical and Materials Transactions A, 29A, September 1998, pp. 2285-2295
- [MAR98] J.-L. MARTIN, A. GEORGE
Traité des Matériaux - Vol. 3 : Caractérisation Expérimentale des Matériaux II : Analyse par rayons X, électrons et neutrons
Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1998
- [MAR03] J.M. MARTIN, F. CASTRO
Alloys Development and Associated Dimensional Changes of Aluminium Alloys during Liquid Phase Sintering
Thermec, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, eds : T. Chandra, JM Torralba, T. Sakai, Transtech Publications, 1, 2003, pp. 107-114
- [MAU90] D.R. MAURICE, T.H. COURTNEY
The Physics of Mechanical Alloying : A First Report
Metallurgical Transactions A, 21A, February 1990, pp. 289-303
- [MER] P. MERAS
Analyse organique élémentaire
Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, PE 3 225-1 à 16
- [MERb] J.M. MERMET, E. POUSSEL
Couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse
Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, PE 2 720-1 à 11
- [MI98] S. MI, T.H. COURTNEY
Processing Structure and Properties of Ni-W Alloys Fabricated by Mechanical Alloying and Hot-Isostatic Pressing
Scripta Materiala 38, 1998, pp. 637-644
- [MIS89] T. MISAWA, S. NAGATA, N. AOKI, J. ISHI ZAKA, Y. HAMAGUCHI
Fracture Toughness Evaluation of Fusion Reactor Structural Steels at Low Temperatures by Small Punch Tests
Journal of Nuclear Materials, 169, 1989, pp. 225-232
- [MOO92] I.H. MOON, J.H. KIM, M.J. SUK, K.M. LEE, J.K. LEE
Observation of W particle growth in a W powder compact during sintering in a non reducing atmosphere
Refractory Metals and Hard Materials 11, 1992, pp. 309-315
- [MOO97] I.H. MOON, S.S. RYU, J.C. KIM
Sintering behaviour of mechanical alloyed W – Cu composite powder
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar
Eds G. Kneringer, P. Rödhammer and P. Wilhartitz
Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp. 16-26

- [MOR02] J.-P. MORNIROLI
Logiciel : Electron diffraction, version 6.8z (10/07/2002)
Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, Université de Lille
- [MUN02] M.A. MUNOZ-MORRIS, C. GARCIA OCA, D.G. MORRIS
An Analysis of Strengthening Mechanisms in a Mechanically Alloyed, Oxide Dispersion Strengthened Iron Aluminide Intermetallic
Acta Materialia, 50, 2002, pp. 2825-2836
- [MUR74] G. MURRY
Le fluage des métaux. IRSID-OTUA, Propriétés d'emploi des aciers – Etudes de base – 1974
- [MUR98] B.S. MURTY, S. RANGANATHAN
Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying / Milling
International Material Reviews, 43, n°3, 1998, pp 101-140
- [NAB89] F.R.N. NABARRO
The Mechanism of Harper-Dorn Creep
Acta Metall. 37, n°8, 1989, pp. 2217-2222
- [OKA00] H. OKAMOTO
W-Y (Tungsten – Yttrium)
Journal of Phase Equilibria, 21, n°6, 2000, p. 575
- [OLE96] D. OLESZAK, P.H. SHINGU
Nanocrystalline Metals Prepared by Low Energy Ball Milling
J. Appl. Phys. 79, n°6, 15 March 1996, pp 2975-2980
- [ÖVE98] M.L. ÖVEÇOĞLU, B. ÖZKAL, C. SURYANARAYANA
A comparison of the sintering characteristics of ball milled and attritor milled W-Ni-Fe heavy alloy
Journal of Materials Research, 11, n°7, 1998, pp. 1673-1682
- [ÖZK94] B. ÖZKAL, M.L. ÖVEÇOĞLU
Effects of high energy ball milling of 90W-7Ni-3Fe heavy alloy powders on subsequent liquid phase sintering practice
Powder Metallurgy World Congress PM94, Les éditions de physique, Paris, 3, 6-9 juin 1994, pp. 2009-2012
- [PAN90] S. PANDIAN, S.V. NAGENDER NAIDU, P. RAMA RAO
W-Y (Tungsten – Yttrium)
Binary Alloy Phase Diagrams, 3, 1990, pp. 3531-3532
- [PAR89] J.K. PARK, S.J.L. KANG, K.Y. EUN, D.N. YOON
Microstructural change during liquid phase sintering of W – Ni – Fe alloy
Metallurgical Transactions A, 20 A, May 1989, pp. 837-845
- [PAR91] E. PARADISO, A. IASONNA, M. MAGINI, S. MARTELLI, F. PADELLA
On the Energy Transfer Mechanism in the Ball Milling Powder Processing
European Workshop on Ordering and Disorder in Alloys, Edited by A.R. Yavari, Elsevier Applied Science, Grenoble, Juillet 1991,
- [PAR01] S. PARK, D.K. KIM, S. LEE, H.J. RYU, S.H. HONG
Dynamic Deformation Behavior of an Oxide Dispersed Tungsten Heavy Alloy Fabricated by Mechanical Alloying
Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, August 2001, pp. 2011-2020
- [PAS] H. PASTOR,
Propriétés du tungstène et de ses alliages,
Techniques de l'Ingénieur MB5

- [PAT84a] B.R. PATTERSON, L.A. BENSON
The effect of powder size distribution on sintering
Progr. In Powder Met., 39, 1984, pp. 215-230
- [PAT84b] B.R. PATTERSON, J.A. GRIFFIN
Effect of particle size distribution on sintering of tungsten
Modern Dev. In Powder Met., 15, 1984, pp. 279-288
- [PER96] R.J. PEREZ, B. HUANG, E.J. LAVERNIA
Thermal Stability of Nanocrystalline Fe-10wt%Al Produced by Cryogenic Mechanical Alloying
NanoStructured Materials, 7, n°5, 1996, pp. 565-572
- [PER98] B.J. PEREZ, H.G. JIANG, C.P. DOGAN, E.J. LAVERNIA
Grain Growth of Nanocrystalline Cryomilled FeAl Powders
Metallurgical and Materials Transactions A, 29A, October 1998, pp. 2469-2475
- [PER03] P. PERROT
Communication personnelle, 2003
- [PIN89] E. PINK, L. BARTHA
The Metallurgy of Doped / Non Sag Tungsten
Elsevier Applied Science, New York, 1989, p. 119
- [POV87] K.B. POVAROVA, A.S. DRACHINSKII, YU.O. TOLSTOBROV, A.V. KRAINIKOV, V.N. SLYUNYAEV, V.A. BALASHOV, A.P. POPOV, K.I. KONOVALOV,
Influence of Microalloying on the Cold Brittleness Temperature of Tungsten, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally, 1, 1987, pp. 134-141
- [POV94] K.B. POVAROVA, P.V. MAKAROV, S.S. LUK'YANCHIKOVA, E.K. ZAVARZINA,
Effect of High-Energy Ball Milling on Structure and some Properties of Powder Tungsten Alloys,
Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk, Metally, n°6, 1994, pp. 113-123
- [POV98] K.B. POVAROVA, O.A. BANNYKH, E.K. ZAVARZINA,
Tungsten Alloys with Rhenium, Carbides and Oxides : Production and Properties
Proceedings of the 4th International Conference on Tungsten Refractory Metals and Alloys : Processing, Properties and Applications, 1998, Eds Animesh Bose and Robert J. Dowding, MPIF, Princeton New Jersey, 1998, pp. 279-289
- [PRZ02] M.A. PRZYSTUPA, A.J. ARDELL
Predictive Capabilities of the Dislocation- Network Theory of Harper Dorn Creep
Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, 2002, pp. 231-239
- [RAG01] T. RAGHU, R. SUNDARESAN, P. RAMAKRISHNAN, T.R. RAMA MOHAN
Synthesis of Nanocrystalline Copper-tungsten Alloys By Mechanical Alloying
Materials Science and Engineering, A304-306, 2001, pp. 438-441
- [REN95] S. RENAUD
Elaboration de Poudres Ti₂Be₁₇, Al - Be et Al - Be - Ti par Mécano-synthèse, et Etude Préliminaire de leur Consolidation
Thèse, Ecole Centrale de Paris, n° 1995-53, 13 décembre 1995
- [REY00] C. REYNAUD, F. THEVENOT
Porosity Dependence of Mechanical Properties of Porous Sintered SiC. Verification of the Minimum Solid Area Model.
2000 Kluwer academic Publishers, pp. 871-874
- [RIC48] F.D. RICHARDSON, J.H.E. JEFFES
Journal of Iron and Steel Institute, 160, 1948, p. 261

- [RIC52] F.D. RICHARDSON, J.H.E. JEFFES
Journal of Iron and Steel Institute, 171, 1952, p. 165
- [RIE67] G.D. RIECK,
Tungsten and its compounds,
Pergamon Press, Norwich, 1967, p. 34
- [RIE67b] G.D. RIECK,
Tungsten and its compounds,
Pergamon Press, Norwich, 1967, pp. 42-44
- [RUA88] O.A. RUANO, J. WADSWORTH, O.D. SHERBY
Harper-Dorn Creep in Pure Metals
Acta Metall., 36, n°4, pp. 1117-1128, 1988
- [RYU00a] H.J. RYU, S.H. HONG
Effects of sintering conditions on mechanical properties of mechanically alloyed tungsten heavy alloys
Key Engineering Materials, Trans tech Publications, 183-187, 2000, pp. 1291-1296
- [RYU00 ou b] H.J. RYU, S.H. HONG, W.H. BAEK
Microstructure and Mechanical Properties of Mechanically Alloyed and Solid State Sintered Tungsten Heavy Alloys
Materials Science and Engineering A291, 2000, pp. 91-96
- [SAN74] G. SANZ
La rupture des aciers : la rupture fragile
Propriétés des aciers. Etudes de base. Collection IRSID, OTUA, septembre 1974
- [SCH87] W. SCHATT, W.A. KAYSSER, S. ROLLE, A. SIBILLA, E. FRIEDRICH, G. PETZOW
Influence of dislocation density on solid state and liquid phase sintering of W – Ni
Powder Metallurgy International, 19, n°1, 1987, pp. 14-18 & n°2, 1987, pp. 37-39
- [SCH90] S. SCHIDER
Hochschmelzende Metalle : Pulvermetallurgische Werkstoffe für High-Tech-Anwendungen
Die Bibliothek der Technik, Band 44
Verlag moderne Industrie, Plansee, München, 1990
- [SCH92] G.B. SCHAFFER, P.G. McCORMICK
On the Kinetics of Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions A, 23A, April 1992, pp. 1285-1290
- [SCH97] W. SCHATT, K.-P. WIETERS
Powder Metallurgy : Processing and Materials
European Powder Metallurgy Association, Screwsbury (UK), pp 60-61
- [SIE91] R.W. Siegel,
Chapter 13 : „Cluster Assembly of Nanophase Materials“ in Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment.
Processing of metals and alloys, VCH, Weinheim, 15, 1991, pp. 584-614
- [SHA03] S. SHANKAR, Y.W. RIDDLE, M.M. MAKHLOUF
Focused Ion Beam Milling : a Practical Method for Preparing Cast Al-Si Alloy Samples for Transmission Electron Microscopy
Metallurgical and Materials Transactions A, 34A, March 2003, pp. 705-707
- [SHA03] L. SHAW, M. ZAWRAH, J. VILLEGAS, H. LUO, D. MIRACLE
Effects of Process Control Agents on Mechanical Alloying of Nanostructured Aluminum Alloys
Metallurgical and Materials Transactions A, 34A, January 2003, pp. 159-170

- [SIN80] R.F. SINGER, W.-C. OLIVER, W.-D. NIX
Identification of Dispersoid Phases Created in Aluminum During Mechanical Alloying
Metallurgical Transactions A, 11A, November 1980, pp. 1895-1901
- [STR99] G. STRAFFELINI, V. FONTANARI, A. MOLINARI
Impact Fracture Toughness of Porous Alloys between Room Temperature and -60°C
Materials Science and Engineering, A272, 1999, pp. 389-397
- [STR03] A. STRECKER, U. BÄDER, M. KELSCH, U. SALZBERGER, M. SYCHA, M. GAO, G. RICHTER, K. van BENTHEM
Progress in the Preparation of Cross Sectional TEM Specimens by Ion-Beam Thinning
Z. Metallkd. 94, 3, 2003, pp. 290-297
- [SUM03] M. SUMIDA
Band Structure Formation in Peritectic Fe-Co and Fe-Ni Alloys
Materials Transactions, 44, n°7, 2003, pp. 1351-1358
- [SYE 97] SYED ASIF, PETHICA,
Nanoindentation Creep of Single Crystal Tungsten and Gallium Arsenide
Philosophical Magazine A, 76, n°6, 1997, pp 1105-1118
- [SZO99] P. SZOZDOWSKI, G. WELSCH,
Shaping of Grain Architecture in Tungsten Using Selective Doping,
Scripta Materialia, 41, n°11, 1999, pp 1241-1245
- [TAI01] R. TAILLARD, M.N. AVETTAND-FENOEL, R.S. de FIGUEIREDO, J. DHERS, Ph. PARMENTIER, J. FOCT
Ball Milling of Tungsten Alloys
Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, MPIF, Princeton, New Jersey, New Orleans, 2001, papier 8-159, CD-Rom et papier 159, 8, Refractory Metals and Alloys
- [TEL01] V.L. TELLKAMP, A. MELMED, E.J. LAVERNIA
Mechanical Behavior and Microstructure of a Thermally Stable Bulk Nanostructured Al Alloy
Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, Sept. 2001, pp. 2335-2343
- [THO77] K.C. THOMPSON RUSSELL, J.W. EDINGTON
Practical Electron Microscopy in Materials Science
Monograph Five – Electron Microscope Specimen Preparation Techniques in Materials Science.
Mac Millan, Philips Technical Library, 1977
- [TIE65] T.E. TIETZ AND J.W. WILSON,
Behavior and Properties of Refractory Metals
Edward Arnold, London, 1965, pp 285-292
- [TIE65b] T.E. TIETZ AND J.W. WILSON,
Behavior and Properties of Refractory Metals,
Edward Arnold, Londres, 1965, p 33
- [TIE65c] T.E. TIETZ AND J.W. WILSON,
Behavior and Properties of Refractory Metals,
Edward Arnold, Londres, 1965, pp 314-318
- [TIE86] J.K. TIEN, T.E. HOWSON
,Nickel Alloys : Creep Resistance Improvement
Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Pergamon, Oxford, 4, 1986, pp. 3185-3188
- [TRI02] P.B. TRIVEDI, E.G. BABURAJ, A. GENÇ, L. OVECOGLU, S.N. PATANKAK, F.H. FROES
Grain Size Control in Ti-48Al-2Cr-2Nb with Yttrium Additions
Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, August 2002, pp. 2729-2736

- [UME02] M. UMEMOTO, B. HUANG, K. TSUCHIYA, N. SUZUKI
Formation of Nanocrystalline Structure in Steels by Ball Drop Test
Scripta Materialia, 46, 2002, pp. 383-388
- [UNG03] T. UNGAR
The Meaning of Size Obtained from Broadened X-Ray Diffraction Peaks
Advanced Engineering Materials, 5, n°5, 2003, pp. 323-329
- [VAS02] L.S. VASIL'EV, S.F. LOMAEVA
Analysis of Mechanisms Limiting the Dispersity of Powders Produced by Ball Milling
The Physics of Metals and Metallography, 93, n°2, 2002, pp. 166-174
- [VIL85] P. VILLARS, L.D. CALVERT
Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases
American Society For Metals, 1985
- [WAG64] C.N.J. WAGNER, E.N. AQUA
Analysis of the Broadening of Powder Pattern Peaks from Cold-worked Face-centered and Body-centered Cubic Metals.
Advances in X-Ray analysis, 7, 1964, pp. 46-65
- [WAN94] J.N. WANG, T.G. LANGDON
An Evaluation of the Rate-Controlling Flow Process in Harper-Dorn Creep
Acta Metall. Mater., 42, n°7, 1994, pp. 2487-2492
- [WAN95] J.N. WANG, T.G. NIEH
Effects of the Peierls Stress on the Transition from Power Law Creep to Harper-Dorn Creep
Acta Metall. Mater., 43, n°4, 1995, pp. 1415-1419
- [WAN02] Y. WANG, A. DELANOE, S. LAY, E. PAUTY, C.H. ALLIBERT Morphology and Growth of WC Grains in WC-Co Cermets.
Matériaux 2002 – Tours - CM 01-083
- [WAR50] B.E. WARREN, B.L. AVERBACH
The effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns
Journal of Applied Physics, 21, 1950, pp. 595-599
- [WAR59] B.E. WARREN
X-Ray Studies of Deformed Metals
Prog. Met. Phys., 8, 1959, pp. 147-202
- [WAR69] B.E. WARREN
Diffraction by Imperfect Crystals. Chapitre 13 dans 'X-Ray Diffraction'
Addison Wesley. Publishing Company, 1969, pp. 251-313
- [WAT95] R. WATANABE, H. HASHIMOTO, G.G. LEE
Computer Simulation of Milling Ball Motion in Mechanical Alloying (Overview)
Materials Transactions, JIM, 36, n°2, 1995, pp. 102-109
- [WEI97] S. WEINBRUCH, A. ANASTASSIADIS, H.M. ORTNER, H.P. MARTING, P. WILHARTITZ,
High temperature Oxidation of Fe- and Ni-Based Oxide Dispersion Strengthened Superalloys PM 2000 and PM 1000,
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar - Eds G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz - Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp 857-868
- [WHI00] J.D. WHITTENBERG, P. GRAHLE, R. BEHR, E. ARZT, M.G. HEBSUR
Elevated Temperature Compressive Strength Properties of Oxide Dispersion Strengthened NiAl after Cryomilling and Roasting in Nitrogen

- [WIT92] J.P. WITTENAUER, T.G. NIEH, J. WADSWORTH
Refractory Metals Forum : Tungsten and Its Alloys
Advanced Materials and Processes, 9, 1992, pp. 28-37
- [WOJ 97] K. WOJTASIK, S. STOLARZ
The Structure and Properties of the Contact Materials Tungsten-silver with Rare Earth Metal
Oxide Additions
Proceedings of the 14th International Plansee Seminar – Eds : G. Kneringer, P. Rödhammer and
P. Wilhartitz – Plansee AG, Reutte, 1, 1997, pp. 393-400
- [WRI90] H.A. WRIEDT
O-W (Oxygen-Tungsten)
Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, Thaddeus B Massalski, H. Okamoto, P.R.
Subramanian, L. Korcprzak, eds, 3, december 1990
- [WU03] Y. WU, S.K. HWANG, S.W. NAM, N.J. KIM
The Effect of yttrium Addition on the Oxidation Resistance of EPM TiAl-based Intermetallics
Scripta Materialia, 48, 2003, pp. 1655-1660
- [XIN02] X.J. XIN, P. JAYARAMAN, G. JIANG, R.H. WAGONER, G.S. DAEHN
Explicit Finite Element Method Simulation of Consolidation of Monolithic and Composite
Powders
Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, August 2002, pp. 2649-2658
- [YIH79] S.W.H. YIH, C.T. WANG,
Tungsten : Sources, Metallurgy, Properties and Applications,
Plenum Press, New York, 1979, pp. 271-277
- [YIH79b] S.W.H. YIH, C.T. WANG,
Tungsten : Sources, Metallurgy, Properties and Applications,
Plenum Press, New York, 1979, pp. 280-285
- [YIH79c] S.W.H. YIH, C.T. WANG,
Tungsten : Sources, Metallurgy, Properties and Applications,
Plenum Press, New York, 1979, pp. 309-310
- [YIH79d] S.W.H. YIH, C.T. WANG,
Tungsten : Sources, Metallurgy, Properties and Applications,
Plenum Press, New York, 1979, pp. 302-303
- [YOU93] R.A. YOUNG (ed)
The Rietveld Method, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography,
5, Oxford science Publications, Oxford, 1993
- [ZGH02] S. ZGHAL, M.J. HYTCH, J.P. CHEVALIER, R. TWESTEN, F. WU, P. BELLON
Electron Microscopy Nanoscale Characterization of Ball Milled Cu-Ag Powders. Part I : Solid
Solution Synthesized by Cryo Milling
Acta Materialia 50, 2002, pp. 4695-4709
- [ZHA01] X. ZHANG, H. WANG, J. NARAYAN, C.C. KOCH
Evidence for the Formation Mechanism of Nanoscale Microstructure in Cryomilled Zn Powder
Acta Mater. 49, 2001, pp. 1319-1326
- [ZHA01b] X. ZHANG, H. WANG
Origins of Stored Enthalpy in Cryomilled Nanocrystalline Zn
J. Mater. Res., 16, n°12, December 2001, pp. 3485-3495
- [ZHA02] X. ZHANG, H. WANG, R.O. SCATTERGOOD, J. NARAYAN, C.C. KOCH
Mechanical Properties of Cryomilled Nanocrystalline Zn studied by the Miniaturized Disk
Bend Test
Acta Materialia, 50, 2002, pp. 3527-3533

- [ZHA02b] X. ZHANG, H. WANG, R.O. SCATTERGOOD, J. NARAYAN, C.C. KOCH
Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of in situ Consolidated Bulk Ultrafine-grained and Nanocrystalline Zn Prepared by Ball Milling
Materials Science and Engineering A00, 2002, pp. 1-7
- [ZHA03] Z. ZHANG, F. ZHOU, E.J. LAVERNIA
On the Analysis of Grain Size in Bulk Nanocrystalline Materials via X-Ray Diffraction
Metallurgical & Materials Transactions A, 34A, June 2003, pp. 1349-1355
- [ZHE94] X. ZHENG, R.A. RAPP, V. MEHROTRA, H.S. BETRABET, P.D. GOODELL
Coarsening of Y_2O_3 Particles in a W-5wt.% Y_2O_3 Composite at 2200°C
Tungsten Refractory Met, 1994, pp. 327-335
- [ZHO01] F. ZHOU, J. LEE, S. DALLEK, E.J. LAVERNIA
High Grain Size Stability of Nanocrystalline Al Prepared by Mechanical Attrition
J. Mater. Res. 16, n°12, Dec. 2001, pp. 3451-3458

