

UNIVERSITE PARIS 13 SORBONNE PARIS CITE

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13 SORBONNE PARIS CITE

Spécialité : SCIENCES DE L'INGENIEUR

Option : Sciences des Matériaux

Préparée au **Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux**

Dans le cadre de l'**Ecole Doctorale Galilée**

par

Tarik SADAT

TITRE

Alliages Ni-W : de la mise en œuvre par frittage flash aux micro-mécanismes de déformation et d'endommagement

Version provisoire

Soutenance prévue le 18/12/2015

Composition du jury :

<i>Yannick CHAMPION</i>	<i>Directeur de recherche (INP-Grenoble)</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Eric LE BOURHIS</i>	<i>Professeur (Université de Poitiers)</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Frédéric BERNARD</i>	<i>Professeur (Université de Bourgogne)</i>	<i>Examineur</i>
<i>Jean-Luc BECHADE</i>	<i>Directeur de recherche (CEA, Saclay)</i>	<i>Examineur</i>
<i>Dominique VREL</i>	<i>Directeur de recherche (LSPM, CNRS)</i>	<i>Examineur</i>
<i>Guy DIRRAS</i>	<i>Professeur (Université Paris 13)</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>Damien FAURIE</i>	<i>Maître de conférences (Université Paris 13)</i>	<i>Co-Directeur de thèse</i>
<i>David TINGAUD</i>	<i>Maître de conférences (Université Paris 13)</i>	<i>Co-Encadrant de thèse</i>

Table des Matières

Abréviations	6
Introduction	7
1 Étude bibliographique	9
1.1 Le Nickel et le Tungstène	9
1.2 Mise en œuvre des alliages Ni-W	12
1.3 Caractérisations physico-chimiques et mécaniques des alliages Ni-W	13
1.3.1 Structures cristallines et microstructures.....	13
1.3.2 Diffusion du W dans le Ni – Application de la loi de Vegard	25
1.3.3 Propriétés mécaniques.....	27
1.4 Conclusion partielle	40
2 Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W	41
2.1 Élaboration des matériaux métalliques biphasés	41
2.1.1 Poudres initiales	41
2.1.2 Mélange des poudres par mélangeur tridimensionnel Turbula	43
2.2 Frittage Flash	45
2.2.1 Principe de fonctionnement.....	45
2.2.2 Présentation des appareils de frittage flash utilisés	51
2.3 Préparation de surfaces et caractérisation non mécanique des matériaux	52
2.4 Mesure de densité	53
2.5 Diffraction des rayons X.....	54
2.5.1 Description des diffractogrammes de laboratoire	55
2.5.2 Profondeur de pénétration des rayons X	56
2.6 Microscopie électronique à balayage	60

2.6.1	Le mode Imagerie.....	62
2.6.2	Electron Backscattered Diffraction (EBSD)	63
3	Résultats	66
3.1	Conditions d'élaboration des alliages Ni-W par SPS	66
3.2	Résultats de densité	67
3.3	Analyse des phases par diffraction des rayons X des alliages Ni-W.....	68
3.4	Analyse de la texture cristallographique	72
3.4.1	Figures de pôles de l'échantillon massif de Nickel à l'état initial	72
3.4.2	Figures de pôles de l'échantillon massif Ni-30W à l'état initial.....	73
3.4.3	Analyse de la texture cristallographique des échantillons de Ni et de Ni-30W .	73
3.5	Résultats des analyses EBSD	74
3.5.1	Taille des grains de Ni.....	76
3.5.2	Taille des grains de W et de WC.....	78
3.5.3	Désorientations des joints de grains de Ni	80
3.5.4	Désorientations des joints de grains de W	81
3.5.5	Bilan des analyses EBSD	82
4	Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés.....	84
4.1	Essai de compression.....	84
4.2	Essais d'indentation Vickers	89
4.2.1	Duretés Vickers des massifs de Ni et de Ni-W	89
4.2.2	Dureté de la solution solide Ni(W) de nos alliages – Effet du pourcentage de W diffusé dans le Ni sur la dureté Vickers	93
4.3	Essai de traction monotone.....	95
4.3.1	Machine de traction Autograph AGS –X 10kND	95
4.3.2	Analyse des essais de traction des échantillons Ni-xxW	96
4.4	Analyse <i>post mortem</i> des alliages Ni-W après traction mécanique.....	99
4.4.1	Figures de pôles de la phase Ni de l'échantillon massif de de Ni après essai de traction	99

4.4.2	Figures de pôles du Ni(W) de l'échantillon Ni-30W après essai de traction ..	100
4.4.3	Analyse du faciès de rupture des échantillons après sollicitation en traction ..	100
4.4.4	Analyse EBSD post-mortem de l'échantillon Ni-30W	102
4.5	Bilan.....	106
5	Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil	108
5.1	Ligne de lumière DiffAbs.....	109
5.2	Principe d'un détecteur 2D (XPAD)	112
5.3	Corrélation d'images numériques.....	127
5.3.1	Principe.....	127
6	Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique.....	132
6.1	Micro machine DEBEN 5kN.....	132
6.2	Protocole expérimental mis en place à Soleil	133
6.3	Etude comparative par DRX des alliages Ni-W	137
6.4	Eléments d'analyse des liens entre procédé SPS et état mécanique global : cas du Nickel pur.....	149
6.5	Bilan des analyses menées au Synchrotron Soleil.....	159
7	Conclusion générale	161
8	Perspectives	163
9	Liste des Figures.....	165
10	Liste des Tableaux.....	173
	Références	174
	Annexe 1 : Certificat d'analyse de la poudre de Ni	183
	Annexe 2 : Certificat d'analyse de la deuxième poudre de Ni.....	184
	Annexe 3 : Certificat d'analyse de la poudre de W (SAW).....	185
	Annexe 4 : Méthode d'affinage des spectres Rietveld	186
	Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi).....	189
	Echantillons de la gamme AANi-xxW.....	189

Analyse microstructurale d'un échantillon AANi-10W en fonction du taux de déformation mécanique appliqué.....	193
---	-----

Abréviations

AA: Alfa Aesar

CC : Cubique Centré

CFC : Cubiques à Faces Centrées

CSL : Coincidence Site Lattice

DIC : Digital Image Correlation

DRX: Diffraction des Rayons X

EBS: Electron Backscatter Diffraction

ED: Electrodeposition

EPAC: Electric Pulse Assisted Consolidation

FAST: Field Assisted Sintering Technology

FVs: Fractions Volumiques

FWHM: Full Width at Half Maximum

KAM : Kernel Average Misorientation

LAGBs : Low Angle Grain Boundaries

MC: Microcristallin

MP : Métallurgie des Poudres

NC: Nanocristallin

PECS: Pulsed Electric Current Sintering

SA: Sigma Aldrich

SPS: Spark Plasma Sintering

TEM: Microscope Electronique à Transmission

Introduction

L'optimisation des propriétés mécaniques des matériaux cristallins combinant une résistance mécanique élevée et une ductilité suffisamment importante pour permettre leur mise en forme constitue un enjeu majeur, du point de vue des applications dans des domaines variés et stratégiques. En effet, rare sont les matériaux présentant ces deux propriétés. Par ailleurs, de nos jours, les problématiques environnementales exigent une démarche responsable dans la mise au point de « solutions matériaux » pour les différents domaines où ceux-ci doivent être utilisés. Pour les matériaux de grande diffusion, il s'agit par exemple d'imaginer non seulement des combinaisons innovantes aux propriétés améliorées, mais également les procédés, conventionnels ou non, pour les mettre en œuvre.

Dans cette étude, nous cherchons à concevoir des matériaux métalliques qui sont susceptibles de combiner les caractéristiques antinomiques précédemment citées (ductilité et résistance mécanique élevées). Nous avons choisis pour cela d'étudier le système Nickel (Ni)-Tungstène (W) avec la métallurgie des poudres (MP) comme moyen d'élaboration, du fait de sa très grande versatilité. Ainsi, différents alliages Ni-W ont été élaborés par frittage flash (SPS), en contrôlant de manière assez précise les fractions volumiques de ces deux éléments, Ni et W, dans les mélanges de départ. De fait, le choix de l'association du Ni et du W a été privilégié en raison de nombreuses considérations. Dans un premier temps, la sélection du Ni, prend sens car il s'agit d'un matériau de grande diffusion, généralement considéré comme présentant une bonne ductilité. Le choix du W, également matériau de grande diffusion, repose quant à lui sur les fortes valeurs de dureté (de l'ordre de 5 GPa) [Yao *et al.* 2011; El-Atwani *et al.* 2011]. Au final, la combinaison de ces deux matériaux, dans une démarche réfléchie, est susceptible de générer des microstructures aux propriétés améliorées. Dans un deuxième temps, il se trouve que les pics de diffraction du Ni et du W sont parfaitement séparés par diffraction des rayons X (DRX), ce qui permet des études très fines du comportement de ces deux phases lorsqu'elles cohabitent au sein d'une même microstructure, comme nous le verrons par la suite.

Le plan de ce manuscrit se décline de la manière suivante :

Le premier chapitre est un état de l'art sur l'élaboration des alliages Ni-W (par les méthodes les plus utilisées à ce propos, telles que la métallurgie des poudres ou l'électrodéposition) ainsi que sur la caractérisation des diverses propriétés des matériaux ainsi élaborés.

A partir du deuxième chapitre, nous abordons le cœur du travail qui est présenté ici. Ainsi, ce chapitre se focalise sur l'élaboration par le procédé dit du « Frittage flash » des alliages. Des analyses microstructurales brutes d'élaboration seront également décrites.

Une fois les matériaux élaborés, leurs microstructures initiales complètement caractérisées, nous abordons dans le chapitre 4, l'étude du comportement mécanique macroscopique, suivie de l'analyse des mécanismes de déformation, d'endommagement et de rupture sous-jacents.

Pour aller plus loin et décrire de manière plus fine encore les micro-mécanismes de déformation non accessibles lors de l'analyse post-mortem des échantillons déformés *ex situ*, les chapitres cinq et six, abordent les notions relatives au rayonnement Synchrotron et les mesures de déformations du réseau cristallin, à travers des essais mécaniques effectués au Synchrotron Soleil au sein de la ligne de lumière DiffAbs. Le but avoué ici est d'analyser la déformation du réseau cristallin par phase métallurgique. En effet, le suivi du déplacement et de l'élargissement des pics de diffraction des deux phases (cubique centrée pour W et cubique à faces centrées pour Ni ou pour la solution solide Ni(W)) permet le suivi individuel de leur comportement lors de la déformation macroscopique.

Enfin, une conclusion générale soulignera les résultats importants de cette thèse et des perspectives viendront clore ce manuscrit et donner des pistes d'études à développer afin d'exploiter pleinement le potentiel des microstructures élaborées au cours de cette thèse.

1 Étude bibliographique

Dans cette section, un état de l'art va être présenté. Celui-ci portera sur la mise en œuvre ainsi que la caractérisation des matériaux biphasés Ni-W. Une brève présentation des éléments Nickel et Tungstène précèdera un état de l'art portant sur l'élaboration de ces alliages principalement par la méthode d'électrodéposition. En effet, la métallurgie des poudres n'a été que très peu employée lors de l'élaboration des alliages du système Ni-W (nous ne discuterons ici que des alliages riches en Ni). Cependant, la possibilité de réaliser des compacts par frittage de poudres métalliques sera abordée brièvement à travers une étude rencontrée dans la littérature.

1.1 Le Nickel et le Tungstène

Ni et W sont deux éléments chimiques présents naturellement sur Terre qui cristallisent dans des structures cubique à faces centrées (cfc) pour le Ni et cubique centré (cc) pour le W.

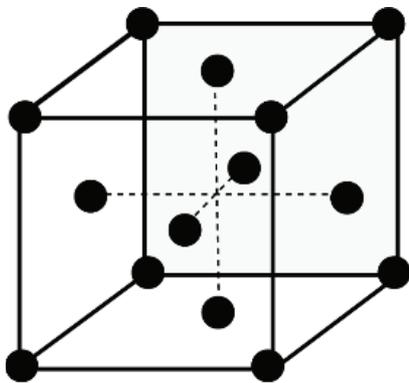


Figure 1-1: Structure Cubique à faces centrées (cfc) du Nickel

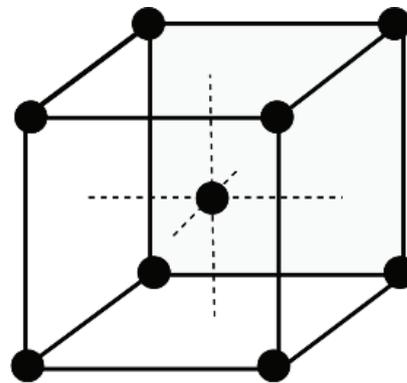


Figure 1-2: Structure Cubique Centré (cc) du Tungstène

W et Ni sont des matériaux de grande diffusion. Les réserves mondiales de Ni sont de 67 millions de tonnes contre 72 millions de tonnes en ce qui concerne le W. Des projections estiment que 2048 sera l'année de la fin du Ni. Le Tungstène profitera d'encore neuf années, car, il est estimé que la fin du W surviendra en 2057. Il s'avère donc intéressant de combiner ces deux éléments en voie de disparition pour préserver autant que possible leurs réserves naturelles.

Les utilisations du Ni, du W et des alliages Ni-W sont diverses et variées :

Utilisations du Ni

Le Ni du suédois kopparrnickel (faux cuivre) est le 28^{ème} élément du tableau de Mendeleïev. Le Ni présente d'excellentes propriétés résistantes à la corrosion et à l'oxydation. Il est principalement utilisé comme élément d'alliage dans l'industrie. Il est notamment utilisé dans la fabrication des pièces en euros. Le Ni est cependant le plus allergisant des métaux.

Utilisations du W

Le W de l'allemand Wolfram qui provient de Wolf (loup) et Rahm (crème) est le 74^{ème} élément du tableau périodique des éléments. Il est résistant à la corrosion, à l'oxydation et aux acides. Plus de 50% de l'usage du W dans l'industrie réside dans l'élaboration de carbures cémentés. Le tungstène et ses alliages sont considérés pour des applications structurales où la température y est très élevée. Ils sont utilisés en outre pour les outils de découpe et d'usinage. Les alliages lourds en W sont considérés pour la radioprotection. Les filaments des ampoules à incandescence et autres halogènes sont aussi des utilisations de ce métal. Contrairement à certains métaux lourds, le W n'est pas fortement toxique et ne présente pas de risque allergisant.

Utilisation des alliages Ni-W

Les alliages Ni-W sont actuellement utilisés pour protéger et étendre la durée de vie des pales de turbines mais aussi comme substituts des blindages de Chrome. Des alliages Ni-W sont utilisés dans des conducteurs et certains systèmes micro-électromécaniques.

Les propriétés physico-chimiques de ces deux métaux sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

	Ni	W
Numéro Atomique	28	74
Rayon atomique (pm)	125	141
Masse atomique relative (u)	58.69	183.85
Densité à 20°C	8.9	19.3
Conductivité thermique (0-100°C) (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	90.9	173
Température de fusion (°C)	1453	3410
Conductivité électrique (20°C) (S.m ⁻¹)	14.3 x 10 ⁶	18 x 10 ⁶
Coefficient de Poisson (polycristallin)	0.31	0.28

Tableau 1-1: Propriétés physico-chimiques du Ni et du W [“Http://www.goodfellow.com”]

La densité du W est supérieure à celle du Ni de plus d'un facteur 2. Les conductivités thermiques et électriques du Ni sont inférieures à celles du W.

La Figure 1-3 [Genç and Lütfi Öveçoglu 2010] ci-dessous, représente le diagramme d'équilibre Ni-W. Celui-ci comporte plusieurs informations parmi lesquelles le fait qu'il existe un large domaine de type solution solide basé sur un Ni cubique à face centrées. Pour ce qui est du W, un domaine très limité de solubilité est observé. Plusieurs phases intermétalliques sont présentes au sein du diagramme d'équilibre Ni-W, telles que la Ni₄W, NiW ou encore la phase NiW₂. La phase Ni₄W est une phase ordonnée de type cfc. Les deux autres composés intermétalliques NiW et NiW₂ n'ont jamais été clairement mis en évidence dans la littérature [Cury *et al.* 2009]. La température de fusion du système Ni-W est d'environ 1495 °C

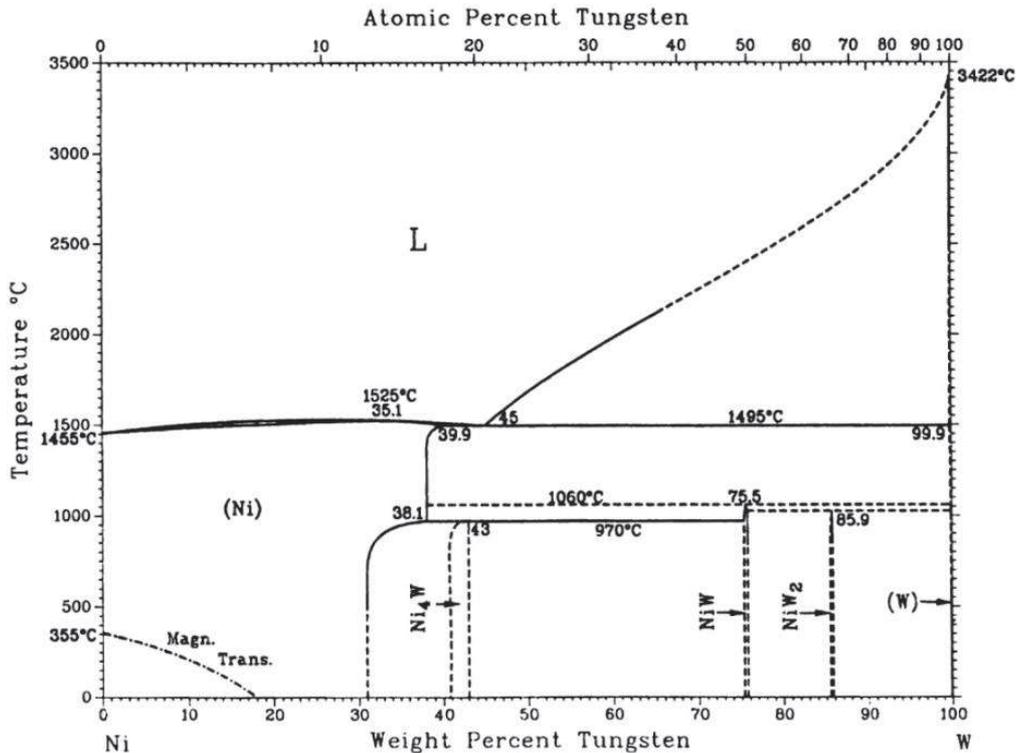


Figure 1-3: Le diagramme binaire Ni-W [Genç and Lütfi Öveçoglu 2010]

Il est important de remarquer que le diagramme d'équilibre comme indiqué par son nom repose sur un état de la matière en équilibre et obtenu de manière lente afin de permettre aux différentes phases de se transformer. Dans le cas d'un frittage, qui plus est flash, il est évident que la rapidité de la montée en température d'une part ainsi que la vitesse de refroidissement d'autre part, ne permettent pas de se fier sans distanciation à ce diagramme. Cependant, il permet d'avoir une idée des domaines et des phases obtenus lors d'une montée en température couplée à un refroidissement lents.

1.2 Mise en œuvre des alliages Ni-W

Les alliages, revêtements, composites où encore mélanges de Ni-W sont généralement élaborés via l'utilisation de diverses méthodes d'élaboration telles que l'électrodéposition (ED), la métallurgie des poudres (MP), les traitements thermomécaniques ou la combinaison de plusieurs d'entre elles. Le besoin d'élaborer de tels alliages est large. A l'heure actuelle, les revêtements de Ni-W sont développés et utilisés comme des traitements de surface pour remplacer les revêtements durs de chrome hexavalents néfastes pour l'environnement [Lee *et*

al. 2015]. Le fait qu'ils présentent d'excellentes propriétés, telles qu'une dureté élevée, un point de fusion haut et une haute résistance mécanique en font donc des candidats sérieux [Hou and Chen 2011; Lee *et al.* 2015]. Un autre usage important des alliages Ni-W est de protéger et étendre la durée de vie des pales de turbines opérant sous haute température et soumises à l'érosion [Zhu *et al.* 2002]. De plus, les alliages de Ni-W sont des matériaux présentant des propriétés mécaniques supérieures (résistance à la traction et dureté élevées et une résistance à l'abrasion élevée [Eliaz, Sridhar, and Gileadi 2005] une résistance à la chaleur et aux rayures plus élevée ainsi qu'un meilleur comportement à la corrosion que les matériaux de Ni [Sriraman, Ganesh Sundara Raman, and Seshadri 2007]).

1.3 Caractérisations physico-chimiques et mécaniques des alliages Ni-W

Quelles sont les microstructures et structures cristallines obtenues en fonction des conditions et du procédé d'élaboration considéré ?

1.3.1 Structures cristallines et microstructures

Selon la méthode utilisée pour élaborer les alliages de Ni-W, les microstructures et la structure des alliages Ni-W ne sont pas les mêmes. Nous présentons dans un premier temps l'électrodéposition puis dans un second temps l'apport de la métallurgie des poudres.

1.3.1.1 L'électrodéposition

En effet, lorsque la méthode d'élaboration est l'électrodéposition, la plupart du temps, une solution solide de type Ni(W) est obtenue. Le W a complètement diffusé dans le Ni et cela se traduit par une unique phase Ni(W).

Cependant, des études menées par EDX ont démontré que la quantité de W qui diffuse dans le Ni n'est pas la quantité totale de W à considérer. Il se peut que des carbures de tungstène se forment ($\text{Ni}_6\text{W}_6\text{C}$, WC) ainsi que des oxydes (NiWO_4). La Figure 1-4 ci-dessous illustre donc la répartition du W dans les alliages Ni-W élaborés par électrodéposition. Les valeurs de y varient de 0 à une quantité variable et non négligeable.

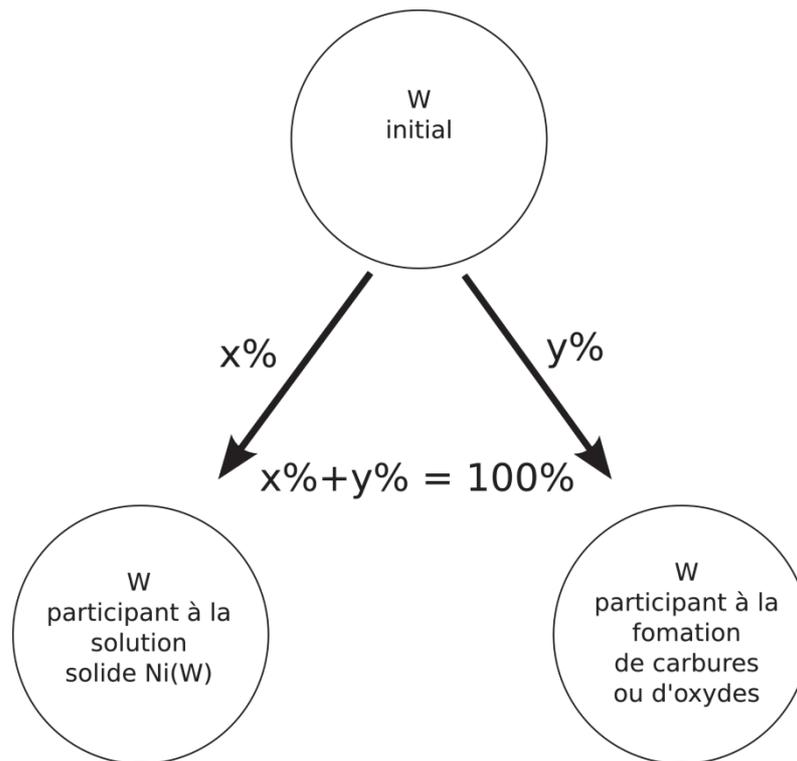
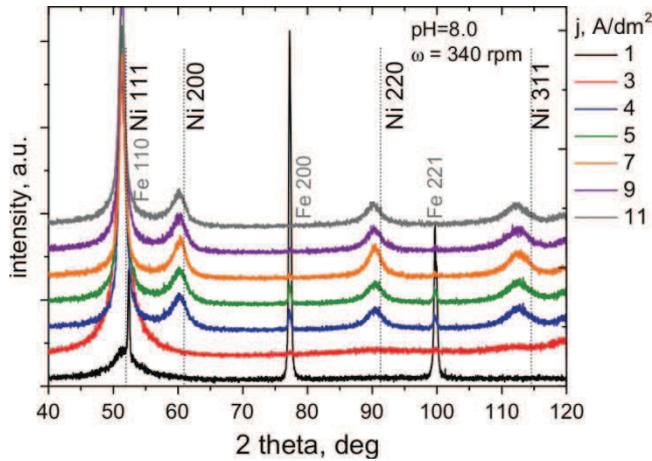


Figure 1-4: Répartition du W lors de l'élaboration d'alliages de Ni-W par électrodéposition

L'électrodéposition permet de produire des matériaux denses par l'intermédiaire du passage d'un courant électrique entre deux électrodes elles-mêmes baignées dans une solution aqueuse contenant les ions du métal à déposer. Une des deux électrodes sera alors le lieu de dépôt. Du fait de la quantité importante de paramètres à contrôler (nature du bain, pH, T°, densité de courant ...), une multitude de microstructure peut ainsi être obtenue de manière peu coûteuse et relativement simple à mettre en place. Les figures ci-dessous attestent de l'unicité de la phase Ni(W) lors de l'élaboration par électrodéposition.

Pour illustrer ce propos, quelques diffractogrammes de différents alliages Ni-W obtenus par électrodéposition sont reproduits ci-dessous

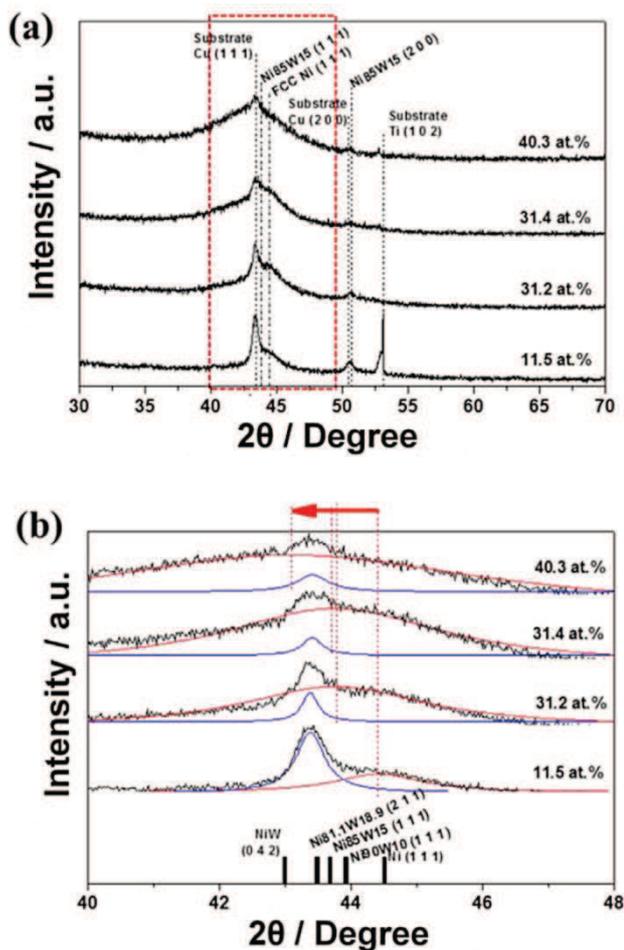
Réf. Remarques



[Indyka *et al.* 2014]

Dans cette étude, l'évolution de la densité de courant est étudiée.

Figure 1-5: Diffractogramme d'alliage de Ni-W [Indyka *et al.* 2014]



[Lee *et al.* 2015]

Dans ce travail, le pourcentage de W dans les alliages varie de 11.5 at.% à 40.3 at.%

Figure 1-6: Diffractogramme d'alliage de Ni-W [Lee *et al.* 2015]

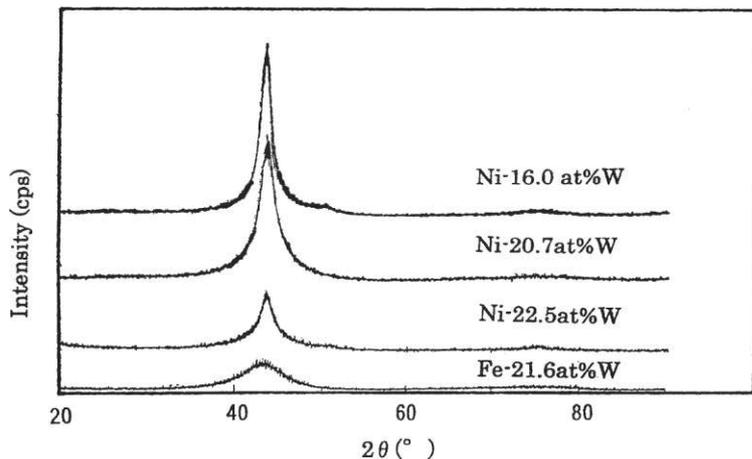


Figure 1-7: Diffractogramme d'alliage de Ni-W [Nasu *et al.* 2004]

[Nasu *et al.*
2004]

Même cas de figure que précédemment, le pourcentage de W varie de 16.0 at.% à 22.5 at.%

(le cas du Fe-W est donné à titre de comparaison)

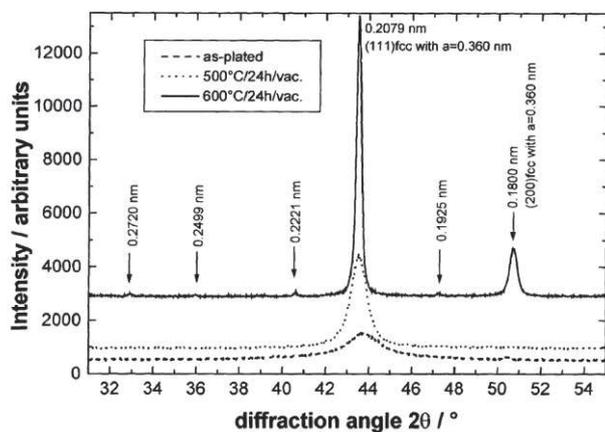


Figure 1-8; Diffractogramme d'alliage de Ni-W [Schloßmacher and Yamasaki 2000]

[Schloßmacher
and Yamasaki
2000]

Dans ce travail, l'influence du recuit post-dépôt est considérée.

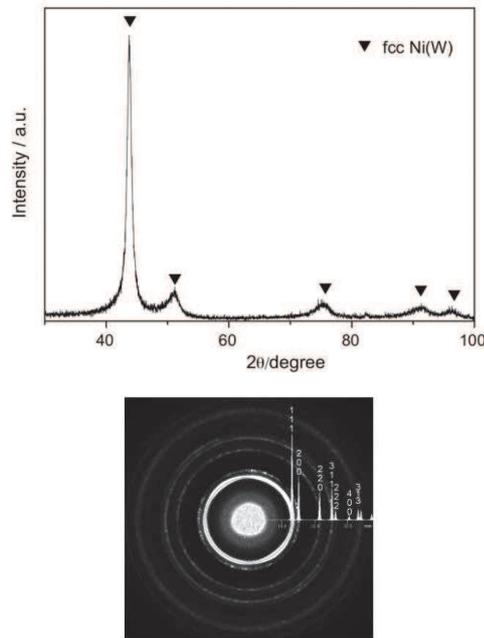


Figure 1-9: Diffractogramme d'alliage de Ni-W et anneaux de diffraction correspondants [Argañaraz et al. 2012]

[Argañaraz et al. 2012]

Dans cette étude, un dépôt de Ni-W est considéré.

La présence de la solution solide Ni-W ainsi que la détermination de sa structure (fcc) est corroborée par l'étude et l'indexation d'un anneau de diffraction comme représentée ci-dessous.

Les diffractogrammes ci-dessus mettent tous en avant la présence d'un ou plusieurs pics de Ni(W) dont la structure est de type cfc. La méthode d'élaboration des alliages Ni-W par électrodéposition ne permet donc pas l'obtention de la séparation des phases W, Ni et/ou Ni(W). D'une façon générale, on observe que les méthodes d'élaboration synthétiques chimiques ou physiques (électrodéposition, pulvérisation ...) aboutissent donc à la formation de solutions solides sans formations de phases isolées de Ni ou Ni(W) et de W.

1.3.1.2 La métallurgie des poudres (MP)

L'étude des alliages de Ni-W élaborés par la métallurgie des poudres n'est pas aussi répandue que l'étude des alliages Ni-W élaborés par ED dans la littérature. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à quelques études de Ni-W élaborés par frittage.

La première étude est celle menée par Genç *et al.* [Genç, Ayas, *et al.* 2012] qui ont élaborés un alliage de Ni-W contenant 30% de W en masse. La procédure expérimentale consiste à mélanger les poudres par l'intermédiaire d'un broyeur mécanique, puis fritter la poudre ainsi obtenue en faisant varier les conditions de frittage. La température varie : 800°C, 900°C et 1000°C. Pour le cas de figure où la température est de 1000°C, des paliers de 3 et 5 minutes ont été considérés. Pour éliminer toute contamination par le carbone lors du processus de frittage, les pistons en graphites furent recouverts d'un spray de nitrure de bore hexagonal (hBN). Cet échantillon sera dénommé SPS-1000-hBN. Les rampes de montée en température et refroidissement de 100°C/min sous une pression de 50 MPa ont été appliquées pour tous les échantillons.

Intéressons-nous dans un premier temps aux diffractogrammes obtenus des poudres avant broyage mécanique (Figure 1-10 a)) et après broyage (Figure 1-10 b)). Les mélanges analysés contiennent 30% massique de W et 70% massique de Ni.

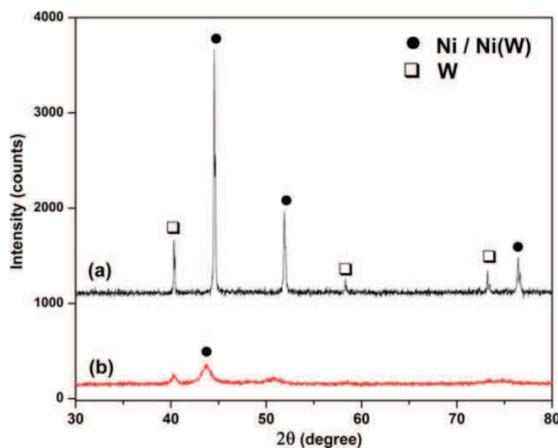


Figure 1-10: Diffractogrammes des poudres initiales Ni-30W (a) et après mélange mécanique pendant 48h (b) [Genç, Ayas, *et al.* 2012]

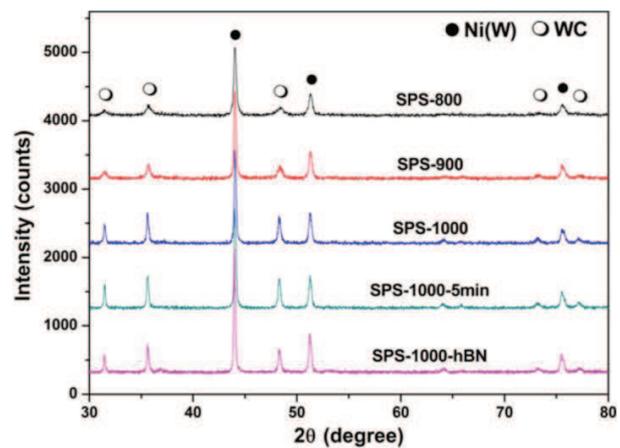


Figure 1-11 : Diffractogramme des échantillons Ni-30W élaborés par SPS montrant la présence des phases de Ni(W) et WC [Genç, Ayas, *et al.* 2012]

En analysant la Figure 1-10 (a), il apparaît que la poudre initiale avant broyage présente deux phases : le W pur et le Ni pur. La Figure 1-10 (b) présente les massifs obtenus après broyage mécanique. La même phase de W est présente, mais cette fois-ci le pic de Ni est associé à la solution solide Ni(W) de par le shift vers les faibles valeurs de l'angle 2θ de Bragg (soit donc vers les valeurs élevées de distance interréticulaire (d_{hkl})) (ce phénomène étant aussi apparu lors de l'élaboration d'échantillons par électrodéposition en ce qui concerne la position des pics de Ni(W)). La présence des pics de W après broyage mécanique Figure 1-10 (b)

indique clairement que tout le W n'a pas diffusé dans la maille de Ni. En appliquant la loi de Vegard, en se basant sur le shift des pics de Ni(W) on obtient une solubilité du W dans le Ni de 32.09 % en masse.

Après le processus de frittage par SPS, la Figure 1-11 démontre que le W a été contaminé et s'est transformé en une phase de carbure de tungstène WC. Un shift de la phase Ni(W) se produit vers les faibles valeurs de l'angle 2θ de Bragg (en comparaison avec les pics de Ni de la poudre initiale) démontrant la diffusion du W lors du processus de frittage. Une augmentation de la température de frittage et du palier entraîne une augmentation de l'intensité des pics de WC et une diminution de leur largeur probablement dû à une augmentation de la taille des grains ainsi qu'à la cristallisation d'un possible contenu amorphe. Des analyses Rietveld ont permis de quantifier le taux de carbures présent et, une augmentation de ces derniers de 14.29% en masse dans l'échantillon fritté à 800°C jusqu'à 16.96% dans celui fritté à 1000°C a été remarquée. Le maximum obtenu correspond à l'échantillon fritté à 1000° pendant 5 minutes.

Une telle augmentation en carbure de WC en lien avec une augmentation de la température de frittage et du temps de maintien indique la possibilité d'une carburation provenant du moule en carbone lors du processus de frittage. L'échantillon SPS-1000-hBN dont les moules en graphites ont été enduits d'un spray de nitrate de bore, présente lui aussi une phase WC estimée à 13.34% en masse. Cela correspond à 3% de moins que l'échantillon fritté sans spray hBN. Cela laisse supposer qu'une majeure partie du WC provient de la contamination lors du broyage mécanique.

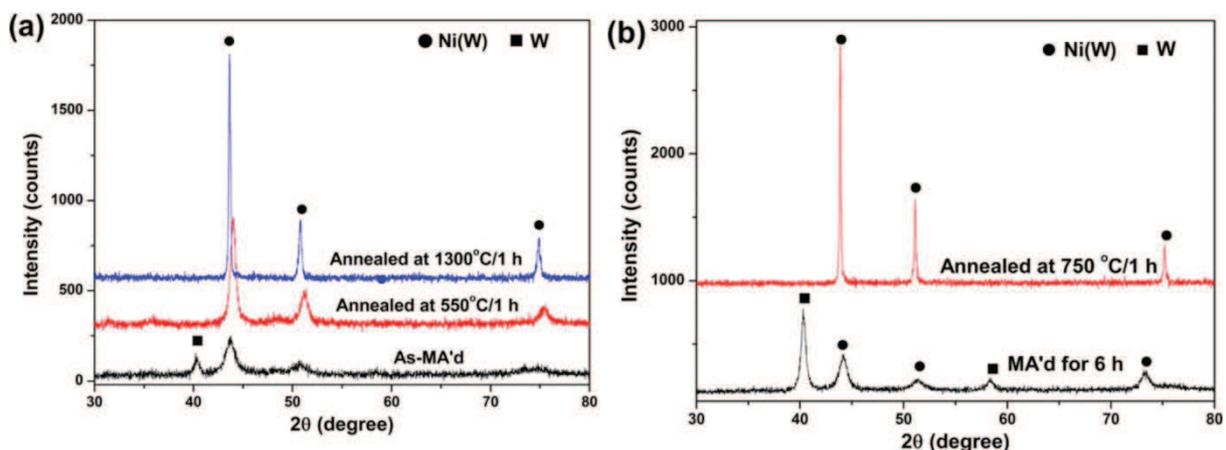


Figure 1-12: Diffractogramme de la poudre de l'échantillon Ni-30W broyée mécaniquement pendant 48h et ayant subi des recuits à 550-1300°C pendant 1h (a) Diffractogrammes de la poudre de Ni-30W broyée pendant 6h et ayant subi un recuit à 750°C pendant 1h sous Ar et H₂ [Genç, Ayas, et al. 2012]

La Figure 1-12 (ci-dessus) présente les diffractogrammes de la poudre Ni-30W utilisée pour élaborer les échantillons massifs décrits plus haut pour des conditions de broyages et de recuits différentes. Un résultat remarquable est le fait que dès un frittage à 550°C pendant 1 heure, la phase de W initialement présente après les broyages pendant 48h Figure 1-12 (a) et pendant 6h Figure 1-12 (b), disparaît. En outre, un shift des pics de Ni(W) vers les faibles valeurs de distance interréticulaire (d_{hkl}) se produit contrairement à ce qui a été obtenu précédemment (cf. Fig 12 (a)). Cette diminution se traduit en pourcentage massique de W dans la maille de Ni(W) qui est retombé à 21.87% en masse contre 32.09% précédemment obtenu.

Ainsi, le broyage mécanique favorise la diffusion du W dans la maille de Ni, mais un recuit thermique sous Ar et H₂ semble réduire cette diffusion de par le phénomène appelé « thermally induced amorphization » que nous traduirons par la suite « amorphisation induite thermiquement ». Ce phénomène peut s'observer à travers l'évolution des pics de diffraction et est très fréquent lorsque le broyage mécanique est utilisé. En effet, la disparition de pics de diffractions et/ou la transformation de pics larges (état initial) en des pics présentant l'allure d'halos (état après recuit thermique) laisse supposer une amorphisation induite thermiquement.

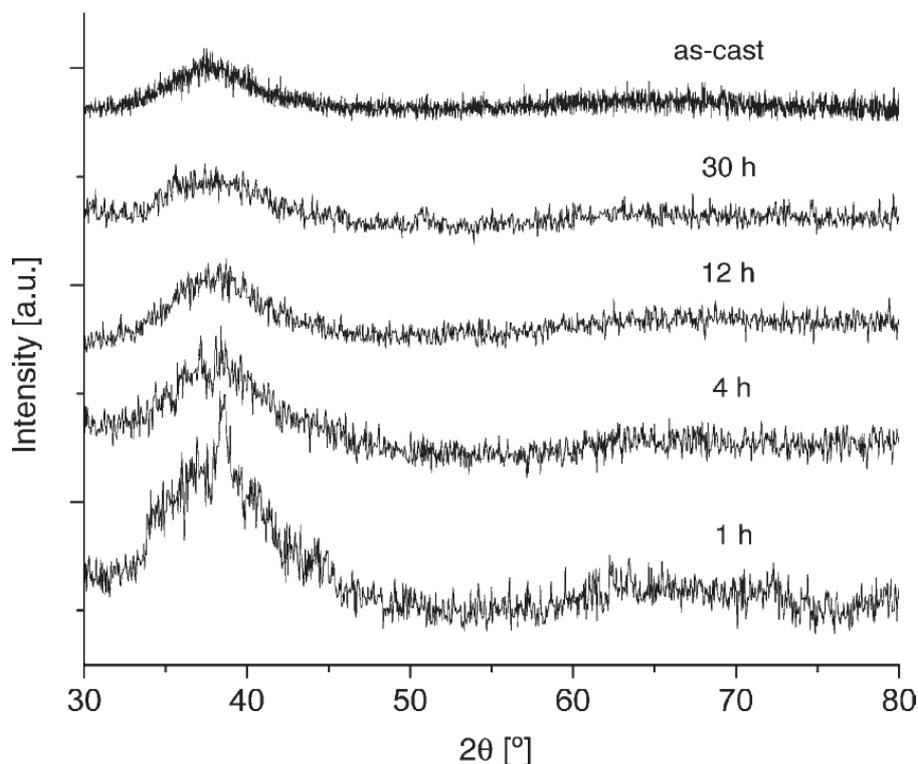


Figure 1-13: Diffractogrammes montrant l'évolution du processus d'amorphisation de pré alliés $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ en fonction du temps de broyage mécanique [Siegrist, Siegfried, and Löffler 2006]

La Figure 1-13 ci-dessus [Siegrist, Siegfried, and Löffler 2006] représente bien la transformation au cours de laquelle après 1 heure de broyage, un pic large est obtenu et, au bout de 12h et 30h de broyage un halo est observé.

La Figure 1-12 b) montre un tout autre résultat dans le sens où il y a bien disparition du pic de W, mais, cette fois-ci, la solubilité du W dans le Ni qui est de 16.68% en masse avant recuit augmente à 25.93% en masse après le recuit d'une heure. Les auteurs de ce travail supposent alors qu'il y a un couplage entre l'amorphisation induite thermiquement (disparition du W) et une dissolution de l'élément W.

Une autre étude [Genç, Öveçoğlu, *et al.* 2012], repose sur le frittage à 1300°C sans pression mécanique de poudres de Ni-W préalablement broyées mécaniquement pendant 48h. La composition des mélanges étudiés est Ni-20W, Ni-30W et Ni-40W (le chiffre correspondant au pourcentage initial massique de W dans le mélange). En comparaison, un échantillon de Ni pur a été fritté. Les diffractogrammes des différentes poudres obtenus sont présentés dans la Figure 1-14 ci-dessous :

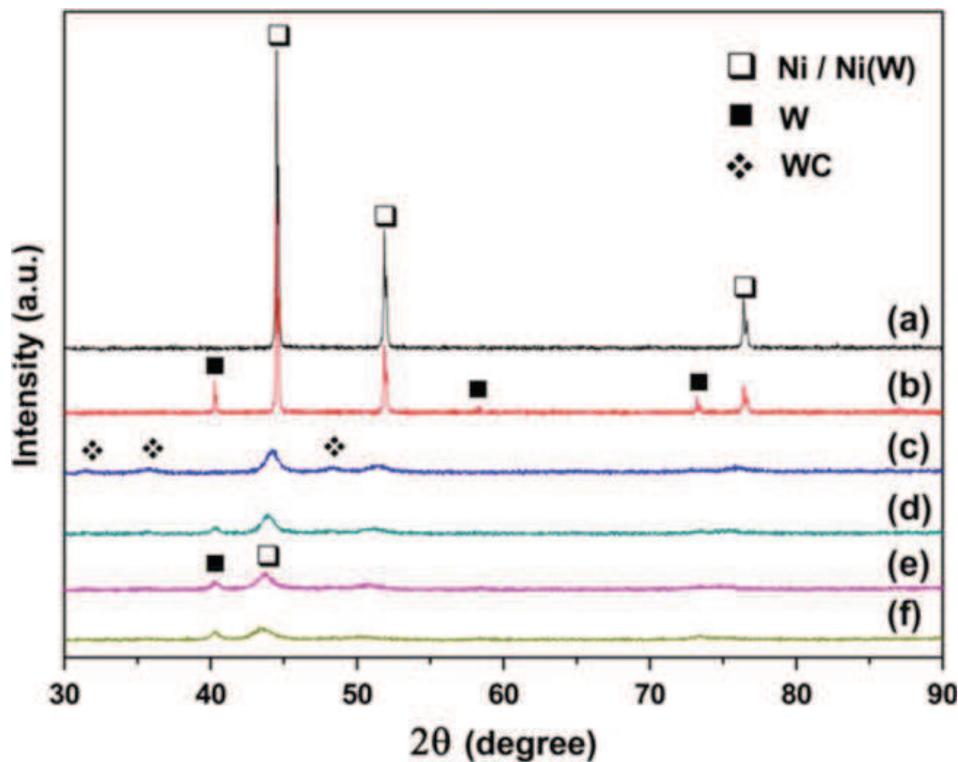


Figure 1-14 : Diffractogrammes de la poudre initiale de Ni (a), du mélange Ni-40W (b) de la poudre de Ni broyée mécaniquement pendant 48h (c), des poudres Ni20W (d) Ni30W (e) Ni40W (f) broyées mécaniquement pendant 48h. [Genç, Öveçoğlu, *et al.* 2012]

La présence de 3 phases caractéristiques apparait selon les mélanges. Lorsque la poudre de W est mélangée avec du Ni (après broyage), les phases Ni(W), W et WC se forment. La poudre initiale présente uniquement les pics caractéristiques de la phase de Ni. La poudre de Ni après broyage présente des pics de WC et de Ni. Dans ce cas de figure, Le WC provient du processus de broyage et plus particulièrement de l'abrasion des éléments du broyage. La présence des pics de W dans les mélanges post broyage Ni-20W, Ni-30W et Ni-40W démontre le fait qu'il n'y a pas eu diffusion totale du W dans le Ni.

Après cette étape de broyage, une pression uniaxiale de 400MPa est appliquée à froid pour compacter le mélange. Ensuite, des recuits à 1300°C sous Ar et H₂ pendant 1 heure permettent de fritter les poudres. Une fois le processus de frittage terminé, les diffractogrammes des échantillons massifs obtenus sont les suivants :

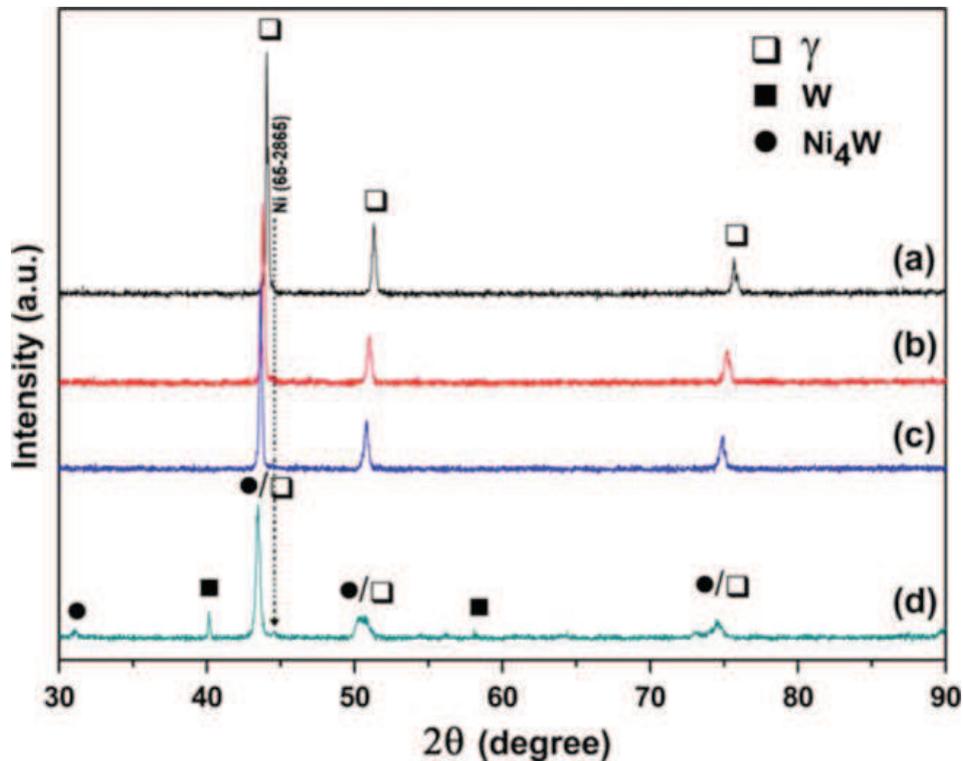


Figure 1-15: Diffractogrammes des échantillons frittés (a) Ni, (b) Ni-20 W, (c) Ni-30Wand (d) Ni-40 W. (la flèche insérée montre la position du Ni pur cfc) [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012]

Les pics de Ni sont une fois encore shiftés ce qui se traduit cette fois-ci par la diffusion du W et/ou du C dans la matrice de Ni. Les alliages Ni-20W (Figure 1-15 b)) et Ni-30W (Figure 1-15 c)) ne présentent que la phase γ du Ni. Le shift de ces pics correspondent à la diffusion du W dans la matrice de Ni. L'échantillon Ni-40W (Figure 1-15 d)) présente quant à lui la phase γ

de Ni mais aussi l'intermétallique Ni₄W. Les microstructures ainsi obtenues sont représentées dans la figure ci-dessous :

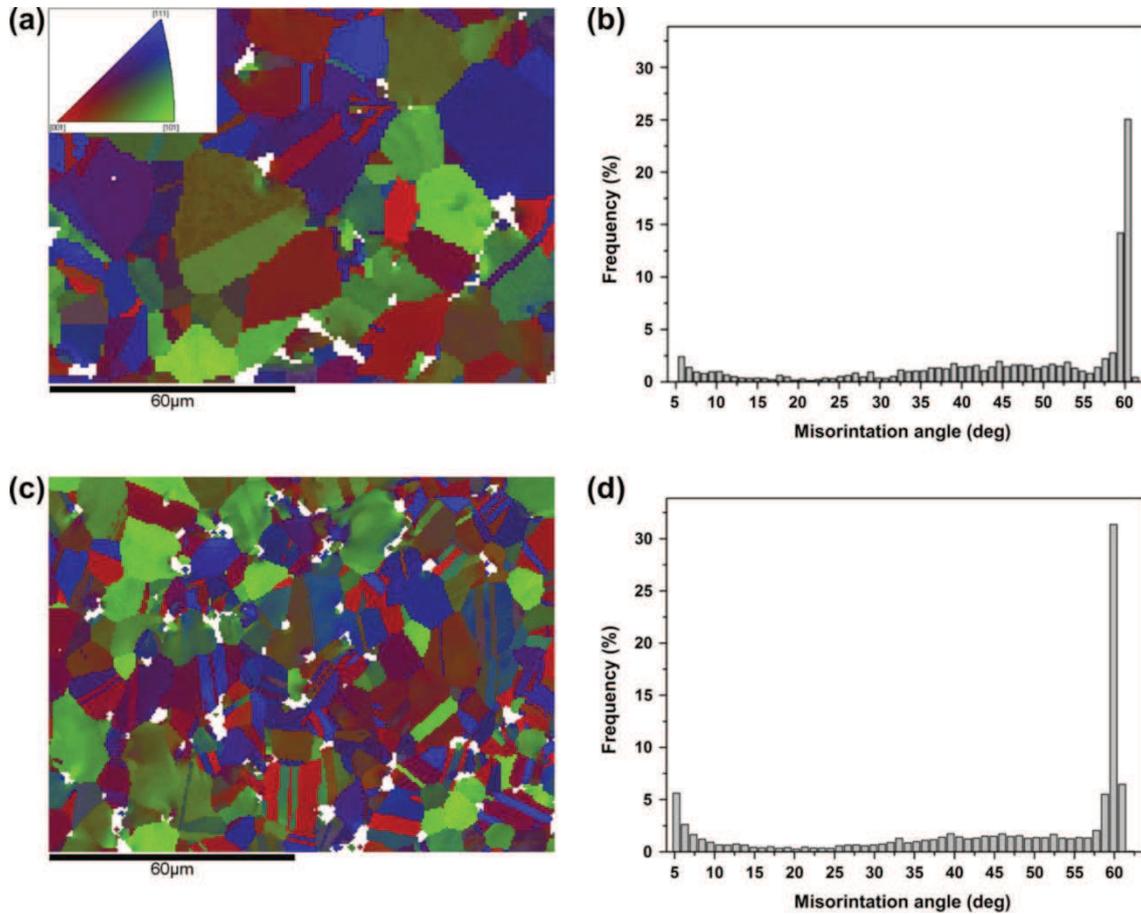


Figure 1-16 : Cartes d'orientations issues des EBSD des échantillons frittés de Ni (a) et de Ni-30W (c) et les distributions de désorientation des joints de grains du massif Ni (b) et Ni-30W (d) correspondantes. [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012]

La Figure 1-16 ci-dessus représente la microstructure du Ni et du Ni-30W massifs ainsi que la désorientation des joints de grain correspondantes. Les zones blanches correspondent à de la porosité. L'insert de la Figure 1-16 a) correspond aux orientations particulières. La cartographie EBSD d'orientation des grains de l'échantillon Ni-30W révèle la présence de grains dont la taille moyenne est de 13 µm et dont la distribution est quasiment équiaxe. La représentation des désorientations des joints de grains de Ni et de Ni-30W présente des propriétés similaires c'est-à-dire qu'elle est distribuée de manière aléatoire excepté la fraction élevée aux alentours de 60° qui correspond aux joints de type Σ3.

Ainsi, l'étude bibliographique des matériaux métalliques Ni(W) élaborés par diverses techniques apporte les conclusions suivantes :

1. Dans une très grande majorité des travaux, un shift du pic ou des pics de Ni apparaît.
2. Ce shift est assumé comme étant dû à la dissolution d'une partie ou de la totalité selon les cas de figure des atomes de tungstène dans la maille de Nickel.
3. Les atomes de W possédant un rayon atomique supérieur à celui du Ni, une expansion de la taille de la maille se produit et cela se traduit par un shift de la position du 2θ Bragg vers les faibles angles, ou encore une augmentation de la distance inter réticulaire.
4. Dans certains cas (non présentés dans cette section mais discutés après dans le manuscrit) des carbures et oxydes peuvent se former en plus de la phase Ni(W)).

Plus particulièrement, le broyage mécanique couplé à un procédé de frittage (avec ou sans pression mécanique) induit un shift des pics de Ni(W) de par la diffusion du W, selon les cas dans la matrice de Ni.

1. Le processus de frittage peut soit favoriser cette diffusion, soit la limiter. On parle alors de phénomène d'amorphisation induite thermiquement.
2. L'apparition de phases intermétalliques ou de carbures peut avoir lieu selon les conditions d'élaboration la contamination provenant du milieu environnant.

1.3.2 Diffusion du W dans le Ni – Application de la loi de Vegard

Nous l'avons vu dans la section précédente, la diffusion du W dans la matrice de Ni aboutissant à une solution solide Ni(W) de type cfc est un processus important à considérer lorsque nous abordons la microstructure et la structure des alliages Ni-W. En effet, cette solution solide impact de manière où d'une autre les propriétés mécaniques. Une relation empirique est utilisée en métallurgie, elle stipule que le paramètre de maille d'une solution solide de deux constituants peut être décrit par une loi des mélanges des paramètres de maille de ces deux constituants à la même température. Pour appliquer la loi de Vegard, les deux constituants sont supposés avoir la même structure cristalline. Dans notre cas, la loi se traduit ainsi :

$$a_{Ni_{(1-x)}W_x} = (1 - x)a_{Ni} + x a_W \quad (1)$$

Avec :

- $a_{Ni_{(1-x)}W_x}$: le paramètre de maille de la solution solide Ni(W)
- a_{Ni} : le paramètre de maille du Ni (A)
- a_W : le paramètre de maille du W (A)
- x : la fraction atomique de W dans la solution solide Ni(W)
- $1 - x$: la fraction atomique de Ni dans la solution solide Ni(W)

Etant donné que le W présente une structure cc et le Ni une structure cfc, il faut « transformer » le W en une structure cfc pour appliquer la loi de Vegard. Pour ce faire, il faut dans un premier temps appliquer le modèle des sphères dures. Les atomes sont alors considérés comme étant indéformables et en contact. Dans le cas d'une structure cubique centrée, le paramètre de maille a est lié au rayon atomique R par la relation suivante :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} R \quad (2)$$

De cette expression, le rayon (dans le cas d'une structure CC) peut être exprimé de la manière suivante :

$$R = \frac{\sqrt{3} a}{4} \quad (3)$$

Or, dans le cas d'une structure de type cfc, le paramètre de maille a et le rayon sont liés par la relation suivante :

$$a = \frac{4R}{\sqrt{2}} \quad (4)$$

Ainsi, en injectant l'expression du rayon R (calculé dans un cas cc) dans la nouvelle expression du paramètre de maille (dans le cas cfc), l'expression du paramètre de maille du W dans un cas cfc est obtenu et est alors considéré comme étant égal au paramètre de maille du W dans la solution solide Ni(W).

La loi de Vegard étant une loi empirique, il existe souvent des écarts par rapport à une évolution linéaire entre le paramètre de maille de la solution solide considérée et le % atomique de l'élément d'addition. Dans le cas du Ni(W) cette linéarité est cependant assez bien respectée comme l'atteste la figure ci-dessous :

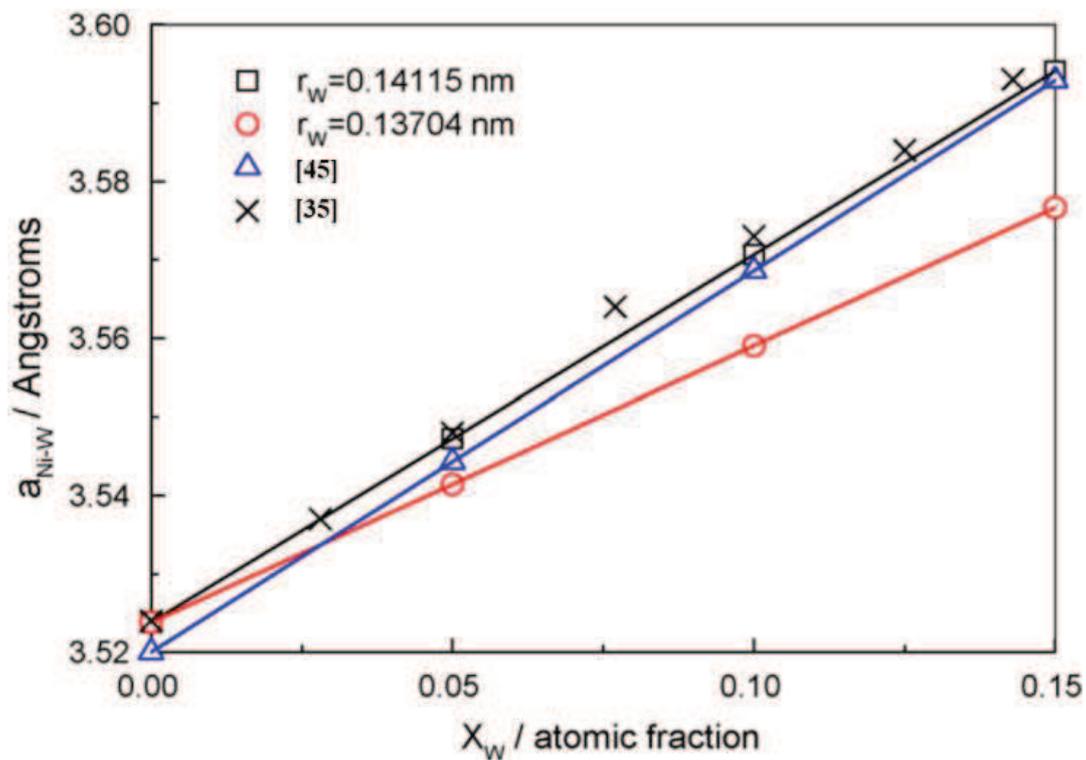


Figure 1-17: Evolution du Paramètre de maille a_{Ni-W} de la solution solide Ni(W) en fonction de la fraction atomique de W présente dans la solution (extraite de la loi de Vegard) [Juškeenas et al. 2009]

D'autres études corroborent une telle linéarité entre les deux grandeurs (le paramètre de maille de la solution solide a_{Ni-W} et la fraction atomique de W dans la solution solide x_W) [Argañaraz

et al. 2012; Kong *et al.* 2002; Genç, Öveçoğlu, *et al.* 2012; Genç *et al.* 2013; Juškešas *et al.* 2009; Genç, Ayas, *et al.* 2012].

Une étude récente contredit cependant cette linéarité et tend à montrer qu'il existe une déviation négative par rapport à l'évolution linéaire de la loi de Vegard [Indyka *et al.* 2014].

Nous verrons par la suite qu'en ce qui concerne nos alliages, la loi de Vegard s'applique et nous obtenons une évolution linéaire du paramètre de maille de la phase Ni(W) en fonction du taux de W (en fraction atomique).

1.3.3 Propriétés mécaniques

Cette section constitue une revue non exhaustive des propriétés mécaniques des alliages Ni-W obtenus par différents procédés d'élaboration présentés plus haut.

1.3.3.1 Duretés des alliages Ni-W

Pour déterminer les propriétés mécaniques des alliages Ni-W après élaboration, des essais mécaniques s'avèrent nécessaires. Différentes techniques ont été utilisées dans la littérature. La plus répandue étant l'essai d'indentation Vickers de par sa simplicité et sa rapidité de mise en œuvre. Qui plus est, les essais de duretés ne nécessitent pas de géométrie particulière d'échantillon. Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs obtenues en fonction du pourcentage de W, du procédé d'élaboration et des phases en présence dans les alliages Ni-W :

Taux de W dans l'alliage Ni(W) (% massique)	Procédé d'élaboration	Dureté (GPa)	Réf.	Phases en présence
0	Broyage mécanique + Frittage	1.59 +/- 0.05	[Genç, Öveçoğlu, <i>et al.</i> 2012]	Ni pur (inséré à titre de comparaison)
30	Broyage mécanique +	4.23 +/- 0.23	[Genç <i>et al.</i> 2013]	WC / Ni(W) / WO ₂

SPS				
20	Broyage mécanique + Frittage	2.02+/-0.06	[Genç, Öveçoğlu, <i>et al.</i> 2012]	Ni(W) / W / Ni ₄ W
30	Broyage mécanique + Frittage	2.27 +/- 0.12	[Genç, Öveçoğlu, <i>et al.</i> 2012]	Ni(W) / W / Ni ₄ W
40	Broyage mécanique + Frittage	4.2 +/- 0.25	[Genç, Öveçoğlu, <i>et al.</i> 2012]	Ni(W) / W / Ni ₄ W
9	Electrodéposition	4.0	[Rupert and Schuh 2010]	Ni(W)
17	Electrodéposition	5.6	[Rupert and Schuh 2010]	Ni(W)
22	Electrodéposition	5.9	[Rupert and Schuh 2010]	Ni(W)
31	Electrodéposition	6.6	[Rupert and Schuh 2010]	Ni(W)
37	Electrodéposition	6.8	[Rupert and Schuh 2010]	Ni(W)
41	Electrodéposition	6.9	[Rupert and Schuh 2010]	Ni(W)
48	Electrodéposition	7.1	[Rupert and Schuh 2010]	Ni(W)
55	Electrodéposition	7.1	[Rupert and Schuh 2010]	Ni(W)
40	Electrodéposition	5.4	[Yamasaki 2010]	Ni(W)
43	Electrodéposition	6.6	[Yamasaki 2010]	Ni(W)
45	Electrodéposition	6.3	[Yamasaki 2010]	Ni(W)

Étude bibliographique

47.7	Electrodéposition	6.7	[Yamasaki 2010]	Ni(W)
55	Electrodeposition	7	[Takigawa <i>et al.</i> 2011]	ND
14	Electrodeposition	1.3	[Wulff, Mishin, and Grivel 2012]	ND
48	Electrodeposition	6.1	[Lammel <i>et al.</i> 2012]	Ni(W)

Tableau 1-2: Valeurs de dureté d'alliages de Ni(W) rencontrées dans la littérature

L'évolution de la dureté en fonction du pourcentage de W présent dans les alliages est représentée dans les graphiques ci-dessous. La légende du graphique mentionne la référence ainsi que le procédé d'élaboration des alliages considérés.

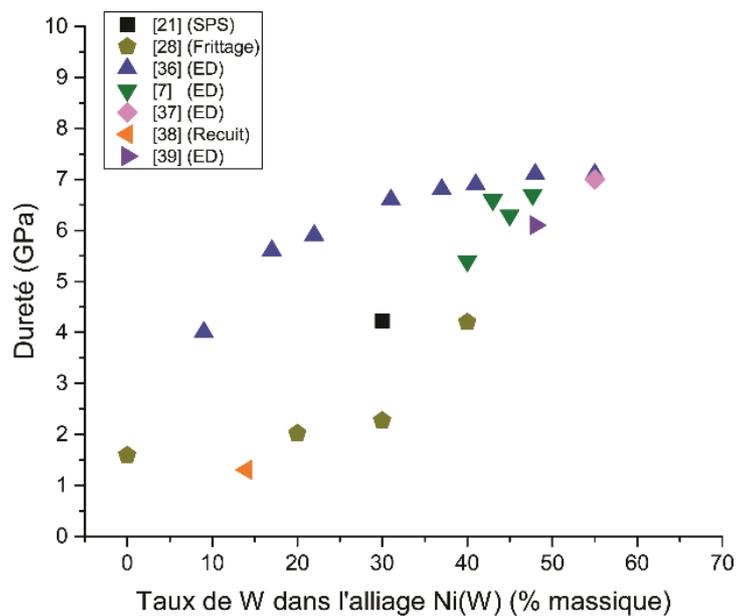


Figure 1-18: Evolution de la dureté en fonction du taux de W rencontrée dans la littérature

Nous constatons très clairement qu'une augmentation du pourcentage de W dans les alliages induit une augmentation de la dureté finale de l'alliage et ce quel que soit la méthode d'élaboration considérée.

Nous remarquons cependant deux tendances qui semblent dépendre du procédé d'élaboration en ce qui concerne l'évolution de la dureté en fonction du pourcentage de W. En effet, la figure ci-dessous met en évidence ces deux tendances :

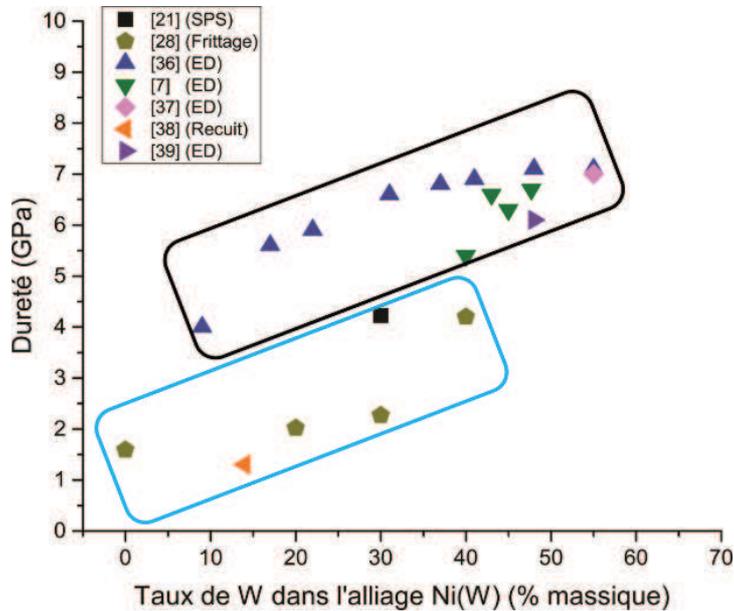


Figure 1-19: Dépendance de la dureté en fonction du taux de W et du procédé d'élaboration des alliages Ni-W

Nous remarquons qu'il existe une zone délimitée par le rectangle noir qui concerne les alliages élaborés par ED et une zone délimitée par le rectangle bleu clair concernant les alliages élaborés par MP ou recuit thermique. Ces deux tendances ne s'avèrent pas être un artefact. La loi de Hall-Petch est la loi sous-jacente qui permet d'expliquer une telle évolution entre les deux méthodes d'élaboration. Nous allons expliquer ce phénomène et faire le lien avec cette courbe (Figure 1-19) dans la section suivante portant sur la loi de Hall-Petch [Hall 1951; Petch 1953].

1.3.3.2 Loi de Hall-Petch dans les alliages Ni-W

De manière générale, la diminution de la taille des grains présents dans un matériau cristallin se traduit par une augmentation de la contrainte d'écoulement. Ce comportement est régi par la loi de Hall-Petch [Hall 1951; Petch 1953]. Il s'agit d'une loi empirique qui est régit par la relation suivante :

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \times d^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Avec :

σ_y : la contrainte d'écoulement

σ_0 : la friction du réseau

k : la pente symbolisant le durcissement par raffinement de la taille des grains

d : le diamètre moyen des grains

Il s'agit donc d'une loi linéaire valide dans le domaine des tailles de grains possédant une taille allant du micromètre à quelques nanomètres. Comme indiquée dans la figure ci-dessous :

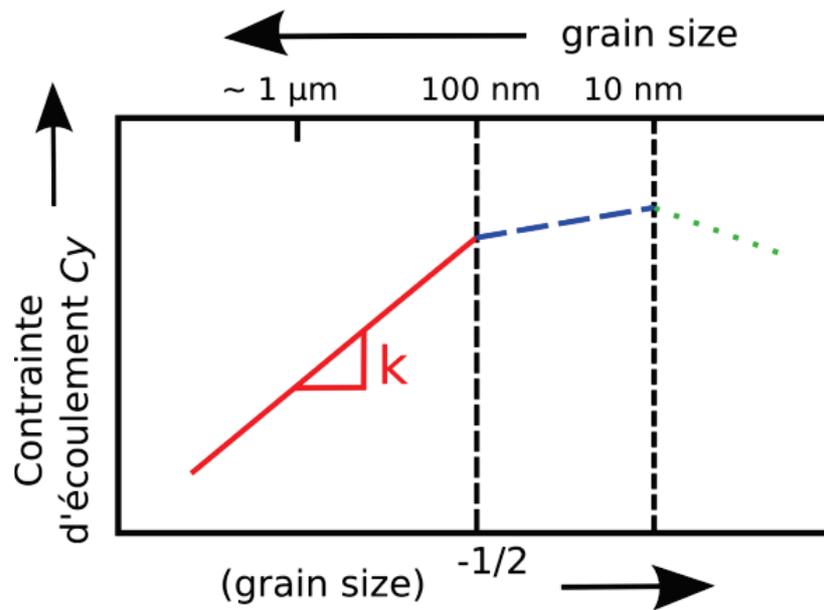


Figure 1-20: Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la taille des grains et de l'inverse de la racine carré de la taille des grains.

Un résultat remarquable provient du fait que trois domaines semblent régir l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la taille des grains (où plus précisément de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains). En effet, la courbe représentée ci-dessus montre la présence de trois domaines linéaires chacun d'entre eux présentant une valeur de pente k différente. Nous rappelons que la contrainte d'écoulement telle que définit dans la loi de Hall-Petch est mesurée à 0.2% de déformation plastique. Il est généralement admis qu'à un tel pourcentage de déformation irréversible, la majorité des grains du polycristal étudié sont entrés en plasticité. Cependant, comme l'ont montré Saada et Dirras [Saada and Dirras 2009], ceci ne s'applique que pour des polycristaux conventionnels (zone 1 de la figure ci-dessus).

D'une façon très schématique, l'empilement des dislocations (et donc des contraintes qu'elles génèrent) présentes aux joints de grain est considéré comme étant un des mécanismes clé qui régit cette augmentation significative de la contrainte d'écoulement en lien avec la

diminution de la taille des grains. Cette prédiction n'est cependant plus valable à partir d'une certaine taille de grains (dans le domaine nanométrique en particulier) où une inversion de la contrainte d'écoulement peut être observée (inversion de la loi de Hall-Petch). La pente de la droite devient alors négative (pointillés verts de la Figure 1-20). Différentes explications ont été données pour justifier un tel comportement. En règle générale, il est admis que dans le domaine nanométrique (dizaine ou quelques dizaines de nanomètres en fonction des matériaux) [Morris 2010], il n'y a pas suffisamment d'espace pour permettre l'accumulation de dislocations dans les grains : une fois émis, une dislocation est rapidement absorbée par le joint de grain adjacent, ce qui empêche toute forme de durcissement [Schjøtz and Jacobsen 2003]. Dans le cas des alliages de Ni-W, cette inversion a été expliquée par Schuh *et al.* [Schuh, Nieh, and Iwasaki 2003] :

Les mécanismes à l'origine de l'inversion de la loi de Hall-Petch sont diffusifs, et sont limités par la diffusivité des joints de grains. Dans une solution solide, tous les atomes de l'alliage doivent redistribuer la déformation de manière diffusive afin de maintenir une homogénéité chimique. Dans un alliage binaire déformé à vitesse constante, la déformation est gouvernée par une diffusivité effective, qui est en définitive un mélange entre la diffusivité de l'espèce majoritaire D_{Ni} et la diffusivité de l'espèce minoritaire D_W . Etant donné que dans le cas des alliages Ni-W, le processus majoritaire du renforcement mécanique est lié aux joints de grains ces deux valeurs correspondent alors à la diffusivité des joints de grains.

Lorsqu'un processus de diffusion double (cas d'un alliage binaire) implique une migration des joints de grain, la diffusion effective est donnée par une loi des mélanges des deux espèces :

$$D_{eff} = D_W(1 - c_W) + D_{Ni}c_W \quad (6)$$

Avec :

D_{eff} : la diffusivité effective de l'alliage Ni-W

D_W : la diffusivité du W

D_{Ni} : la diffusivité du Ni

c_W : la concentration atomique du W

Une équation a même été construite pour prendre en considération la taille critique des grains des alliages de Ni-W. Il s'agit de l'équation suivante :

$$d_{Ni-W}^i = \left[\frac{D_W}{D_{Ni}} (1 - c) + c \right]^{\frac{2}{7}} d_{Ni}^i \quad (7)$$

Avec :

d_{Ni-W}^i : la taille critique des grains des alliages de Ni-W

d_{Ni}^i : la taille critique des grains de Ni purs

D_W : la diffusivité du W

D_{Ni} : la diffusivité du Ni

c : le pourcentage atomique de W dans le matériau

Les figures ci-dessous sont extraites de la littérature et illustrent ce changement de pente pour des valeurs de taille de grains nanométriques. Les études ont été réalisées en considérant non pas l'évolution de la contrainte d'écoulement, mais l'évolution de la dureté.

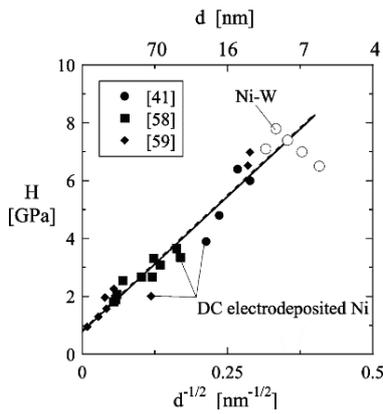


Figure 1-21: Dureté Vickers en fonction de l'inverse de la taille des grains de Ni(W) [Schuh, Nieh, and Iwasaki 2003]

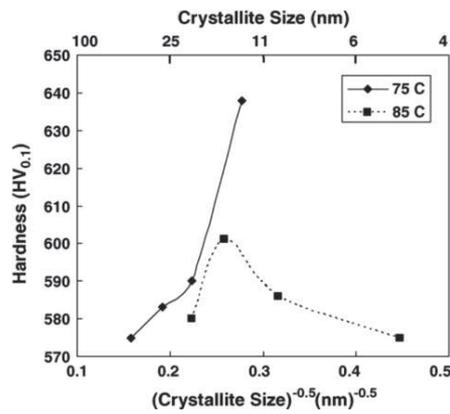


Figure 1-22: Dureté Vickers en fonction de l'inverse de la taille des grains de Ni(W) [Sriraman, Sundara Raman, and Seshadri 2006]

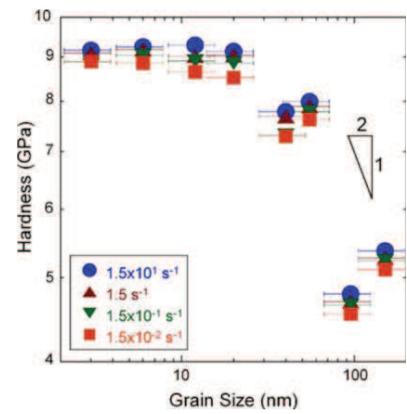


Figure 1-23: Dureté Vickers en fonction de la taille des grains de Ni(W) [Trelewicz and Schuh 2007]

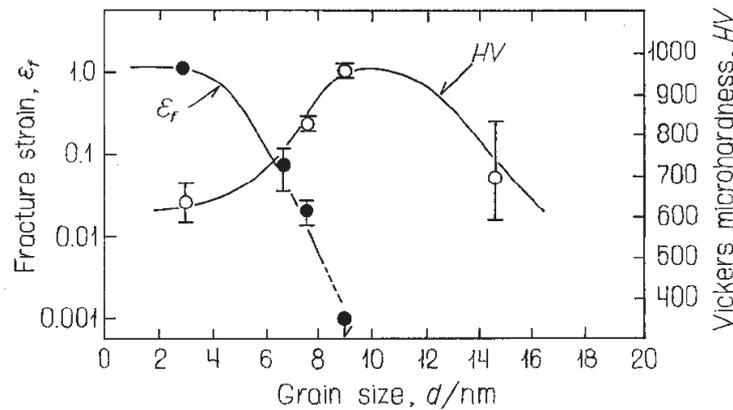


Figure 1-24: Dureté Vickers en fonction de la taille des grains de Ni(W) [Yamasaki 2010]

Les différents auteurs sont unanimes et s'accordent sur le fait que la valeur de taille de grains critique est aux alentours de 10 nm pour des alliages Ni-W [Yamasaki *et al.* 2007; Sriraman, Sundara Raman, and Seshadri 2006; Trelewicz and Schuh 2007; Schuh, Nieh, and Iwasaki 2003]. Ces études portent sur des tailles de grains nanométriques. Qu'en est-il lorsqu'il s'agit d'étudier des alliages présentant une taille de grain micrométrique ?

Revenons à l'évolution de la dureté en fonction du pourcentage de W présent dans les alliages Ni-W de la section précédente (Figure 1-19). Si l'on trace l'évolution de la dureté en fonction de la taille des grains et non pas en fonction du % de W, nous obtenons les graphiques ci-dessous. Les deux domaines respectivement noir et bleu ciel sont reproduits sur la figure de droite.

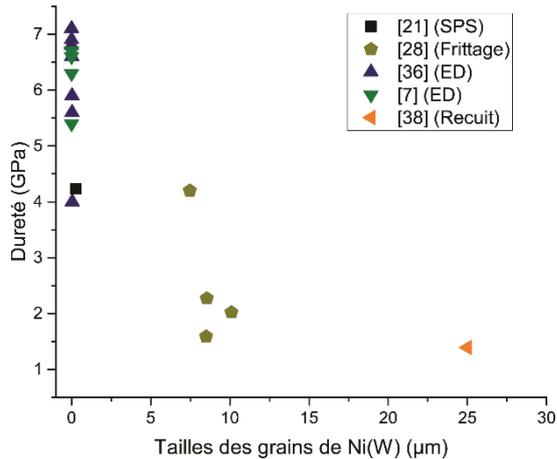


Figure 1-25: Evolution de la dureté en fonction de la taille des grains issue de la littérature

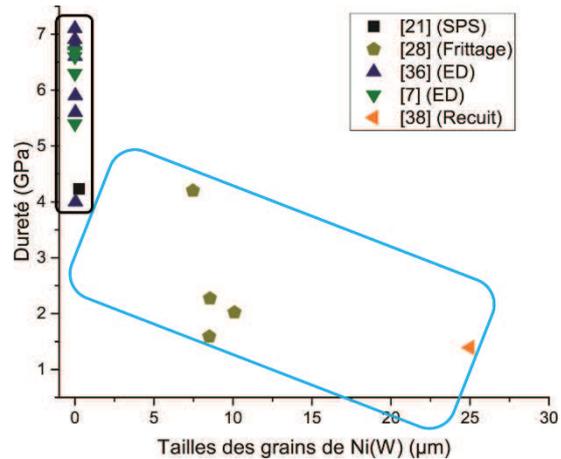


Figure 1-26: Délimitation de deux domaines lors du passage nm -> µm

Ainsi, les deux zones délimitées précédemment semblent dépendre de manière assez nette du procédé d'élaboration via la taille des grains de Ni(W) des alliages considérés. En effet, des procédés d'élaboration favorisant la croissance des grains tels que le frittage ou le recuit thermique conduisent de manière générale à une taille des grains micrométrique d'où une telle différence de comportement.

1.3.3.3 Essais de traction et compression d'alliages Ni-W

A notre connaissance, mis à part des essais de compression (voir ci-dessous), il n'existe à ce jour aucun essai de traction et jusqu'à ce jour, aucun essai de traction sur des alliages massifs de Ni-W obtenus par MP, contrairement aux matériaux obtenus par ED [Giga *et al.* 2006; Iwasaki, Higashi, and Nieh 2004; Matsui, Takigawa, and Uesugi 2013].

Les courbes correspondantes aux essais de compression à une vitesse de déformation de 10^{-4} s^{-1} obtenus à température ambiante issus de [Genç, Öveçoğlu, *et al.* 2012] d'échantillons Ni-W consolidés par frittage sans pression après broyage mécanique des poudres et compaction à froid, sont reproduites ci-dessous.

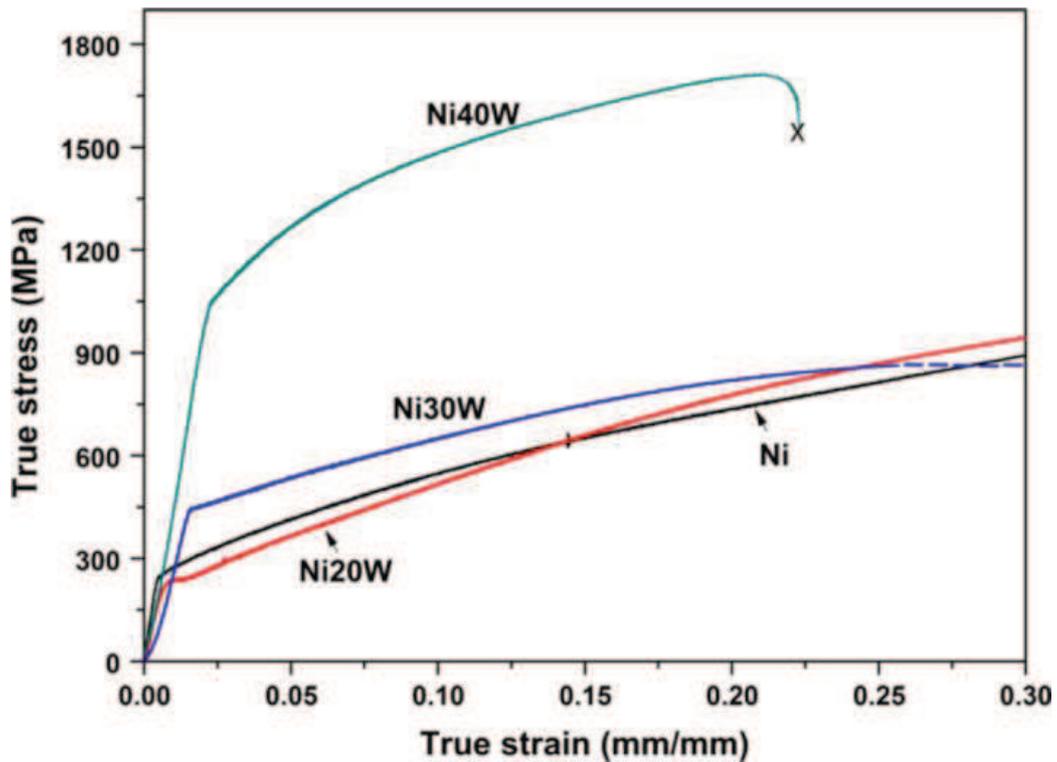


Figure 1-27: Essais de compression menés sur des échantillons de Ni-W élaborés par frittage sans pression [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012]

Comme la Figure 1-27 ci-dessus l'indique, les courbes de compressions contrainte-déformation vraies de tous les échantillons présentent deux régions distinctes : une partie correspondant au régime élastique suivie d'une zone correspondant au régime plastique. L'alliage possédant 40% en masse de W présente le maximum de résistance à la compression (1700 MPa cf. Tableau 1-3) et se rompt à un pourcentage de déformation d'environ 22% (la déformation atteinte au maximum de compression étant de 21% environ). La formation de la phase intermétallique Ni_4W et la présence de particule de W au sein de la microstructure participent à la valeur élevée de la résistance à la compression de cet échantillon. Il s'agit en outre du seul échantillon à s'être fracturer durant les essais de compression en comparaison des autres échantillons de cette étude.

Le Tableau 1-3 ci-dessous, reporte les valeurs de limite élastique en fonction du taux de W présent au sein des alliages :

Echantillon	% massique de W	Limite élastique (MPa)
Ni	0	246
Ni-20W	20	227
Ni-30W	30	441
Ni-40W	40	1043

Tableau 1-3: Limite élastiques d'alliages de Ni-W [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012]

Il apparait comme indiqué par le tableau ci-dessus, que l'augmentation de la limite élastique est liée au pourcentage de W présent dans l'échantillon considéré. Hormis l'échantillon Ni-20W dont la limite élastique (227 MPa) est inférieure à celle du Ni pur (246 MPa), tous les autres alliages présentent une limite élastique qui augmente avec l'ajout de W.

Les essais de traction sur des échantillons obtenus par ED sont reproduits ci-après. La Figure 1-28 démontre la dépendance significative entre la résistance à la traction et la taille des grains.

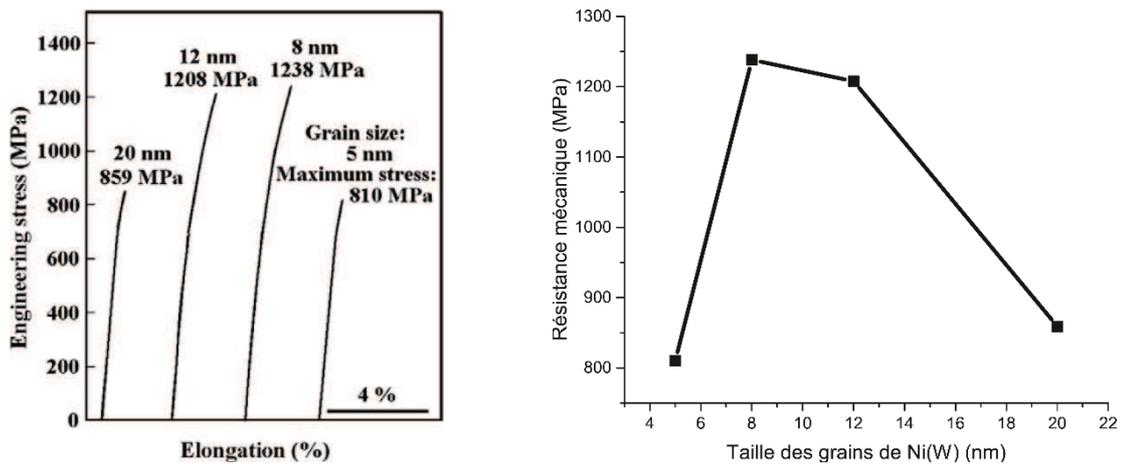


Figure 1-28: Essais de traction sur des échantillons de Ni-W élaborés par électrodéposition (à gauche). Résistance mécanique en fonction de la taille des grains de Ni(W) (à droite) [Giga et al. 2006]

La résistance mécanique évolue de manière croissante en fonction de la taille des grains jusqu'à une taille de grains critique (12 nm), la résistance mécanique décroît alors pour atteindre la valeur de 859 MPa lorsque la taille des grains est de 20 nm. Ce résultat est en parfaite adéquation avec la loi de Hall-Petch appliquée aux matériaux Ni-W dont la taille de grains est nanométrique. Il s'avère en effet qu'on assiste dans ce cas de figure à une chute de la linéarité de la loi de Hall-Petch comme l'atteste la figure ci-dessous :

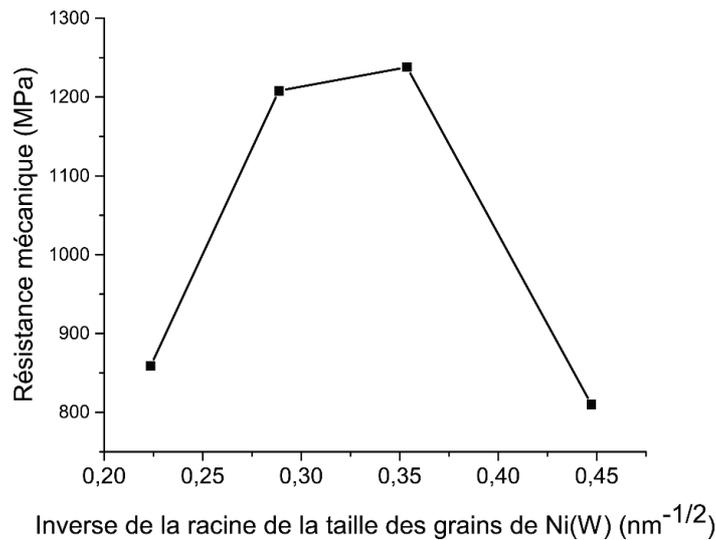


Figure 1-29: Résistance mécanique en fonction de l'inverse de la taille des grains de Ni(W) [Giga et al. 2006]

Une autre étude a permis d'aboutir à des courbes de traction sur quatre alliages Ni-W [Iwasaki, Higashi, and Nieh 2004]. Les courbes de traction de ces échantillons obtenus par ED à des différents taux de densités de courant sont représentées sur la Figure 1-30. La résistance à la traction varie de 815 MPa à 1032 MPa. Cette variation est probablement due à la présence de nano pores résiduels présents au sein de ces alliages.

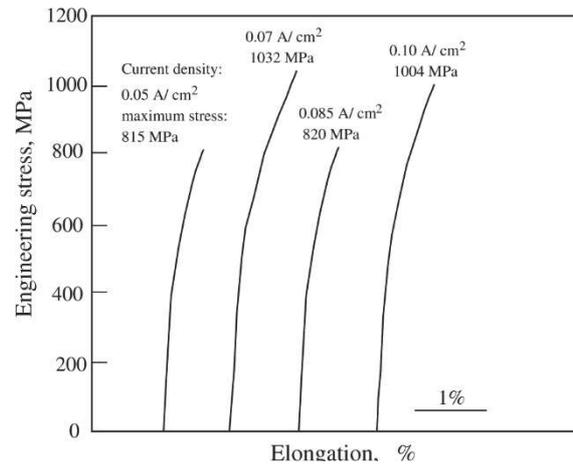


Figure 1-30: Essais de traction sur des échantillons de Ni-W élaborés par électrodeposition [Iwasaki, Higashi, and Nieh 2004]

En termes de mécanismes de déformation/endommagement, il a été proposé que la rupture de ces alliages Ni-W nanocristallins électrodéposés se produit par interconnexion des vides résultant d'un glissement aux joints de grains et à la formation de cupules à la surface. Ces derniers présentent une taille d'approximativement 2,5 à 25 fois plus large que la taille des nanograins [Iwasaki, Higashi, and Nieh 2004].

Si les matériaux élaborés par ED présentent d'une manière générale une résistance mécanique acceptable, force est de constater (et comme cela est quelque peu attendu) que la ductilité correspondante est assez limitée, voire très limitée. La figure Figure 1-31, montre de façon évidente qu'une ductilité suffisante peut être obtenue tout en conservant une bonne résistance mécanique. Notons que dans ce cas, la taille des grains est de l'ordre de 20 nm.

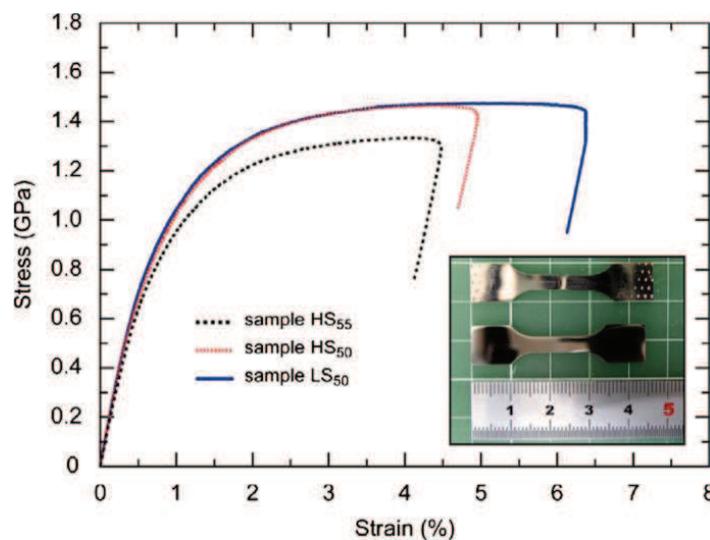


Figure 1-31: Essais de traction d'alliages de Ni-W électrodéposés [Matsui, Takigawa, and Uesugi 2013]

1.4 Conclusion partielle

Cette étude bibliographique a permis de mettre en avant un certain nombre d'éléments:

- La littérature abonde d'études effectuées sur des alliages Ni-W élaborés par ED.
- Les alliages obtenus par ED présentent une solution solide Ni(W) dont la teneur en W dans la maille de Ni suit une évolution conforme à la loi de Vegard.
- Les alliages dont la taille des grains et nanométrique suivent un comportement similaire à loi de Hall-Petch. Une taille critique de l'ordre de 8 nm induit une inversion de la loi de Hall-Petch.
- Une augmentation de la taille des grains induit une diminution de la dureté globale de l'alliage Ni-W.
- Peu d'études portent sur une élaboration d'alliages massifs Ni-W par MP.
- Lorsqu'elles existent, les seules données concernent des essais de compression. Comme pour les matériaux élaborés par ED, les essais de compression indiquent une limite élastique liée au pourcentage de W initialement présent dans les alliages.

Qu'en est-il de l'élaboration d'alliages Ni-W par Métallurgie des Poudres (MP), notamment par SPS? Comment évoluent les propriétés? Quels sont les mécanismes de déformations sous-jacents? Dans les chapitres qui suivent et qui constituent le cœur de notre travail, nous essayerons de répondre à ces questions et à bien d'autres encore.

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

Remarque : Nous avons opté de manière délibérée de ne pas écrire un chapitre spécifique aux techniques expérimentales. Ce n'est pas habituel mais au regard du nombre de techniques utilisées et pour ne pas faire une séparation qui serait artificielle de fait, nous avons choisi plutôt de décrire ces techniques au fur et à mesure de leur utilisation, dans les chapitres idoines.

2 Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

Dans ce chapitre, les alliages Ni-W élaborés lors de cette thèse vont être présentés. Les différentes étapes d'élaboration vont être discutées et les propriétés finales seront analysées.

2.1 Élaboration des matériaux métalliques biphasés

Comme pour tout procédé de métallurgie des poudres, il faut partir comme son nom l'indique de poudres initiales.

2.1.1 Poudres initiales

Les différents alliages de Ni-W ont été élaborés à partir de poudres initiales provenant de Sigma Aldrich (Saint-Louis, USA) pour le W et un premier Nickel, et Alfa Aesar (Massachusetts, USA) pour une deuxième poudre de Ni. La poudre de Ni provenant de Sigma Aldrich a d'ores et déjà été utilisée dans le cadre des travaux de thèse de Dutel [Dutel *et al.* 2013].

Deux mélanges ont donc été considérées afin d'aboutir à des échantillons massifs post SPS. Pour des raisons de simplification, dans la suite du manuscrit, les compositions dont le Ni provient de Sigma Aldrich seront notés Ni-xxW (xx représentant le pourcentage initial massique de W dans le mélange). En se basant sur le même principe, les échantillons issus d'Alfa Aesar seront désignés AANi-xxW (AA pour Alfa Aesar, xx représentant le pourcentage massique de W dans le mélange). Les certificats de pureté (> 99.99%) des différentes poudres sont joints en annexe (Annexe 1, 2 et 3). Les résultats correspondant au mélange AANi-xxW seront quant à eux détaillés en annexe (Annexe 5).

Un analyseur de la taille des particules par diffraction au laser (Shimadzu modèle SALD-2300) a été utilisé pour mesurer la taille des différentes particules. Ce dernier permet un intervalle de mesures allant d'une taille de particule de 17 nm à 2500 μm . Les résultats sont présentés ci-dessous (cf. Figure 2-2, Figure 2-4 & Figure 2-6). La taille moyenne des agglomérats de Ni provenant de Sigma Aldrich (Ni) est de 10.8 μm , celle des agglomérats de Ni venant d'Alfa Aesar (AANi) est de 252.7 μm . Pour ce qui est de la taille des agglomérats de

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

W, on aboutit à une valeur moyenne de 0.6 μm . Le choix de considérer deux granulométries différentes pour le Ni réside dans le souhait de comparer l'impact de la taille des grains de Ni sur les propriétés mécaniques d'alliages Ni-W.

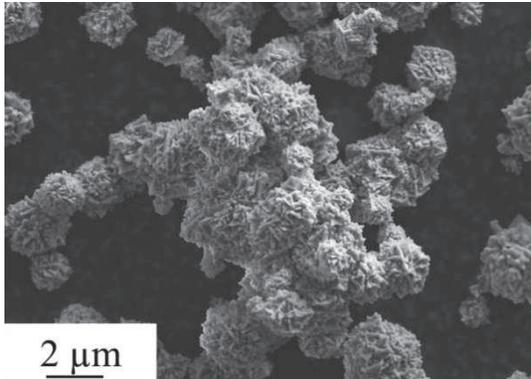


Figure 2-1: Imagerie MEB de la poudre de Ni (Sigma Aldrich)

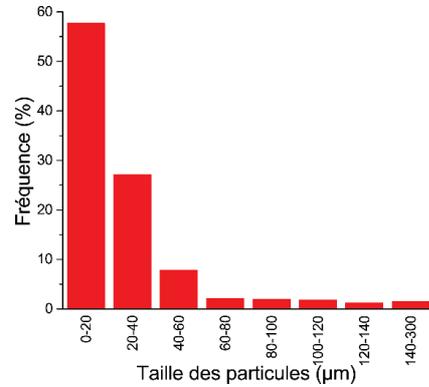


Figure 2-2: Répartition de la taille des particules de la poudre de Ni (Sigma Aldrich)



Figure 2-3: Imagerie MEB de la poudre de Ni (Alfa Aesar)

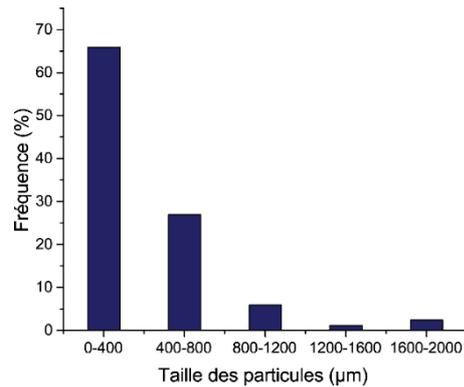


Figure 2-4: Répartition de la taille des particules de la poudre de Ni (Alfa Aesar)

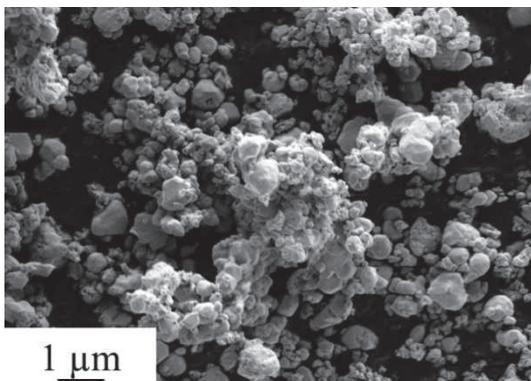


Figure 2-5: Imagerie MEB de la poudre de W (Sigma Aldrich)

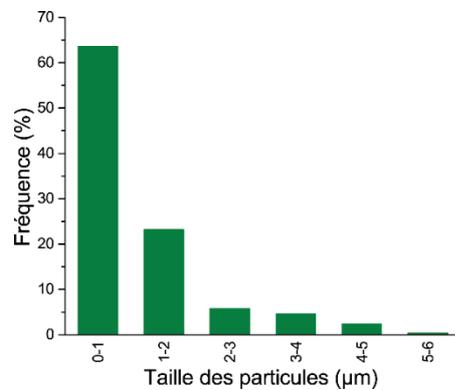


Figure 2-6: Répartition de la taille des particules de la poudre de W (Sigma Aldrich)

2.1.2 Mélange des poudres par mélangeur tridimensionnel Turbula

Etant donné que nous considérons des matériaux biphasés dont nous envisageons de faire varier les proportions de Ni et de W, la question du mélange de nos poudres s'est posée. Dans la section concernant l'élaboration des alliages Ni-W, nous avons pu constater que l'utilisation d'un broyeur mécanique aboutissait à une contamination de la poudre engendrant la diffusion du W dans la matrice de Ni permettant ainsi d'obtenir une solution solide de Ni(W) ainsi que l'apparition de carbures provenant du processus inhérent au broyeur mécanique [Siegrist, Siegfried, and Löffler 2006; Genç, Öveçoğlu, *et al.* 2012]. Pour pallier à d'éventuelles modifications des mélanges des poudres (diffusion du W dans le Ni et/ou présence de carbures), nous avons écarté le broyeur mécanique comme procédé de mélange des poudres de Ni et de W. D'autres techniques existent permettant d'obtenir un mélange de poudres réparties dans un mélange de manière homogène telles que les mélangeurs à pales ou les mélangeurs bi-vis. Or, dans notre cas, nous ne voulons pas d'intervention extérieure autre que les poudres elles-mêmes et le récipient qui les contiennent pour participer au mélange afin d'éviter au maximum toute déformation de celles-ci. Une technique répandue est celle consistant à utiliser un Turbula qui est un mélangeur à retournement fonctionnant sur la combinaison de trois mouvements: une translation, une rotation et une inversion. Il s'agit donc d'un mouvement tridimensionnel s'approchant d'un mouvement chaotique.

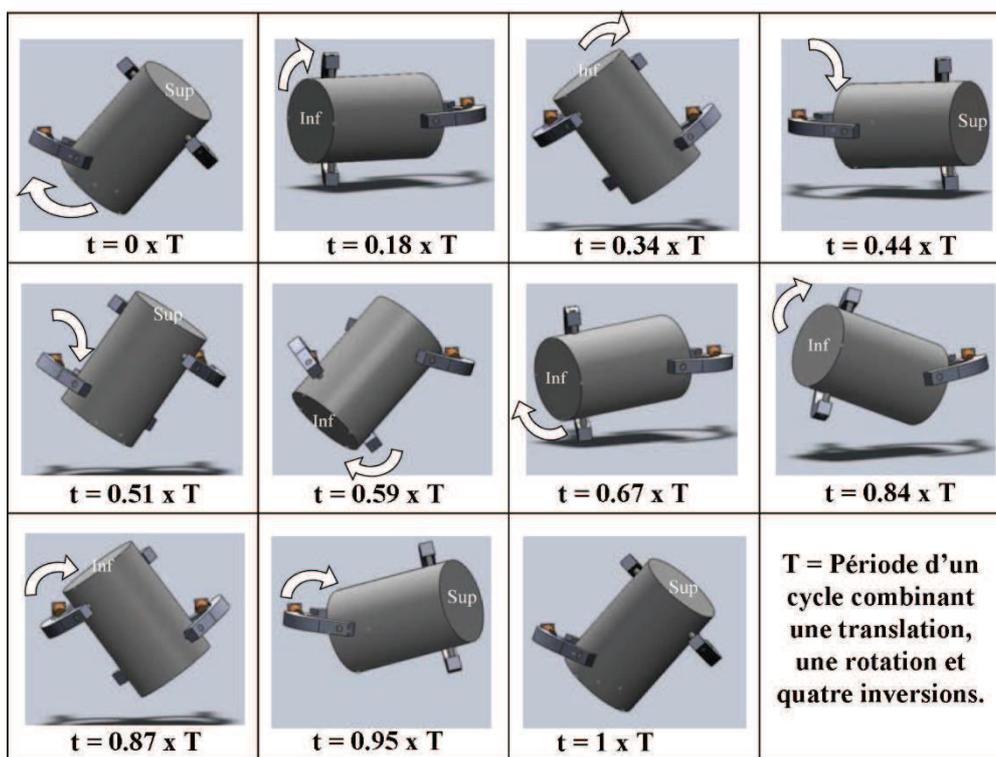


Figure 2-7: Décomposition du mouvement du Turbula sur une période T [Mayer-laigle 2012]

La Figure 2-7 [Mayer-laigle 2012] ci-dessus décompose le mouvement de rotation du Turbula sur une période T correspondant à un tour complet du moteur. Le mouvement principal de la cuve est un mouvement de rotation. Les flèches blanches indiquent le sens de rotation de la cuve aux différentes étapes du mouvement tridimensionnel. Les phénomènes d'inversion apparaissent lorsque la cuve se retourne intégralement, soit donc vers $t=0.44 \times T$, $t=0.51 \times T$, $t=0.87 \times T$ et $t=1 \times T$ où T correspond à la période d'un cycle complet combinant une translation, une rotation et quatre inversions. Notons aussi la présence des mouvements d'inversion aux alentours des mouvements à $t=0.18 \times T$, $t=0.44 \times T$, $t=0.67 \times T$ et $t=0.95 \times T$ [Mayer-laigle 2012].

Une conclusion de ce travail [Mayer-laigle 2012], a permis d'affirmer que le mélangeur Turbula permet l'obtention d'un mélange final de qualité satisfaisante pour un usage industriel (industrie agricole, pharmaceutique ...). C'est donc cette méthode de mélange que nous avons retenu afin de procéder au mélange de nos poudres. Le temps de mélange a été fixé à 15h et la vitesse de rotation du turbula à 96 cycles par minute. En outre, comme l'indique la superposition des diffractogrammes ci-dessous (Figure 2-8) (poudre de Ni, poudre de W et mélange de poudre de Ni-50W), le turbula n'induit pas de phénomène de diffusion de W dans la matrice de Ni car les pics de Ni et de W sont alignés avec ceux de la poudre initiale.

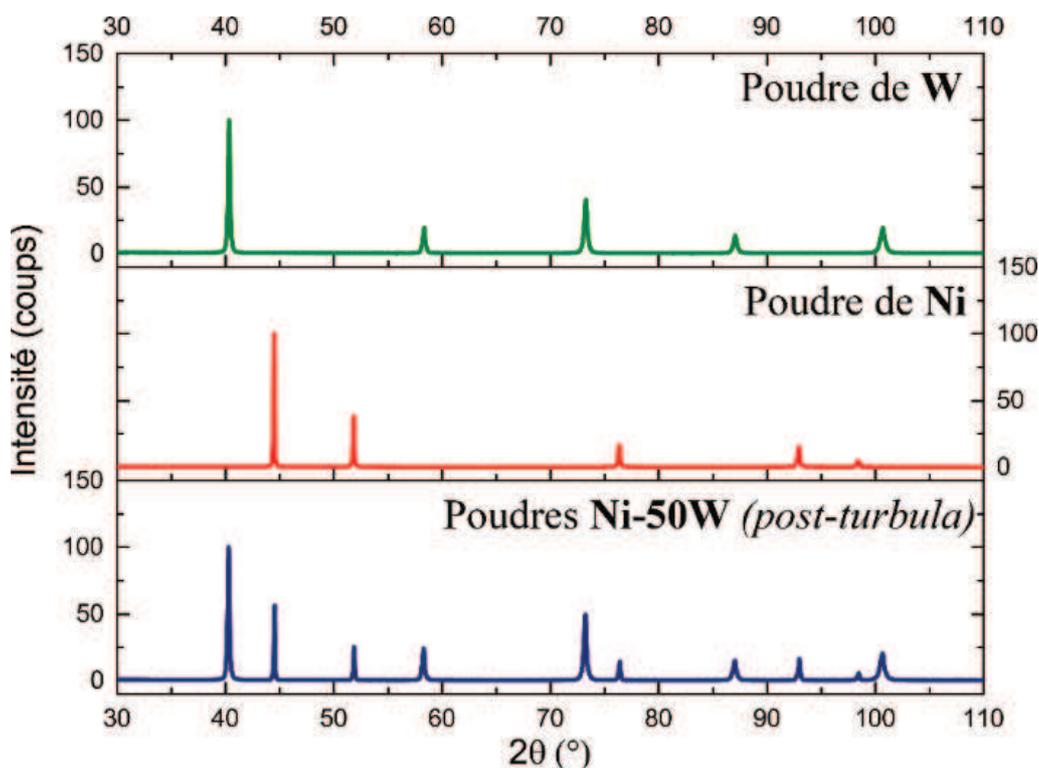


Figure 2-8: Superposition des diffractogrammes des poudres de Ni et W et du mélange de poudre Ni-50W

2.2 Frittage Flash

2.2.1 Principe de fonctionnement

Le frittage flash où SPS est un procédé de frittage sous pression mécanique uniaxiale. Plusieurs laboratoires ont donné différents noms à ce procédé d'élaboration tels que plasma assisted sintering, Pulsed Electric Current Sintering (PECS), Electric Pulse Assisted Consolidation (EPAC) ou encore Field Assisted Sintering Technology (FAST). Le frittage flash a connu un essor considérable en termes de production scientifique si l'on compare le nombre de résultats issus de Google Scholar avec les mots clés suivants ("spark plasma sintering" OR "plasma assisted sintering, Pulsed Electric Current Sintering" OR "Field Assisted Sintering Technology"). Comme en témoigne la figure ci-dessous (Figure 2-9), le nombre de résultat a été multiplié par presque 4 en l'espace de 9 ans de manière quasi-linéaire.

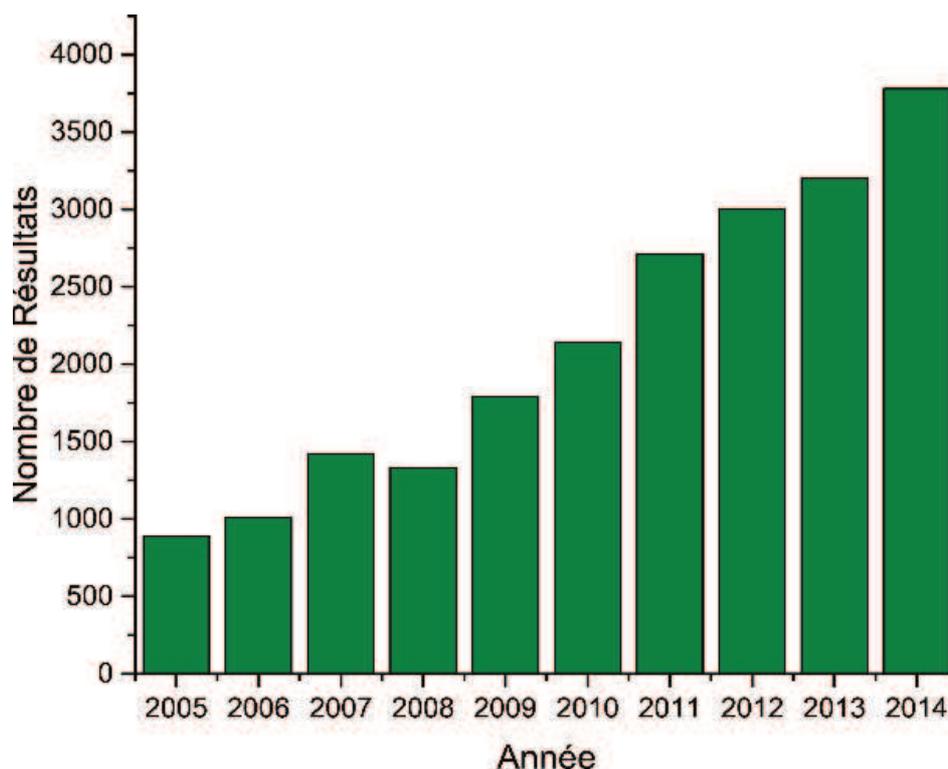


Figure 2-9: Nombre de résultats issus de « Google Scholar » contenant les mots clés relatifs au SPS

Pour expliquer ce constat, une des raisons est certainement liée à l'intérêt technique et fondamental lié à ce processus de frittage. Le schéma de principe d'un SPS est représenté ci-dessous (Figure 2-10). La technique SPS permet de fritter des matériaux céramiques, métalliques ou composites à la fin d'un cycle montée en température et pression mécanique uniaxiale et d'aboutir à un matériau plus ou moins dense selon les paramètres influençant le frittage. Le frittage au sein d'un SPS se fait par l'application de pulses de courant de très forte intensité, qui chauffent fortement l'échantillon, et d'une pression uniaxiale. Les avantages du SPS en comparaison à d'autres techniques de frittage sont nombreux. L'un des intérêts est celui de la vitesse d'élaboration des pièces massives qui est due à vitesse de montée en température très élevée (jusqu'à $700^{\circ}\text{C} / \text{min}$) permettant ainsi de fritter des échantillons massifs à des vitesses 10 à 100 fois plus rapide que celles considérées en utilisant des techniques plus classiques sans avoir à monter très haut en température. La vitesse d'élaboration associée à la non nécessité de monter haut en température sont bien évidemment des avantages à considérer lorsqu'il s'agit de considérer le SPS pour un usage industriel destiné à élaborer des pièces à grande échelle et à moindre coût économique. De plus, contrairement aux méthodes conventionnelles de compaction à chaud où la source de chaleur est externe, dans le cadre du SPS, la source de chaleur est induite par le passage du courant pulsé à travers les pistons jusqu'à

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

l'échantillon si celui-ci est conducteur par l'effet Joule. Il est composé de plusieurs parties caractéristiques parmi lesquelles :

- 2 Electrodes
- Chambre sous vide
- Courant DC pulsé

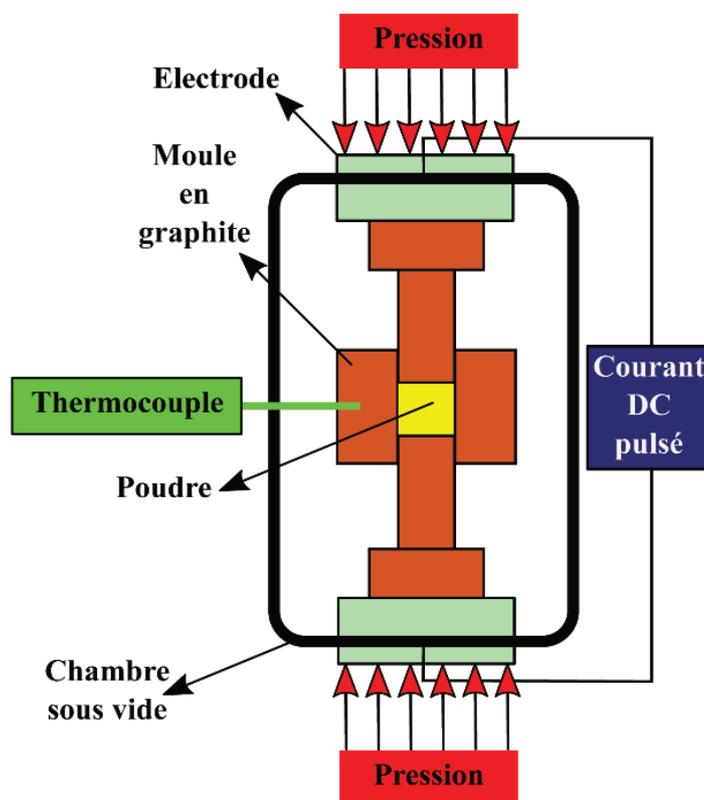


Figure 2-10 : Schéma de principe d'un SPS

Les paramètres influençant le frittage sont nombreux et déterminants. En effet, il existe une influence prononcée des éléments suivants :

- La géométrie considérée (diamètre du moule, quantité de poudre initiale ...)
- Le pulse de courant du cycle considéré
- La température de frittage
- Le temps de maintien en température
- La vitesse de montée en température ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
- La vitesse de refroidissement ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
- La pression mécanique considérée
- Le temps de maintien en pression

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

Outre ces diverses influences, il existe au sein de la communauté une controverse quant au principe de fonctionnement du SPS. En effet, bien que le nombre de travaux n'ait cessé de croître durant ces dernières années (cf. Figure 2-9), les mécanismes à prendre en compte lors d'un frittage SPS ne sont pas encore clarifiés [Ramond 2011; Estournes 2006].

Pour certains, le frittage entre les poudres se produit par l'intermédiaire de la production d'un arc ou d'une décharge plasma entre les grains de particule. Il est en outre expliqué qu'au début du frittage, le plasma généré purifie la surface des particules de poudre d'éventuelles pollutions. La diffusion y est donc favorisée facilitant le frittage et donc le grossissement des grains. Une autre hypothèse répandue stipule que le seul mécanisme à considérer est celui lié à la présence d'un champ électrique. Enfin, pour d'autres, le SPS n'apporte rien de plus par rapport aux techniques conventionnelles, et donc la croissance des grains ne serait en définitive que la conséquence d'une erreur de mesure de la température ou de l'application d'une pression supérieure à celle escomptée [Ramond 2011; Estournes 2006].

Pour ce qui est de l'erreur de mesure, il s'avère en effet que l'utilisation de thermocouples ou de caméra thermique ne prend pas en compte la température de l'échantillon en lui-même mais de la chemise en graphite qui entoure les particules de poudre. Ainsi, des écarts de température peuvent rentrer en considération.

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

2.2.1.1 Influence des pulses de courant sur les propriétés mécaniques d'échantillons de Ni

Le courant électrique produit par un dispositif SPS est constitué de pulses de courant continu entrecoupés de temps morts. Pour quantifier l'impact de ces pulses de courant sur les propriétés finales d'échantillons de Ni frittés à 700°, une étude a été menée par un Kifia Abdoukader [Abdoukader 2015]. Le nom de l'échantillon indique le pulse de courant considéré. Tous les échantillons ont été frittés pendant 1 minute à 700°C. La nomenclature des échantillons considérés est telle que présentée ci-dessous :

Nom de l'échantillon	t on (ms)	t off (ms)	T° de frittage (°C)	Pression appliquée (MPa)	Temps de maintien en T° et en Pression (minute)
Ni - 36-6	36	6	700	100	1
Ni - 36-2	36	2	700	100	1
Ni - 12-2	12	2	700	100	1
Ni - 06-6	06	6	700	100	1
Ni - 06-1	06	1	700	100	1

Tableau 2-1:Présentation des échantillons étudiés [Abdoukader 2015]

L'évolution des pulses en fonction du temps est représentée dans les figures suivantes (Figure 2-11-Figure 2-15) :

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

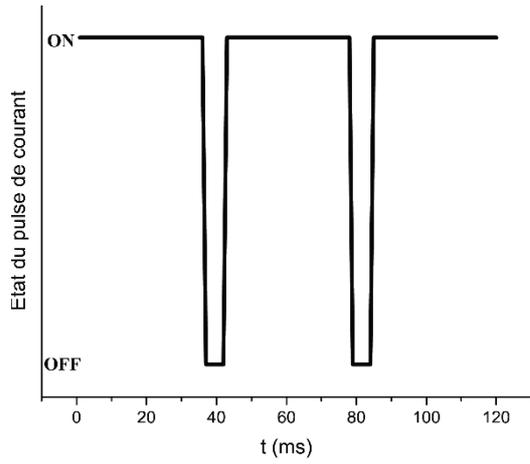


Figure 2-11: Illustration d'un pulse de courant 36-6

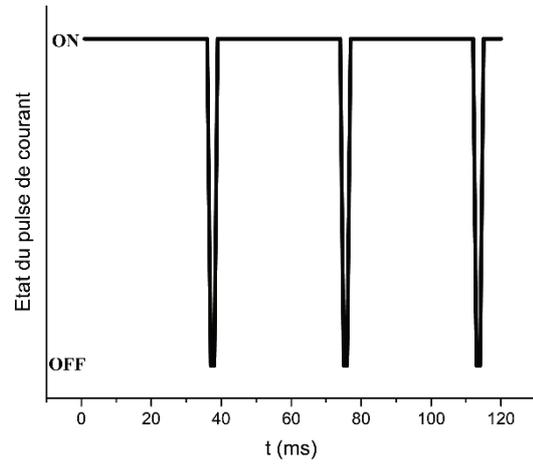


Figure 2-12: Illustration d'un pulse de courant 36-2

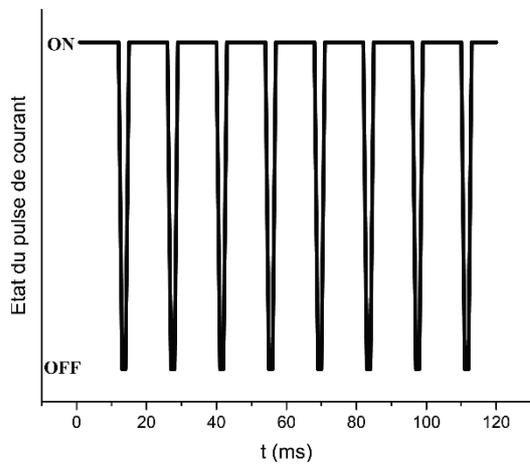


Figure 2-13: Illustration d'un pulse de courant 12-2

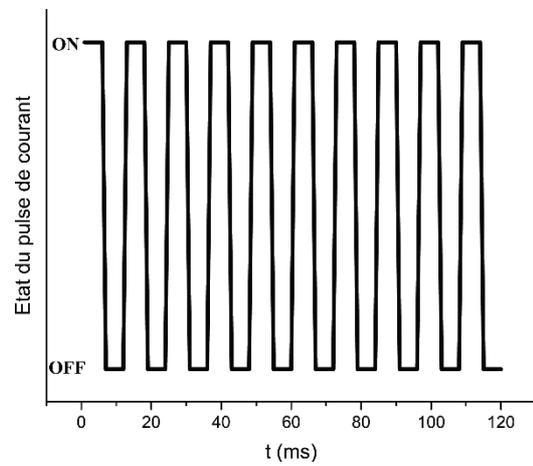


Figure 2-14: Illustration d'un pulse de courant 06-6

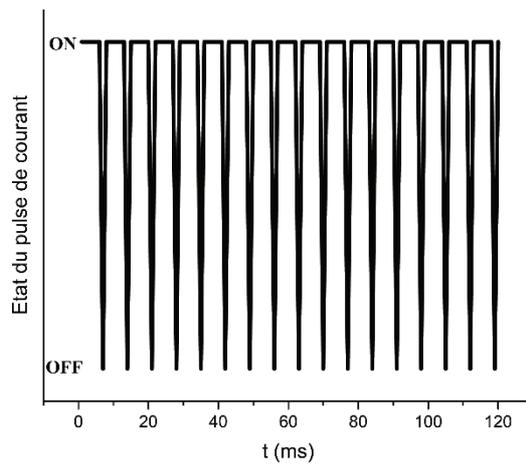


Figure 2-15: Illustration d'un pulse de courant 06-1

Les résultats obtenus en fonction du pulse de courant sont reproduits ci-après :

Nom de l'échantillon identifié de la manière suivante	Paramètre de maille (Å)	Densité	Dureté Vickers (Hv)
Ni – temps ON (ms) – temps OFF (ms)			
Ni - 36-6	3.52113 +/- 5.3.10 ⁻⁵	8,6242	117.3 HV
Ni - 36-2	3,52070 +/- 6.10 ⁻⁵	8,5882	124.7 HV
Ni - 12-2	3,522427 +/- 6.12 .10 ⁻⁶	8,6335	118.3 HV
Ni - 06-6	3,52115 +/- 5.10 ⁻⁵	8,574	121.5 HV
Ni - 06-1	3,52315 +/- 5.78.10 ⁻⁵	8,6167	119.9HV

Tableau 2-2: Evolution des propriétés des échantillons de Ni obtenus par frittage en fonction du pulse de courant [Abdoulkader 2015]

Nous remarquons alors qu'il n'existe pas de modification prononcée du paramètre de maille, de la densité ou encore de la dureté en fonction du pulse de courant appliqué. Cela traduit le fait que le pulse de courant ne semble pas influencer significativement les propriétés mécaniques des échantillons de Ni frittés par SPS et donc le Ni semble *a priori* peu sensible à des variations de pulses de courant lors du processus de frittage flash. Ce constat est à prendre avec beaucoup de précaution d'autant plus que des études attestent d'une influence de ce pulse de courant lors du frittage sur les propriétés mécaniques finales obtenues d'échantillons de ZrB₂ [Chakraborty *et al.* 2015].

2.2.2 Présentation des appareils de frittage flash utilisés

Deux dispositifs de frittage flash ont été utilisés dans le cadre de ce travail.

2.2.2.1 Dispositif de frittage Flash de la plateforme régionale à l'ICMPE (Thiais)

Le premier dispositif est celui installé au CMTR (Centre des Matériaux des Terres Rares) de l'ICMPE (Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est) (Thiais, France) modèle SPS-515S de SYNTEX. Le dispositif SPS de l'ICMPE de la marque Fuji Electronic Industrial Co. dont le modèle est le Syntex 515S utilise lors du frittage une atmosphère d'Argon et permet d'aboutir à des vitesses de recuit allant jusqu'à 600°C/min.



Figure 2-16: Dispositif SPS de l'ICMPE (Thiais, France)

2.2.2.2 Dispositif de frittage Flash présent à l'Université de Ritsumeikan (Shiga, Japon)

Le deuxième dispositif a été celui utilisé au laboratoire de mécanique et d'ingénierie des matériaux du Professeur Kei Ameyama de l'Université de Ritsumeikan (Shiga, Japon) de marque Dr. Sinter. Le dispositif SPS de l'université de Ritsumeikan de la marque Dr. Sinter dont le modèle est le 1020 SPS utilise également une atmosphère d'Argon lors du processus de frittage.



Tableau 2-3: Dispositif SPS de l'Université de Ritsumeikan (Shiga, Japon)

2.3 Préparation de surfaces et caractérisation non mécanique des matériaux

La méthode de préparation de la surface des échantillons Ni-W et Ni va être décrite dans cette section. Il s'agit d'une étape importante à ne pas négliger pour pouvoir observer des échantillons massifs au microscope électronique, analyser par EBSD et effectuer des mesures de diffraction sur des surfaces les plus planes possibles. L'objectif de la préparation de surfaces des échantillons est de révéler la vraie microstructure de l'échantillon. Pour valider une méthode

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

de polissage, il faut que celle-ci soit reproductible sans introduire de corps étranger à la surface. Cela se traduit par le fait que la surface à analyser ne présente aucune rayure et est la plus plane possible.

La méthode de préparation de surfaces des échantillons Ni-W et monophasés de Ni a consisté à polir dans un premier temps mécaniquement la surface de ces matériaux en utilisant des disques abrasifs SiC 800, 1200, 2400 et 4000. Le nombre 800, 1200, 2400 et 4000 correspond à la norme FEPA (Federation of the European Producers of Abrasives) qui englobe 220 entreprises produisant des disques abrasifs. La correspondance entre ce nombre et le diamètre des grains correspondant est reproduite dans le tableau ci-dessous :

Standard FEPA	800	1200	2400	4000
Nombre de grains	400	600	800	1000
Diamètre des grains (microns)	22	15	10	5

Tableau 2-4: Correspondance standard FEPA, nombre de grains et taille des grains de SiC des papiers abrasifs

Par la suite, un polissage à l'OP-S, une suspension à la silice colloïdale qui est adéquate pour un polissage finale, fut utilisé pendant 30 minutes pour finir le processus de polissage. La taille moyenne des grains de silice est d'environ 0.04 μm et le pH de cette solution est de 9.8. Un nettoyage à l'eau claire, à l'eau savonneuse puis à l'éthanol fut ensuite réalisé pour éliminer toute trace de particule de silice.

2.4 Mesure de densité

Pour mesurer la densité des échantillons obtenus après l'opération de frittage, nous avons considéré la méthode basée sur le principe d'Archimède. Les mesures ont été effectuées à l'ICMPE (Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est). Cette méthode, comme indiquée par son nom repose sur le principe d'Archimède et stipule que la valeur du poids de tout corps immergé dans un liquide diminue de la valeur du poids du liquide déplacé. Le principe de la mesure repose ainsi sur la pesée d'un échantillon dont la densité est à quantifier dans deux conditions distinctes (pesée à l'air et pesée dans un fluide de masse volumique parfaitement connue en fonction de la température). La masse volumique ρ de l'échantillon analysé peut

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

alors être calculée à partir des valeurs de masse obtenues lors des deux pesées de la manière suivante :

$$\rho = \frac{A}{A-B}(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (8)$$

Avec :

- ρ = Masse volumique de l'échantillon (g/cm^3)
- A = Masse de l'échantillon dans l'air (g)
- B = Masse de l'échantillon dans le fluide (g)
- ρ_0 = Masse volumique du fluide (g/cm^3)
- ρ_L = Masse volumique de l'air (0.0012 g/cm^3)

Dans notre cas, le fluide considéré a été de l'eau distillée.

2.5 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée en analyse de phases pour déterminer avec précision la ou les phases en présence au sein d'un matériau cristallin. La technique de diffraction des rayons X repose sur l'émission de rayons X. Un flux de photons en provenance d'un tube à rayons X ou d'un rayonnement synchrotron va rentrer en interaction avec un échantillon qui diffractera (selon la loi de Bragg) ce faisceau incident en un faisceau diffracté. Le faisceau sera par la suite analysé *via* un détecteur de rayons X permettant ainsi d'acquérir les diffractogrammes présentant deux axes, une abscisse représentant les valeurs de 2θ et une ordonnée représentant les coups mesurés correspondant à l'intensité. Cette méthode fait partie des méthodes de diffusion élastique des rayons X (l'énergie du rayonnement est conservée) et est une méthode non destructive.

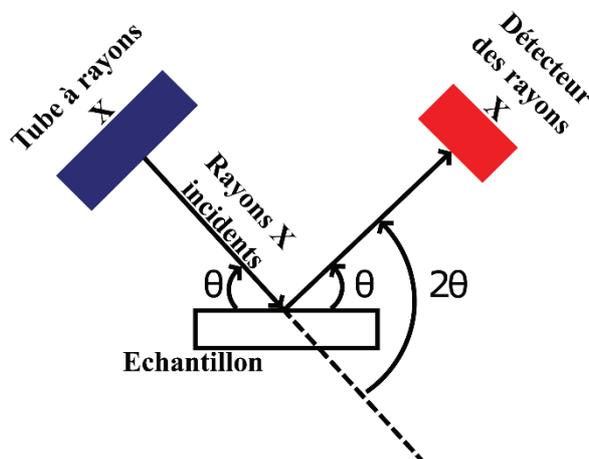


Figure 2-17: Schéma de principe d'un montage θ - 2θ

2.5.1 Description des diffractogrammes de laboratoire

Deux diffractogrammes ont été utilisés au sein de notre laboratoire pour analyser les phases en présence. Il s'agit de diffractogrammes de la marque Inel, le modèle utilisé est le diffractogramme Equinox 1000 benchtop. Deux sources monochromatiques les distinguent entre eux (une source Cu ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) et une source Co ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$)). Sauf mention du contraire, les diffractogrammes présentés dans la suite du manuscrit ont été acquis sur le diffractogramme possédant une source Cu. Le diffractogramme utilisé est basé sur le principe des détecteurs courbes qui permettent une acquisition sur une large plage angulaire (de 0° à 110°).



Figure 2-18: Illustration du diffractogramme « Equinox 1000 »

Ces diffractogrammes ne permettent plus de percevoir de signal suffisamment fiable pour être exploité lorsque le rapport d'intensité du faisceau diffracté sur l'intensité du faisceau initial $\frac{I}{I_0} < \frac{1}{100}$ (donnée constructeur). L'analyse Rietveld permettant une analyse précise de structure cristallographique est présentée dans l'Annexe 4. C'est cette méthode qui a été considérée lors de nos analyses (§ 3.3 page 68).

Une autre utilisation des rayons X est la mesure de la texture cristallographique présente au sein d'un matériau polycristallin. Le principe de la mesure sera explicité dans une section ultérieure (§ 3.4 page 72). Seul l'appareil de mesure est présenté ci-après. Il s'agit d'un diffractomètre 4 cercles INEL Equinox 5000 possédant une source Co.



Figure 2-19: Goniomètre de textures utilisé

2.5.2 Profondeur de pénétration des rayons X

Nous allons nous intéresser dans cette section à la profondeur de pénétration des rayons X dans nos alliages lorsque nous utilisons un diffractomètre possédant une source $\text{Cu-K}\alpha_1$. Pour y parvenir, nous allons considérer l'équation de Lambert-Beer qui régit la pénétration des rayons X dans un matériau de la manière suivante :

$$I = I_0 e^{-\mu_l L} \quad (9)$$

Avec :

- I = Intensité transmise (coups)
- I_0 = Intensité incidente (coups)
- L = parcours des rayons X dans la matière (cm)
- μ_l = coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1})

Donc :

$$\text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\mu_l L \quad (10)$$

Il est plus fréquent de privilégier le coefficient d'absorption massique : $\mu = \frac{\mu_l}{\rho}$. D'où :

$$\text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\mu \rho L \quad (11)$$

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

Les valeurs du coefficient d'absorption dépendent de la longueur d'onde du faisceau considéré. Le graphique ci-dessous représente l'évolution du rapport $\frac{\mu}{\rho}$ pour le Ni et le W en fonction de l'énergie du faisceau exprimé en MeV. Les données proviennent du National Institute of Standards and Technology [Hubbell and Seltzer 1996].

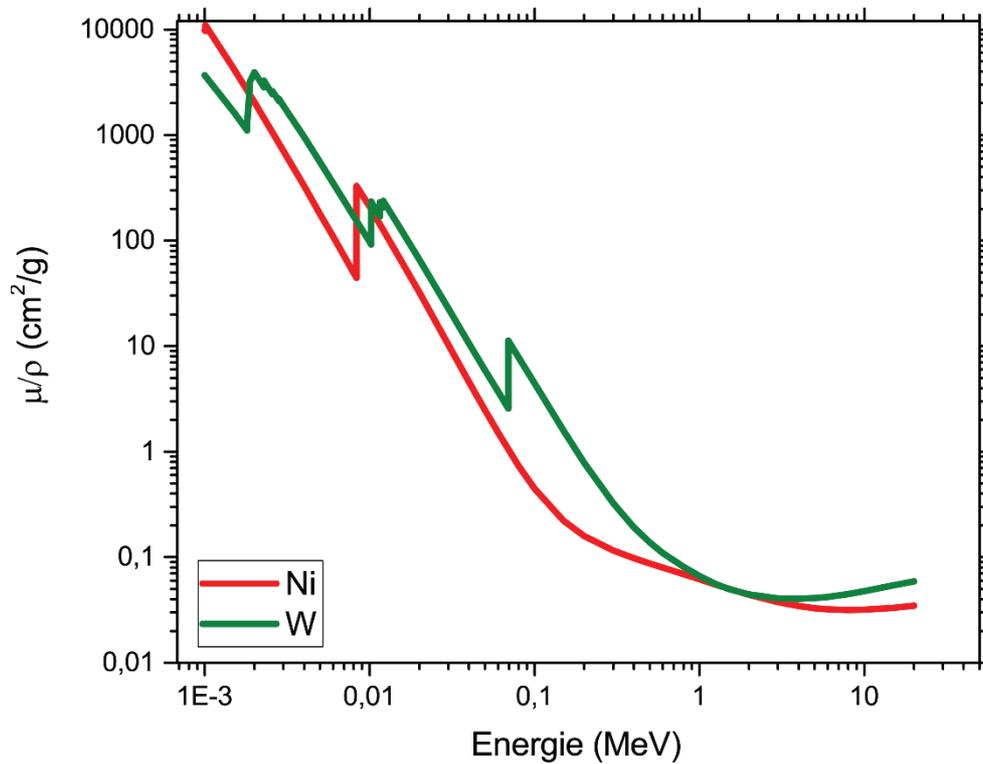


Figure 2-20 Evolution du coefficient d'absorption massique $\frac{\mu}{\rho}$ du Ni et du W en fonction de l'énergie

Ainsi, étant donné que l'énergie des photons est respectivement d'environ 8 keV soit 8×10^{-3} MeV dans le cas d'un diffractogramme source Cu-K α 1 le coefficient $\frac{\mu}{\rho}$ est donc de $3,16 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{g}$ et d'environ $4,47 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{g}$ respectivement pour le Ni et le W. Nous allons schématiser le parcours des rayons X entre la source et le détecteur courbe de la manière suivante :

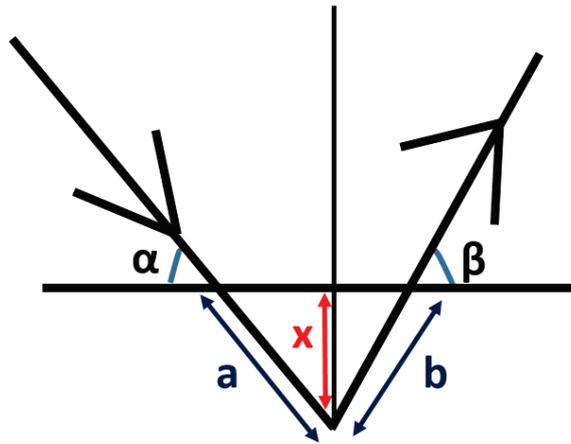


Figure 2-21: Illustration du parcours des Rayons X à travers la surface d'un échantillon.

Pour obtenir la profondeur de pénétration « x », il faut considérer les angles α et β . L'angle α est fixe et il dépend à l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. A titre d'exemple nous allons fixer α égal à 6° . La valeur de l'angle β correspond à l'angle de diffraction tel que considéré par la loi de Bragg. Ainsi, chaque famille de plans hkl possède sa propre valeur d'angle β . En considérant l'équation de Lambert-Beer, nous aboutissons à la valeur de la profondeur de $a+b$ qui est la distance parcourue par les rayons X dans la matière.

Ainsi, étant donné que :

$$\text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\mu\rho(a + b) \quad (12)$$

Alors,

$$(a + b) = \frac{\text{Log}\left(\frac{1}{100}\right)}{-\mu\rho}$$

Dans le cas du Ni, $\mu = 49,52 \text{ g/cm}^{-3}$ et $\rho = 8,9 \text{ g/cm}^3$. D'où :

$$(a + b) \approx \frac{-4,60}{-440,7} \approx 0,1 \cdot 10^{-1} \text{ cm} \approx 100 \mu\text{m}$$

Nous sommes intéressés par la valeur de x et non pas par celle de $a+b$, ainsi, en considérant la Figure 2-21, par projection, nous aboutissons aux valeurs suivantes :

$$(a + b) = \frac{x}{\text{Sin}(\alpha)} + \frac{x}{\text{Sin}(\beta)}$$

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

$$(a + b) = \frac{x \sin(\alpha) + x \sin(\beta)}{\sin(\alpha) \sin(\beta)}$$

$$x = \frac{a + b}{\frac{1}{\sin(\alpha)} + \frac{1}{\sin(\beta)}}$$

Cela se traduit donc en termes de profondeur de pénétration des rayons X par le graphique suivant :

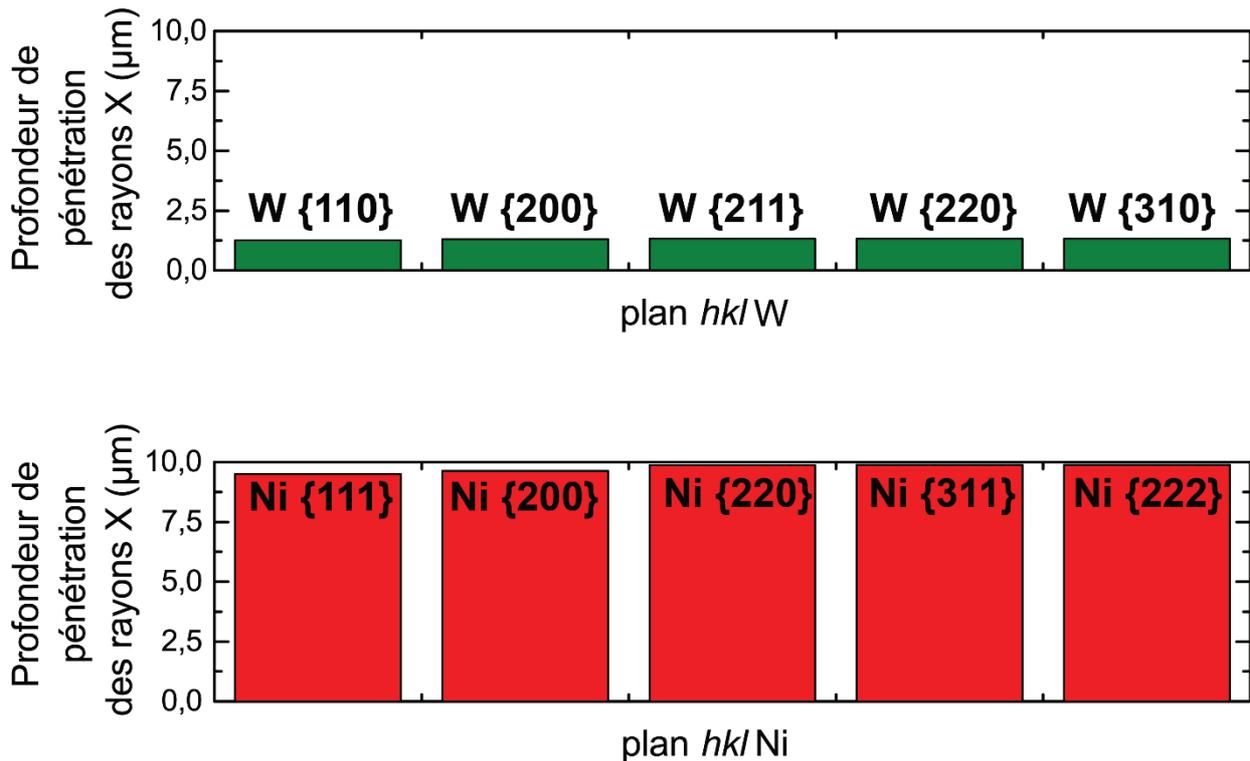


Figure 2-22: Profondeur de pénétration des rayons X en fonction du plan hkl considéré du Ni et du W pour une énergie de faisceau égale à 8 keV.

Des variations très faibles existent en termes de profondeur de pénétration entre les différents plans de chacune des phases. Cependant, nous remarquons que les profondeurs de pénétration ne sont pas identiques entre les phases, en effet, les rayons X pénètrent davantage dans le Ni que dans le W à cause de la différence du coefficient d'absorption qui n'est pas similaire entre les deux phases (coefficient d'absorption du Ni ($3,16 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{g}$) < coefficient d'absorption du W ($4,47 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{g}$)). En moyenne, la profondeur de pénétration des RX est d'environ 10µm pour le Ni et de 1,3 µm pour le W.

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

A titre de comparaison, en raisonnant de la même manière avec un angle d'incidence toujours égal à 6° , mais en considérant une énergie de faisceau plus élevée (18 keV correspondant à un rayonnement obtenu dans un Synchrotron), nous aboutissons au graphique suivant :

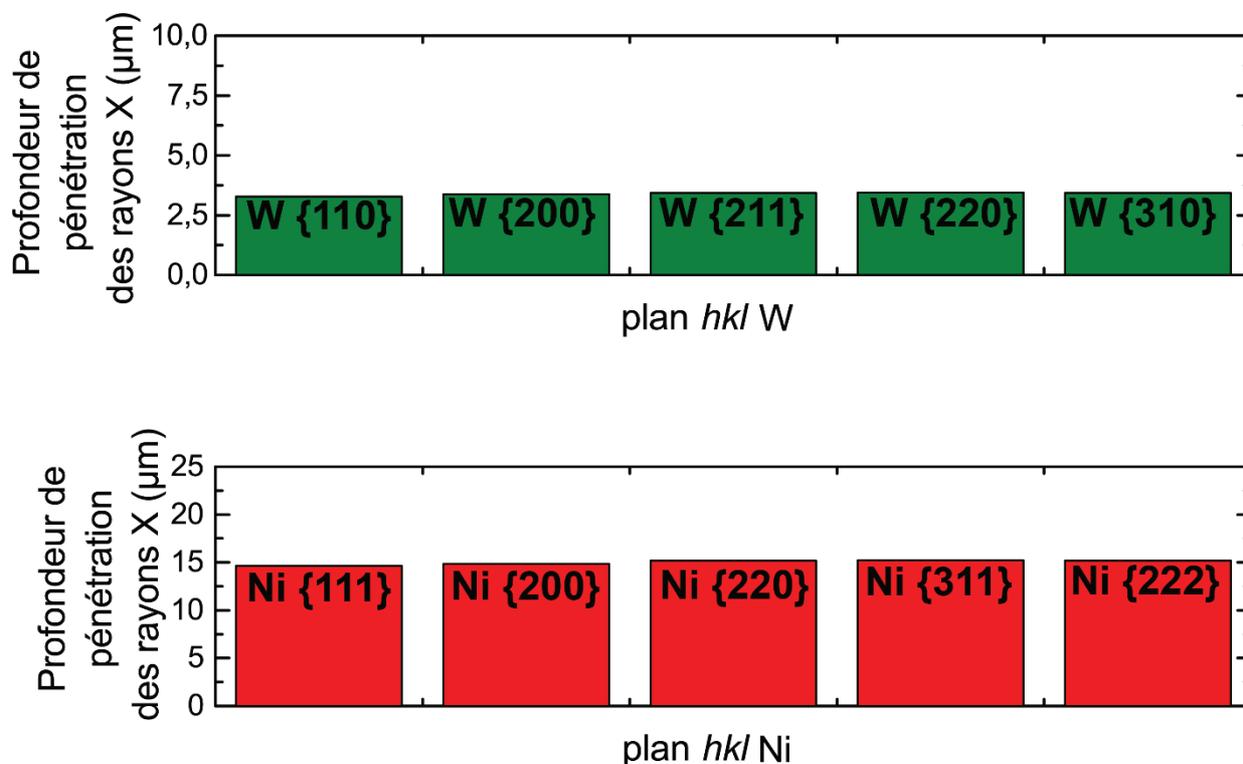


Figure 2-23: Profondeur de pénétration des rayons X en fonction du plan hkl considéré du Ni et du W pour une énergie de faisceau égale à 18 keV.

Nous remarquons que de manière générale, nous sondons davantage de matière car la profondeur moyenne de pénétration des RX est d'environ 15 μm et 3.4 μm pour le Ni et le W respectivement.

2.6 Microscopie électronique à balayage

Pour observer des objets de dimensions micrométriques ou nanométriques, la microscopie optique atteint ses limites. En effet, les microscopes optiques ont un grossissement inférieur à celui des microscopes électroniques à balayage (MEB) (jusqu'à un grossissement maximal de l'ordre de $\times 100\,000$). Le principe du MEB proposé par Manfred Van Ardenne et Max Knoll a conduit à une première mise en service vers 1938 en Allemagne. Outre la capacité de percevoir des éléments de dimension réduite, le MEB permet notamment d'observer ces

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

éléments tout en donnant une impression de vision en relief. Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage est reproduit ci-dessous :

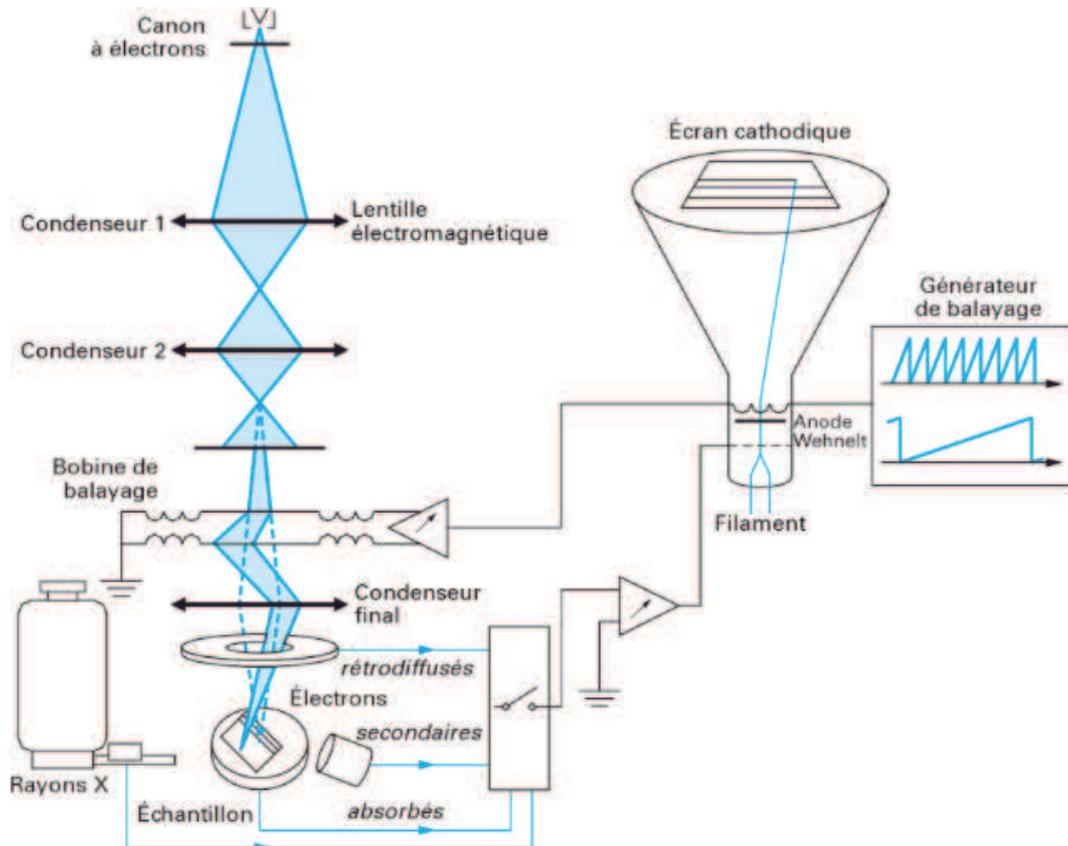


Figure 2-24: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [Paqueton and Ruste]

Il comporte de nombreux éléments parmi lesquels :

- Une colonne maintenue sous vide secondaire qui produit le faisceau électronique.
- Une source d'électrons
- Un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons
- Un ensemble de lentilles électroniques (condenseurs) qui sert à former un faisceau d'électrons fin et intense
- Un condenseur final et un diaphragme qui permettent de focaliser sur la surface d'étude un fin pinceau d'électrons parallèle.
- Une platine porte-objet mobile
- Un détecteur d'électrons

2.6.1 Le mode Imagerie

Le MEB comme son nom l'indique fonctionne de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon à analyser et en recueillant les différents types d'électrons émis. Selon le type d'électrons émis, le MEB fournira alors des images différentes.

Imagerie considérée	Informations récoltées
Imagerie en électrons secondaires	Informations sur la topographie et la morphologie de la microstructure.
Imagerie en électrons rétrodiffusés	Information de type contraste de phase (les zones dont l'élément atomique sera élevé seront plus blanches que celles ayant un numéro atomique faible).
Imagerie par émission des Rayons X	Analyse quantitative et qualitative des éléments chimiques.

Tableau 2-5: Lien imagerie considérée et informations récoltées en microscopie électronique à balayage.

La figure ci-dessous illustre l'utilisation des électrons secondaires en mode imagerie représentant la microstructure AANi-50W. Les amas de Ni (flèche rouge) sont parfaitement discernables des amas de W (flèche verte). Rappelons que l'alliage AANi-xxW sera présenté et analysé en annexe (Annexe 5).

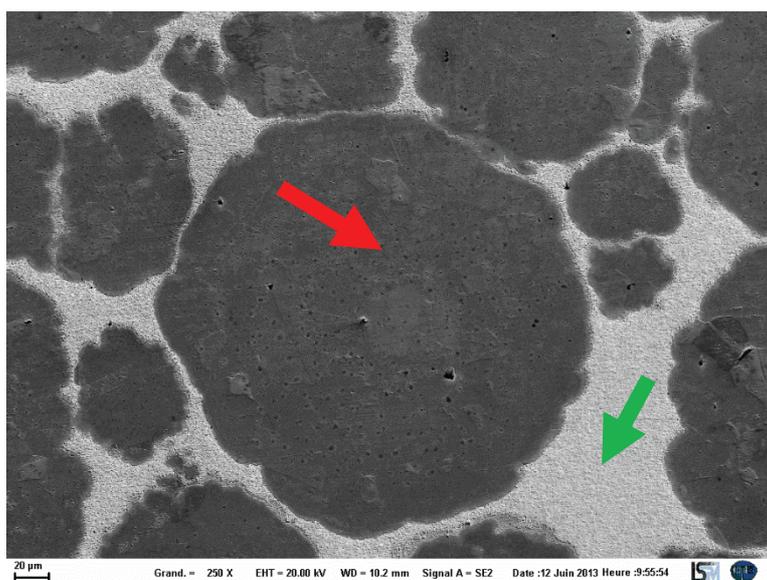


Figure 2-25 : Représentation de la microstructure AANi-50W en électrons secondaires (le Ni est indiqué par une flèche rouge et le W par une flèche verte)

2.6.2 Electron Backscattered Diffraction (EBSD)

La technique EBSD permet d'analyser la microstructure ainsi que de la structure d'échantillons dans un MEB. Elle met en évidence les différentes orientations cristallographiques qui sont présentes dans un matériau polycristallin et permet de discriminer et d'identifier les phases en présences. Cette technique se rapproche de celle utilisée par un diffractomètre θ - 2θ car la loi de Bragg peut s'appliquer. En effet, les électrons rétrodiffusés subissent une réflexion de Bragg sur les plans réticulaires. Ils forment alors un cône de diffraction. Un capteur CCD couplé à un écran phosphorescent permettant alors la détection de ce cône formant ainsi les lignes dites « lignes de Kikuchi ». Elles portent le nom de Kikuchi qui fut le premier à mettre en évidence en 1928 le phénomène de diffraction des électrons rétrodiffusés. Le nombre de lignes, la disposition (symétrie), l'intensité, la largeur, les angles et les intersections sont autant d'informations qui vont être utilisées pour traiter les clichés de diffraction. En effet :

- Chaque ligne correspond à une famille de plan diffractant
- L'intersection de ces lignes correspond donc l'intersection des plans diffractant
- Les angles entre les lignes sont les angles entre les plans diffractant
- La position des lignes est liée à l'orientation cristallographique

Le principe de la technique EBSD repose sur le schéma ci-dessous :

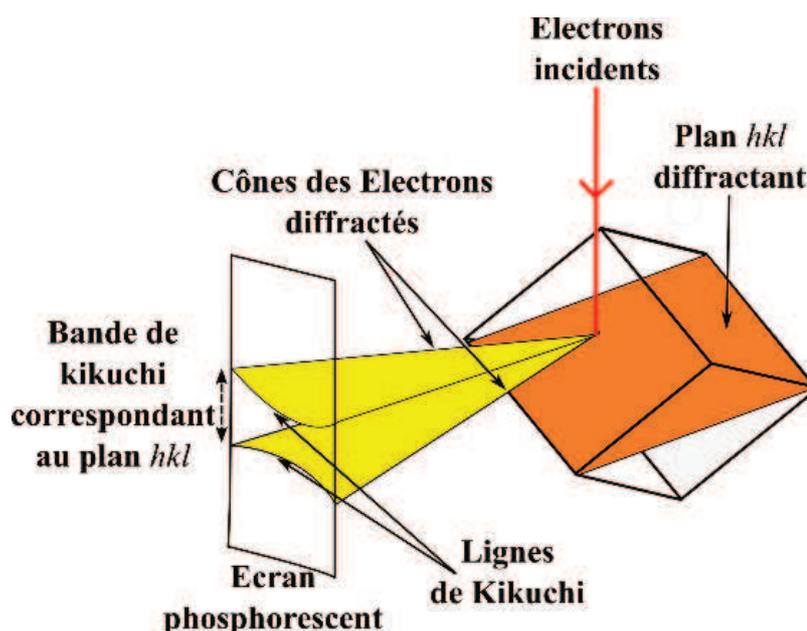


Figure 2-26 : Schéma de principe de la technique EBSD

Ainsi une analyse EBSD repose sur l'acquisition des clichés de diffraction et de la détection des lignes de Kikuchi. Ensuite, une phase d'identification des plans hkl est effectuée. Enfin une estimation de la qualité de l'analyse est donnée. On parle alors de l'indicateur IQ (Image Quality) qui donne une information sur la qualité d'un cliché EBSD.

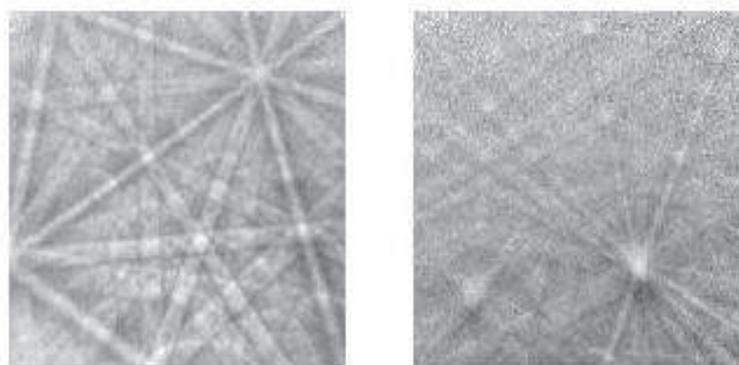


Figure 2-27: Illustration d'une valeur IQ élevée (à gauche) et basse (à droite)

Un autre indicateur le Confidence Index (CI) donne une indication sur le choix pris par le logiciel d'analyse de considérer une orientation au détriment d'une autre. La valeur du CI est telle que :

$$CI = \frac{V_1 - V_2}{V_{IDEAL}}$$

Avec V_1 le premier choix et V_2 le deuxième choix possible. V_{IDEAL} correspondant alors au nombre total de possibilités des lignes de Kikuchi du cliché EBSD considéré. Pour analyser les clichés EBSD obtenus, le logiciel OIM Data Analysis version 5 de la société EDAX a été utilisé. Sauf mention du contraire dans la suite du manuscrit, le pas d'analyse a été fixé à $0.1 \mu\text{m}$ et la distance de travail fixée à 10 mm . La tension d'accélération des électrons était quant à elle fixée à 20 kV . Pour optimiser la qualité des clichés EBSD, une dizaine de clichés EBSD d'acquisition ont été sauvegardés et une autre dizaine de clichés de calibration furent considérés. En procédant ainsi, la détermination du bruit de fond a pu être correctement pris en compte. En ce qui concerne les paramètres d'analyse, nous avons fixé une tolérance angulaire entre deux différents grains de 2° . Un gain était en outre considéré comme tel lorsque 3 pixels participaient à sa formation.

Élaboration et caractérisation initiale des alliages Ni-W

Les clichés EBSD ont été « nettoyés » pour supprimer les défauts de surface et/ou défauts d'indexation inhérents à tous scans EBSD. Nous avons fixé comme limite maximale à ne pas dépasser un écart entre les données brutes et les données nettoyées de 15%. Nous pouvons alors considérer que nous ne modifions qu'à la marge les résultats ainsi obtenus.

3 Résultats

Dans ce chapitre, les différents résultats obtenus vont être présentés.

3.1 Conditions d'élaboration des alliages Ni-W par SPS

Les échantillons ont été élaborés par SPS. Les conditions d'obtention ainsi que les échantillons présentés dans ce chapitre sont décrits dans le tableau ci-dessous :

Nom de l'échantillon	% de W initial	T° de frittage (°C)	Pression appliquée (MPa)	Temps de maintien (min)	Atmosphère considérée
Ni	0	850	100	1	Ar
Ni-10W	10	1000	100	1	Ar
Ni-30W	30	1000	100	1	Ar
Ni-50W	50	1000	100	1	Ar
Ni-65W	65	1000	100	30	Ar

Tableau 3-1: Conditions d'élaboration SPS utilisées

La pression appliquée a été fixée à 100 MPa pour tous les échantillons. Le choix de fritter le Ni à 850 °C pendant 1 minute repose sur un travail antérieur mené sur cette même poudre de Ni (Sigma Aldrich) [Dutel *et al.* 2013] qui a démontré qu'à partir de 850 °C, le matériau est densifié et qu'au-delà de cette température, seule une croissance des grains de Ni se produit. Pour tous les autres échantillons, une température de 1000 °C a été considérée. Il s'avère en effet qu'en dessous de cette température, le matériau n'était jamais densifié. Tous les échantillons ont été frittés pendant 1 minute, mis à part pour l'échantillon Ni-65W qui a nécessité un temps plus long (30 min) pour parvenir à densifier ce dernier.

Remarquons que l'atmosphère considérée a été de l'Argon pour tous les échantillons. Deux méthodes de mesure de température ont été considérées (une caméra thermique pour l'échantillon de Ni et un thermocouple pour les alliages Ni-W).

3.2 Résultats de densité

Les résultats que nous obtenons sont représentés dans le tableau et le graphique ci-dessous :

Nom de l'échantillon	% massique de W	% atomique de W	% volumique de W	Densité
Ni	0	0	0	8,85
AANi-10W	10	4	5	9,24
Ni-10W	10	4	5	9,49
Ni-30W	30	11	15	10,61
Ni-35W	35	15	20	10,941
Ni-50W	50	23	48	12,15
Ni-65W	65	27	54	13,23

Tableau 3-2: Densités obtenues des alliages élaborés par SPS

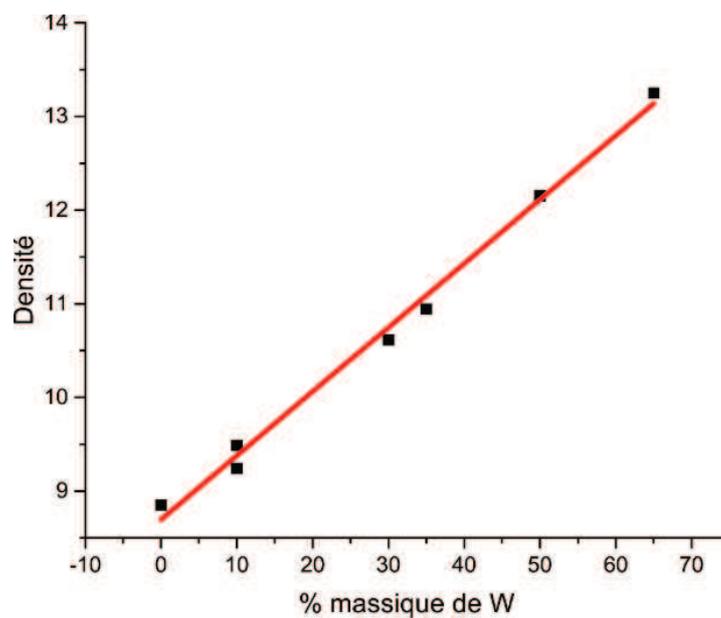


Figure 3-1: Evolution de la densité en fonction du pourcentage initial massique de W

Il semble évident que la densité augmente linéairement avec le taux de W initialement présent. Le coefficient de détermination R^2 obtenu est de 0.99. Cette linéarité s'explique par le fait que l'ajout de W dans les alliages « alourdi » le matériau et permet ainsi d'atteindre une valeur maximale de 13.2 pour l'échantillon Ni-65W (qui contient rappelons le 65% en masse de W).

3.3 Analyse des phases par diffraction des rayons X des alliages Ni-W

Lorsque deux matériaux sont mélangés et frittés pour obtenir un matériau biphasé, il arrive très souvent que des phases intermétalliques, des carbures et des phases indépendantes se forment. Les diffractogrammes obtenus par l'intermédiaire d'un diffractomètre Inel équipé d'une source Cu-K α 1 ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$) sont représentés ci-dessous :

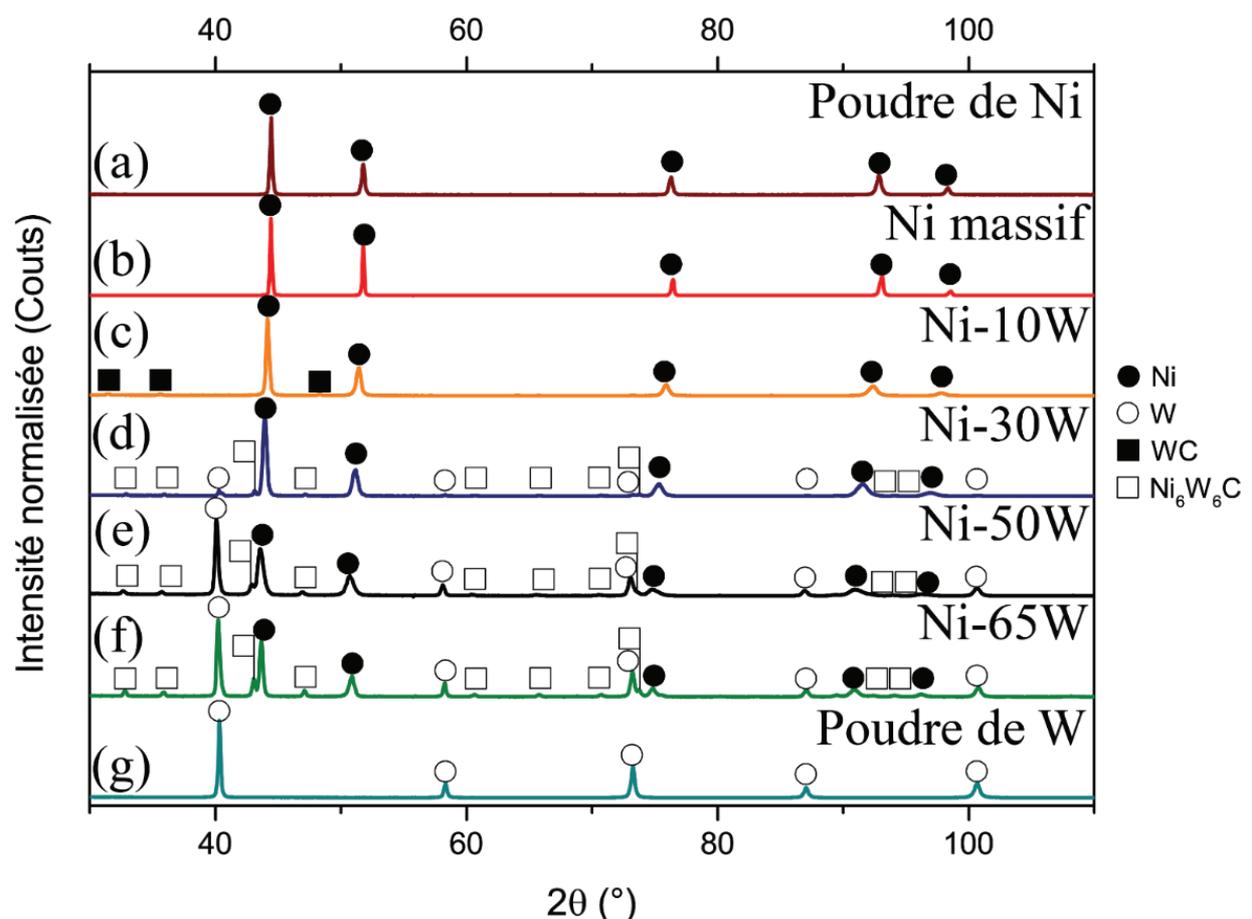


Figure 3-2 : Diffractogrammes correspondants aux poudres initiales de Ni et de W, aux alliages Ni-W et au massif de Ni

La Figure 3-2 ci-dessus illustre les diffractogrammes de :

- la poudre de Ni (a)
- Le massif de Ni (b)
- L'alliage Ni-10W (c)
- L'alliage Ni-30W (d)
- L'alliage Ni-50W (e)
- L'alliage Ni-65W (f)
- La poudre de W (g)

En appliquant la méthode de Rietveld décrite dans la section précédente, nous pouvons extraire les paramètres de maille de chacune des phases. Il apparaît alors 4 phases distinctes. Excepté pour les poudres initiales de Ni et de W et le massif de Ni qui possèdent les phases de Ni ou de W pures, la phase principale qui apparaît au sein des alliages Ni-W est une phase de type solution solide Ni(W). En effet, une augmentation du taux de W entraîne un shift des pics de Ni avec une augmentation de la distance interréticulaire. Ces shifts sont la conséquence de la formation d'une phase de type solution solide Ni(W) induite par la variation du paramètre de maille causée par l'insertion du W dans la maille de Ni. A l'inverse, rien de significatif n'a pas été observé sur les pics de W indiquant ainsi qu'une solution solide de type W(Ni) n'a été formé lors du processus de frittage. Pour mesurer la solubilité du W dans le Ni, nous avons appliqué la loi de Vegard en assumant que le shift des pics de diffraction sont uniquement dus à la diffusion du W dans le Ni.

Réf. De l'échantillon	W contenu dans la solution solide Ni(W)		Paramètres de maille (Å)			
	% massique	% atomique	Ni et Ni(W)	W	WC	Ni ₆ W ₆ C
Poudre de Ni	-	-	3.5245 ± 3.8E-5	-	-	-
Ni massif	-	-	3.5159 ± 6.1E-5	-	-	-
Ni-10W	5.98	1.99	3.5314	-	a =b=2.8966 ± 5.7E-4	-

			$\pm 1.2E-4$		$c=2.830$ $\pm 1.0E-3$	
Ni-30W	30.3	12.21	3.5698 $\pm 1.2E-4$	3.1617 $\pm 2.2E-4$	-	10.8974 $\pm 1.6E-4$
Ni-50W	38.22	16.49	3.5826 $\pm 5.2E-4$	3.1606 $\pm 4.2E-4$	-	10.9041 $\pm 1.7E-4$
Ni-65W	41.76	18.62	3.5900 $\pm 1.5E-4$	3.1679 $\pm 1.2E-4$	-	10.9174 $\pm 1.8E-4$
Poudre de W	-	-	-	3.1660 $\pm 5.4E-5$	-	-

Tableau 3-1 : Bilan de l'analyse Rayons X sur les échantillons massifs de Ni et Ni-W et les poudres initiales de Ni et W.

Comme l'atteste la Figure 3-3 ci-dessous, une corrélation linéaire a été mise en évidence en ce qui concerne le pourcentage de W qui diffuse dans Ni (après considération et application de la loi de Vegard) et la quantité initiale de W présente dans les mélanges post-SPS. La droite en rouge correspond à un ajustement linéaire des données expérimentales. Le coefficient de corrélation R^2 est de 0.96.

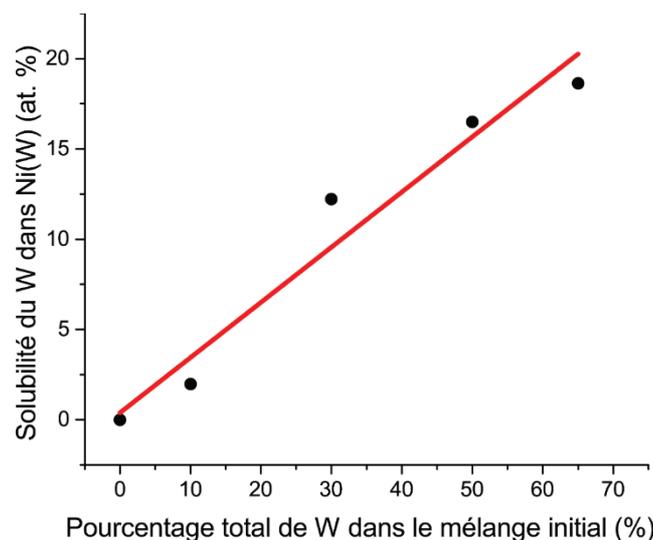


Figure 3-3 : Corrélation entre la solubilité du W dans Ni(W) et le pourcentage de W initial (la droite rouge correspond à un ajustement linéaire des données expérimentales)

Ce résultat est en accord avec les travaux de Genc. *et al.* [Genç, Öveçoğlu, *et al.* 2012].

Nos résultats indiquent en outre qu'une augmentation du pourcentage de W induit la formation des carbures WC et Ni₆W₆C. Une telle formation de carbures a été observée dans des travaux précédents [Gessinger and Fischmeister 1972; Maweja *et al.* 2012; Argañaraz *et al.* 2012; Schloßmacher and Yamasaki 2000; Matsui *et al.* 2012]. Il est intéressant de remarquer que dans le cas présent le carbure WC a été observé seulement sur l'échantillon Ni-10W alors que le carbure Ni₆W₆C a été rencontré dans les alliages Ni-30W, Ni-50W et Ni-65W. Une mise en évidence expérimentale de la phase Ni₆W₆C a été présentée sur des alliages NC Ni-50 w. % W électrodéposés et pulvérisés [Schloßmacher and Yamasaki 2000]. Il a ainsi été reporté que la solubilité du carbone dans la solution solide Ni(W) est vraiment faible (de l'ordre de quelques centaines de ppm). De plus, cette étude stipule que la précipitation de carbure dans les alliages Ni-W recuits devrait être obtenue dans pratiquement toutes les circonstances [Schloßmacher and Yamasaki 2000].

Dans le cas présent, étant dans des conditions hors équilibre, la formation des phases de carbures (WC et Ni₆W₆C) est probablement due à l'environnement du frittage. En effet, avant le processus de frittage, les poudres sont confinées dans un moule, et, entre le moule et la poudre, une feuille de papier carbone est insérée. Par conséquent, lors du frittage à haute température, la diffusion du carbone dans la poudre conduit probablement à la formation de carbures WC et Ni₆W₆C. En outre, il a été signalé que la contamination au carbone qui se produit pendant le processus de frittage SPS n'est pas provoqué par diffusion solide, mais principalement par évaporation du carbone provenant du papier / moule pendant le processus de chauffage [Morita *et al.* 2015].

Il s'avère par ailleurs que le système Ni-W est extrêmement sensible à la présence de carbone [Cury *et al.* 2009]. L'étude du diagramme ternaire du système C-Ni-W démontre l'existence d'un équilibre entre les phases cfc, cc et le carbure ternaire Ni₆W₆C à 1300°C avec une solubilité très faible du carbone dans le cfc et le cc. Cette faible solubilité du carbone implique qu'une faible quantité de carbone peut engendrer la précipitation de carbures Ni_xW_xC [Cury *et al.* 2009].

Finalement, il est important de noter que la position des pics de la phase Ni₆W₆C sont proches de celles de la phase NiW et peuvent avoir été attribuées par erreur à cette dernière dans les travaux précédents [Argañaraz *et al.* 2012; Cury *et al.* 2009; Schloßmacher and Yamasaki 2000]. Dans le cas présent, la phase Ni₆W₆C est déterminée sans ambiguïté.

3.4 Analyse de la texture cristallographique

Dans un matériau polycristallin, les cristallites sont orientées de manière plus ou moins aléatoire. Pour déterminer la présence éventuelle d'orientations préférentielles, la technique la plus statistique et celle de l'analyse de la texture par diffraction des rayons X. La direction des mesures est définie par un vecteur normal aux plans de diffraction qui peut être décrite par la prise en considération de deux angles (φ et ψ). Les fractions volumiques (VFs) des composantes majeures de la texture ont été obtenues à partir d'analyses des fonctions de distribution d'orientations (ODFs) et calculées par l'intermédiaire d'intégrations en utilisant la version 3 du logiciel Labosoft.

3.4.1 Figures de pôles de l'échantillon massif de Nickel à l'état initial

Dans le cas d'un échantillon de Nickel ayant été fritté par frittage flash à 1000°C pendant 1 minute, nous obtenons une faible texture initiale de fibre de type $\langle 110 \rangle$, comme on le voit sur la figure 3-4, illustré par le renfort central sur la figure de pôle $\{220\}$. On peut toutefois noter au regard de l'échelle des niveaux de couleur que la texture est faible.

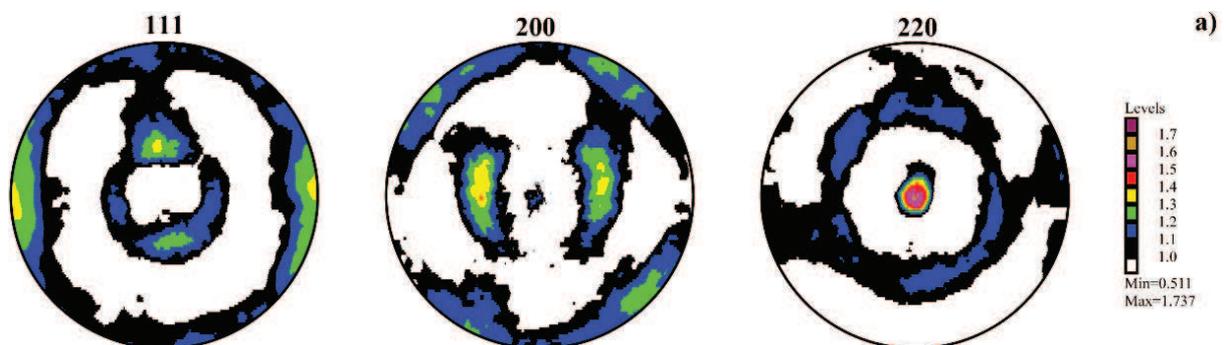


Figure 3-4 : Figures de pole $\{111\}$, $\{200\}$ et $\{220\}$ de la phase Ni dans les plans (RD, TD) du Ni initial post SPS

Nous avons de plus souhaité comparer les figures de pôles d'un alliage Ni-W avec le massif de Ni afin d'éventuellement constater des différences. Pour ce faire, nous avons analysé l'échantillon présentant le meilleur comportement mécanique. Il s'agit donc de l'alliage Ni-30W.

3.4.2 Figures de pôles de l'échantillon massif Ni-30W à l'état initial

Tout comme pour l'échantillon de nickel, l'alliage Ni-30W fritté à 1000°C pendant 1 minute, présente une faible texture de type fibre $\langle 110 \rangle$.

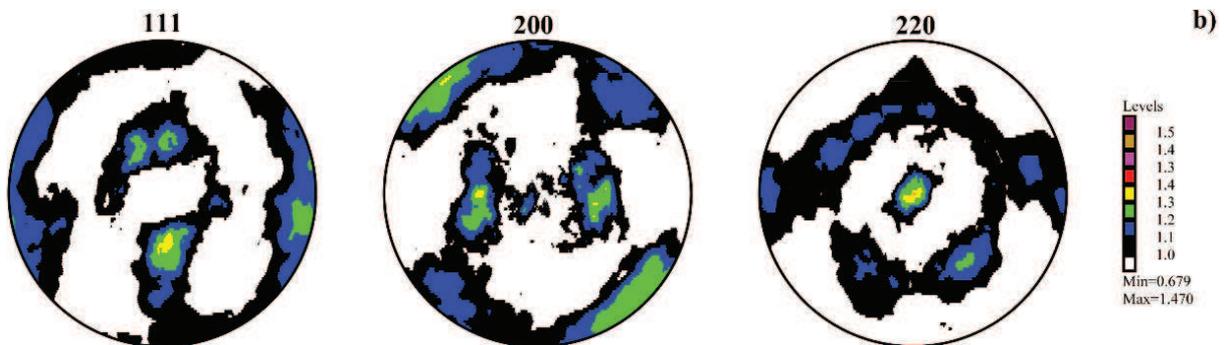


Figure 3-5 : Figures de pôle $\{111\}$, $\{200\}$ et $\{220\}$ de la phase Ni(W) dans les plans (RD, TD) du Ni-30W initial

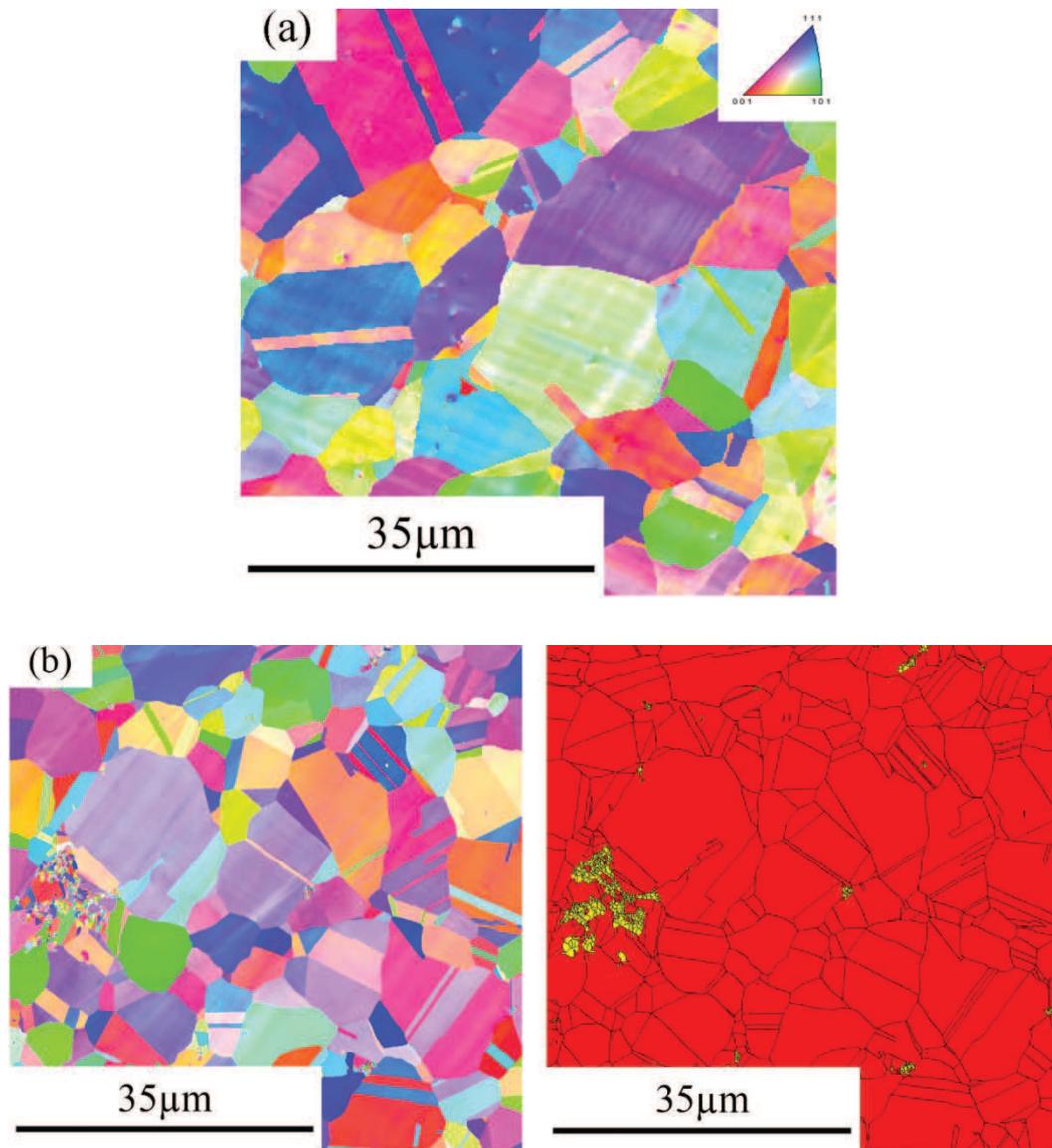
3.4.3 Analyse de la texture cristallographique des échantillons de Ni et de Ni-30W

Les trois figures de pôles recalculées de la phase Ni au sein de l'échantillon de Ni et de la phase Ni(W) de la phase Ni-30W sont représentées ci-dessus. L'analyse révèle des similitudes en termes de composantes majeures de la texture entre ces deux échantillons.

Comme nous pouvons le remarquer, à l'état initial, Figure 3-4 (cas du Ni pur) et Figure 3-5 (cas du Ni-30W), une texture partielle de fibre de type $\langle 110 \rangle$ a été trouvée au sein des deux échantillons. Les Fractions Volumiques (VFs) des composantes majeures de la texture correspondantes sont à peu près les mêmes avec des valeurs de 11.9% et 13.7% pour le Ni et l'alliage Ni-30W respectivement. Cette texture de fibre a été précédemment observée sur un échantillon de Ni mis en œuvre par frittage flash [Dirras *et al.* 2010]. Ainsi, nous pouvons suggérer que cette texture de fibre partielle provient du processus de frittage SPS.

3.5 Résultats des analyses EBSD

Les cartographies EBSD en figure de pôles inverses et en cartographies de phases sont reproduites ci-dessous :



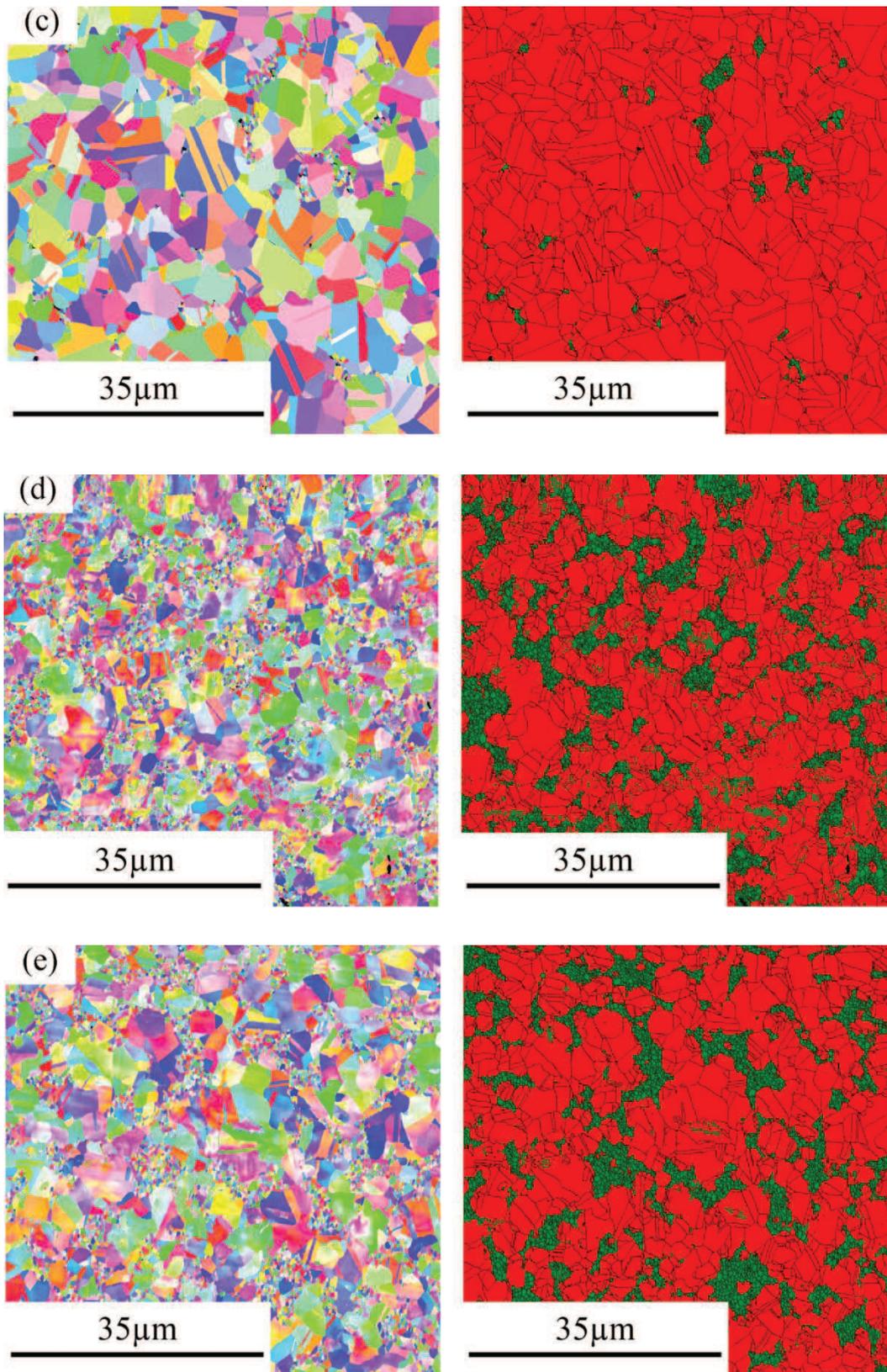


Figure 3-6 : Cartographies en figures de pôles inverses (IPF) du Ni massif (a), IPF et cartographies de phases des alliages de Ni-10W (b) ; Ni-30W (c) ; Ni-50W (d) and Ni-65W (e).

Sur la cartographie des phases (en couleur), la solution solide Ni(W) et les amas de W apparaissent en couleur rouge et verte respectivement. La phase WC, apparaît en jaune.

La figure de pole inverse (IPF) représente l'orientation des grains selon le code couleur du triangle stéréographique standard dans l'encart de la Figure 3-6 (a). Nous remarquons alors que la phase de W apparaît sous forme d'amas de grains fins multi-cristallins. Les grains de Ni sont quant à eux de taille micrométrique mais tout aussi polycristallins.

3.5.1 Taille des grains de Ni

La figure ci-dessous illustre la distribution de la taille des grains de Ni et Ni(W) des différentes microstructures présentées ci-dessus.

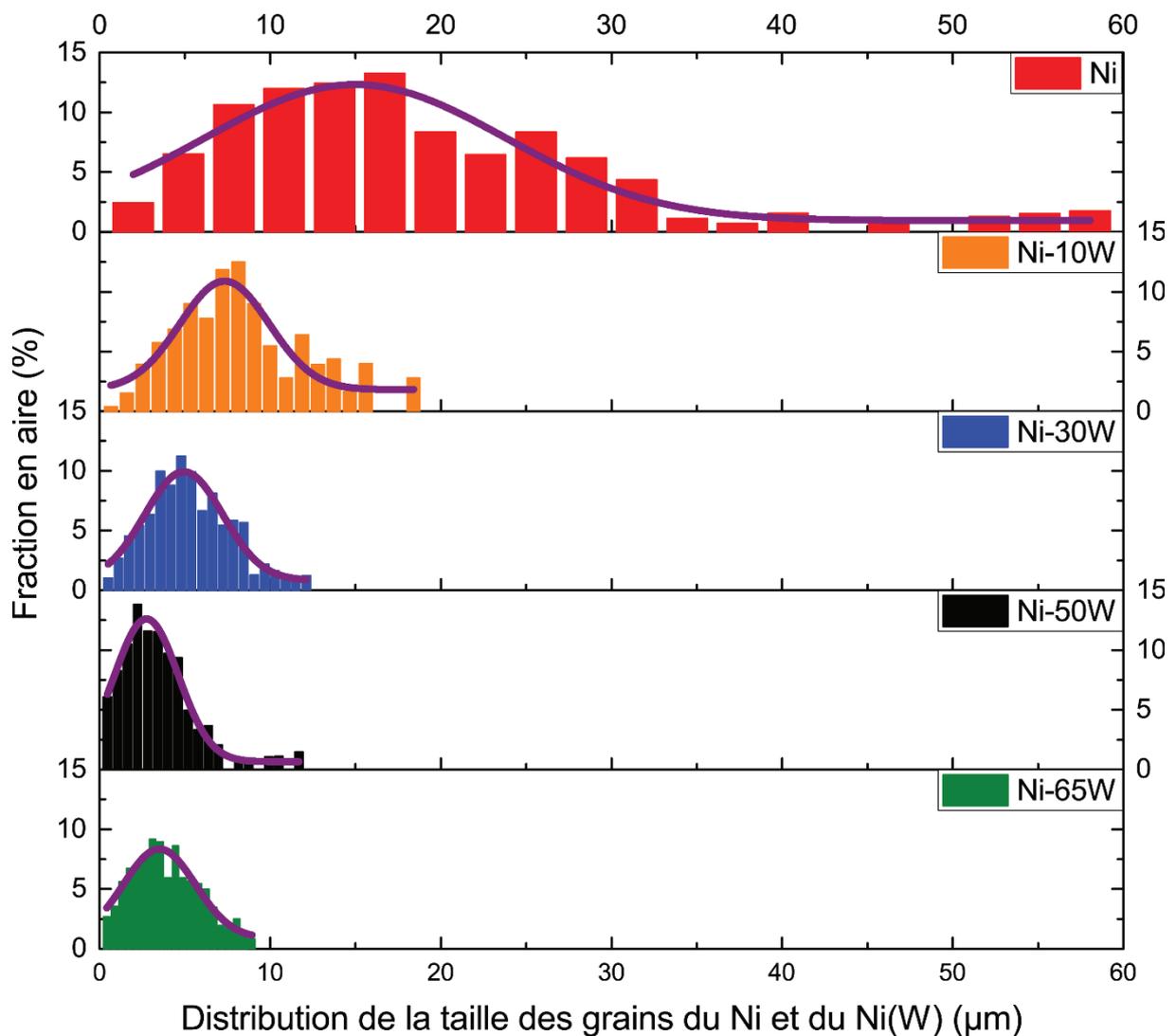


Figure 3-7 : Distribution de la taille des grains du Ni et du Ni(W)

La taille des grains suit une distribution de type Gaussienne (courbes violettes). Nous remarquons que la taille moyenne des grains de Ni(W) décroît significativement avec l'augmentation du taux de W. Nous supposons alors que l'addition de W limite la croissance des grains lors du procédé SPS. La figure ci-dessus illustre ce comportement :

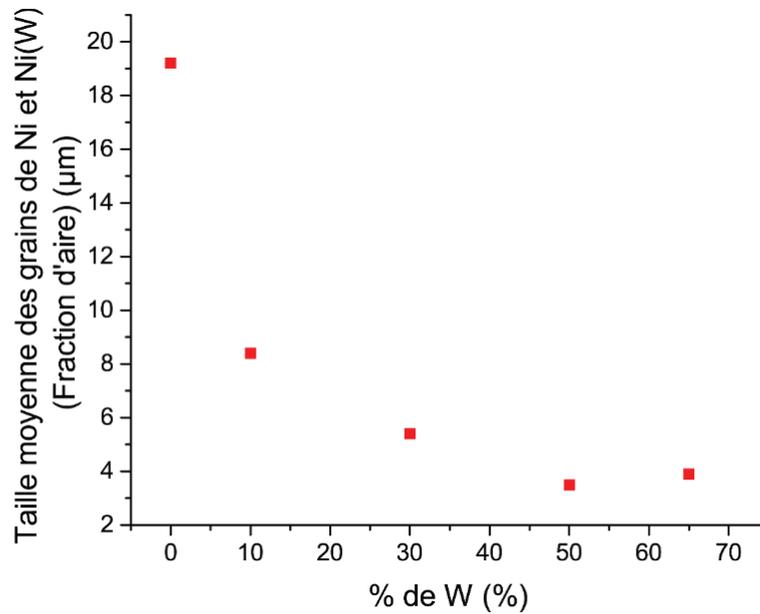


Figure 3-8 : Décroissance de la taille des grains de Ni et Ni(W) en fonction du taux de W

3.5.2 Taille des grains de W et de WC

La figure ci-dessous illustre la distribution de taille des grains de WC et du W.

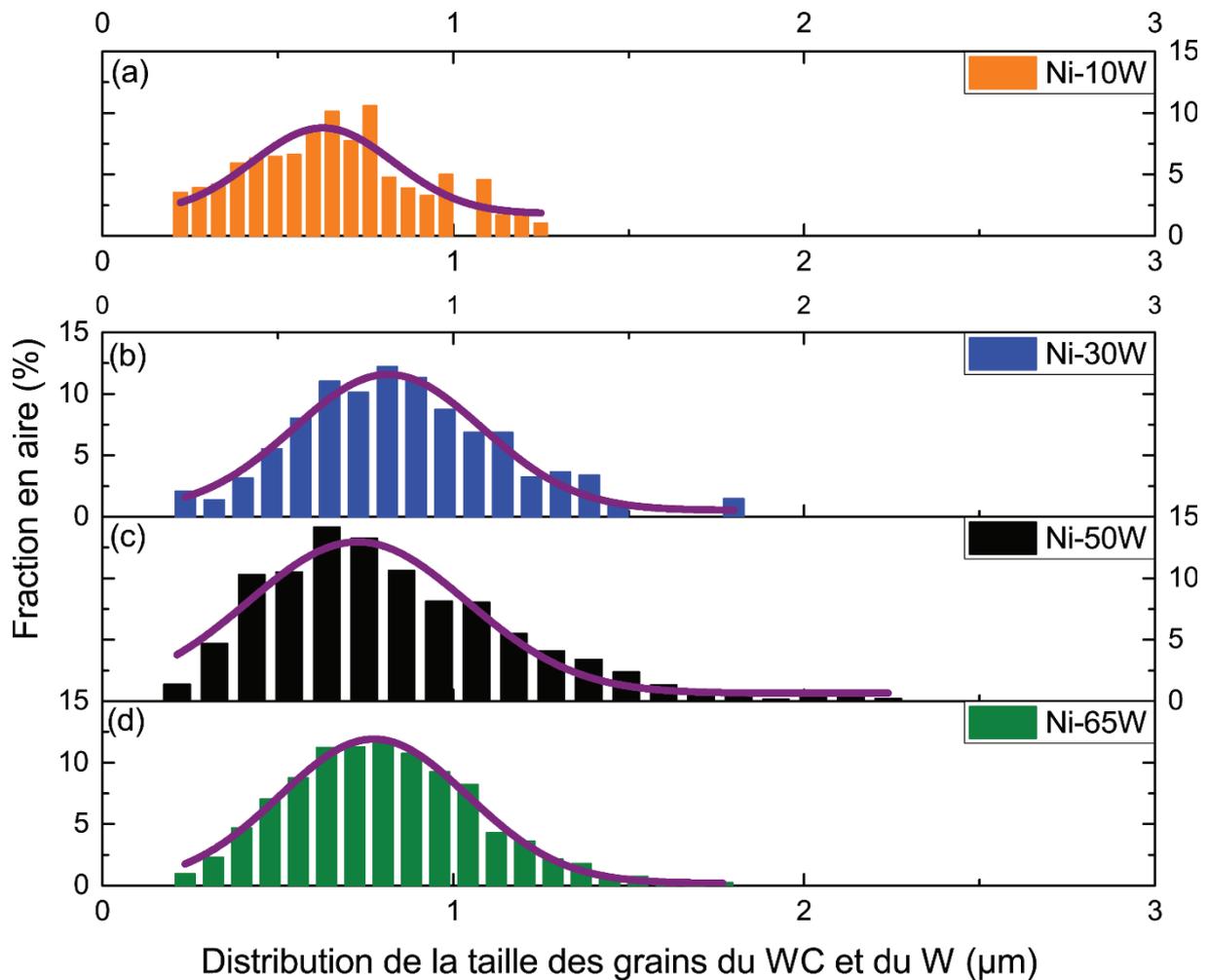


Figure 3-9: Distribution de la taille des grains de W et du WC

De la même manière que pour le Ni et le Ni(W), la distribution de la taille des grains suit une fonction Gaussienne centrée sur le diamètre moyen des grains de l'alliage considéré. Contrairement au Ni et au Ni(W), la taille des grains n'évolue pas significativement. Pour les alliages Ni-30W, Ni-50W et Ni-65W, la taille des grains est même maintenue à environ 0.8 μm comme l'atteste la figure ci-dessous :

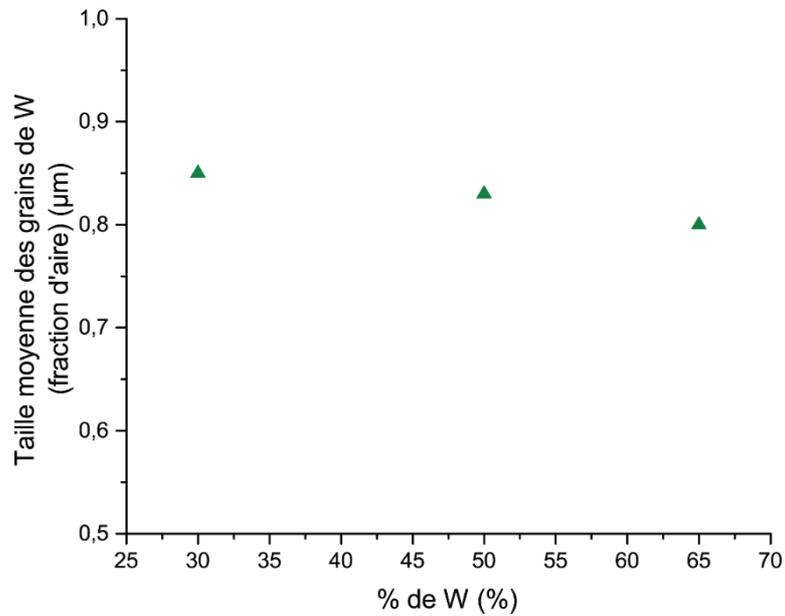


Figure 3-10 : Faible évolution de la taille des grains de W en fonction du taux de W

Outre la taille des grains, l'analyse EBSD permet aussi d'obtenir des informations concernant le type de joints de grains présents dans un matériau polycristallin. Dans les deux prochaines sections, nous allons présenter les désorientations des joints de grains propres à la phase Ni et/ou Ni(W) puis ceux propres à la phase W.

3.5.3 Désorientations des joints de grains de Ni

La figure ci-dessous illustre les désorientations des joints de grains de Ni des différents alliages extraites des données EBSD.

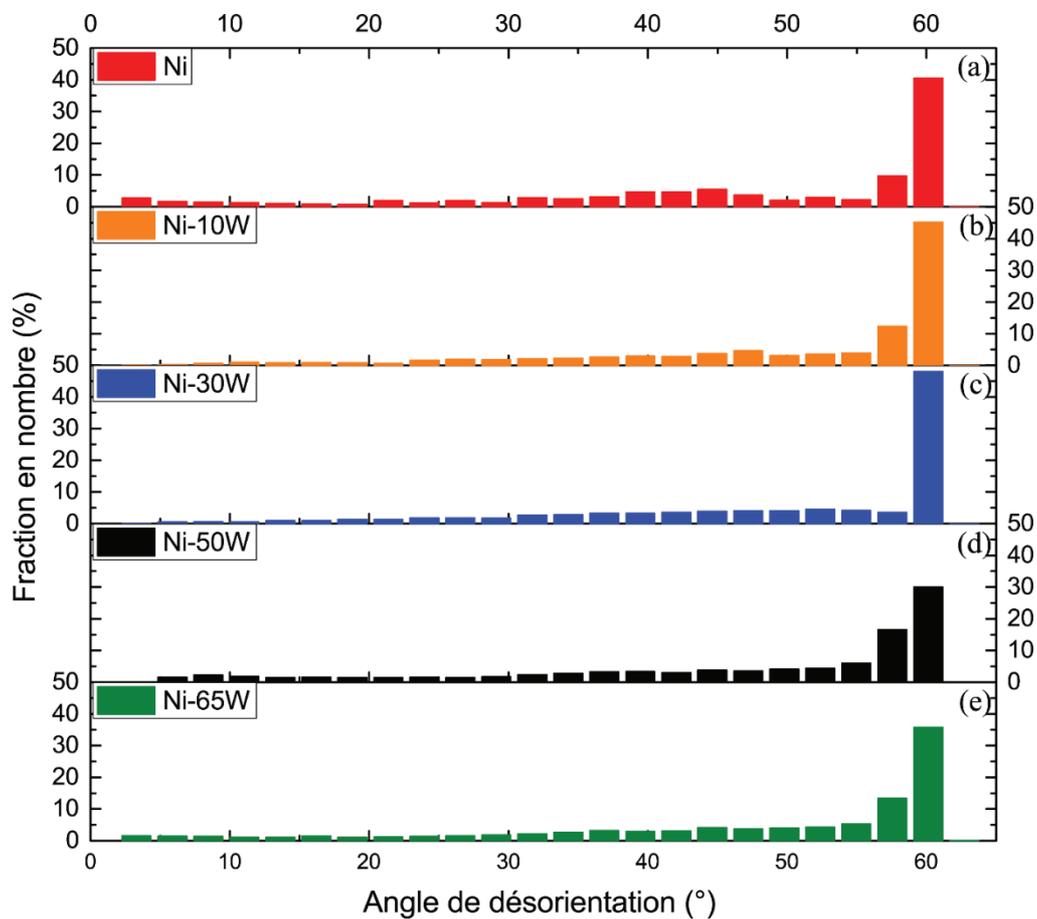


Figure 3-11 : Fraction en nombre vs les angles de désorientations des joints de grains de Ni et/ou de Ni(W) dans le Ni massif et les alliages Ni-W

Nous remarquons que la tendance suivie par les différentes microstructures est la même, à savoir :

- Une fraction de LAGBs (dans le cas présent définis comme étant des joints de grains présentant un angle de désorientation inférieur à 15° et supérieur à 2°) est très faible. Cependant, ce nombre diminue avec l'augmentation du % de W. En effet, on constate que ce taux passe de $\sim 8.2\%$ pour le Ni massif, à $\sim 6.6\%$, $\sim 7.3\%$, $\sim 2.8\%$ et $\sim 2.5\%$ pour les alliages respectifs de Ni-65W, Ni-50W, Ni-30W et Ni-10W, respectivement.

- Une très faible différence apparaît lorsque nous étudions les joints de grains de type $\Sigma 3$. Pour rappel, les joints de type $\Sigma 3$ correspondant à un angle de désorientation correspondant à 60° incluant les joints de macle. (cf. Tableau 3-3 page 82).

3.5.4 Désorientations des joints de grains de W

La figure ci-dessous illustre les différentes évolutions dans le cas des grains de W et WC. En définitive, dans ce cas de figure, aucune corrélation claire ne peut être déduite entre l'évolution des désorientations et le % de W. En effet, excepté pour l'alliage Ni-10W, la fraction en nombre des joints de grains dans les clusters de W suivent une distribution de type Mackenzie [Mackenzie 1958].

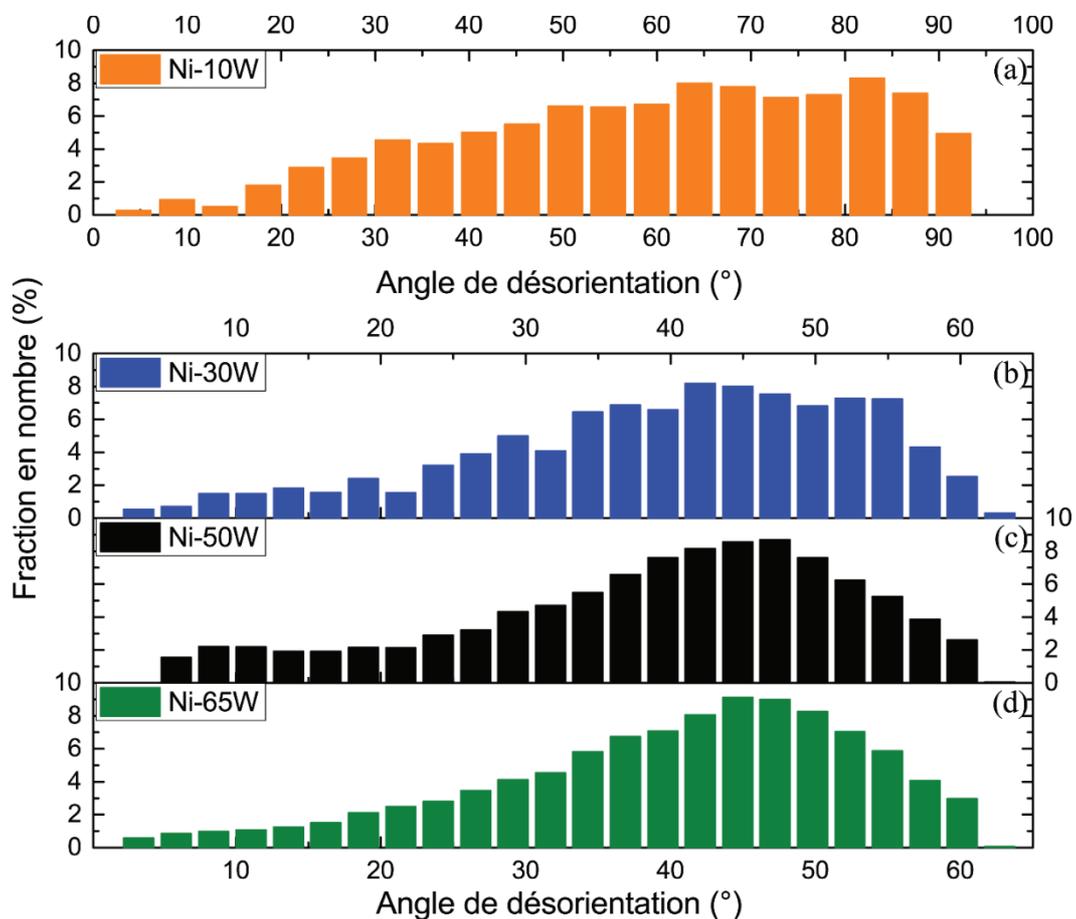


Figure 3-12: Fraction en nombre vs les angles de désorientations des joints de grains de W et/ou de W/C dans les alliages Ni-W

Dans le cas du W et du WC, les évolutions sont cette fois-ci beaucoup moins prononcées que pour la phase de Ni et/ou Ni(W). En effet, aucune corrélation entre la fraction de LAGBs et le

pourcentage initial de W ne peut être donné. Ainsi, excepté pour l'alliage Ni-10W, les autres alliages Ni-W présente une fraction en nombre des joints de grains dans le W similaire à une distribution de type Mackenzie [Mackenzie 1958] :

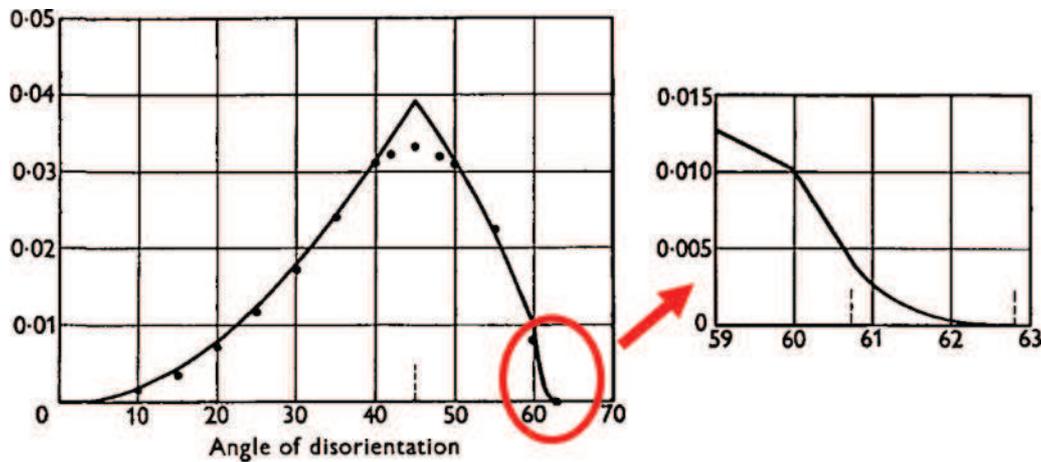


Figure 3-13: Distribution aléatoire de type Mackenzie [Mackenzie 1958]

3.5.5 Bilan des analyses EBSD

A titre de synthèse, tous les résultats concernant les analyses EBSD sont reproduits dans le tableau ci-dessous :

Référence de l'échantillon	Taille moyenne des grains de Ni et Ni(W) (Fraction d'aire) (μm)	Taille moyenne des grains de W (Fraction d'aire) (μm)	Fraction de LAGBs dans le Ni (%)	Fraction de LAGBs dans le W ou le WC (Ni-10W) (%)	Fraction de HAGBs dans le Ni et Ni(W) (%)	Fraction de HAGBs dans le W ou dans le WC (%)	Fraction de joints de grain de type $\Sigma 3$ dans le Ni et Ni(W) (%)
Ni-65W	3.9	0.8	6.6	4.7	93.5	95.3	35.8
Ni-50W	3.5	0.83	7.2	7.9	92.8	92.1	30
Ni-30W	5.4	0.85	2.8	6.1	97.2	93.9	48
Ni-10W	8.4	0.5	2.5	6.4	97.5	98.3	52.4
Ni	19.2	-	8.2	-	91.8	-	40.5

Tableau 3-3 : Résumé des propriétés issues des analyses EBSD

Les analyses EBSD ont permis d'extraire un certain nombre d'informations, parmi lesquelles :

- La taille des grains de Ni(W) diminue significativement avec le taux de W initialement présent dans les mélanges. La taille maximale étant celle du Ni massif (19.2 μm) et la minimale correspondant à l'alliage contenant 65% de W en masse avec 3.9 μm .
- La taille des grains de W et WC n'évolue pas et reste constante autour de 8 μm .
- La fraction en nombre des désorientations des joints de grains de type LAGBs est très faible et diminue au fur et à mesure de l'ajout du W.
- La fraction en nombre des joints de type $\Sigma 3$ est toujours très élevée.
- En analysant la désorientation des joints de la phase W et WC, aucune évolution claire est présente et la distribution de la désorientation de ces joints de grains est similaire à celle d'une distribution aléatoire telle que celle prédite par Mackenzie.

4 Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés

Dans ce chapitre, les résultats de ces différents essais mécaniques menés afin de déterminer les propriétés mécaniques des alliages Ni-W élaborés par frittage flash et dont les microstructures ont donc été discutés dans le chapitre précédent vont être présentés.

4.1 Essai de compression

Les essais de compression consistent à appliquer un effort de compression à un échantillon reposant sur une surface indéformable. Des grandeurs caractéristiques de cet essai mécaniques peuvent ainsi en être déduites (résistance à la compression et limite élastique). Une machine de traction/compression statique MTS (20/M) dont la capacité maximale est de 100 kN fut utilisée. Les essais de compression ont été effectués sur les alliages Ni-XXW à température ambiante. Ceux-ci ont été effectués sur des éprouvettes présentant des pourcentages de W variant de 0%, 10%, 30%, 35%, 50% et 65% en masse. Les éprouvettes ont une géométrie de prisme carré. Les dimensions L et S ont été maintenues dans un rapport $S/h = 1.8$ mm avec S la surface de contact et h la hauteur de nos éprouvettes.

La vitesse de déformation a été fixée à 10^{-3} s^{-1} pour tous les essais. Les courbes de compression ainsi obtenues sont reproduites ci-dessous (Figure 4-1). La Figure 4-2 illustre l'évolution de la limite élastique en fonction du pourcentage massique de W dans les mélanges. Le Tableau 4-1 synthétise les résultats obtenus. La ligne en pointillés rouges correspond à une régression linéaire des points expérimentaux. Il apparaît alors très clairement que nos alliages Ni-xxW présentent une limite élastique linéairement dépendante du taux de W : une augmentation du taux de W dans les alliages induit une augmentation de la limite élastique.

Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés

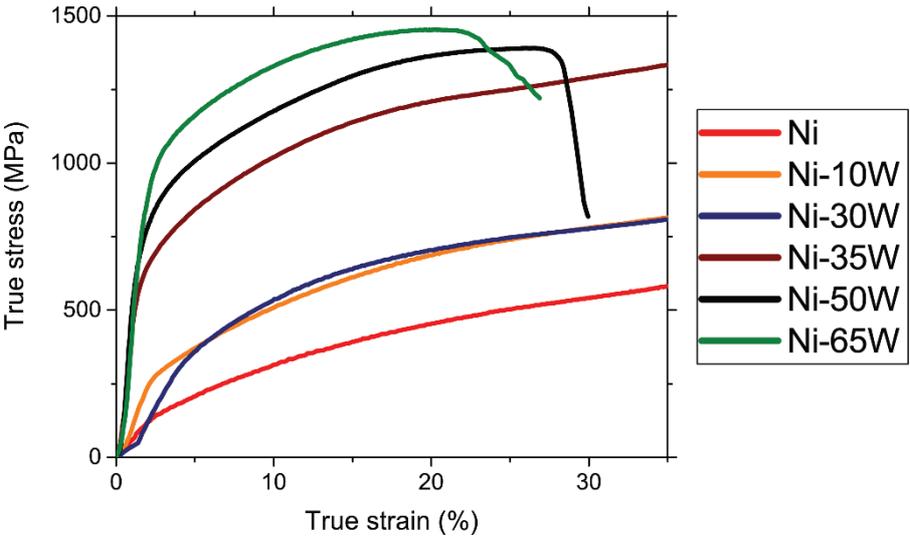


Figure 4-1 : Essais de compressions sur les échantillons Ni-xxW

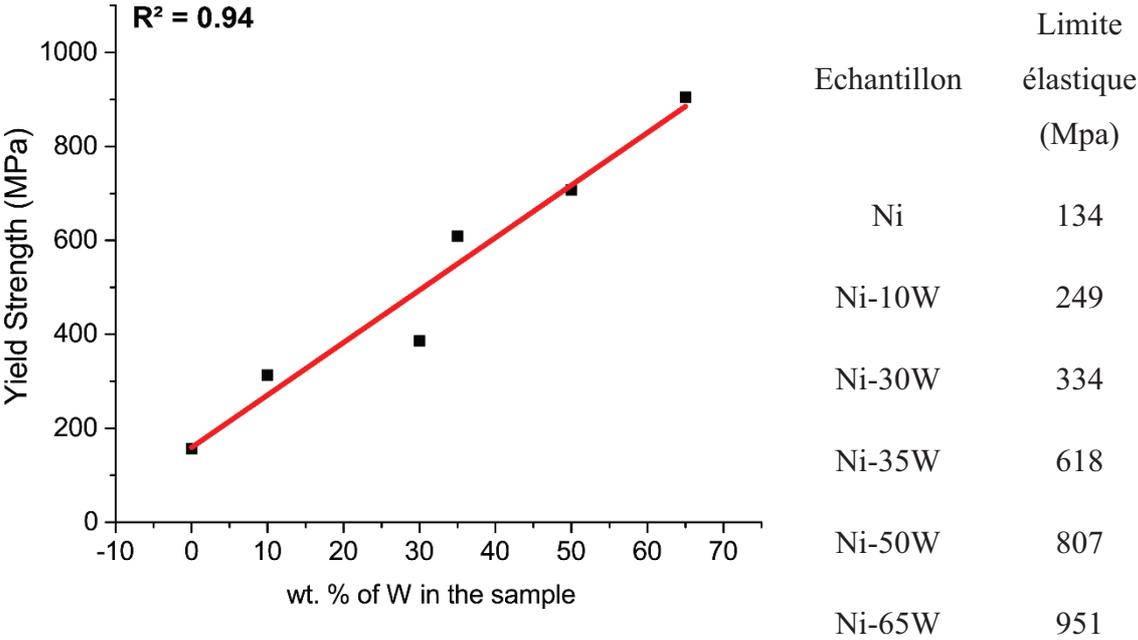


Figure 4-2 : Limite élastique en fonction du taux de W dans les mélanges.

Tableau 4-1 : Limites élastiques atteintes lors de nos essais de compression sur les alliages Ni-xxvW

Les courbes de compression indiquent que seuls deux échantillons ont atteint la rupture mécanique. Il s'agit des échantillons Ni-50W et Ni-65W. Ils correspondent aux échantillons

Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés

possédant les taux de W les plus élevés. Cela confirme le fait que l'ajout de W est bénéfique pour la résistance mécanique, mais néfaste en terme de ductilité, même en compression. Ces courbes peuvent en outre être regroupées en deux catégories :

- Les alliages de Ni présentant un pourcentage massique de W inférieur à 30%
- Les alliages de Ni présentant un pourcentage massique de W supérieur à 30%

Dans chacune des catégories, les alliages possèdent la même rigidité apparente, celle-ci étant plus élevée pour les alliages de la deuxième catégorie. Il est alors évident que cette rigidité est plus prononcée dans les alliages dont le taux de W est élevé.

Il est tout aussi intéressant de remarquer alors que le durcissement augmente avec la déformation et le pourcentage de W dans les différents alliages, l'allure globale des courbes est similaire dans chacune des catégories, comme l'atteste la figure ci-dessous qui représente la contrainte vraie en fonction de la déformation plastique vraie.

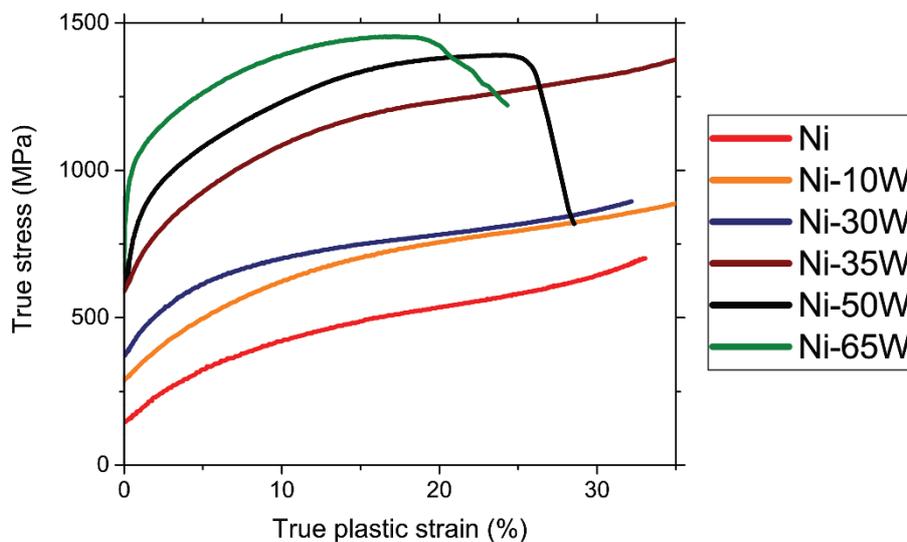


Figure 4-3: True stress vs True plastic strain

La littérature n'abonde pas de résultats mécaniques effectués sur des alliages de Ni-W obtenus par frittage comme nous l'avons déjà souligné dans la partie bibliographique. Cependant, une étude a particulièrement retenu notre attention. Il s'agit des travaux de [Genç, Öveçoğlu, *et al.* 2012] qui ont élaborés des échantillons de Ni-W par broyage mécanique et frittage sans pression. Ils ont étudié le comportement mécanique en compression des échantillons d'alliage Ni-W de composition variable (Ni, Ni-20W, Ni-30W et Ni-40W), le chiffre correspondant au

Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés

taux de W en pourcentage massique présent dans les alliages. Les courbes expérimentales ainsi obtenues sont reproduites ci-après :

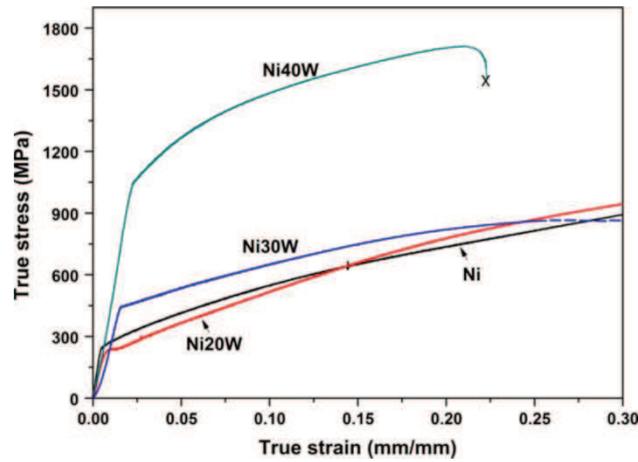


Figure 4-4 : Essais de compression sur des alliages Ni-W [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012]

Nous pouvons constater que suite à leurs essais de compressions, le seul échantillon à s'être rompu pendant les tests est celui présentant le plus de W (40%). Les limites élastiques obtenues ainsi que les densités correspondantes lors de ces travaux sont reproduites dans le tableau suivant :

Alliage	Limite élastique (MPa)	Densité (%)
Ni	246	96.31
Ni-20W	227	94.77
Ni-30W	441	92.77
Ni-40W	1043	91.12

Tableau 4-2 : Limites élastiques atteintes lors d'essais de compression sur des alliages Ni-W [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012]

Le fait que l'échantillon Ni-40W soit rompu pendant l'essai peut être relié au pourcentage élevé de W. En effet, les auteurs l'attribuent au fait que cet échantillon soit le seul (parmi les 4) à présenter, en plus des phases de Ni et de W, une phase intermétallique Ni₄W qui contribue

Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés

probablement à fragiliser le matériau. En comparant nos résultats avec ceux de Genc *et al*, nous aboutissons au graphique suivant :

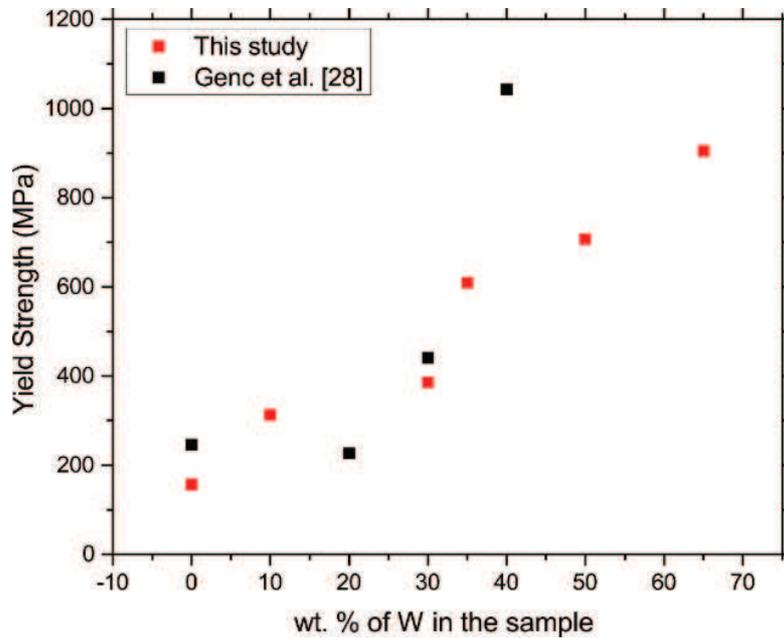


Figure 4-5 : Comparatif de limites élastiques d'alliages Ni-W en fonction du taux de W

En comparaison des résultats obtenus dans le cas présent (voir Figure 4-5), il est évident que l'évolution de $\sigma_E = f(\%W)$ n'est plus linéaire au-delà de 30%. On peut faire l'hypothèse que cela est dû à la phase intermétallique Ni_4W dont la présence au sein de l'alliage Ni-40W augmenterait significativement la valeur de σ_E en même temps qu'il le « fragiliserait ».

4.2 Essais d'indentation Vickers

La littérature a montré que les alliages Ni-W élaborés par ED sont la plupart du temps caractérisés par essais d'indentation Vickers. Nous avons donc également voulu caractériser nos massifs par des essais de dureté Vickers afin de les comparer entre eux.

4.2.1 Duretés Vickers des massifs de Ni et de Ni-W

Des essais d'indentation Vickers ont donc été effectués pour quantifier l'influence du W sur la dureté des différents alliages. Pour ce faire, 30 mesures d'indentation par échantillon ont été réalisées. Le principe de cet essai repose sur l'indentation d'un pénétrateur diamanté et épointé de forme pyramidale à base carrée et dont l'angle entre deux faces opposées est fixé à 136° . Un autre avantage de l'essai Vickers réside dans le fait qu'il n'y a *a priori* pas de limite quant aux valeurs de duretés mesurées [Degallais and IIschner 2007]. Une fois que l'indentation a été effectuée, une marque en résulte alors à la surface de l'échantillon. La figure ci-dessous illustre cette marque :

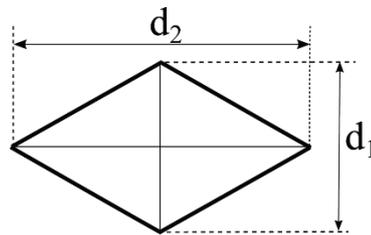


Figure 4-6: Schéma de la marque laissée par l'indenteur Vickers

Pour déterminer la valeur de dureté à partir de cette marque, la formule suivante s'applique :

$$HV = \frac{1.854 \times F}{d^2}$$

Avec :

- F en N
- d en mm

La figure ci-dessous illustre l'empreinte de dureté laissée par l'indenteur à la surface du Ni massif. Il s'agit de l'empreinte typique d'un matériau ductile (absence de fissures) :

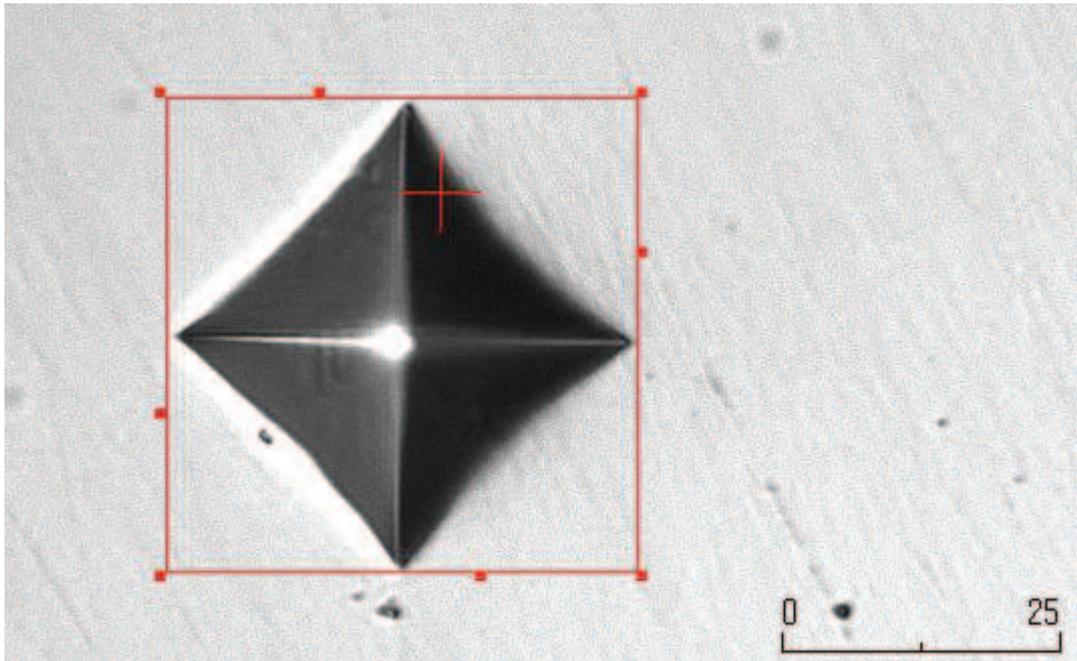


Figure 4-7: Empreinte de dureté Vickers à la surface du Ni massif

Les résultats de dureté obtenus pour le Ni massif et les alliages Ni-W sont reproduits dans les graphiques ci-dessous qui représente l'influence de la dureté en fonction du taux de Ni (Figure 4-8).

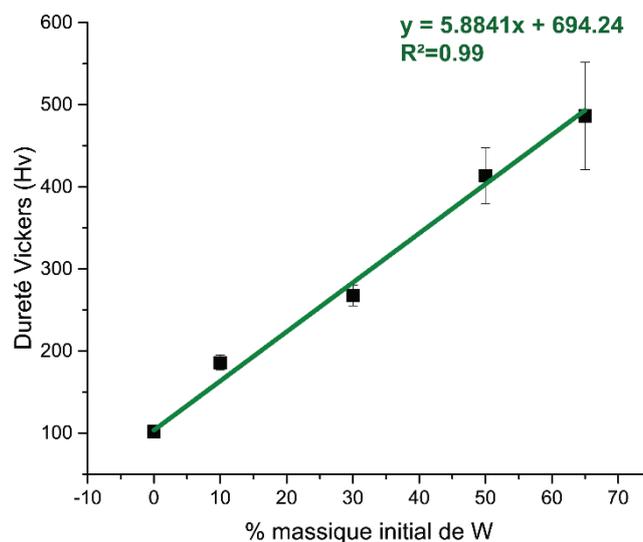


Figure 4-8 : Dureté Vickers en fonction du pourcentage massique initiale de Ni

Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés

Nous remarquons que la dureté varie de manière linéairement croissante avec le pourcentage massique de W présent dans l'alliage Ni-W considéré. Ce résultat s'explique par le fait que la dureté du W est supérieure à celle du Ni. En outre le pourcentage de la solution solide Ni(W) augmentant aussi de manière croissante avec le taux de W présent dans les matériaux, ce constat ne peut qu'être en adéquation avec l'évolution de la dureté ainsi obtenue.

Lors de l'étude bibliographique portant sur les propriétés mécaniques des alliages Ni-W, nous avons tracé une courbe issue de la littérature qui regroupait des valeurs de duretés d'alliages Ni-W en fonction du taux de W initialement présent. En superposant à ces courbes nos valeurs de dureté, nous obtenons le graphique suivant :

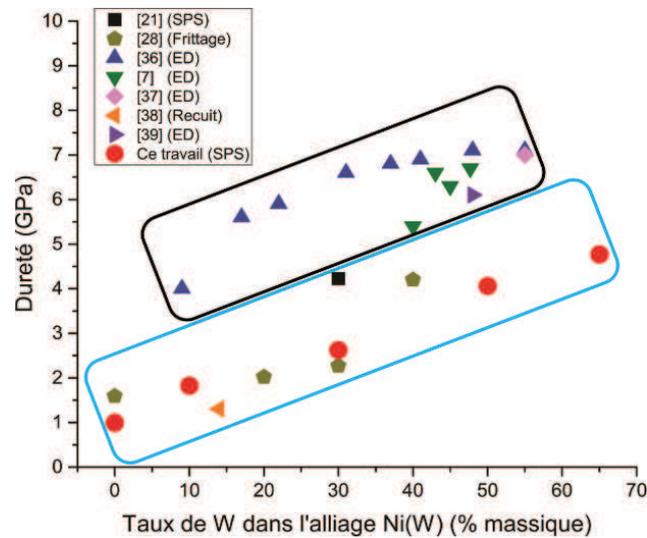


Figure 4-9 : Evolution de la dureté avec le taux de Ni(W) de nos alliages Ni-W- Etude comparée avec la littérature

Nous constatons que nos résultats sont en adéquation avec le domaine bleu ciel (celui qui concerne des matériaux élaborés par frittage et recuit thermique). Or, nous savons que cette distinction entre les deux domaines n'est qu'une vision déformée de la réalité car en définitive seule la taille des grains permet de justifier cette séparation. En effet, en suivant l'évolution de la dureté en fonction de la taille des grains de Ni(W) de nos alliages et en les comparant à la littérature, nous obtenons la courbe ci-dessous qui illustre bien l'effet de la taille des grains de la solution solide Ni(W) :

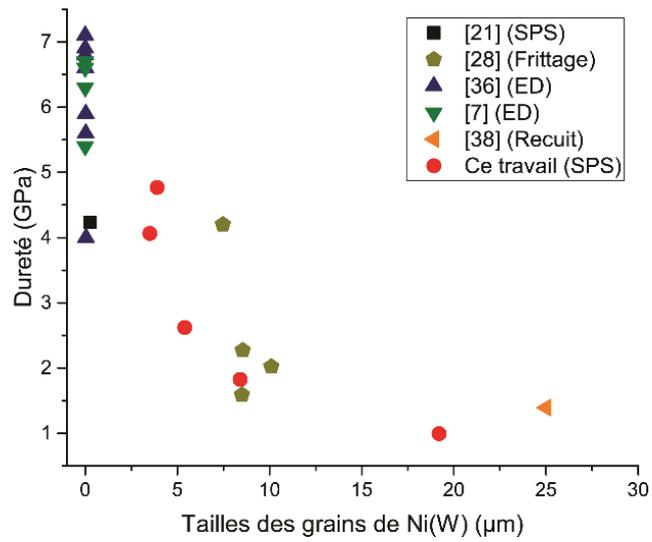


Figure 4-10 : Dureté en fonction de la taille des grains de Ni(W) de nos alliages – Comparatif avec la littérature

4.2.2 Dureté de la solution solide Ni(W) de nos alliages – Effet du pourcentage de W diffusé dans le Ni sur la dureté Vickers

La figure ci-dessous illustre l'évolution de la dureté de la solution solide Ni(W) en fonction du pourcentage de W dans la dite solution solide. Il s'agit de la dureté normalisée par rapport à la dureté de l'échantillon de Ni pur fritté à 850°C pendant 1min. Ainsi, la dureté du Ni pur fritté est considérée comme étant égale à 0 Gpa. Nous avons représenté l'évolution de la dureté de la solution solide normalisée sur la Figure 4-11. Nous avons aussi représenté à titre de comparaison, dans le même graphique, les résultats obtenus par Rupert *et al.* [Rupert, Trenkle, and Schuh 2011] ainsi que Pelloux *et al.* [Pelloux and Grant 1960]. Les travaux de Rupert portent sur des alliages dont la taille des grains est nanométrique et les travaux de Pelloux portent quant à eux sur des alliages microcristallins. Pelloux *et al.* ont par ailleurs remarqué que dans le domaine microcristallin, l'évolution de la dureté de la solution solide Ni(W) suivait la loi de Fleischer qui stipule qu'une augmentation de la résistance au cisaillement d'un alliage nanocristallin est proportionnelle à :

$$\Delta\tau_{Fleischer} = A \cdot G_{solvent} \cdot \epsilon_S^{3/2} \cdot c^{1/2}$$

Avec :

- A et c sont des constantes utilisées pour le fit.
- G est le module de cisaillement
- ϵ_S est un terme qui prend en considération la résistance locale à la propagation des dislocations.

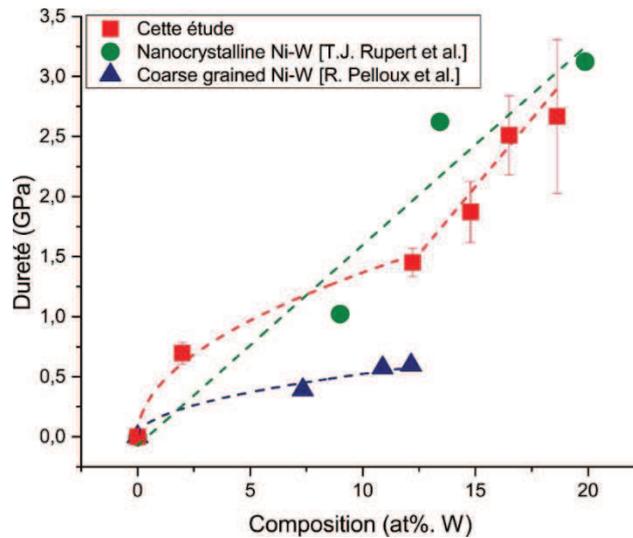


Figure 4-11 : Dureté en fonction de la composition atomique de W dans la solution solide Ni(W) – Comparatif avec la littérature

Dans notre cas, cette tendance semble se confirmer jusqu'à une valeur de composition atomique de W dans la maille de Ni de 12% environ. En effet de 0 à 12% at., une loi de type puissance $\frac{1}{2}$ est vérifiée, mais, au-delà de 12%, une droite affine semble être davantage en adéquation avec les résultats expérimentaux.

Nous pouvons donc supposer que l'évolution de la dureté de la solution solide de nos alliages suit les deux types de comportement des solutions solide Ni(W) décrits dans la littérature, comportements qui de fait sont reliés à l'évolution de la taille des grains. En effet, nous avons montré précédemment que l'ajout de W entraînait une diminution de la taille moyenne des grains mesurés par EBSD, celle-ci passant de 19.2 μm (Ni pur) à 3.0 μm (Ni-65W). Il s'agit d'une diminution de près de 85%. Il faut néanmoins noter que la taille des grains minimale obtenue ici reste à des niveaux bien plus élevée que celle obtenue par Rupert *et al.* [Rupert, Trenkle, and Schuh 2011].

4.3 Essai de traction monotone

4.3.1 Machine de traction Autograph AGS –X 10kND

Une machine de traction Shimadzu AGS-10kND (dont dispose le département d'ingénierie mécanique de l'université de Ritsumeikan) équipée d'un extensomètre permettant la mesure du déplacement de la zone utile par l'intermédiaire d'une caméra a été utilisée pour caractériser le comportement mécanique en traction des échantillons élaborés.



Figure 4-12 : Machine de traction Shimadzu AGS-10kND

Les dimensions des éprouvettes de traction sont reproduites ci-dessous :

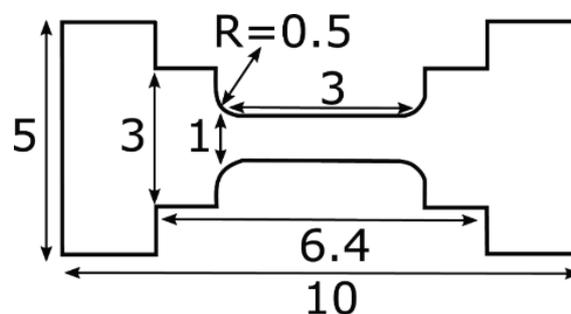


Figure 4-13 : Eprouvette de traction destinée à la machine « Shimadzu » AGS-10kND (unités en mm)

4.3.2 Analyse des essais de traction des échantillons Ni-xxW

Les résultats des essais de traction réalisés à l'ambiante à une vitesse de déformation de $5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ sont représentés dans les graphiques ci-dessous (Figure 4-14-Figure 4-15) qui indiquent l'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale :

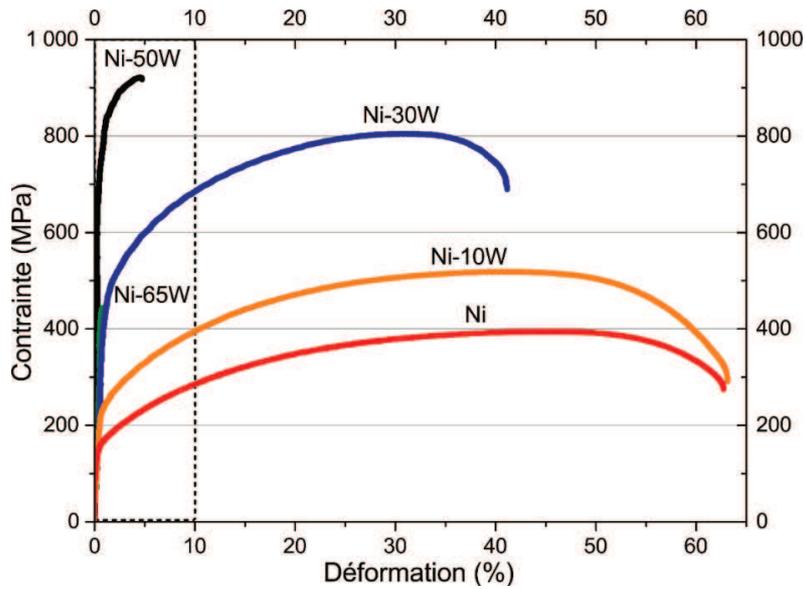


Figure 4-14 : $\sigma = f(\epsilon)$ des échantillons de Ni et Ni-W

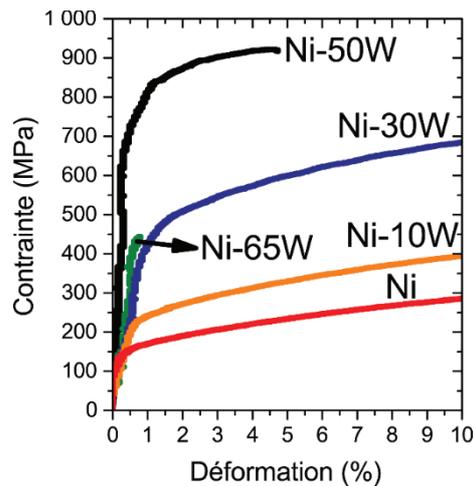


Figure 4-15 : Zoom de la courbe de traction

Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés

La courbe (Figure 4-15) est un agrandissement de la Figure 4-14 pour des déformations comprises entre 0% et 10% de déformation. Comme pour les essais de compression, on note une augmentation de la contrainte d'écoulement avec le pourcentage de W, exception faite de l'alliage Ni-65W qui montre une rupture précoce. Cependant, le fait intéressant ici réside dans l'observation que les alliages présentent des niveaux de ductilité et de résistance à la traction remarquables, surtout pour des matériaux élaborés par MP. Les observations sont synthétisées dans le Tableau 4-3.

Nom de l'échantillon	Limite élastique (MPa)	Résistance Mécanique (MPa)	Déformation uniforme (%)	Déformation totale (%)
Ni	222	395	46	63
Ni-10W	278	519	41	63
Ni-30W	470	805	31	41
Ni-50W	730	923	4	5
Ni-65W	-	444	0.8	0.8

Tableau 4-3 : Propriétés mécaniques des échantillons de Ni et de Ni-W issus des essais de traction

Comme le montre le Tableau 4-3, la déformation totale diminue tout comme la déformation uniforme avec l'augmentation du pourcentage de W initialement présent. A l'inverse, la résistance mécanique n'a cessé de croître avec l'augmentation du taux de W initialement présent avec une valeur de 395 MPa pour le Ni pur et 923 MPa pour l'alliage Ni-50W.

Pour pousser un peu plus nos analyses, étudions dans un premier temps l'évolution de la limite élastique en fonction de l'inverse de la racine carrée des grains de Ni et ou Ni(W) et en fonction du pourcentage de W massique présent dans les mélanges initiaux (Figure 4-16) :

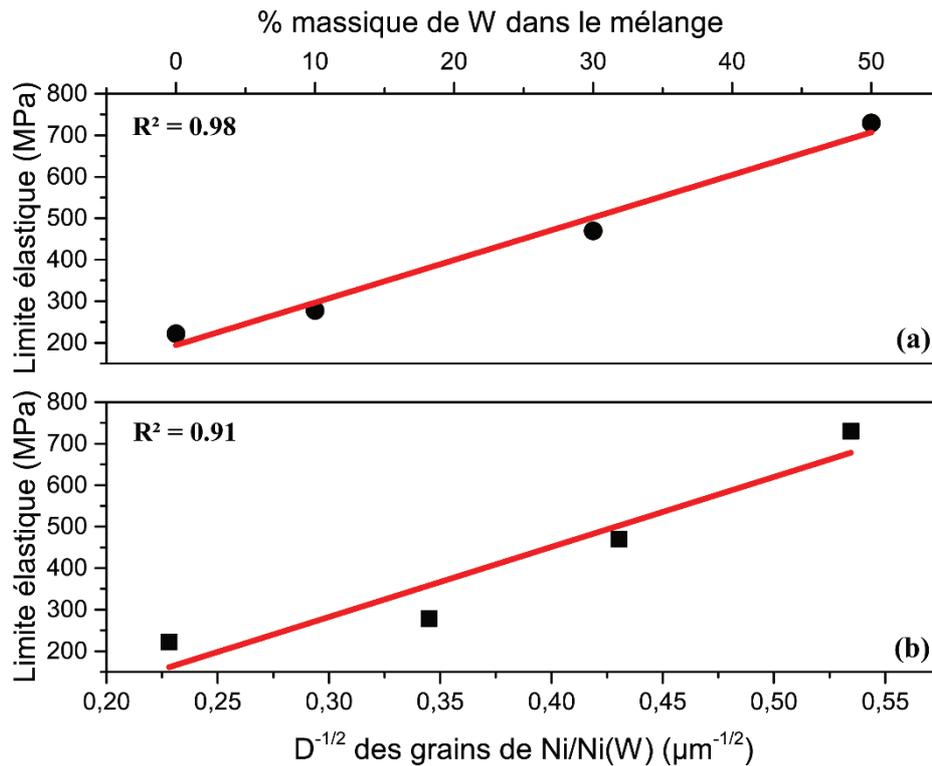


Figure 4-16: Evolution de la limite élastique en fonction du taux massique de W initialement présent dans le mélange (a) et en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains de Ni et/ou Ni(W) (b)

Les droites représentent des régressions linéaires. Nous remarquons que dans les deux cas de figures, la limite élastique évolue linéairement avec à la fois le pourcentage de W dans les mélanges initiaux mais aussi l'inverse de la racine carrée des grains de Ni/Ni(W).

En considérant le coefficient de corrélation R^2 de ces deux droites, nous obtenons respectivement un R^2 de 0.91 lorsque la variable est l'inverse de la racine carrée de la taille des grains de Ni ou Ni(W). Ce coefficient atteint une valeur égale à 0.98 lorsque nous considérons l'évolution de la limite élastique en fonction du pourcentage massique de W dans le mélange.

Cette différence indique que le phénomène à privilégier *a priori* serait le taux de W dans les mélanges initiaux. Remarquons qu'en ce qui concerne l'évolution de la dureté, la taille des grains était le paramètre influent. Cependant il est important de rappeler ici que la diminution de la taille des grains de Ni(W) est liée avec l'augmentation du pourcentage de W initialement présent.

4.4 Analyse *post mortem* des alliages Ni-W après traction mécanique

Une fois les essais de traction effectués, nous avons souhaités déterminer d'éventuelles modifications microstructurales entre l'état initial (avant traction) et l'état *post mortem* (après traction). Pour ce faire, dans cette section, nous allons dans un premier temps nous concentrer sur les figures de pôles de la phase Ni et Ni(W) respectives du Ni massif et de l'alliage Ni-30W comme ce fut le cas dans le § 3.4 page 72. Dans un second temps, les faciès de rupture de l'ensemble des échantillons massifs seront présentés et analysés. Enfin, une analyse EBSD *post mortem* de l'alliage Ni-30W sera décrite afin de comparer celle-ci à l'analyse avant l'état déformé et en tirer d'éventuelles conclusions quant à d'éventuelles modifications au niveau des joints de grains.

4.4.1 Figures de pôles de la phase Ni de l'échantillon massif de Ni après essai de traction

Dans le chapitre 2 (§ 3.4 page 72), nous avons analysé la texture de la phase Ni d'un échantillon massif de Ni avant la déformation mécanique. Nous avons obtenu une faible texture de fibre de type $\langle 110 \rangle$ (la direction $\langle 110 \rangle$ cristallographique étant parallèle à l'axe de traction).

Cette fois-ci, nous nous intéressons à l'état de la texture cristallographique après sollicitation mécanique (*post mortem*). Nous avons obtenu les figures de pôles représentées sur la Figure 4-17 ci-dessous :

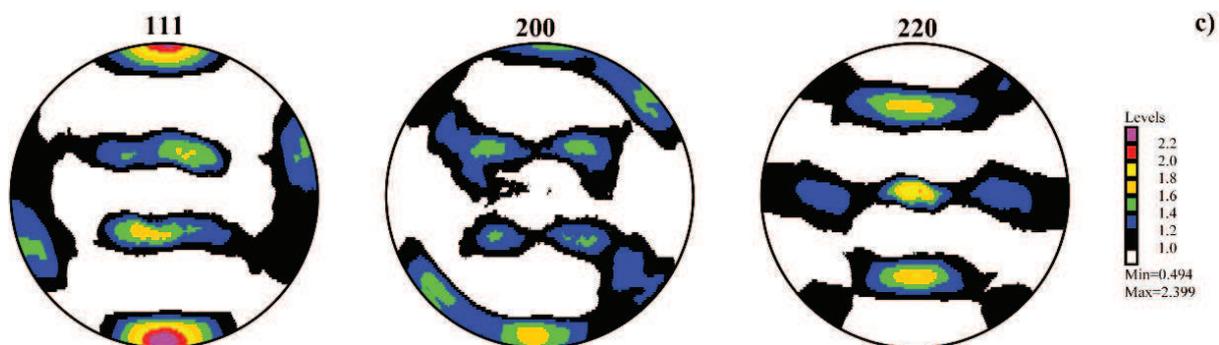


Figure 4-17 : Figures de pôle $\{111\}$, $\{200\}$ et $\{220\}$ dans les plans (RD, TD) du Ni après essai de traction

Une très légère texture de type « laminage à froid » pour les matériaux cfc est présente, concomitante avec la disparition de la faible texture de fibre de type $\langle 110 \rangle$ initiale.

4.4.2 Figures de pôles du Ni(W) de l'échantillon Ni-30W après essai de traction

La phase Ni(W) de l'alliage Ni-30W a été analysée de la même manière après sollicitation mécanique. Comme le montre la Figure 4-18; la même évolution se produit (passage d'une texture de type $\langle 110 \rangle$ au profit d'une faible texture de type « laminage à froid »).

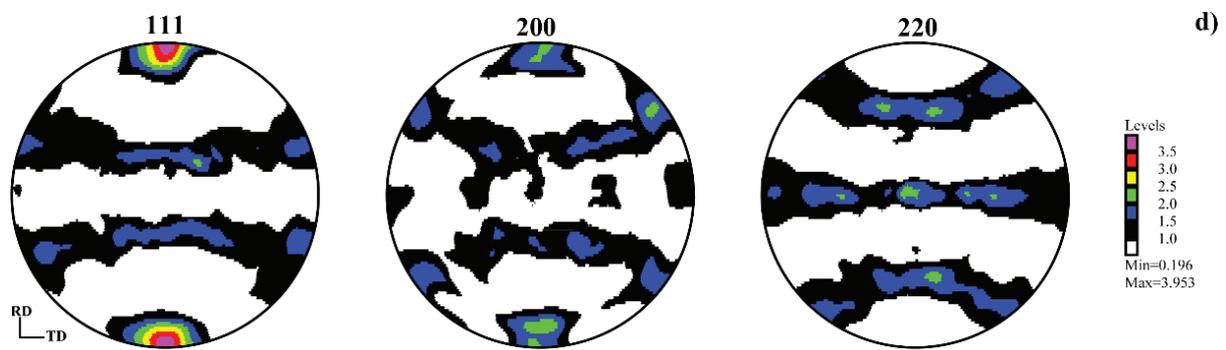


Figure 4-18 : Figures de pôle $\{111\}$, $\{200\}$ et $\{220\}$ dans les plans (RD, TD) du Ni-50W après essai de traction

Tout comme pour l'état initial, l'évolution de la texture reste la même à la fois pour le massif de Ni (Figure 4-17) et pour le Ni-30W (Figure 4-18). Il n'y a donc pas de différence significative entre la phase de Ni du massif de de Ni et la phase Ni(W) de l'alliage de Ni-30W. Par conséquent, l'évolution reste la même au regard de l'état initial et de celui déformé.

4.4.3 Analyse du faciès de rupture des échantillons après sollicitation en traction

Après les essais de traction, nous avons analysés les faciès de rupture des échantillons testés en traction. Les faciès de rupture correspondent à la surface créée par la rupture d'un échantillon. L'analyse de cette surface s'avère nécessaire et essentielle pour comprendre et donner une explication quant à l'origine de la rupture d'un matériau. Les faciès de rupture des alliages ainsi que du Ni massif obtenus après les essais de traction sont présentés dans la Figure 4-19 ci-dessous :

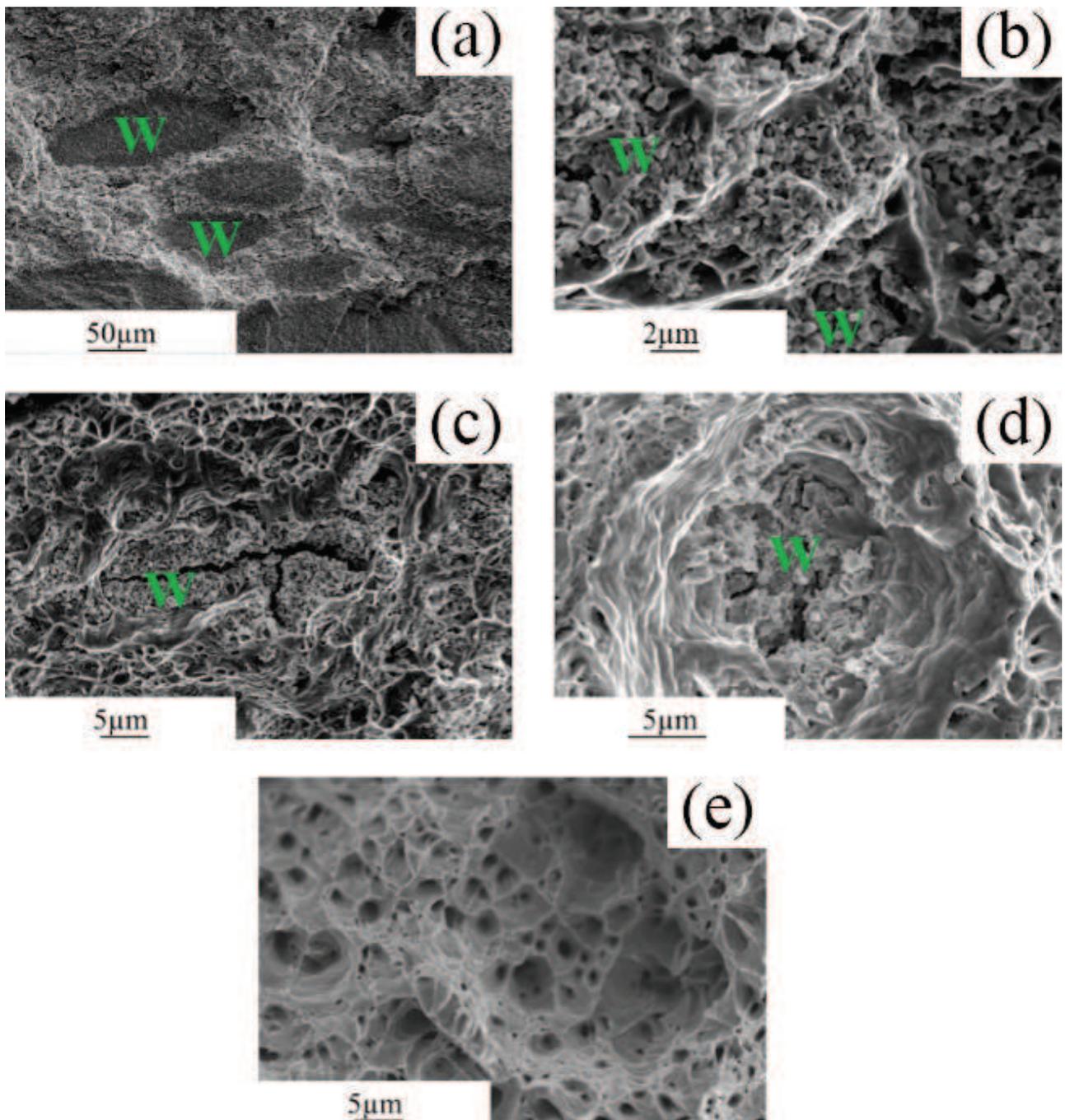


Figure 4-19: Faciès de rupture de l'alliage Ni-65W (a), de l'alliage Ni-50W (b), Ni-30W (c) et Ni massif (e)
(L'insert 'W' en vert représente les amas de W)

Nous observons que les zones riches en phases W des alliages contenant le plus de W (Figure 4-19 a-b) présentent principalement un comportement en rupture assimilable à de la rupture fragile. Ce résultat est en adéquation avec la rupture brutale observée lors des essais de traction. De plus l'échantillon Ni-65W présentait les propriétés mécaniques les plus faibles.

Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés

A l'inverse, les zones de rupture des zones riches en Ni(W) présentent de nombreuses et profondes cupules (Figure 4-19 c-e). Les cupules proviennent de la croissance des micros cavités (engendré par la sollicitation mécanique) qui croissent au fur et à mesure de la déformation et finissent par engendrer la striction de l'échantillon et finalement la rupture de celui-ci comme schématisée par la Figure 4-20 ci-dessous :

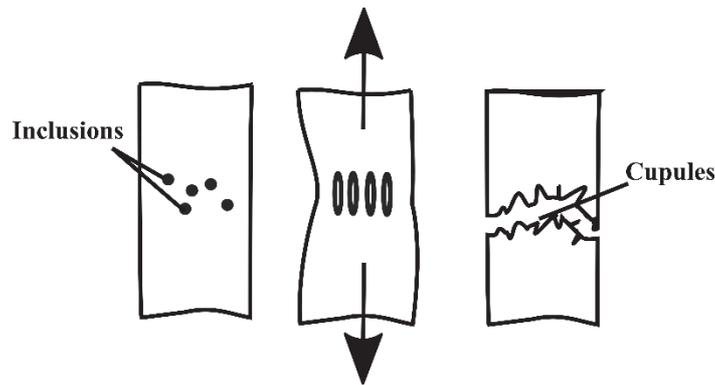


Figure 4-20: Illustration de la formation de cupules lors d'un essai de traction mécanique

Des fissures inter-granulaires n'apparaissent qu'au sein de la phase W et certaines traversent l'ensemble des clusters d'une même zone (Figure 4-19 c). Il est particulièrement intéressant de constater ici que les fissures restent contenues dans le W et ne se propagent pas au Ni(W). Un tel comportement a été observé dans le cas de matériaux bimodaux Al/Ni. Les larges grains stoppent les fissures initialement présentes au sein de la matrice à grains ultra fins (UFG) [Billard 2004; Dutel *et al.* 2012; Dirras *et al.* 2014].

En outre, Billard *et al.* [Billard *et al.* 2006] ont démontré que lorsqu'une fissure s'initie au sein de la matrice UFG entourant les grains larges d'Al, de larges déformations de cisaillement sont déclenchées à cause de la concentration de contraintes présente à la pointe de la fissure. Dans notre cas, un tel comportement contribue probablement à l'écrouissage observé par certains alliages présentant un pourcentage de phase élevé de Ni(W).

4.4.4 Analyse EBSD post-mortem de l'échantillon Ni-30W

Une fois l'analyse des faciès de rupture effectuée, nous avons analysés la zone utile à proximité de la rupture de l'échantillon présentant le meilleur compromis (résistance mécanique - déformation plastique). Il s'agit de l'alliage Ni-30W (voir Figure 4-14 page 96). Ainsi, nous

Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés

avons effectué une analyse EBSD sur la zone utile de cet échantillon après l'essai de traction afin d'analyser les mécanismes de déformations sous-jacent, au travers d'éventuelles modifications au niveau de la désorientation des joints de grains et d'autres paramètres microstructuraux. L'image en électrons secondaires est représentée ci-dessous (Figure 4-21) :

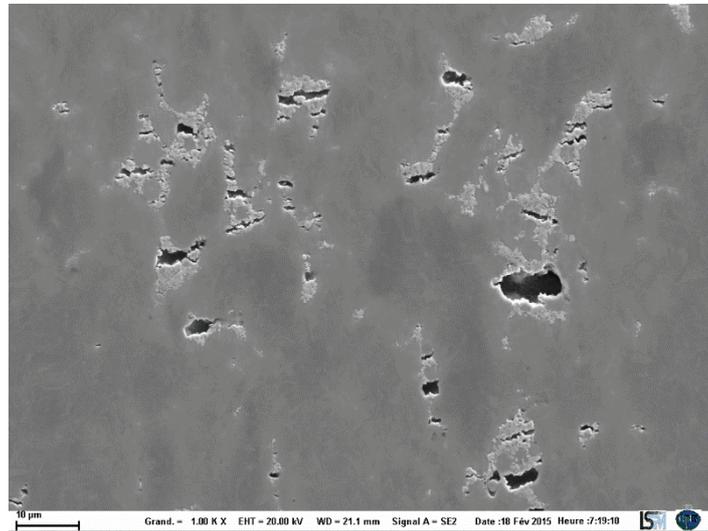


Figure 4-21: Imagerie en électrons secondaires de la zone utile post-mortem analysée de l'échantillon Ni-30W

Les cartographies en IPF et en phases de cet échantillon sont montrées ci-après Figure 4-22 :

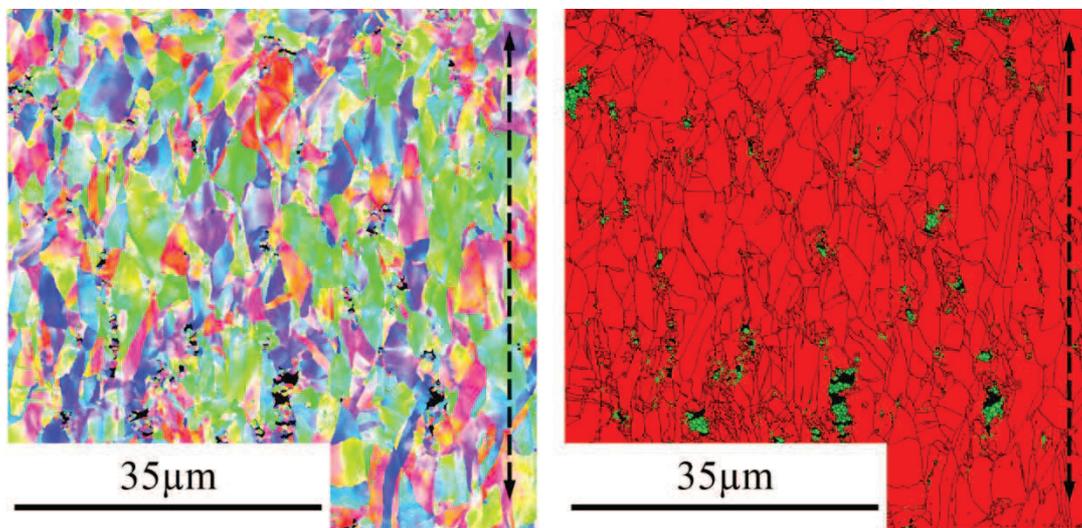


Figure 4-22: Cartographies en inverses figures de pôles inverse et en phases de la zone utile post-mortem de l'échantillon Ni-30W

Les évolutions en termes de joints de grains et de diamètre moyen des grains du Ni(W) et du W sont reproduites ci-après Figure 4-23 :

Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés

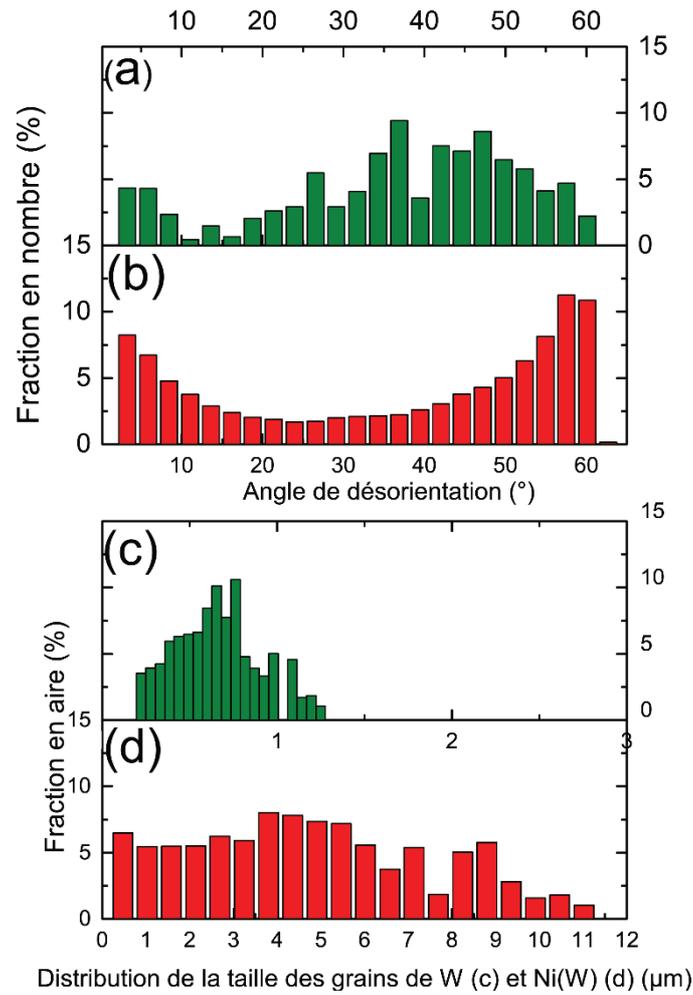


Figure 4-23: Evolution de la taille des grains et de la désorientation des joints de grains du Ni(W) et du W

Pour rappel, le tableau suivant synthétise les résultats provenant de l'analyse *pré-traction* et *post-traction* de cet échantillon :

Nom de l'échantillon	Taille moyenne des grains de Ni(W) (Fraction d'aire) (μm)	Taille moyenne des grains de W (Fraction d'aire) (μm)	Fraction de LAGBs dans le Ni(W) (%)	Fraction de LAGBs dans le W (%)	Fraction de HAGBs dans le Ni(W) (%)	Fraction de HAGBs dans le W (%)	Fraction de joints de grains de type Σ3 dans le Ni(W) (%)
Ni-30W	5.4	0.85	2.8	6.1	97.2	93.9	48
Ni-30W Post-mortem ($5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	4.8	0.7	26.4	12.9	73.6	87.1	10.8

Tableau 4-4: Caractéristiques microstructurales de l'alliage Ni-30W avant et après l'essai de traction à T° ambiante.

Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés

Les analyses ont été effectuées sur une surface latérale (parallèle de la direction de traction comme indiquée par les flèches de la Figure 4-22).

Les figures Figure 4-21 et Figure 4-22 montrent que le dommage induit par la déformation en termes de formation de vide apparaît exclusivement au sein des amas UFG de W (colorés en vert). Pendant que les grains ultrafins dans le W maintiennent plus ou moins une orientation équiaxe, les grains larges (CG) de la phase Ni(W) sont en contrepartie allongés dans la direction de traction. La Figure 4-22 montre en outre que la plupart des grains de la phase Ni(W) présentent une orientation fluctuante (comme indiquée par le gradient de couleur dans chaque grain) attestant d'une accumulation de la déformation et/ou rotation du réseau. Pour aller plus loin dans cette analyse « mésoscopique » de la déformation, la Figure 4-23 (a-b), illustre la distribution de désorientations des joints de grains de la phase W (a) et de la phase Ni(W) (b). Les résultats sont résumés dans le Tableau 4-4. Nous pouvons en tirer plusieurs remarques :

- La fraction de LAGBs de la phase W augmente significativement du simple (~ 6%) au double (~12.9%) respectivement entre l'état initial et l'état *post-mortem*.
- Cependant, les joints de grain restants affichent une distribution du type Mackenzie tout comme ce fut le cas pour l'état initial.
- En ce qui concerne les joints de grain de la phase Ni(W), nous observons une augmentation significative des fractions de type LAGBs qui sont de l'ordre de 26% après l'essai (ce qui correspond à une augmentation significative de 90% comparée à l'état initial).
- De la même manière une diminution importante de la fraction des joints de grain de $\Sigma=3$ est observée.

Ces observations confirment que la bonne ductilité observée dans cet alliage ainsi que la déformation homogène est attribuable à un niveau d'écroutissage certain de la solution solide (forte augmentation de la proportion de LAGBs).

Il est intéressant de noter que la diminution des joints de type $\Sigma=3$ avait déjà été discutés dans les travaux de Dutel *et al* [Dutel *et al.* 2013] dans l'étude de Ni pur élaborés par SPS. Une telle diminution avait alors été associée à un mécanisme de rotation des grains et/ou à la disparition des joints de macle (démaclage).

4.5 Bilan

Ce chapitre 4 a consisté à analyser mécaniquement les alliages Ni-W obtenus par frittage flash. Plusieurs résultats ont pu être obtenus :

- L'ajout initial de W dans les mélanges augmente significativement la dureté finale du massif obtenu (de 101 ± 3 Hv pour le Ni massif à 486 ± 65 Hv pour l'alliage Ni-65W). Une évolution linéaire apparaît alors.
- L'évolution de la dureté de la solution solide en fonction du pourcentage de W initial ne semble pas suivre la même tendance. En effet, entre 0% et 12% at. de W dans la solution solide, une loi de type puissance semble plus appropriée, puis, entre 12% et 18%, une évolution linéaire semble correspondre aux données expérimentales.
- Les essais de compression et de traction aboutissent à la même conclusion, à savoir que la limite élastique augmente avec le taux de W initialement présent.
- Les essais de traction mettent en avant le fait que la résistance mécanique évolue linéairement avec le taux de W initialement présent dans les mélanges. *A contrario*, la déformation totale des alliages décroît tout aussi linéairement avec le taux de W.

Les analyses *post mortem* suite aux essais de traction mènent aux conclusions suivantes :

- Les évolutions en termes de textures cristallographiques sont les mêmes que ce soit pour la phase Ni du Ni massif où la phase Ni(W) de l'alliage Ni-30W. En effet, la faible texture initiale de fibre de type disparaît au profit d'une texture de type « laminage à froid » caractéristique d'une texture *post-traction* des symétries cubiques.
- Les faciès de rupture indiquent que la fissuration se produisant dans les clusters de W reste contenue au sein des amas et ne se propage pas dans la phase Ni(W). Le faciès de rupture de la phase Ni(W) se caractérise par la présence de cupules, signature d'un comportement ductile.
 - Les analyses EBSD indiquent qu'une diminution importante de la fraction des joints de grain de $\Sigma 3$ est observée en lien avec une augmentation des LAGBS signature d'un fort écrouissage observé sur les courbes contrainte-déformation.

Nous venons d'analyser des différences entre l'état initial et l'état déformé d'alliages Ni-W. Une question se pose, les déformations sous sollicitation mécanique sont-elles identiques entre

Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux élaborés

la phase de Ni(W) et celle de W? Pour y répondre, des essais de traction *in situ* combinés à la diffraction des rayons X se sont avérées nécessaires, notamment grâce au caractère sélectif par phase cristalline de cette méthode. Dans le prochain chapitre, une présentation de ce dernier va être présentée puis la suite du manuscrit portera sur l'utilisation des rayons X associée aux alliages Ni-W.

Comme dit dans l'introduction, pour aller plus loin et décrire de manière plus fine encore les micro-mécanismes de déformation non accessibles lors de l'analyse post-mortem des échantillons déformés *ex situ*, les chapitres cinq et six suivants, abordent les notions relatives au rayonnement Synchrotron et les mesures de déformations du réseau cristallin, à travers des essais mécaniques effectués au Synchrotron Soleil au sein de la ligne de lumière DiffAbs. Le but avoué ici est d'analyser la déformation du réseau cristallin par phase métallurgique. En effet, le suivi du déplacement et de l'élargissement des pics de diffraction des deux phases (cubique centrée pour W et cubique à faces centrées pour Ni ou pour la solution solide Ni(W)) permet le suivi individuel de leur comportement lors de la déformation macroscopique.

Note : Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a été publié dans la revue « Materials & Design » [Sadat et al. 2016].

5 Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil

Le synchrotron Soleil est un centre de rayonnement synchrotron français destiné à la recherche et l'industrie nécessitant des rayonnements élevés (conçu pour couvrir un domaine spectral de 10 eV à 40 keV). Comme tous les centres de rayonnement synchrotron, il s'agit d'une source de rayonnement électromagnétique utilisant des faisceaux d'électrons relativistes générés par des accélérateurs de particules. Une fois les électrons déviés par des champs magnétiques, ils créent de la lumière extrêmement brillante. La lumière ainsi créée est par la suite canalisée vers les lignes de lumière en direction des postes de travail expérimentaux où elle est utilisée pour la recherche. Les différentes lignes de lumière sont représentées ci-dessous :

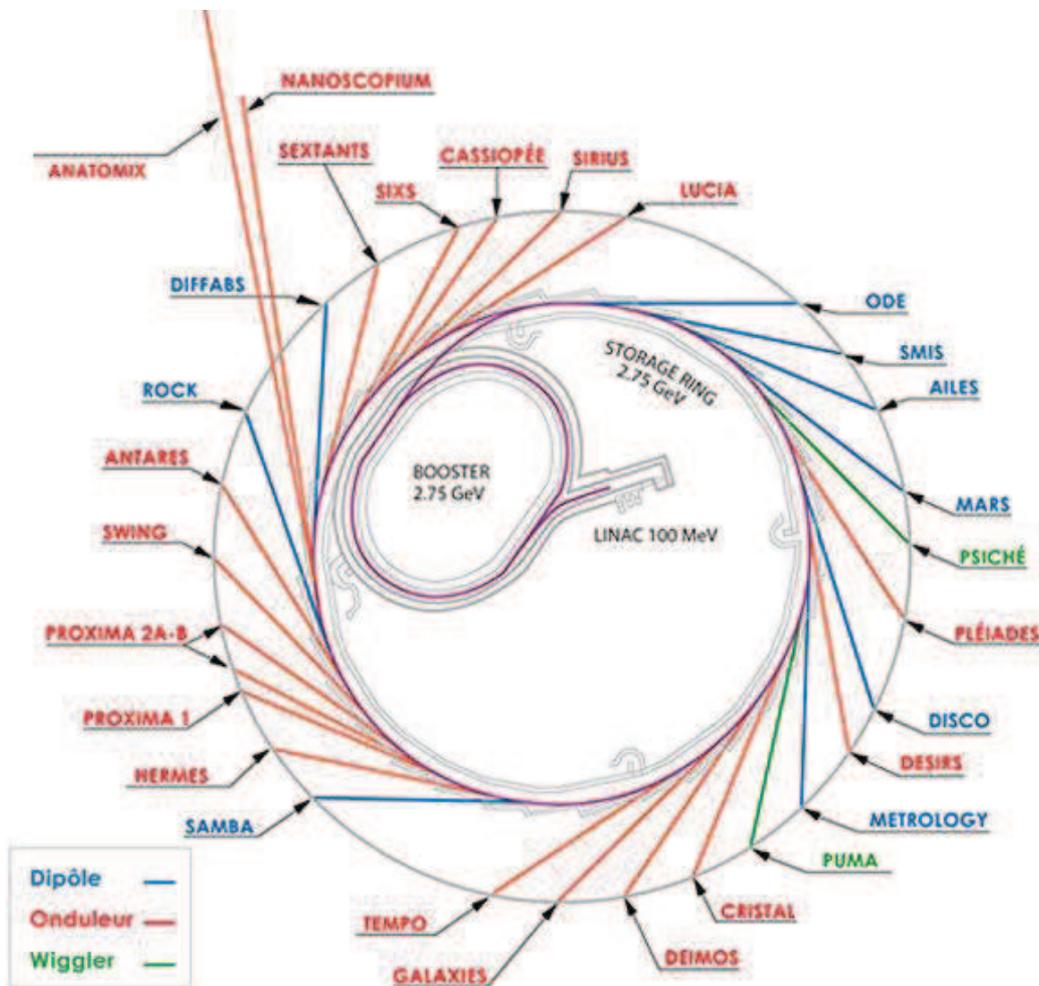


Figure 5-1 : Différentes lignes de lumière à Soleil

La brillance est une notion essentielle lorsqu'il est question du rayonnement synchrotron. En effet, la brillance permet de quantifier et de caractériser les photons produits par une source. Elle permet en outre de comparer qualitativement des sources entre elles. La

Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil

brillance B n'est autre que le nombre de photons émis par seconde traversant une unité de surface dans une bande spectrale donnée (bandwidth ou bw en anglais). L'unité de la brillance est le $\text{ph/s/mm}^2/\text{mrad}^2/0.1\% \text{ bw}$, où 0.1% bw représente une largeur spectrale relative d'un millième. Pour simplifier l'unité, il est communément utilisé « ub » lorsqu'il est nécessaire de donner une unité à la brillance. Il s'avère en outre que les résolutions instrumentales sont très satisfaisantes et proviennent du fait que les distances entre la sortie du faisceau et les optiques sont grandes (plusieurs mètres) permettant ainsi un alignement précis. De plus, l'utilisation de détecteurs 2D permettent des acquisitions rapides de l'ordre de la ms, un bruit de fond faible et une haute qualité d'images conduisant ainsi après « nettoyage » et intégrations de celles-ci à des diffractogrammes de grande qualité. Ainsi le couplage de ces différents éléments permet d'aboutir à de bonnes résolutions de faisceau et surtout d'effectuer des acquisitions dans un temps limité permettant *in fine* d'acquérir en temps réel des données relatives à des évolutions rapides (recuit et/ou traction *in situ* ...). L'intérêt d'une telle technique étant d'explorer des dimensions à l'échelle du micro ou du nano et de permettre de le faire de manière *in-situ* en suivant des évolutions rapides et rapprochées dans le temps.

5.1 Ligne de lumière DiffAbs

Lors de notre campagne d'essais du 6 au 13 avril 2015 nous avons effectués les analyses sur la ligne de lumière DiffABS. Les paramètres expérimentaux utilisés lors des mesures par diffraction des Rayons X pour la campagne de mesures sont reproduites ci-dessous :

Date de la campagne de mesures	06/04/2015 – 13/04/2015
Energie du faisceau (keV)	18
Distance détecteur échantillon (mm)	640
Taille du faisceau (X × Y) (μm^2)	300 × 242
Système étudié	Ni / Ni-W
Angles δ (°) (angle entre le détecteur 2D et le détecteur ponctuel)	3 / 4.5 / 6 / 7.5 / 9 / 10.5 / 12 / 13.5 / 15 / 16.5
Ω (°) (angle d'incidence)	10

Tableau 5-1: Paramètres expérimentaux considérés lors de nos analyses

Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil

La ligne de lumière DiffAbs (Diffraction Absorption) est une ligne de lumière présente au sein du synchrotron Soleil. Elle correspond au transfert de la ligne H10 mise en place dans le cadre d'un partenariat entre le LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) et le CRMHT-Orléans (Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température). Cette ligne H10 était vouée à l'étude des matériaux aussi bien à température ambiante que dans des gammes élevées en températures (jusqu'à 3000°C). Elle permet de réaliser sur le même équipement des expériences combinées d'absorption et de diffraction des Rayons X. Une fois le transfert effectué, c'est donc le synchrotron Soleil qui en a hérité.

Les caractéristiques du diffractomètre six cercles de la ligne DiffAbs sont reproduites ci-dessous :

Poids de l'instrument	~ 4.5 T
Rayon libre autour du centre du diffractomètre	296 mm
Charge de l'environnement échantillon embarquée	20 kg (35 kg maxi)
Charge sur le bras détecteur	70 kg
Vitesse des cercles	Entre 4 et 16° .s ⁻¹
Répétabilité	+/- 0.001°
Précision	entre +/- 0.01° et +/- 0.001°

Tableau 5-2: Caractéristiques principales du diffractomètre six cercles de la ligne Cristal et de celle de DiffAbs [Goudeau and Guinebretière 2011]

La lumière DiffABS du synchrotron Soleil fait partie de la gamme énergétique dite X durs (> 8 keV) et permet de nombreuses applications en science des matériaux. Des essais de traction *in situ* permettent d'étudier les propriétés mécaniques des matériaux sous sollicitation uni-axiale ou bi-axiale. Des transitions de phases peuvent être caractérisées précisément par l'intermédiaire de montée en température *in situ*. Des essais de corrosion *in-situ* peuvent de la même manière être menés et permettre ainsi d'aboutir à un suivi de la corrosion afin de comprendre les mécanismes de dégradation. Dans notre cas, c'est le fait de pouvoir effectuer une traction *in situ* sous rayonnement synchrotron et donc de pouvoir en déduire les disparités de déformation du réseau cristallin entre les phases (Ni et W) de nos alliages qui nous a

Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil

particulièrement intéressé. Le montage de l'expérience effectuée à Soleil est représenté dans la figure suivante :

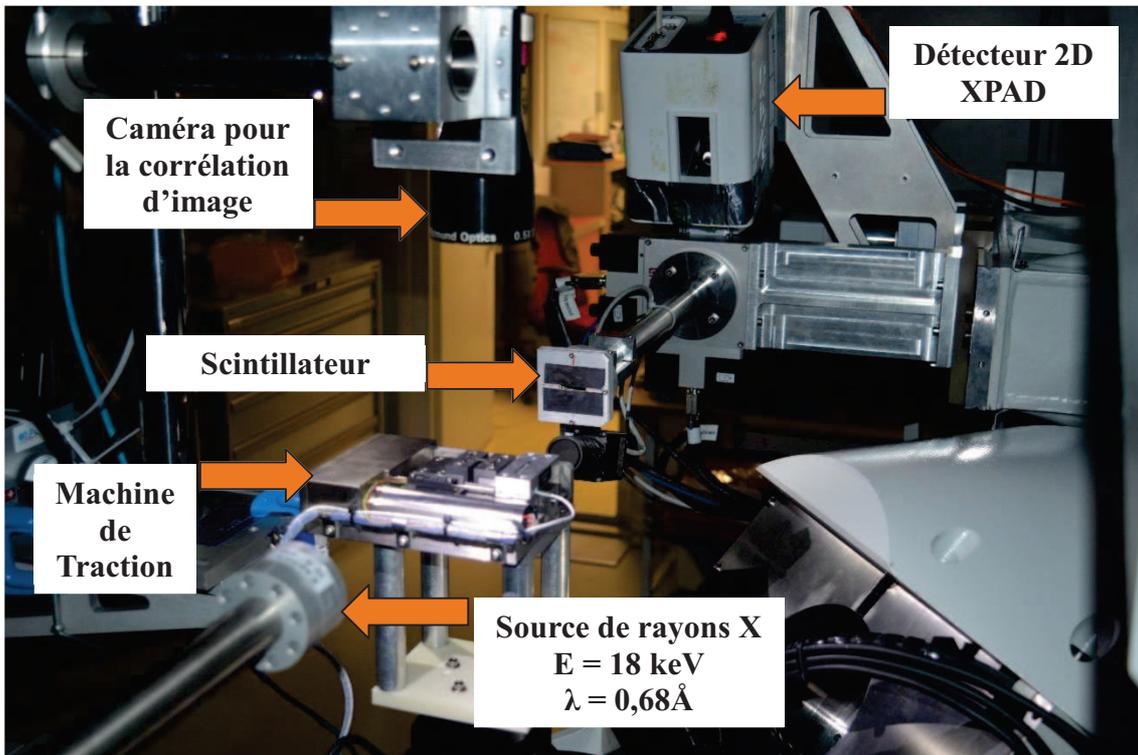


Figure 5-2 : Schéma du montage utilisé lors de notre session sur la ligne DiffAbs à Soleil

Il comporte plusieurs éléments parmi lesquels :

- Une caméra pour la corrélation d'image, qui a été utilisée afin de déterminer les déformations vraies du matériau indépendamment de la déformation de la machine induite par l'essai de traction.
- Un scintillateur qui a été utilisé pour remettre la machine de traction à un même niveau de hauteur pour chaque chargement appliqué à l'échantillon. Nous discuterons de l'intérêt de ce scintillateur plus en détail dans la suite du manuscrit.
- Un détecteur 2D XPAD qui a permis l'acquisition des diffractogrammes 2D au fur et à mesure des essais de traction. Le détecteur 2D fera aussi l'objet d'une discussion plus approfondie
- Une machine de traction (machine de traction « DEBEN » disponible au sein du LSPM) et décrite dans une autre section.
- Un faisceau de Rayons X. L'énergie a été maintenue à 18 keV lors de nos essais.

5.2 Principe d'un détecteur 2D (XPAD)

Le schéma ci-dessous illustre l'obtention d'un diffractogramme 2D à partir d'un détecteur 2D :

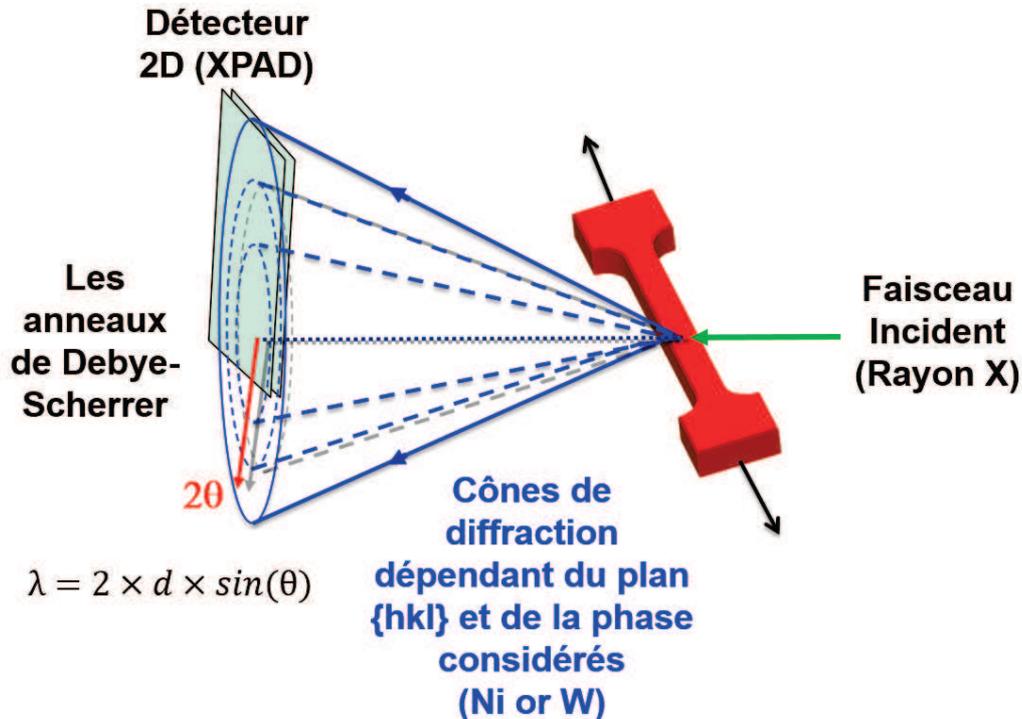


Figure 5-3 : Schéma d'obtention d'un diffractogramme 2D à partir du détecteur 2D XPAD

La méthode d'obtention des diffractogrammes 2D repose sur l'acquisition des anneaux de Debye-Scherrer. Ils portent le nom de P. Debye et P. Scherrer deux physiciens qui ont proposé en 1916 une méthode permettant d'étudier la structure de poudres cristallines en utilisant la diffraction des rayons X. Un faisceau parallèle étroit de rayons X monochromatiques est dirigé en direction de la surface des poudres polycristallines. Les cristallites qui la composent vont diffracter selon la condition de Bragg qui stipule que la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X est égale à deux fois la distance interréticulaires multipliée par le sinus de l'angle θ de Bragg. Pour chaque famille de plan hkl l'ensemble des faisceaux réfléchis va alors produire des cônes concentriques dont l'axe est la direction des rayons incidents avec comme demi-angle au sommet, deux fois la valeur de l'angle de Bragg de la famille hkl considérée. Un film photographique intercepte par la suite les photons diffractés et permet au final d'aboutir aux différents cercles (ou ellipses suivant la géométrie) concentriques liés à l'intersection des cônes de diffraction avec la surface du film. Dans notre étude, le détecteur 2D « XPAD » joue bien

Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil

entendu le rôle de film. Le schéma de principe de ce détecteur 2D « XPAD » [Mocuta et al. 2013] est représenté ci-dessous (Figure 5-4) :

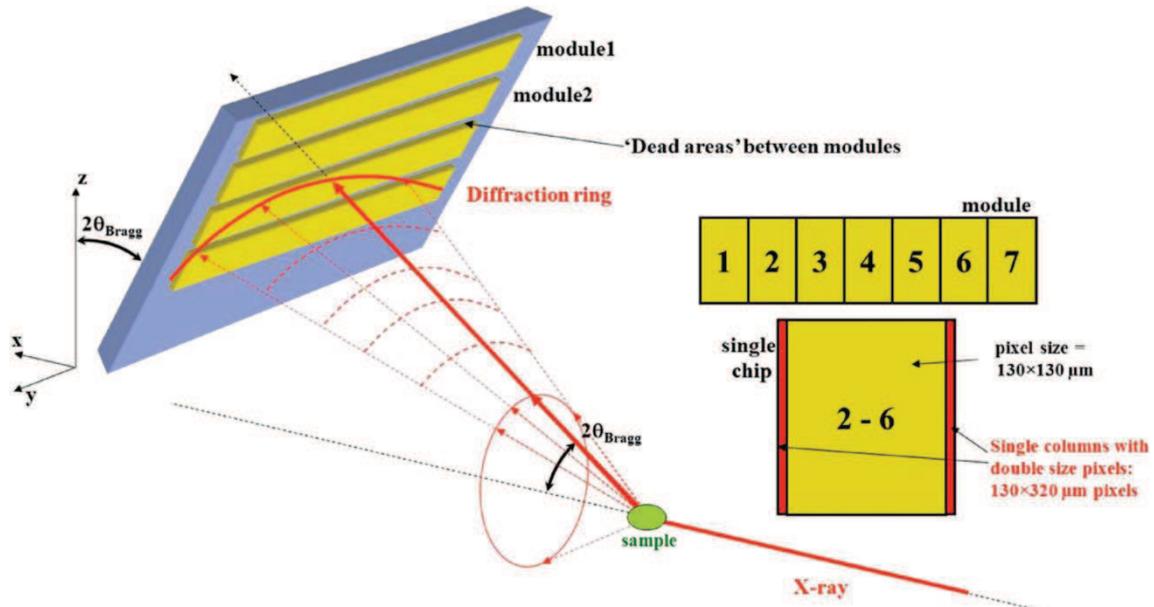
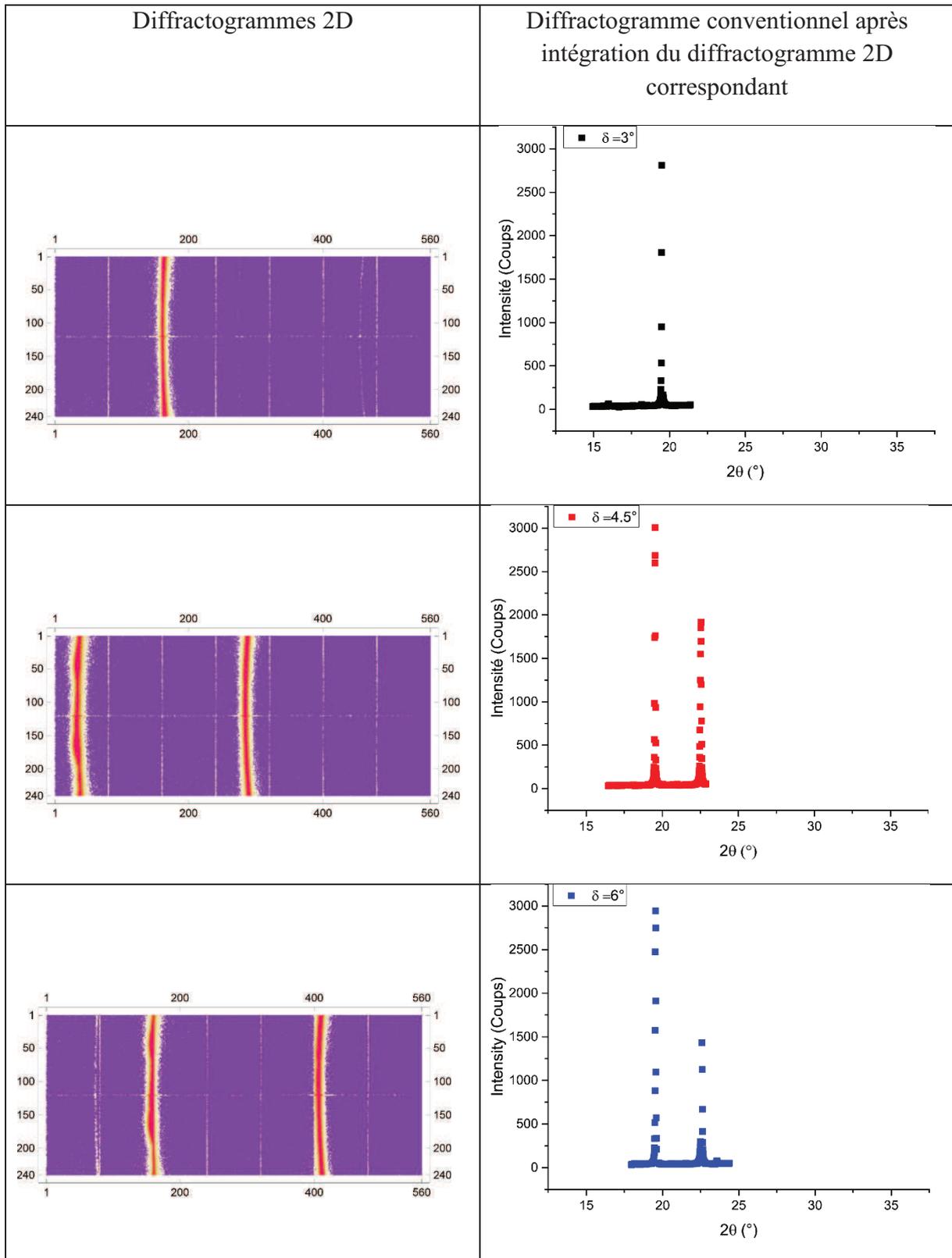


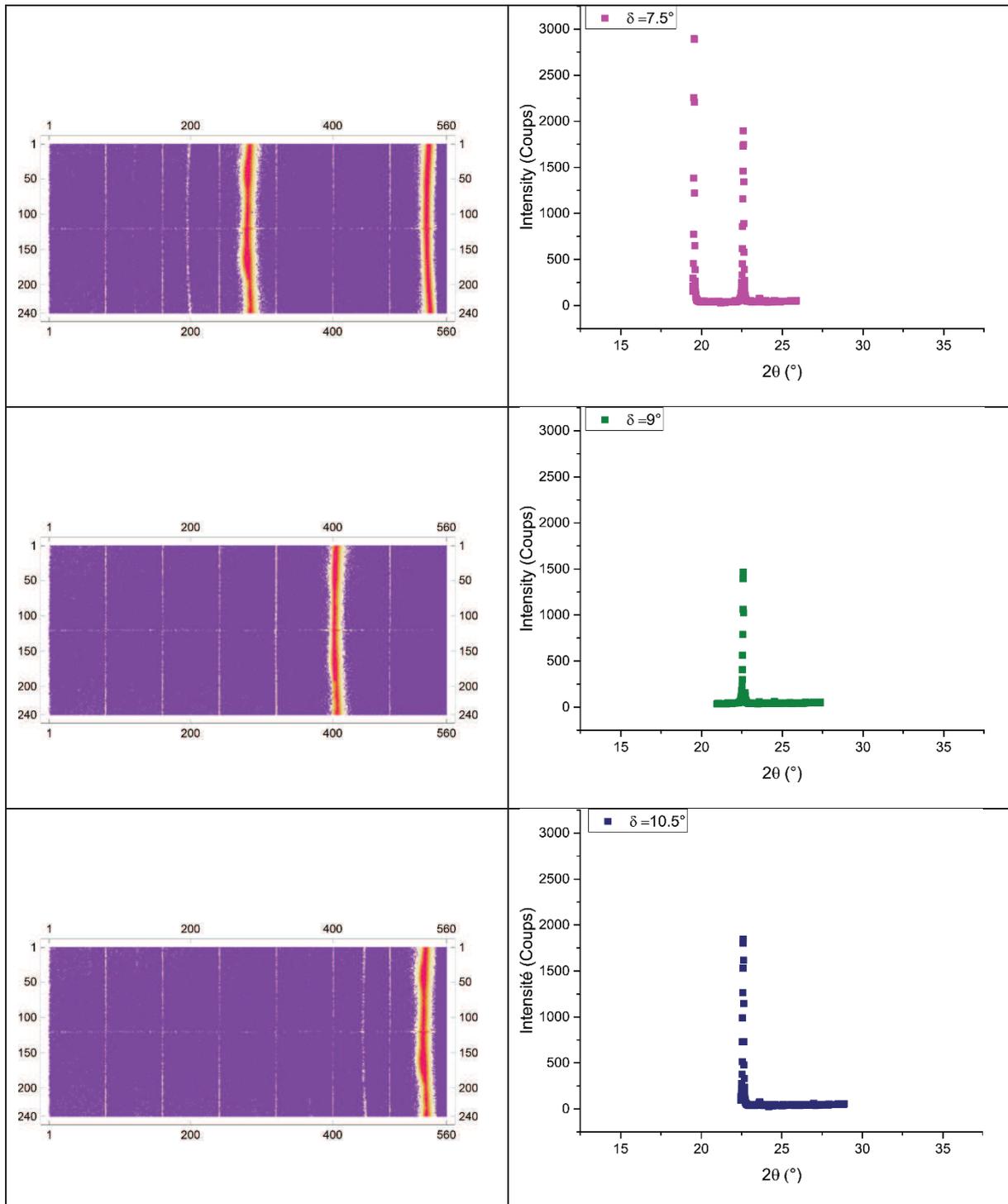
Figure 5-4 : Principe de fonctionnement du détecteur XPAD [Mocuta et al. 2013]

Nous avons utilisé deux modules soit donc un total de quatorze chips (deux chips par module). Le détecteur peut effectuer deux rotations. Dix rotations du détecteur XPAD ont été considérées afin d'acquérir donc dix diffractogrammes 2D et étendre la plage angulaire en terme d'angle de Bragg 2θ . Pour illustrer cette importance de procéder à des rotations du détecteur lors de l'acquisition du diffractogramme 2D ci-dessous les différentes intégrations en fonction de la valeur de l'angle delta (directement lié à 2θ) sont représentées dans la figure suivante :

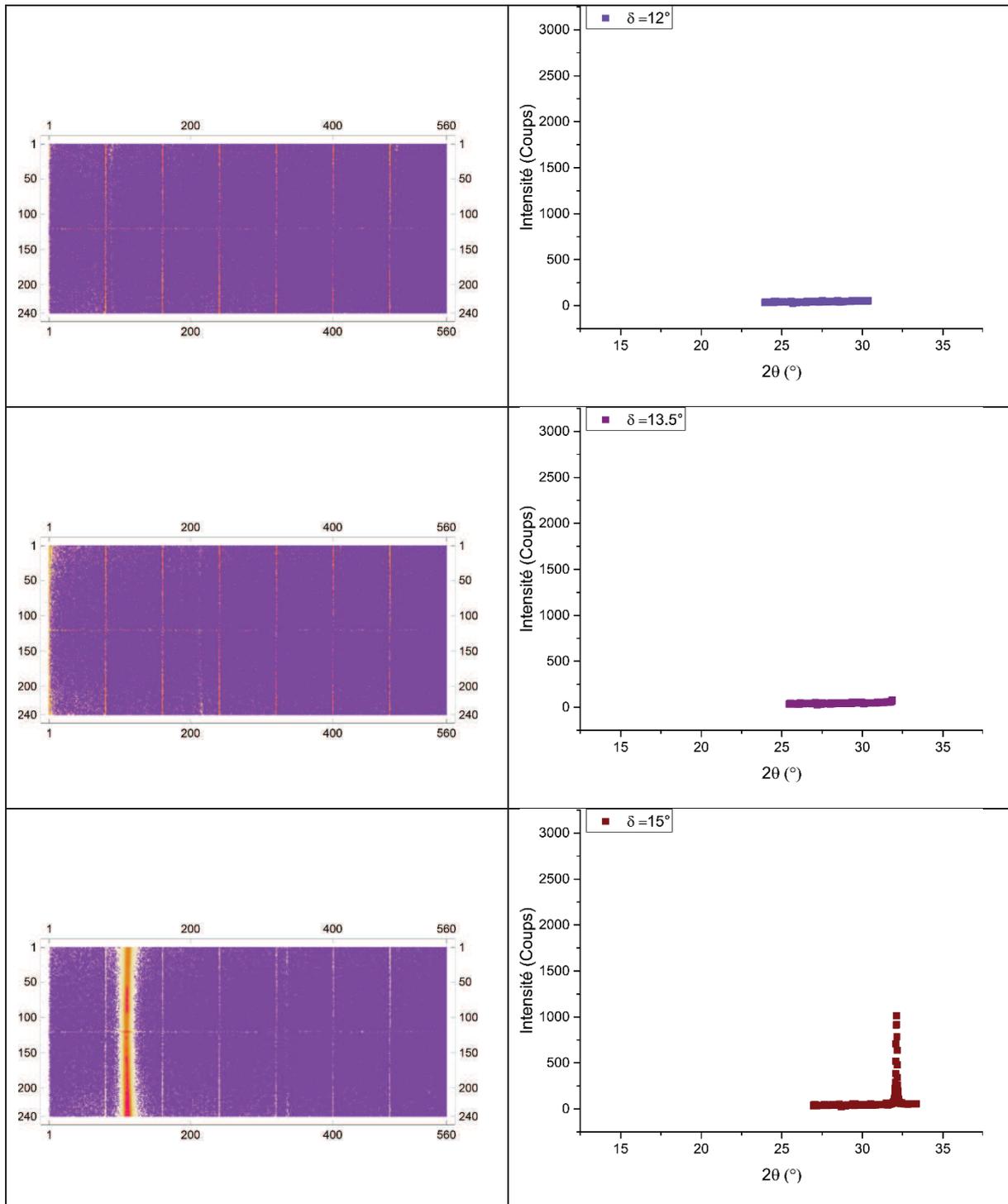
Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil



Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil



Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil



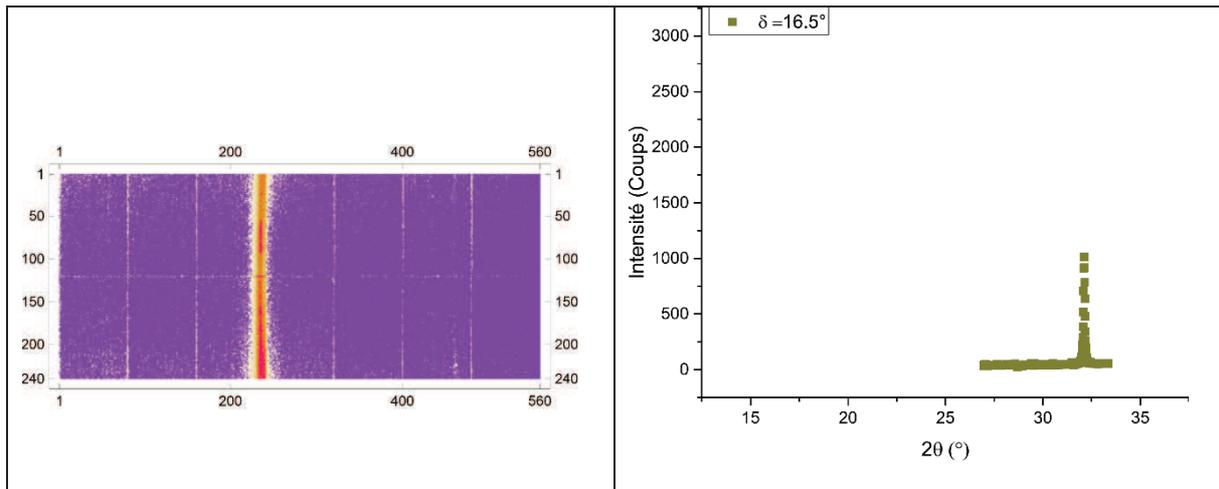


Tableau 5-3 : Diffraction 2D et leur correspondance entant que diffraction classique

La figure ci-dessous représente la superposition des diffractogrammes en fonction de l'angle d'inclinaison du détecteur 2D XPAD :

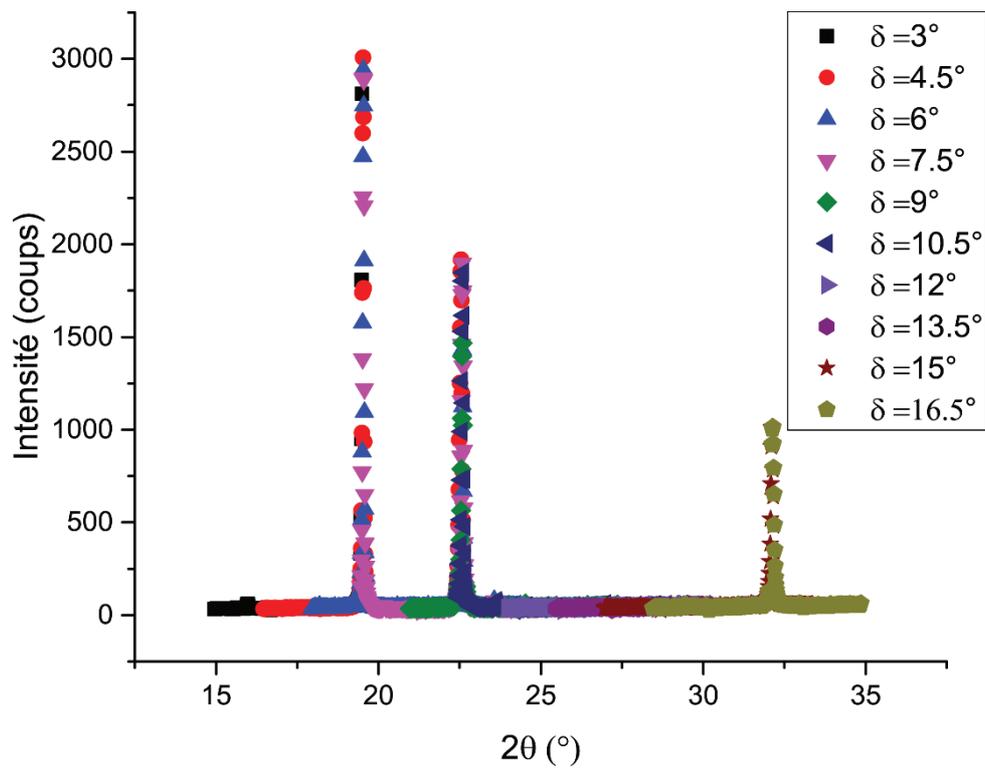


Figure 5-5 : Superposition des diffractogrammes en fonction de l'angle d'inclinaison du détecteur 2D XPAD

Après correction des doublons, nous obtenons le diffractogramme suivant :

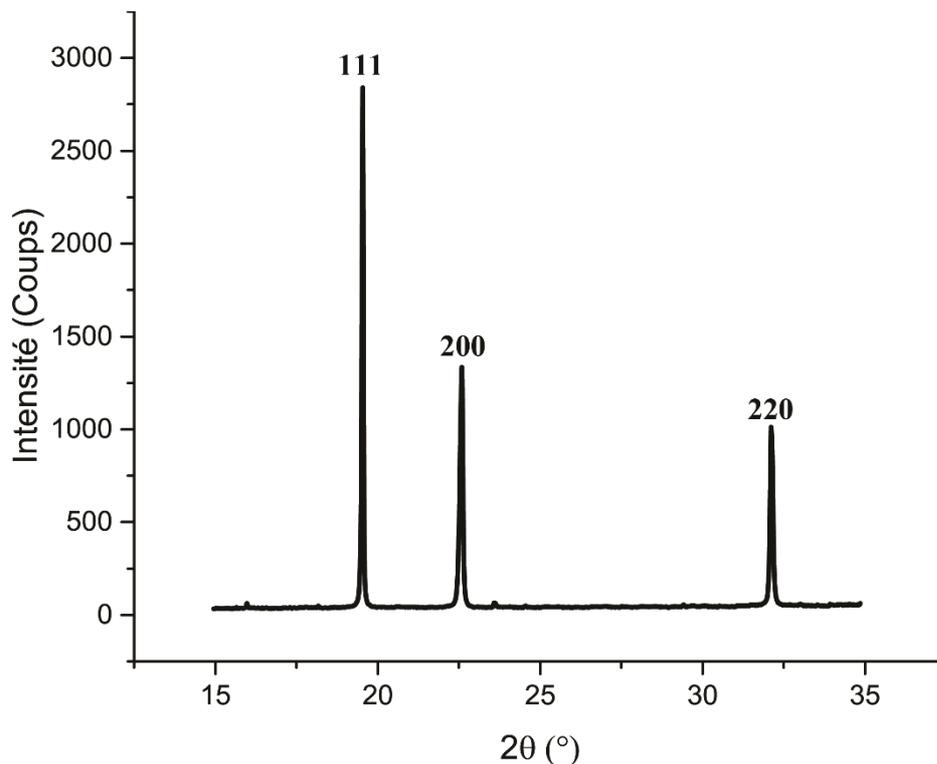


Figure 5-6 : Diffractogramme de l'échantillon de Ni pur obtenu sur la ligne DiffAbs

5.2.1.1 Analyse des diffractogrammes de diffraction

5.2.1.1.1 Analyse des diffractogrammes 2D

Une fois acquis les diffractogrammes 2D à partir de la caméra « XPAD », il faut alors procéder aux intégrations numériques de ces derniers afin d'obtenir des diffractogrammes « classiques ». Pour ce faire, une macro Python développée à Soleil au sein de la ligne DiffAbs par Christian Mocuta, scientifique de la ligne nous a permis d'effectuer ces intégrations. Au préalable, diverses calibrations et corrections ont été effectuées. Il a fallu préciser dans un premier temps la position spatiale du faisceau par rapport au détecteur 2D. Ensuite, pour obtenir une équivalence pixel/degré, le détecteur est déplacé de quelques degrés (angle δ). Dans notre cas, nous avons constaté que 86 pixels correspondaient à 1 degré ce qui signifie que notre ouverture angulaire était de 0.011° . Cette donnée est extrêmement importante car elle permet par exemple de connaître précisément la distance échantillon-détecteur. En effet, considérons le schéma suivant qui représente le lien entre la distance échantillon-détecteur :

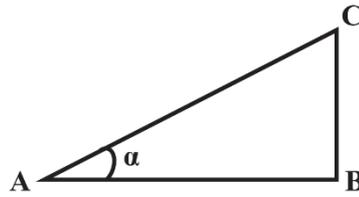


Figure 5-7: Illustration de la mesure de la distance échantillon-détecteur

Considérons que notre échantillon soit au point A et que notre détecteur soit représenté par la distance CB, alors, la distance détecteur-échantillon est la distance AC. Pour obtenir cette distance, la valeur de l'ouverture angulaire s'avère très importante. En effet, nous savons que pour 1° , nous évoluons de 86 pixels. Ainsi si nous fixons α à 1° , nous avons la relation suivante qui est toujours vérifiée :

$$\tan(\alpha) = \frac{CB}{AC}$$

$$\tan(1) = \frac{86}{\text{distance échantillon - détecteur}}$$

Ou encore :

$$\text{distance échantillon - détecteur} = \frac{86}{\tan(1)} \sim 4926.94 \text{ pixels}$$

Nous aboutissons donc à une distance échantillon-détecteur de 640.5 mm (car 1pixel correspond à 0,13 mm).

Le détecteur 2D XPAD que nous avons utilisé contenait 2 modules et 7 chips comme le montre un cliché 2D obtenu :

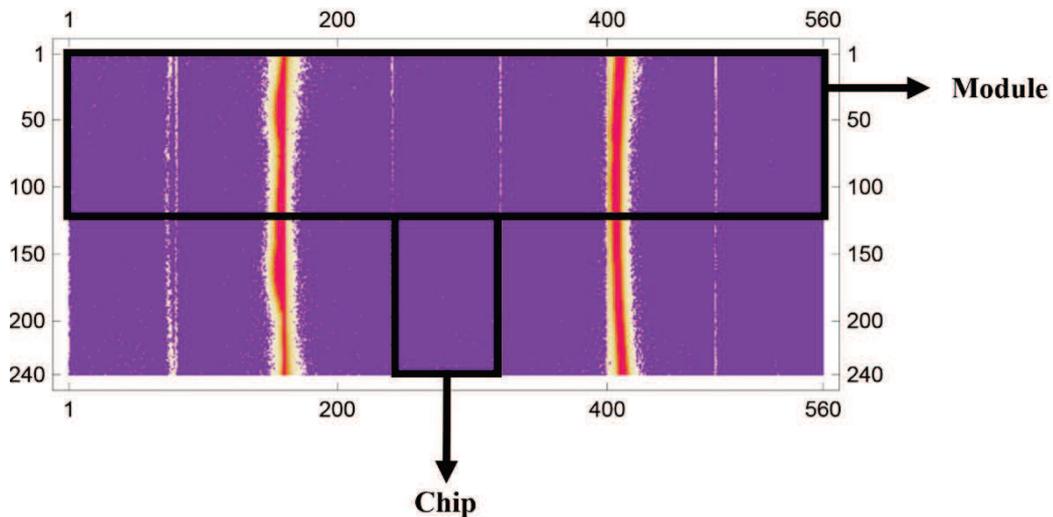


Figure 5-8: Indentification d'un module et d'un chip sur un cliché de diffraction 2D

Or, il s'avère que des distorsions géométriques existent. Comme l'atteste la Figure 5-4 décrite ci-dessus, entre les modules, un décalage se produit (de par la géométrie de l'XPAD). Il s'avère en outre que les chips présentent des pixels sur les côtés 2.64 fois plus larges. Pour corriger cet artefact lié au dispositif XPAD, ces pixels voient leur intensité normalisées par un facteur $1/2.64$.

Pour « nettoyer » davantage les clichés 2D, une autre étape s'avère nécessaire. Elle consiste à considérer des filtres qui vont nettoyer l'image en supprimant les pixels défailants.

Ensuite, le processus d'intégration des images s'effectue. Il consiste à discrétiser notre cliché de diffraction en plusieurs portions $2\theta_i$. Pour chacun des pixels de l'intervalle considéré, l'intensité est ajoutée au canal voisin et la valeur de l'angle de Bragg correspondante est calculée. Pour aboutir à une valeur non aberrante en intensité, les portions sont alors normées par le nombre de pixels qu'ils contiennent.

5.2.1.1.2 Analyse des pics de diffraction

Une fois les diffractogramme « classiques » $I = f(2\theta)$ obtenus à partir des diffractogrammes 2D, nous pouvons analyser ces derniers. Intéressons-nous dans cette section à la méthode d'analyse des diffractogrammes. Ci-dessous est représenté le pic de Ni $\{111\}$ isolé d'un diffractogramme :

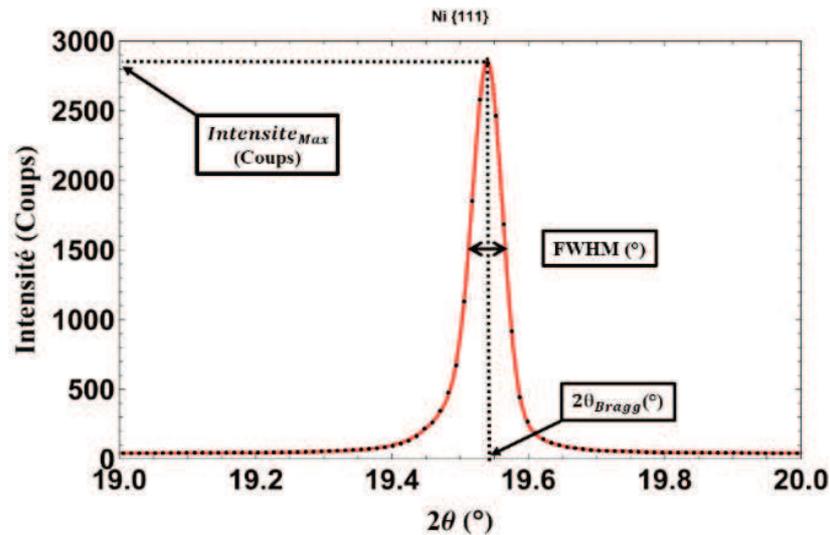


Figure 5-9 : Pic isolé du Ni {111} avec la représentation des grandeurs caractéristiques d'un pic diffraction

La fonction mathématique utilisée pour ajuster les pics de diffractions est la fonction « Pearson VII ». Cette fonction est en effet une fonction analytique représentative des raies de diffraction par un polycristal [Young and Wiles 1982]. Son expression mathématique est la suivante :

$$PVII(2\theta) = c1 \times \left[1 + \left(\frac{2\theta - c2}{c3} \right)^2 \right]^{c4}$$

Outre cette fonction, une fonction affine a été considérée en supplément pour prendre en compte le bruit de fond (background). Ainsi, l'équation considérée pour traiter chacun des pics de diffraction est la suivante :

$$f(2\theta) = PVII(2\theta) + background(2\theta)$$

$$f(2\theta) = c1 \times \left[1 + \left(\frac{2\theta - c2}{c3} \right)^2 \right]^{c4} + a \times 2\theta + b$$

Les paramètres $c1$, $c2$, $c3$, $c4$, a et b sont des paramètres à ajuster en fonction des données expérimentales par la méthode des moindres carrés non linéaires pour être le plus représentatif possible de la réalité.

Ils correspondent respectivement à :

- $c1$: Intensité maximale du pic considéré
- $c2$: Position de l'angle 2θ (°) de Bragg

- c_3 : Largeur du pic ($^\circ$)
- c_4 : Grandeur qui détermine si le pic est de type :
 - Lorentzien ($m \rightarrow 1$)
 - Gaussien ($m \rightarrow \infty$)
- a : Coefficient directeur de la droite représentative du bruit de fond
- b : Ordonnée à l'origine de la droite représentative du bruit de fond

La méthode consistant à affiner ces paramètres est la méthode intitulée : « méthode des moindres carrés non linéaires ». Elle consiste à stipuler des données d'entrée *a priori* cohérentes avec les données expérimentales et appliquer de manière récursive la méthode des moindres carrés pour affiner ces paramètres.

5.2.1.1.1 La méthode des moindres carrés non linéaires

Lorsque des données expérimentales généralement erronées (présence d'un bruit de fond ...) doivent être soumises à des modèles théoriques afin d'en extraire généralement des constantes, dans le cas d'une identification par exemple, la méthode des moindres carrés rentre en application. On parle alors de méthode des moindres carrés si le modèle suit une loi affine et méthode des moindres carrés non linéaires si ce n'est pas le cas. Le principe de cette méthode consiste à effectuer des itérations successives en se basant sur une linéarisation telle que définie ainsi [Weisstein]:

Considérons une fonction $f(x)$ dépendant d'une variable x . Supposons que nous obtenons m résultats de la fonction pour m mesures effectuées (dans notre cas x correspond à la valeur de l'angle 2θ et $f(x)$ l'intensité en coups mesurée) dépendant de n paramètres que nous symboliserons par λ , la fonction s'écrit alors $f(x_m; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ de telle sorte que :

$$y_1 = f(x_1; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$$

⋮

$$y_m = f(x_m; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$$

Pour obtenir les n valeurs de nos paramètres $(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$, il ne reste plus qu'à résoudre les équations détaillées ci-dessus afin que ces paramètres soient le plus proches des données expérimentales. En initialisant les paramètres λ_i , nous pouvons définir une fonction $d\beta_i$:

Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil

$$d\beta_i = y_i - f(x_i; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$$

Nous aboutissons à une estimation linéaire pour les changements $d\lambda_i$ souhaités afin de réduire $d\beta_i$ à 0:

$$d\beta_i = \sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial f}{\partial \lambda_j} d\lambda_j \right|_{x_i \lambda}$$

Pour les valeurs de $i = 1, \dots, m$, avec les valeurs $\lambda \equiv (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$. Nous pouvons alors écrire sous forme composée :

$$d\beta_i \equiv A_{i,j} d\lambda_j$$

A étant une matrice de dimension $m \times n$:

$$A_{ij} = \left[\begin{array}{ccc} \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_1} \right)_{x_1 \lambda} & \dots & \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_n} \right)_{x_1 \lambda} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_1} \right)_{x_m \lambda} & \dots & \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_n} \right)_{x_m \lambda} \end{array} \right]$$

Ou encore dans une matrice réduite de la forme suivante :

$$d\beta = Ad\lambda$$

Avec $d\beta$ un vecteur contenant m composantes et $d\lambda$ un vecteur contenant n composantes.

En appliquant la transposée de la matrice A aux deux côtés de l'équation ci-dessus, nous obtenons :

$$A^T d\beta = (A^T A) d\lambda$$

Pour simplifier, nous pouvons définir :

$$a \equiv A^T A$$

$$b \equiv A^T d\beta$$

Il vient alors l'équation suivante:

$$ad\lambda = b$$

Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil

Cette équation peut être résolue en utilisant la méthode dite de l'élimination de Gauss. Par itération en appliquant cette procédure jusqu'à ce que les éléments $d\lambda$ deviennent inférieurs à une limite prédéfinie, une solution est alors obtenue. Les inconvénients d'une telle technique résident dans le fait de devoir indiquer des valeurs initiales pour permettre une convergence des coefficients. Les valeurs de départ initialement définies doivent, pour les paramètres inconnus, être raisonnables et aussi « proches » que possible de celles effectives. Si tel n'était pas le cas, le système peut alors converger au niveau d'un minimum local qui ne s'avère pas être au final le minimum global recherché. En outre, un critère d'arrêt doit être donné pour arriver *in fine* à une convergence. Un autre inconvénient est celui lié aux données initiales aberrantes. En effet, la présence d'une ou plusieurs données aberrantes dans le set de données initiales peut affecter significativement les résultats issus d'une analyse non linéaire. Cette méthode est la même que celle considérée par MAUD pour aboutir à une convergence liée à l'affinement Rietveld.

A titre d'exemple, nous avons comparé les paramètres initiaux avec les paramètres finaux dans le cas d'un diffractogramme de l'échantillon Ni-10W. Pour rappel, la fonction à ajuster dépend de six paramètres (c_1 , c_2 , c_3 , c_4 , a et b) :

Paramètres	c_1	c_2	c_3	c_4	a	b
Paramètres initiaux	400	19.50	0.07	1	1	31
Paramètres ajustés	1039.58	19.447	0.11	3.20	0.84	23.8

Tableau 5-4: Evolution des paramètres de la fonction Pearson VII et du bruit de fond

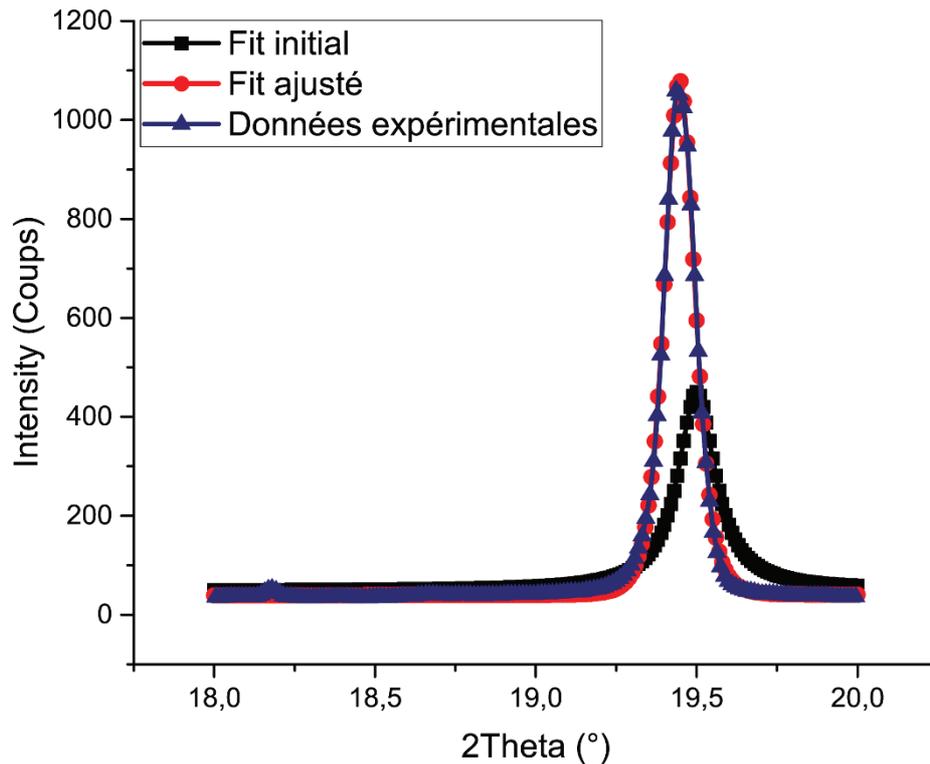


Figure 5-10 : Pics de Bragg expérimental (en rouge) et théorique avant (noir) et après (rouge) ajustement

Afin de comparer deux approches, nous avons considéré deux programmes écrits sous Python et sous Mathematica pour appliquer la méthode des moindres carrés non linéaires sur un ensemble de datas provenant de « Soleil ».

Le programme écrit sous Mathematica considère la méthode de l'élimination de Gauss via la fonction « NonLinearModelFit ». Le deuxième programme écrit en Python considère l'algorithme de Levenberg-Marquardt pour résoudre le système d'équations décrit plus haut à travers la fonction `curve_fit` issue de la bibliothèque SciPy du module NumPy. Ce dernier est supposé plus stable et s'avère même capable de trouver une solution même si les conditions initiales sont éloignées des valeurs permettant d'atteindre ce minimum. Le principe de cet algorithme consiste à minimiser la somme des carrés des déviations que nous appellerons S . La particularité d'un tel algorithme repose sur un contournement des mauvaises conditions initiales et/ou itérations en ajoutant une variable d'amortissement positif λ qui sera ajusté à chaque nouvelle itération. Si la diminution de S est trop rapide, on peut utiliser une valeur plus faible de λ ce qui rapproche l'algorithme de celui de Gauss-Newton. Si en revanche une itération est peu efficace, on peut augmenter la valeur de λ .

Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil

Nous avons donc essayé de constater d'éventuelles différences de résultat entre les deux méthodes concernant les positions de l'angle 2θ (°) de Bragg du pic principal d'un échantillon massif. Pour y parvenir, nous avons considéré l'échantillon Ni-10W. Le comparatif est représenté par le graphique ci-dessous qui illustre l'évolution de cette position angulaire entre les deux procédés de convergence :

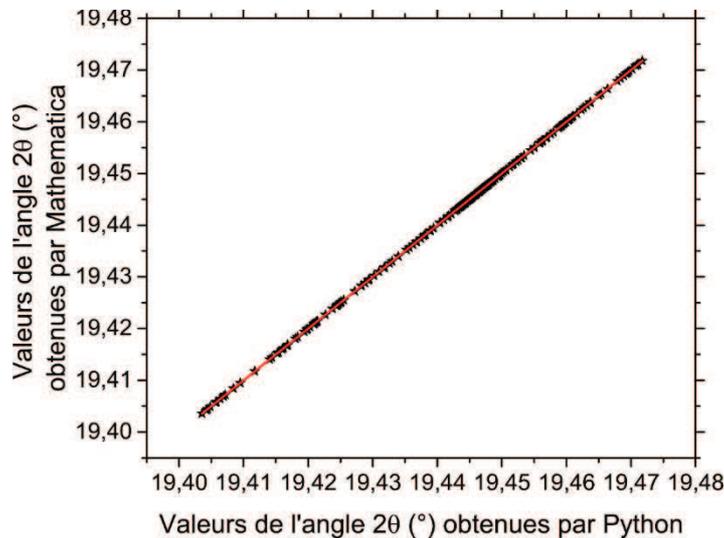


Figure 5-11 : Confrontation des deux méthodes d'analyse, montrant une parfaite corrélation

Nous constatons que l'adéquation est quasi parfaite entre les deux programmes considérés. Un écart maximal de l'ordre de 10^{-7} a été observé sur les valeurs de 2θ obtenues. En termes de déformations, cela se traduit par un écart maximal de l'ordre de 10^{-9} . Ainsi, nous pouvons donc conclure que les deux méthodes aboutissent à des résultats comparables et peuvent donc être considérés lors d'une application de la méthode des moindres carrés non linéaires.

5.2.1.1.2 Méthode des $\sin^2(\psi)$

La méthode des $\sin^2(\psi)$ repose sur la considération lors de la déformation mécanique des déplacements des plans cristallographiques hkl comme jauge de déformation [Welzel et al. 2005]. Elle a été introduite pour la première fois par [Macherauch and Müller 1961]. La figure ci-dessous (Figure 5-12) décrit l'angle ψ qui sera considéré par la suite pour appliquer la méthode comme son nom l'indique des $\sin^2(\psi)$. Cet angle n'est autre que l'angle existant entre

la normale à la surface de l'éprouvette et le vecteur de diffraction \mathbf{k} où $\mathbf{k} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$ avec \mathbf{k}_d le vecteur d'onde du faisceau diffracté et \mathbf{k}_i le vecteur d'onde du faisceau incident.

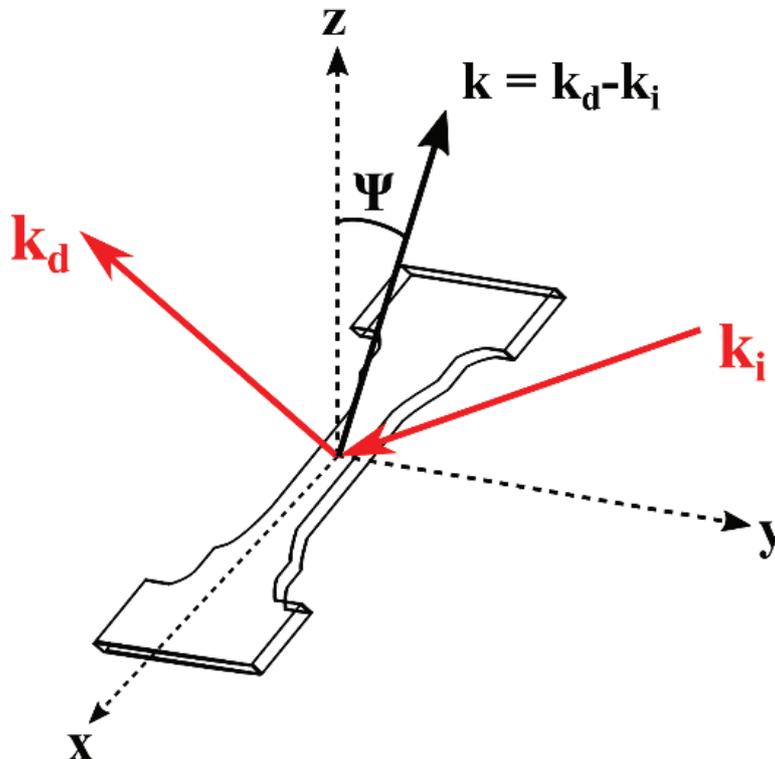


Figure 5-12 : Identification de l'angle ψ , du vecteur d'onde du faisceau incident k_i ainsi que du vecteur d'onde du faisceau diffracté k_d sur une éprouvette de traction utilisée pour la machine « Deben »

Une modification de cet angle au cours d'essais de traction permet l'obtention *in fine* des contraintes ainsi que des déformations résiduelles et/ou appliquées.

5.3 Corrélation d'images numériques

Lors de notre campagne d'essais, une caméra a servi à acquérir des clichés de la surface de notre échantillon sur lequel nous avons disposé un moucheti de peinture noir et blanc afin de procéder à une corrélation d'images numériques et en extraire par la suite la déformation « réellement appliquée » lors de notre essai mécanique.

5.3.1 Principe

Le principe de corrélation d'images numériques repose sur l'analyse en continu de clichés numériques obtenus à partir de l'acquisition de photos représentant une zone utile voire, l'éprouvette toute entière. Cette méthode est très utilisée car elle permet de déterminer la

déformation vraie que nous noterons DIC Strain (DIC : Digital Image Correlation) que subit un matériau lors d'un essai de traction tout en s'affranchissant des déformations induites par la machine de traction. La déformation ainsi obtenue permet donc un suivi de la déformation subie par l'échantillon.

5.3.1.1 Calcul des déformations et des champs de déformation

Le logiciel utilisé pour l'analyse des clichés issus des différents essais de traction réalisés est « ARAMIS ». Il permet la détermination des diverses déformations (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} et ϵ_{xy} dans le cas d'une étude 2D) à partir de techniques de mesures optiques (acquisition de photos, de vidéos ...). « ARAMIS » regroupe et visualise l'ensemble des données issus d'un essai mécanique dans le but d'obtenir après l'analyse de ces dernières une distribution de la déformation sur l'échantillon analysé. L'analyse en elle-même repose sur la reconnaissance de la surface d'images digitales et l'allocation de coordonnées spatiales (X, Y) à l'ensemble des pixels de ces images. Les premières coordonnées sont choisies en se basant sur un état non déformé de l'éprouvette. Après que celle-ci ait subit une déformation, une deuxième image est analysée. « ARAMIS » compare par la suite les images entre elles et enregistre le déplacement qui en résulte. La précision de ce processus d'analyse est estimée à ± 0.01 pixels. L'utilisation de ce processus d'analyse est utilisé dans de nombreuses études telles que :

- Le calcul de champ de déformation.
- L'analyse du comportement de matériaux monophasés ou biphasés durant une déformation.
- La détermination des caractéristiques d'un matériau.
- La vérification de modèles de type éléments finis.

Le principe d'analyse qui est issu du manuel d'utilisation d' « Aramis » [“GOM mbH. Aramis-Deformation Measurement Using the Grating Method”] repose sur le principe que le mouchetis de peinture (blanc et noir) disposé à la surface d'une éprouvette de traction (dans notre cas) induit une distribution de valeurs en échelles de gris d'aires rectangulaires (facettes) dans l'état déformé pouvant être corrélée celle de l'état non déformé. La figure ci-dessous (Figure 5-13) représente une éprouvette de traction préalablement repeinte d'un mouchetis de peinture noir et blanc et mise en place ensuite dans la machine « Deben ».

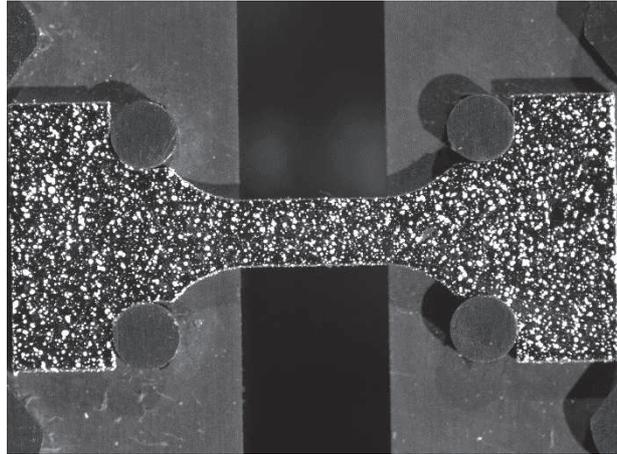


Figure 5-13 : Eprouvette de traction possédant un mouchetis noir et blanc disposée sur la machine de traction « Deben »

La figure ci-dessous (Figure 5-14) représente les facettes d'un état non déformé (1) et d'un état déformé (2).

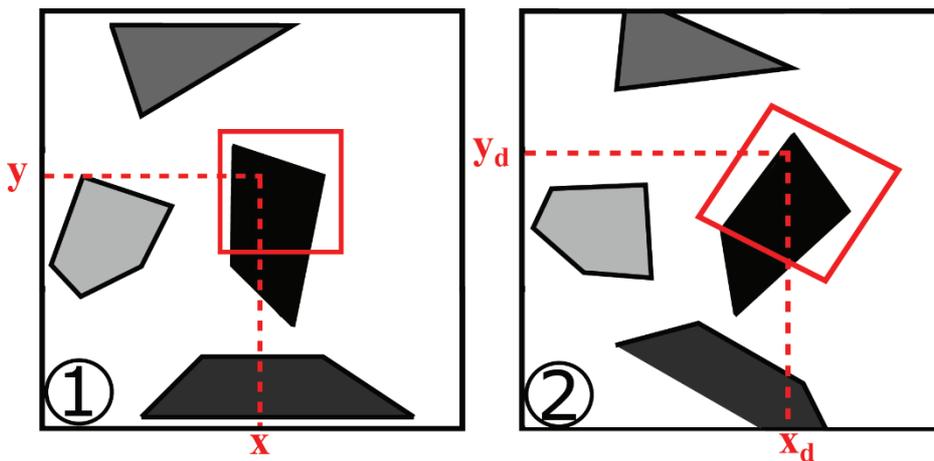


Figure 5-14 : Facettes dans un état non déformé (1) et un état déformé (2)

Après avoir défini un point de référence de coordonnées (x,y) dans l'état non déformé (1), ce même point sera considéré comme point de départ de la seconde image correspondant cette fois-ci à l'état déformé (2) de coordonnées (xd,yd). Une relation existe alors entre ces deux points correspondant à des états de déformations différents :

$$g_1(x, y) = g_2(xd, yd)$$

Notions relatives au synchrotron : Le synchrotron Soleil

Les pixels de la facette correspondants à l'état de référence (x,y) sont ensuite déplacés vers l'image liée à l'état déformé de la manière suivante :

$$x_d = a_1 + a_2x + a_3y + a_4xy$$

$$y_d = a_5 + a_6x + a_7y + a_8xy$$

Les coefficients a_1 et a_5 décrivent un mouvement de translation du centre de la facette considérée alors que les autres coefficients ($a_{2 \rightarrow 4}$ et $a_{6 \rightarrow 8}$) décrivent quant à eux une rotation et une déformation de la dite facette. L'éventuelle différence liée à une différence de luminosité (contraste et/ou brillance) entre les images, une transformation linéaire radiométrique est en outre considérée lors du processus d'analyse des images de la manière suivante :

$$g_1(x, y) = b_1 + b_2 \times g_2(x, y)$$

Ainsi, lors du processus complet d'analyse des clichés issus d'une déformation mécanique, 10 paramètres seront calculés (8 paramètres liés à une transformation géométriques $a_{1 \rightarrow 8}$ et 2 paramètres liés à une transformation radiométrique $b_{1 \rightarrow 2}$) de telle sorte que la somme de la déviation quadratique des valeurs grisées identifiées soit minimisée.

Cette méthode d'analyse aboutit à une erreur comprise entre 0.1 et 0.01 pixels. Pour améliorer la précision des résultats, plusieurs facettes peuvent être considérées simultanément lors des calculs (Figure 5-15). Bien évidemment, le temps de calcul est plus important que lors de l'analyse individuelle des facettes. Le fait de considérer simultanément plusieurs facettes permet d'assurer la continuité de l'ensemble des facettes ce qui signifie que les lignes délimitant deux facettes ont la même longueur (cf. l'état non déformé de la Figure 5-15 ci-dessous). De plus, lors de l'analyse, il peut être choisi de considérer ou non une superposition des facettes (état régulier ou irrégulier).

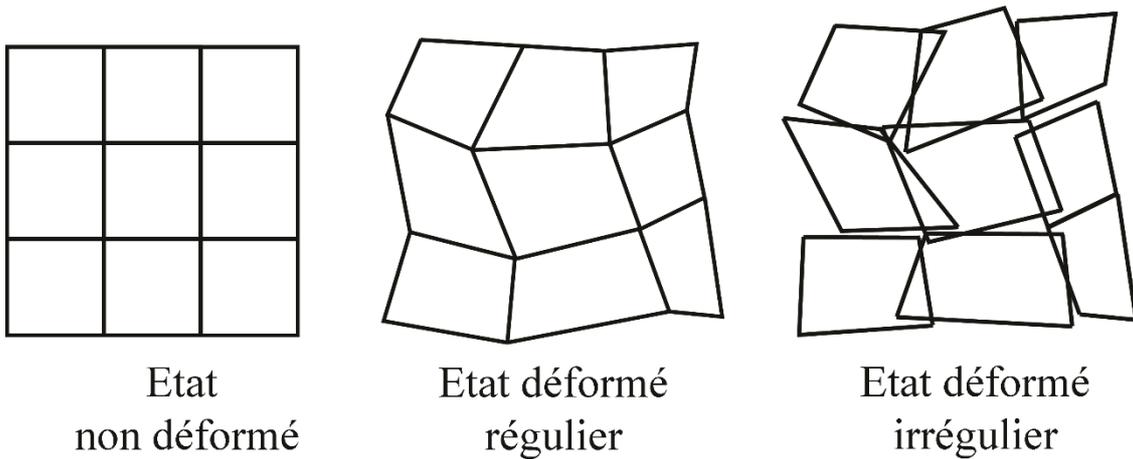


Figure 5-15 : Correspondance de 3 x 3 facettes

Une fois l'analyse effectuée, nous obtenons des coordonnées des facettes de l'image de référence ainsi que les 10 paramètres liés aux transformations stockés dans un fichier. Des images représentant l'évolution du champ de déformation peuvent en outre être sauvegardées à la fin de l'essai.

6 Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'utilisation du rayonnement Synchrotron dans le cas de nos alliages Ni-W. Ce chapitre se compose de trois sections :

- Une présentation de la micro machine de traction et du protocole expérimental mis en place à Soleil (ligne DiffAbs).
- Une étude comparative par DRX des alliages Ni-W
- Eléments d'analyse des liens entre procédé SPS et état mécanique global. Cette étude sera limitée au cas du Ni massif.

6.1 Micro machine DEBEN 5kN

Une micro machine de traction-compression DEBEN 5kN fut utilisée pour réaliser les essais de traction sous rayonnement synchrotron. L'intérêt d'une telle micro machine est multiple et réside principalement dans sa taille. En effet sa dimension réduite en fait une micro machine de traction permettant d'effectuer des essais *in situ* (dans un MEB où un TEM où encore couplée à une analyse par rayons X) ou *ex-situ*.



Figure 6-1 : Micro machine de traction « Deben »

Il s'agit d'une machine permettant de réaliser des essais de traction sur des éprouvettes dont les dimensions géométriques sont représentées ci-dessous :

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

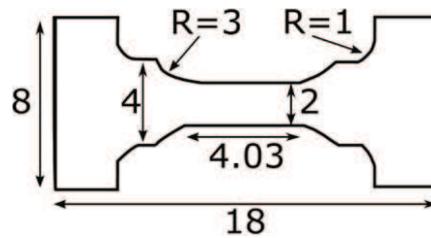


Figure 6-2 : Epreuve de traction destinée à la machine « Deben » 5kN (unités en mm)

6.2 Protocole expérimental mis en place à Soleil

Lors de notre campagne d'essais à Soleil, une fois notre machine de traction fixée au diffractomètre six cercles, nous avons suivi le protocole suivant :

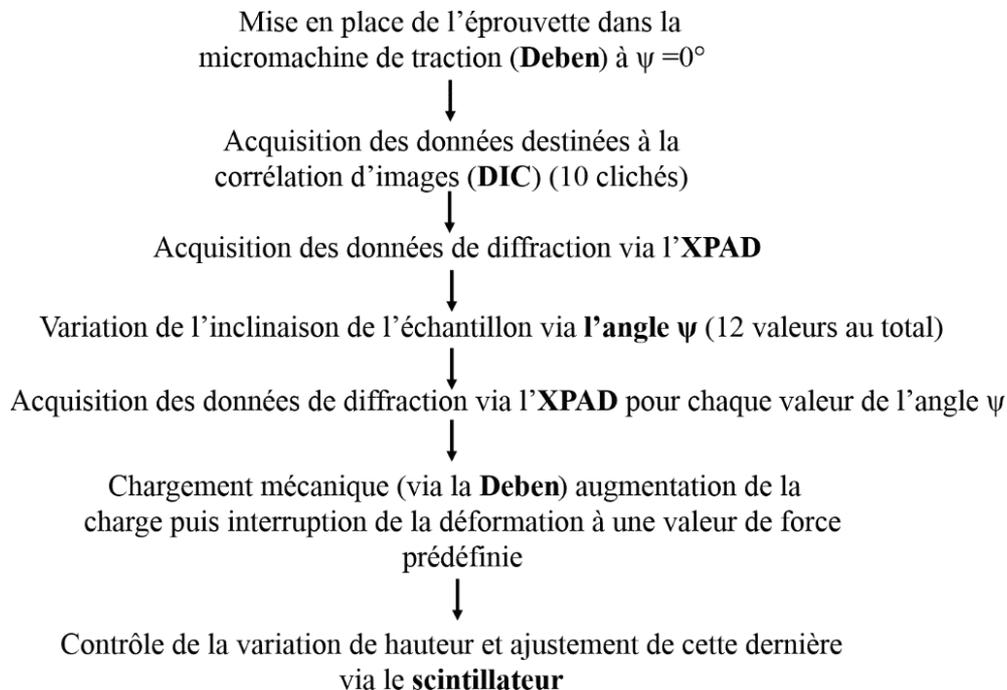


Figure 6-3: Protocole expérimental mis en place à Soleil

Ce protocole repose sur l'utilisation séquentielle de la machine de traction (mise en place de l'échantillon), de la caméra destinée au DIC, de l'XPAD pour acquérir les données de diffraction à l'état initial, de la machine de traction pour imposer une force mécanique de traction à l'échantillon et enfin du scintillateur pour ajuster la hauteur.

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

L'intérêt du scintillateur est d'ajuster la hauteur du dispositif machine de traction et échantillon au fur et à mesure de la déformation. En effet, lorsque nous appliquons une force axiale à notre échantillon, une variation de hauteur difficilement évitable se produit, liée au coefficient de Poisson du matériau étudié et également aux imperfections de l'essai (légers mouvements éventuels de l'éprouvette dans les mors). Bien entendu, une variation de quelques microns qui pourrait paraître mineure pour un simple essai engendre des erreurs importantes, notamment sur la détermination de la position des raies de diffraction sur les diffractogrammes. Pour conserver une hauteur constante lors de l'acquisition des données de diffraction, nous utilisons un scintillateur (détecteur ponctuel monté sur le goniomètre en supplément du détecteur 2D) pour régler proprement cette hauteur en « coupant » le faisceau à sa mi-hauteur (méthode de $I_0/2$ consistant à mesurer l'intensité totale du faisceau puis à trouver la hauteur d'échantillon divisant cette intensité par deux). La valeur de référence étant mesurée directement entre la source des rayons X et le scintillateur (sans aucun élément entre les deux) (cf. Figure 6-4).

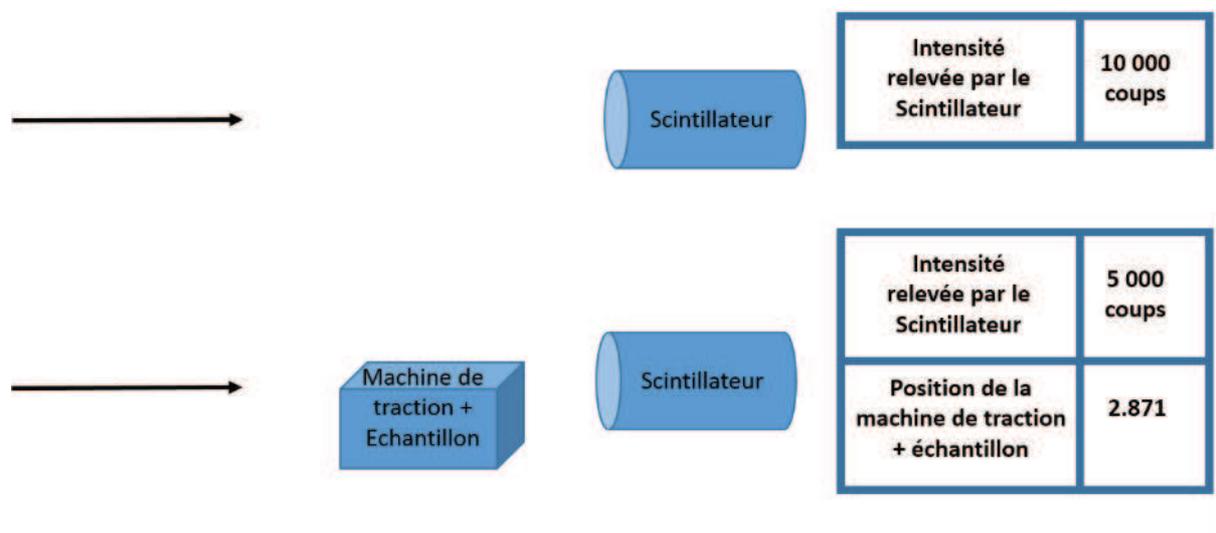


Figure 6-4: Illustration de l'ajustement de la hauteur du dispositif (machine de traction + échantillon)

A titre d'exemple, la figure ci-dessous (Figure 6-5) illustre l'évolution de la hauteur du dispositif (machine de traction + échantillon) en fonction du chargement mécanique appliqué sur un échantillon de Ni pur:

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

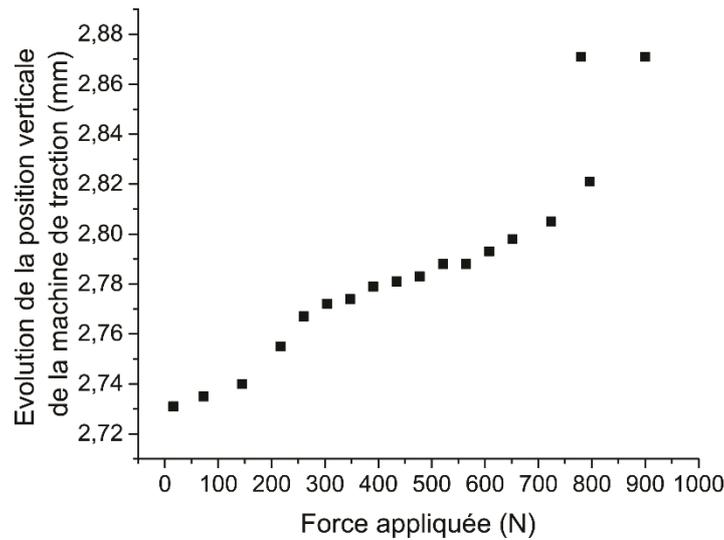


Figure 6-5: Evolution de la position verticale de la machine de traction (μm) en fonction de la force appliquée (N)

Nous remarquons que l'évolution de la position verticale n'est pas linéaire et qu'elle évolue d'environ 150 microns (entre l'état initial $F = 0$ N et l'état final $F = 900$ N). Nous avons fait un rapide calcul à partir du coefficient de Poisson de 0,3 en supposant que les contractions transverses évoluent linéairement avec la déformation longitudinale au cours de l'essai (ce qui n'est pas rigoureux dès lors que l'on sort du régime élastique). Pour 50% de déformation et une éprouvette de 0,9 mm d'épaisseur, nous trouvons une variation d'épaisseur de 135 microns ce qui est cohérent avec la correction que nous devons effectuer à chaque effort appliqué.

Nous savons qu'à l'échelle macroscopique l'expression qui détermine la déformation dans le cas d'un essai de traction sur des éprouvettes planes est donnée par $\epsilon = \frac{L_{déformé} - L_{initial}}{L_{initial}}$, avec $L_{déformé}$ la longueur de la zone utile en mm et $L_{initial}$, la distance initiale de cette même zone utile en mm. La jauge de déformation correspondant alors à la variation de longueur de la zone utile.

Pour obtenir la déformation élastique du réseau cristallin d'une phase d'un matériau polycristallin, il faut une jauge de déformation atomique qui corresponde aux échelles qui régissent les plans atomiques (de l'ordre de quelques Å). Pour ce faire, il faut relier la valeur de l'angle θ_{hkl} de Bragg aux distances inter-réticulaires d_{hkl} de la phase considérée. En effet, en considérant la variation de la distance inter-réticulaire comme étant une jauge de déformation, nous pouvons obtenir la déformation des plans hkl de la dite phase considérée.

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

Il s'avère que l'application d'un chargement mécanique induit un déplacement de l'angle θ_{hkl} de Bragg comme illustré ci-après dans le cas de l'application de 3 chargements (0N, 200N et 260 N). Notons ici que ce dernier s'élargit et perd en intensité maximale dû sans doute à l'augmentation des hétérogénéités de déformations en régime élasto-plastique.

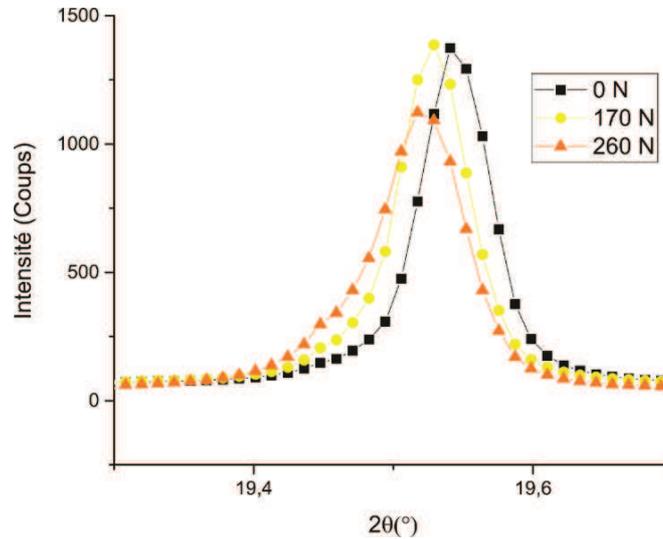


Figure 6-6 : Evolution de l'angle de Bragg en fonction de 3 valeurs de chargement (0N, 200N et 260N) correspondant à la même inclinaison $\psi = 0^\circ$

Une augmentation du chargement se traduit ici par un décalage de l'angle de Bragg vers les valeurs décroissantes de 2θ . Selon les directions transverses au chargement uniaxial, les valeurs de 2θ évolueraient dans le sens croissant. La quantification des déformations mesurées par DRX est donnée par l'équation suivante :

$$\epsilon_{hkl} = \ln \left(\frac{d_{\psi}^{\text{déformé}}}{d_{\psi}^{\text{initial}}} \right) \approx \frac{d_{\psi}^{\text{déformé}} - d_{\psi}^{\text{initial}}}{d_{\psi}^{\text{initial}}} \quad (8)$$

Où $d_{\psi}^{\text{déformé}}$ et $d_{\psi}^{\text{initial}}$ représente la distance interréticulaire des plans hkl d'une phase dans un état déformé $d_{\psi}^{\text{déformé}}$ et à l'état initial $d_{\psi}^{\text{initial}}$. Or, d'après la loi de Bragg, nous savons que : $\lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta)$.

Avec λ , la longueur d'onde du faisceau considéré (nm), d , la distance inter réticulaire (nm) et θ l'angle de Bragg (°). Ainsi, nous aboutissons à :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \times \sin(\theta)} \quad (9)$$

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

En injectant l'expression de d_{hkl} dans l'expression de la déformation élastique ϵ_{hkl} , nous obtenons :

$$\epsilon_{hkl} = \ln \left(\frac{\frac{\lambda}{2 \times d_{\psi}^{déformé} \times \sin(\theta_{\psi}^{déformé})}}{\frac{\lambda}{2 \times d_{\psi}^{initial} \times \sin(\theta_{\psi}^{initial})}} \right) \quad (10)$$

Après simplification, l'expression de ϵ_{hkl} devient :

$$\epsilon_{hkl} = \ln \left(\frac{\sin(\theta_{\psi}^{initial})}{\sin(\theta_{\psi}^{déformé})} \right) \quad (11)$$

Cette déformation ϵ_{hkl} mesurée par diffraction des rayons X sera par la suite qualifiée de déformation « rayons X ».

Nous avons dans cette première section décrit le protocole expérimental mis en place pour le suivi des déformations par DRX. Nous allons maintenant étudier les déformations ainsi mesurées par DRX dans le cas des alliages Ni-W.

6.3 Etude comparative par DRX des alliages Ni-W

Dans cette partie nous allons suivre l'évolution des pics de Bragg des alliages Ni-W, dans le but de déterminer certains mécanismes de déformation en étudiant séparément, le cas échant, les évolutions relatives de chacune des phases en présence. Le seul alliage présentant une phase unique cfc est l'échantillon Ni-10W. Les propriétés mécaniques macroscopiques, structurales et microstructurales ont déjà été discutées dans les sections précédentes. Rappelons que l'échantillon Ni-10W contient 10% massique de W et 90% massique de Ni. Nous savons aussi que cet échantillon a la particularité de ne présenter qu'une solution solide et éventuellement des résidus de carbures de tungstène WC. En comparant les diffractogrammes du Ni analysé dans la section précédente et ceux du Ni-10W, nous obtenons la superposition suivante :

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

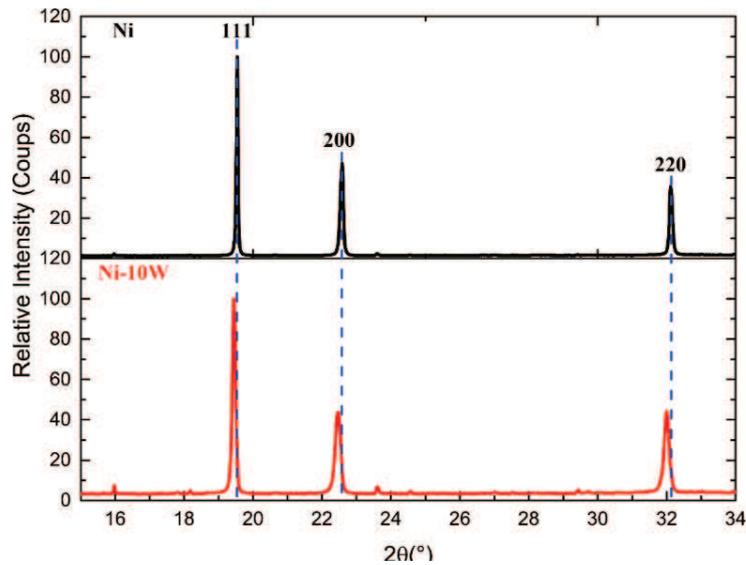


Figure 6-7 : Comparaison du diffractogramme de Ni et de Ni-10W obtenus sous rayonnement synchrotron.

Les lignes verticales en pointillées bleues de la Figure 6-7 indiquent les positions théoriques des pics de Ni. Nous constatons dans un premier temps que les pics de Ni(W) sont encore une fois shiftés vers les basses valeurs d'angle θ de Bragg soit donc les valeurs croissantes de distances interréticulaires. Par rapport à l'échantillon étudié au chapitre 2, nous observons la disparition des pics caractéristiques de W et de WC couplée au shift des pics de Ni ce qui confirme bien la présence d'une unique solution solide Ni(W) au sein du Ni-10W. Les petits pics résiduels ne correspondent à aucune phase attendue et sont attribués à des réflexions parasites liés au montage (machine, porte échantillon, ...). La disparition des pics de WC peut s'expliquer par le fait que l'éprouvette de Ni-10W a été découpée à cœur loin de la surface. Ainsi cela tend à confirmer que les carbures de tungstène WC sont dus au processus de frittage et qu'il s'agit donc d'un effet de surface.

Pour chaque échantillon, la courbe de traction a été interrompue lors de l'essai à différentes valeurs de force afin de lancer l'acquisition des rayons X. A titre d'exemple, la figure ci-dessous (Figure 6-8) illustre la courbe complète de traction de l'échantillon de Ni-10W à laquelle nous avons superposé les points correspondant à l'acquisition des rayons X (les points en orange sur la courbe). Au total, 18 points d'acquisition des rayons X ont été pris en considération lors de l'essai de traction. Il y a donc eu au total 18 interruptions/reprises de l'essai de traction jusqu'à rupture.

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

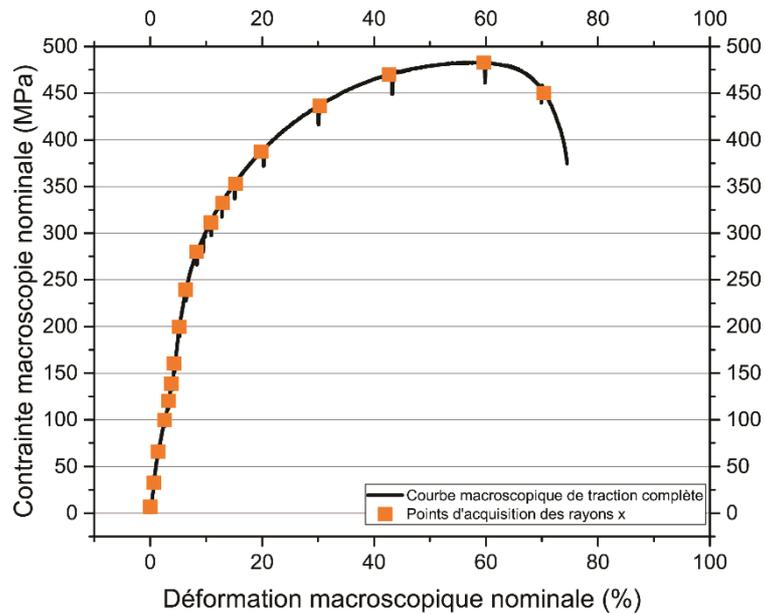


Figure 6-8 : Courbe complète de traction de l'échantillon Ni-10W avec superposition des points d'acquisition des Rayons X

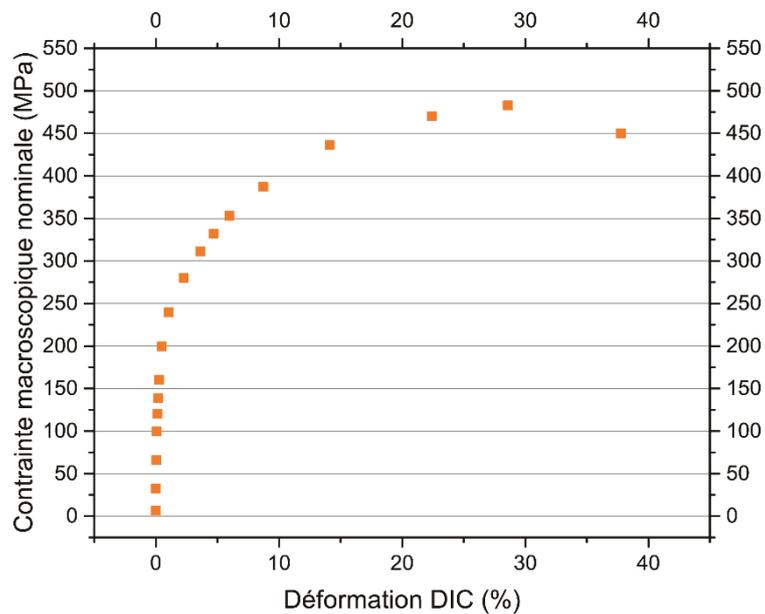


Figure 6-9 : Evolution de la contrainte macroscopique en fonction déformation DIC de l'alliage Ni-10W

La Figure 6-9 reproduit la courbe contrainte-déformation (déformation obtenue par les mesures DIC). Pour chaque échantillon ce sont les valeurs de déformation mesurées par DIC que nous utiliserons. La figure ci-dessous illustre l'évolution de l'angle 2θ de Bragg en fonction de la déformation appliquée (mesurée par DIC) du pic $\{111\}$ de la phase cfc de nos échantillons

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

(solution solide Ni(W) concernant les alliages), nous confronterons par la suite le comportement des différentes phases. Toutes les analyses dans la suite ont été effectuées à $\psi = 0^\circ$ (vecteur de diffraction parallèle à la normale de l'échantillon).

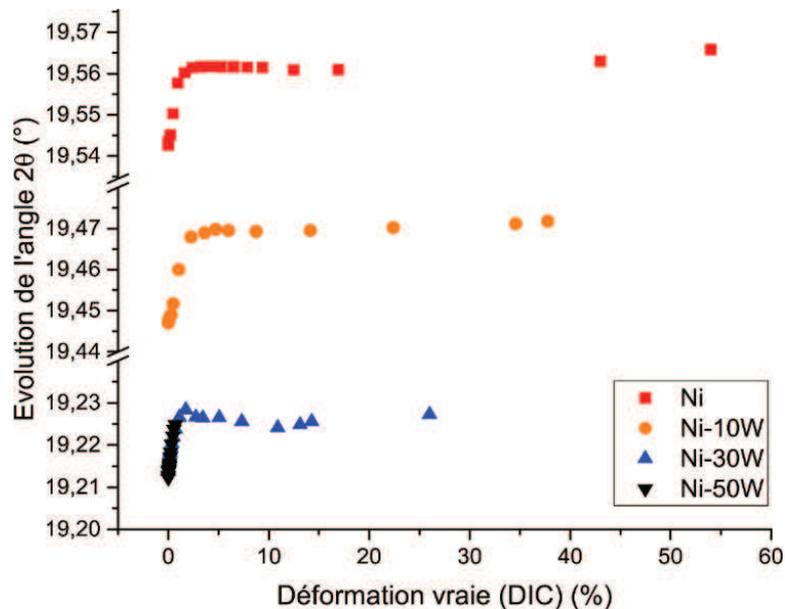


Figure 6-10 : Evolution de l'angle de Bragg des pics de Ni {111} pour les différents matériaux

Comme nous le constatons, un ajout de W induit un déplacement de l'angle 2θ vers les faibles valeurs, ceci est observable ici à déformation nulle. Cela est dû à la diffusion du W dans la maille de Ni comme discuté dans le chapitre 2. Concernant l'effet des déformations, un pourcentage élevé de W se traduit par une diminution de la déformation plastique. C'est pourquoi l'étendue du domaine total de déformation vraie n'est pas le même. Si l'on considère tout d'abord le Ni pur, la courbe est caractérisée par deux régimes :

- (i) Entre 0 et 1% de déformation : les déformations « rayons X », c'est à dire les déformations du réseau cristallin, varient significativement avec la déformation macroscopique.
- (ii) Au-delà de 1% de déformation : les déformations « rayons X » varient très peu avec la déformation macroscopique.

Le Ni massif présente un premier domaine qui peut en première approximation s'apparenter au régime élastique. Nous retrouvons un comportement similaire pour l'échantillon Ni-10W avec une saturation des déformations « rayons X » correspondant à une contrainte de 300 MPa. Ces

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

deux courbes ont une autre similarité : tandis que les points de mesures sont bien « répartis » sur la courbe de traction, on observe des « sauts » dans l'évolution des positions des pics de Bragg du premier domaine de la courbe. Ceux-ci correspondraient donc à de grandes évolutions pour de faibles écarts de contraintes.

Concernant le Ni-30W (biphasé), le comportement de la solution solide Ni(W) semble également être similaire. Cependant, dans le premier domaine, le déplacement du pic de Bragg est légèrement moins important et ce qui s'apparente à cette échelle à un plateau dans le deuxième domaine semble être caractérisé par deux pentes de signes opposés avec un point d'inflexion à 11% de déformation. Tout ceci n'est sans doute pas étranger à la présence de la phase cc du W dans ce matériau, ce que nous discuterons par la suite. Par ailleurs, nous n'observons pas de « saut » dans le premier domaine.

Enfin, le Ni-50W (également biphasé) ne se déforme que très peu (moins de 1% de déformation vraie) et est donc caractérisé par une fissuration précoce. L'évolution du pic de Bragg est proche de celle du Ni-30, il est toutefois difficile à cette échelle de discerner de la déformation plastique. Nous verrons aussi comment ces courbes se comparent à celles du W.

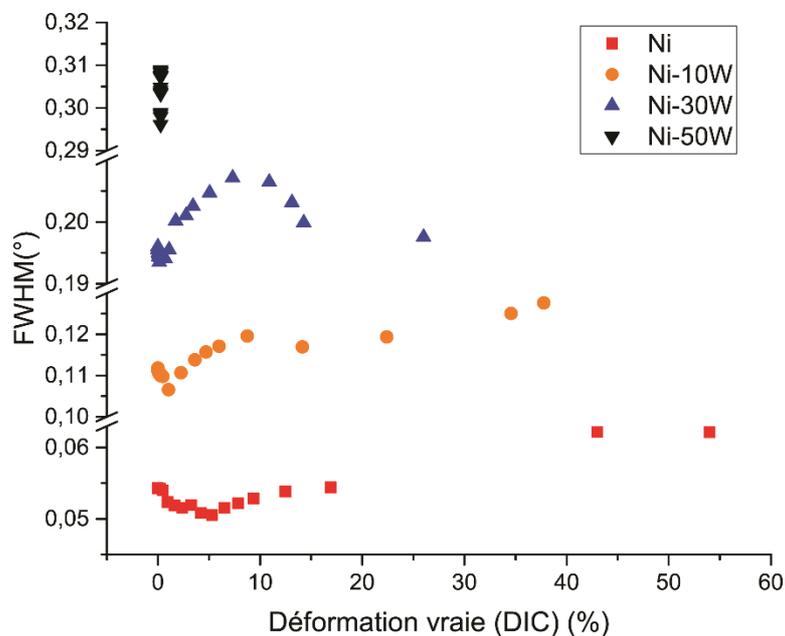


Figure 6-11 : Evolution de la FWHM (°) en fonction du taux de déformation mesuré par DIC (%)

La figure ci-dessus (Figure 6-11) illustre l'évolution de la FWHM de ces mêmes pics de Bragg en fonction de la déformation vraie (DIC). Tout d'abord, on peut voir que la largeur

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

à mi-hauteur augmente significativement avec le taux de W, ce qui est bien corrélé avec la diminution significative de la taille des grains de la phase cfc Ni(W), comme vu au chapitre 2. En effet à $\psi=0^\circ$ et à un chargement nul, la courbe représentant l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction du taux de W est reproduite ci-dessous :

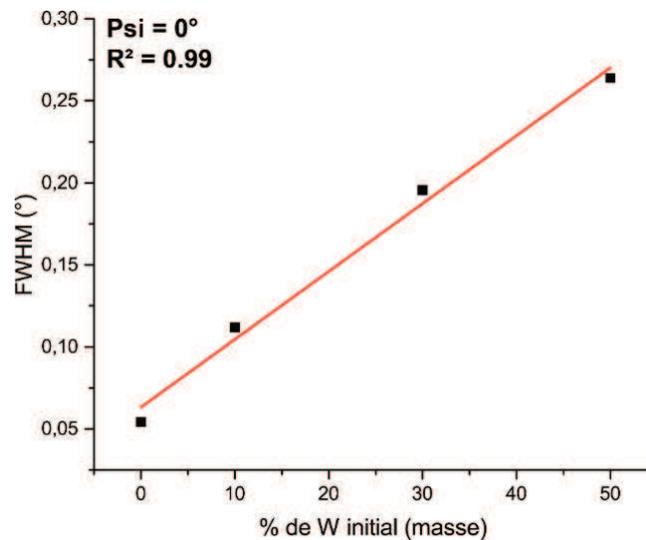


Figure 6-12: Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction du taux de W initial à force nulle et à $\psi = 0^\circ$.

En fonction de la déformation appliquée, on voit que la FWHM évolue de manière assez similaire pour les monophasés Ni et Ni-10W. On a en effet dans la partie élastique et dans les premiers stades de la plasticité une décroissance de la FWHM (jusqu'à 5% de déformation pour le Ni et 2% pour le Ni-10W) qui peut être expliquée par une décroissance des hétérogénéités de déformation au sein de ces matériaux ; cela peut arriver si les échantillons présentent des contraintes résiduelles planaires de compression, la traction appliquée a alors un effet de relaxation des contraintes globales. Ceci pourrait être aussi dû à une diminution du taux de joints de grains $\Sigma 3$ notamment liés aux macles, augmentant ainsi la taille des domaines cohérents de diffraction. Cette dernière hypothèse se base sur des mesures *ex situ* de la fraction de joints $\Sigma 3$ par EBSD dans le même Nickel, effectuées au LSPM lors de la thèse de Guy-Daniel Kollo, après tests de compression. En effet, dès 5% de déformations, il observait une décroissance de 25% de la fraction de joints $\Sigma 3$. La FWHM atteint ensuite un minimum puis augmente régulièrement avec la déformation plastique jusqu'à rupture.

Le Ni-30W a un comportement plus singulier. On observe en tout début de traction la même décroissance de la FWHM jusqu'à 1% de déformation, ce qui peut aussi être lié à la

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

décroissance de la fraction de joints $\Sigma 3$ durant la traction, comme montré au chapitre 3 (perte de 80% dans la phase Ni(W) entre avant et après traction pour cet alliage). L'image EBSD après traction montre en effet très peu de macles à comparer avec l'image initiale. Après être passé par un minimum, la FWHM augmente de manière beaucoup plus sensible que dans les deux autres échantillons, la phase de Ni(W) devant subir des hétérogénéités de déformations beaucoup plus importante de par les interactions avec la phase cc de W. Puis, à partir de 11% de déformation (correspondant au point d'inflexion observé pour le décalage du pic), la FWHM diminue à nouveau jusqu'à rupture.

Enfin, l'échantillon Ni-50W présente une FWHM croissante pour les premiers points d'acquisition (contrairement aux autres échantillons) puis un plateau jusqu'à rupture (difficilement décelable à cette échelle). Il est probable dans cet échantillon à bien plus forte proportion de phase cc, que les interactions élastiques soient plus fortes entre chaque phase que dans le Ni-30W. De plus les contraintes y sont beaucoup plus subies par la phase cc de W de par son module de Young théorique plus élevé (400 GPa) ce qui peut expliquer la différence de comportement.

Ci-dessous, l'évolution de la déformation élastique du pic $\{111\}$ mesurée par DRX est reproduite en fonction de la déformation vraie mesurée par DIC de la phase Ni ou Ni(W) des différents matériaux.

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

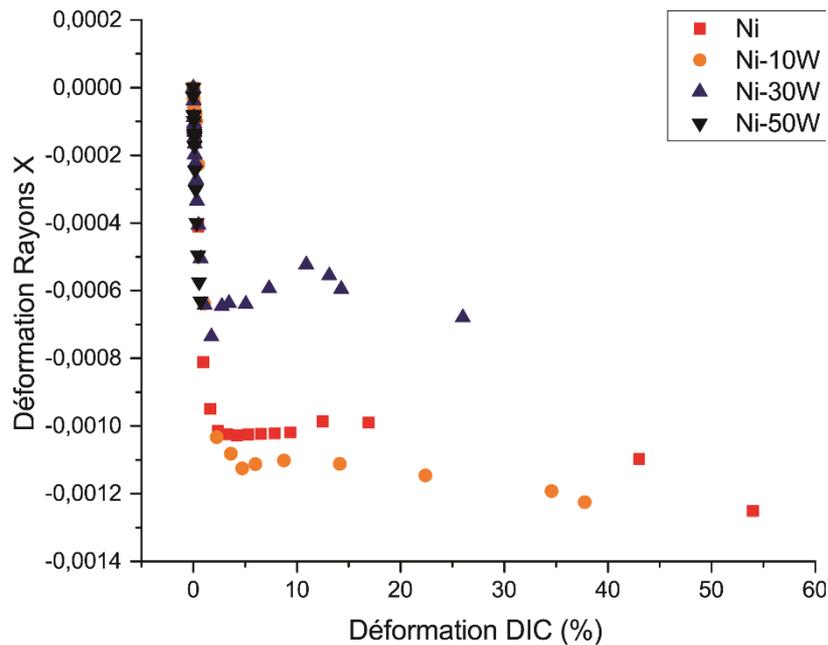


Figure 6-13: Evolution de la déformation élastique (%) en fonction du taux de déformation (%) de la phase Ni et Ni(W) des différents matériaux

L'intérêt de cette courbe réside dans la comparaison de l'amplitude des déformations du réseau cristallin entre chaque échantillon. On voit clairement que la présence d'une phase cc rigide/fragile dans les échantillons Ni-30W et Ni-50W a tendance à limiter l'amplitude des déformations du réseau cristallin dans la phase cfc, tandis que le fait de créer une seule phase de solution solide Ni(W) dans le cas du Ni-10W augmente cette amplitude du fait du durcissement associé et donc d'une résistance mécanique plus élevée. Par ailleurs, nous retrouvons bien sûr les mêmes tendances discutées précédemment.

Afin d'interpréter les mécanismes de déformation des polycristaux par diffraction *in situ*, il est d'usage [Neil *et al.* 2010; Clausen, Lorentzen, and Leffers 1998] de représenter les contraintes macroscopiques appliquées en fonction des déformations « rayons X ». La figure ci-dessous montre cette évolution du pic {111} de la phase cfc Ni ou Ni (W) pour les 4 échantillons.

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

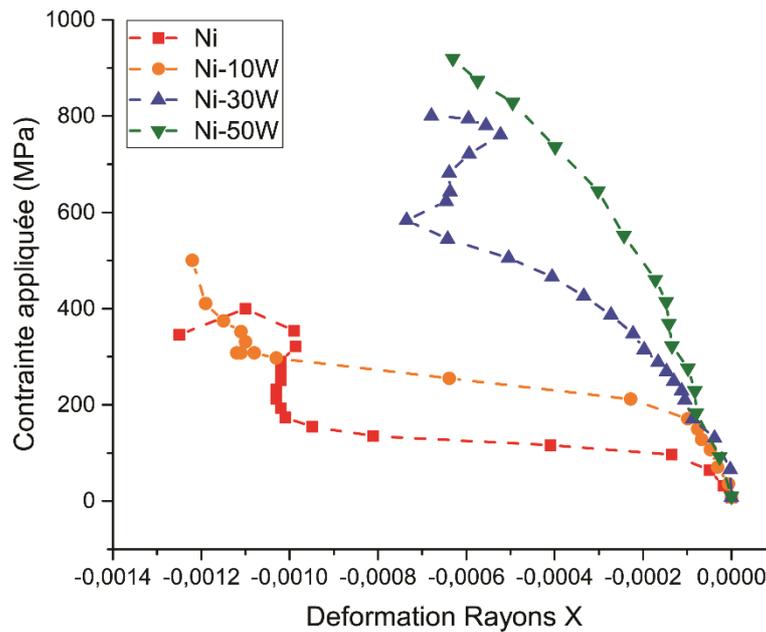


Figure 6-14: Evolution de la contrainte macroscopique appliquée en fonction de la déformation "Rayons X" du pic $\{111\}$ de la phase Ni(W)

Cette représentation permet d'enrichir la perception des phénomènes en présence. Tout d'abord, concernant les échantillons monophasés Ni et Ni-10W, on voit que les courbes sont caractérisés par 3 voire 4 domaines distincts :

- (i) Domaine élastique caractérisé par une légère et linéaire variation de la déformation du réseau avec la contrainte appliquée (Jusqu'à 75 MPa pour le Ni massif et 180 MPa pour Ni-10W).
- (ii) Sur quelques points, brusque variation de la déformation du réseau pour un intervalle raisonnable de contrainte (75-170 MPa pour Ni et 180-290 MPa pour Ni-10W). Cette variation correspond aux sauts observés en figure Figure 6-10.
- (iii) Très légère variation de la déformation du réseau avec la contrainte qui correspond au domaine plastique (170-350 MPa pour Ni et 290-350 MPa pour Ni-10W).
- (iv) Augmentation, en valeur absolue, plus nette de la déformation du réseau lié sans doute au phénomène de striction (jusqu'à 400 MPa pour Ni et 500 MPa pour Ni(W)).

Le domaine (ii) est sans doute le plus surprenant car nous n'avons pas trouvé dans la littérature de telles variations (10^{-3}) pour des polycristaux massifs métalliques (Cu, Al, Fe...) à grains micrométriques [Neil *et al.* 2010; Clausen, Lorentzen, and Leffers 1998]. Les évolutions des déformations du réseau au-delà du domaine élastique sont généralement plus « douces » avec

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

une amplitude totale sur tout l'essai de quelques 10^{-4} . Cet effet que nous observons doit être la signature d'une évolution interne propre à la microstructure de nos matériaux élaborés par SPS. Par ailleurs, nous n'avons pas trouvé d'études antérieures de matériaux SPS sondées par des mesures de DRX *in situ*. On peut par contre à nouveau évoquer les évolutions importantes des désorientations (diminution sensible de la fraction des joints $\Sigma 3$) que nous avons observés *ex situ* par EBSD et qui doit s'accompagner de variations de distance interréticulaires. Cela signifierait que ce phénomène de démaillage serait concentré dans un domaine de contrainte bien défini, ce que nous ne pouvons sonder par des mesures *ex situ*. Notons que ce phénomène semble plus brutal dans le Ni que dans le Ni(W). Il est remarquable que ces évolutions marquées des déformations du réseau cristallin soient imperceptibles sur la courbe de traction macroscopique.

Concernant l'échantillon Ni-30W (qui rappelons-le est l'alliage présentant le meilleur compromis résistance mécanique – déformation plastique), l'évolution est différente. Cette même figure montre que la phase Ni(W) se déforme élastiquement jusqu'à environ 250 MPa de contrainte macroscopique. S'en suit alors une allure non-linéaire caractéristique d'un régime élasto-plastique. Ici, nous n'observons pas la même évolution marquée que dans les échantillons monophasés, sans doute à cause de la concentration de contrainte plus forte dans la phase plus rigide de W. Dans ce cas de matériau biphasé, l'ordonnée est trompeuse car il ne s'agit pas de la contrainte dans la phase Ni(W) qui soit être bien plus faible, mais bien de la contrainte macroscopique. Les phénomènes de démaillage dans cette phase ont par ailleurs été montrés *ex situ* sur les images EBSD. Au-delà de 600 MPa de contrainte macroscopique, on observe une baisse des déformations élastiques en absolu, ce qui doit être discuté en comparaison des déformations de l'autre phase. La figure suivante montre la comparaison entre le pic $\{111\}$ de la phase Ni(W) et le pic $\{110\}$ de la phase W.

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

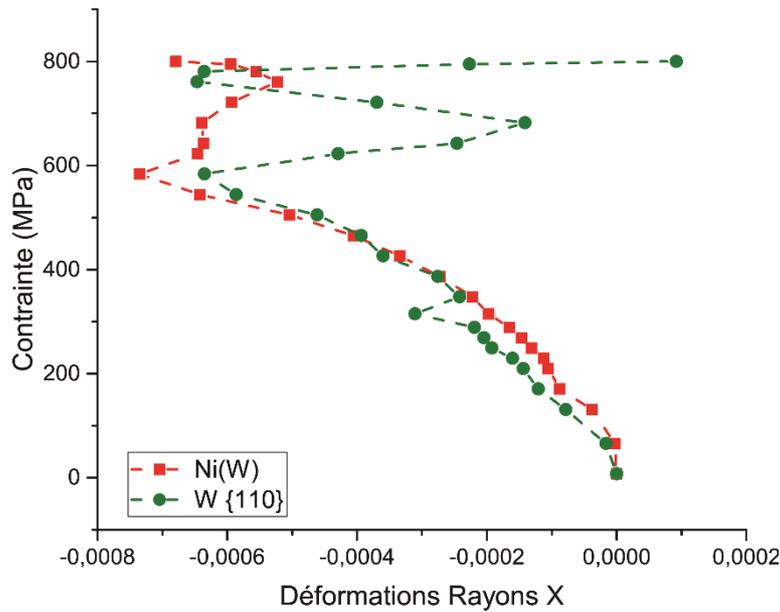


Figure 6-15: Evolution de la contrainte appliquée en fonction de la déformation "Rayons X". Comparatif entre le pic {111} de la phase Ni(W) et le pic {110} de la phase W de l'alliage Ni-30W.

On peut mettre en évidence plusieurs phénomènes :

- (i) Entre 0 et 250 MPa, W et Ni(W) se déforment élastiquement.
- (ii) Entre 250 et 600 MPa, la déformation élasto-plastique de la phase Ni(W) se traduit par une inversion des courbes qui est typique d'un transfert de charge de la phase Ni(W) vers la phase W.
- (iii) Entre 600 et 680 MPa, la déformation du réseau de la phase W chute brutalement ce qui s'accompagne d'une légère baisse (en valeur absolue) de la déformation du réseau dans la phase Ni(W).
- (iv) Entre 680 et 750 MPa, la déformation du réseau de la phase W s'accroît à nouveau (en valeur absolue), s'accompagnant d'une baisse (en valeur absolue) accrue de la déformation du réseau dans la phase Ni(W).
- (v) Au-delà 750 MPa, la déformation du réseau de la phase W chute jusqu'à rupture.

Les domaines (iii), (iv) et (v) s'expliquent respectivement par (iii) l'initiation de fissures dans la phase W et à leur propagation jusqu'à l'interface Ni(W)/W, (iv) la reprise des déformations du réseau cristallin de la phase W liée à l'arrêt des fissures aux interfaces Ni(W)/W comme montré sur les images MEB au chapitre précédent, (v) à la rupture globale de l'échantillon quand la concentration des contraintes se fait trop forte localement. Cette rupture, qui

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

macroscopiquement s'apparente à une rupture ductile, est intimement liée à la microstructure de type inclusion/matrice, la propagation des fissures dans le W étant stoppée aux interfaces pour une contrainte globale de 680 MPa. C'est ce qui permet à l'échantillon de se déformer macroscopique de 30%.

En effet, on peut voir que l'échantillon Ni-50W, qui lui est caractérisé par une continuité de la phase W dans le matériau a un comportement très différent :

- (i) un domaine élastique jusqu'à 400 MPa de contrainte macroscopique
- (ii) un domaine élastoplastique jusqu'à 900 MPa de contrainte macroscopique puis rupture globale

Sur la figure suivante montrant la comparaison entre le pic $\{111\}$ de la phase Ni(W) et le pic $\{110\}$ de la phase W, on voit également au-delà du domaine élastique l'inversion de courbe (toutefois moins marquée).

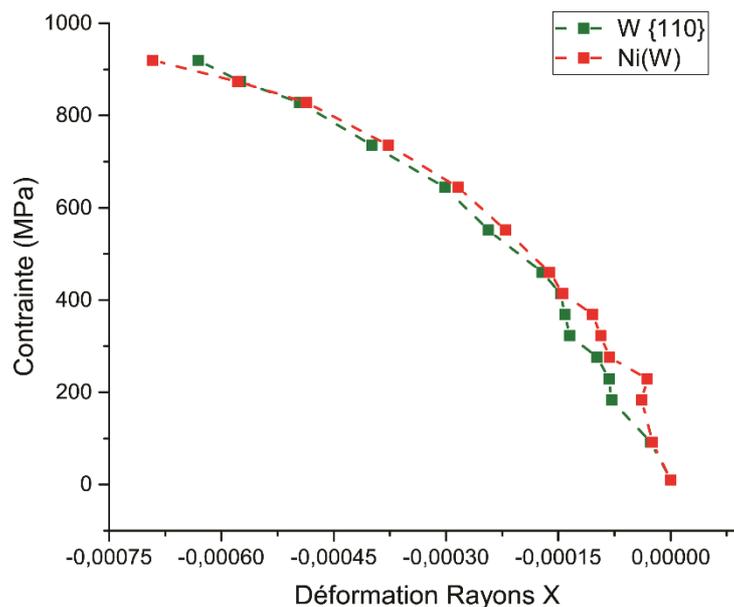


Figure 6-16: Evolution de la contrainte appliquée en fonction de la déformation "Rayons X". Comparatif entre le pic $\{111\}$ de la phase Ni(W) et le pic $\{110\}$ de la phase W de l'alliage Ni-50W

La rupture fragile est clairement visible sur cette courbe, est donc due à la répartition en volume de la phase W et aussi peut-être d'un léger durcissement de la phase Ni(W). On voit par ailleurs dans le domaine élastique une allure très singulière faite de nœuds et de ventres. Il est à ce stade difficile d'interpréter ce phénomène.

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

Dans cette section, nous avons abordés les alliages Ni-W et leur réponse sous rayonnement Synchrotron mesurée à travers une sollicitation mécanique. Etudions le cas du Ni massif et essayons de corrélérer le procédé d'élaboration SPS aux essais effectués à Soleil.

6.4 Eléments d'analyse des liens entre procédé SPS et état mécanique global : cas du Nickel pur

Dans cette partie, nous montrons une étude exploratoire sur l'état mécanique global, c'est à dire lié au procédé SPS et à l'essai mécanique subséquent, tenant donc compte des contraintes résiduelles et appliquées. Cette partie correspond à notre analyse la plus récente mais aussi la plus complexe car nous cherchons à déterminer les déformations du réseau pour plusieurs inclinaisons du vecteur de diffraction. Dans un premier temps, quelques rappels formels vont être donnés sur l'analyse du tenseur des déformations par diffraction des rayons X. Ensuite, nous donneront quelques éléments sur le champ de déformation suite au procédé SPS puis son évolution lors de l'essai de traction. Nous avons choisi le Nickel pur pour ce type d'analyse, car il s'avère être beaucoup plus simple à exploiter de par son caractère monophasé et de la bonne connaissance de son paramètre de maille libre de contrainte (contrairement à la solution solide Ni(W)).

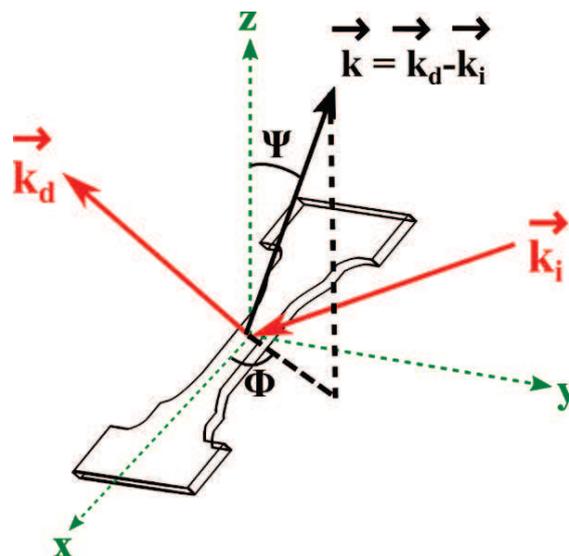


Figure 6-17 : Représentation des angles φ et ψ , du vecteur de diffraction \vec{k} ainsi que des trois directions x , y et z

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

La représentation ci-dessus illustre les angles ϕ et ψ ainsi que le vecteur de diffraction \vec{k} et les trois axes x , y et z disposés sur une éprouvette de traction. Comme nous le constatons, il existe deux référentiels bien distincts. Un référentiel échantillon qui sera défini selon le système de coordonnées cartésiennes (x,y,z) et un référentiel lié aux rayons X qui est un référentiel défini selon les coordonnées sphériques (ρ,ϕ,ψ) où ρ correspond à une distance selon l'axe vertical z . Pour déterminer les déformations mesurées par diffraction de notre échantillon, il nous faut alors passer du référentiel « laboratoire » au référentiel échantillon. Ainsi, on a par projection du vecteur \vec{k} dans la repère échantillon, nous aboutissons à :

- $k_x = k \cos \phi \sin \psi$
- $k_y = k \sin \phi \sin \psi$
- $k_z = k \cos \psi$

Ainsi, étant donné que nous pouvons définir un vecteur unitaire \mathbf{m} dans la direction du vecteur de diffraction tel que $\mathbf{m} = \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \psi \\ \sin \phi \sin \psi \\ \cos \psi \end{pmatrix}$. (12)

D'où la relation présentée ci-dessous qui est toujours vérifiée en se basant dans le cas d'un échantillon présentant des propriétés élastiques dans les trois directions de l'espace avec en supplément une composante de cisaillement telle que la matrice de déformations soit explicitée de la manière suivante :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13} \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ \varepsilon_{13} & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (13)$$

Nous verrons par la suite pourquoi nous introduisons cette composante de cisaillement.

Nous aboutissons ainsi à l'expression de la déformation $\varepsilon^{\phi\psi}$ suivante :

$$\varepsilon^{\phi\psi} = \mathbf{m} \underline{\underline{\varepsilon}} \mathbf{m} \quad (14)$$

$$\varepsilon^{\phi\psi} = \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \psi \\ \sin \phi \sin \psi \\ \cos \psi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13} \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ \varepsilon_{13} & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \psi \\ \sin \phi \sin \psi \\ \cos \psi \end{pmatrix} \quad (15)$$

$$\varepsilon^{\phi\psi} = \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \psi \\ \sin \phi \sin \psi \\ \cos \psi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \cos \phi \sin \psi + \varepsilon_{13} \cos \psi & & \\ & \varepsilon_{22} \sin \phi \sin \psi & \\ \varepsilon_{13} \cos \phi + \varepsilon_{13} \cos \phi \sin \psi & & \end{pmatrix} \quad (16)$$

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

$$\varepsilon^{\phi\psi} = \varepsilon_{11} \cos^2 \phi \sin^2 \psi + \varepsilon_{22} \sin^2 \phi \sin^2 \psi + \varepsilon_{33} \cos^2 \psi + 2 \varepsilon_{13} \cos \phi \sin \psi \cos \psi \quad (17)$$

La relation de trigonométrie nous permettant de simplifier : $\sin \psi \cos \psi = \sin(2\psi)$.

On aboutit à :

$$\varepsilon^{\phi\psi} = \varepsilon_{11} \cos^2 \phi \sin^2 \psi + \varepsilon_{22} \sin^2 \phi \sin^2 \psi + \varepsilon_{33} \cos^2 \psi + \varepsilon_{13} \cos \phi \sin 2\psi \quad (18)$$

Cette expression permet donc de relier les déformations rayons X (ε_{11} , ε_{22} , ε_{33} et ε_{13}) avec les angles ϕ et ψ utilisés pour orienter le vecteur diffraction.

Voici la courbe de traction macroscopique obtenue lors de l'essai de traction sur le Ni avec la machine « Deben » à laquelle nous avons superposé les points correspondant aux acquisitions des données rayons X.

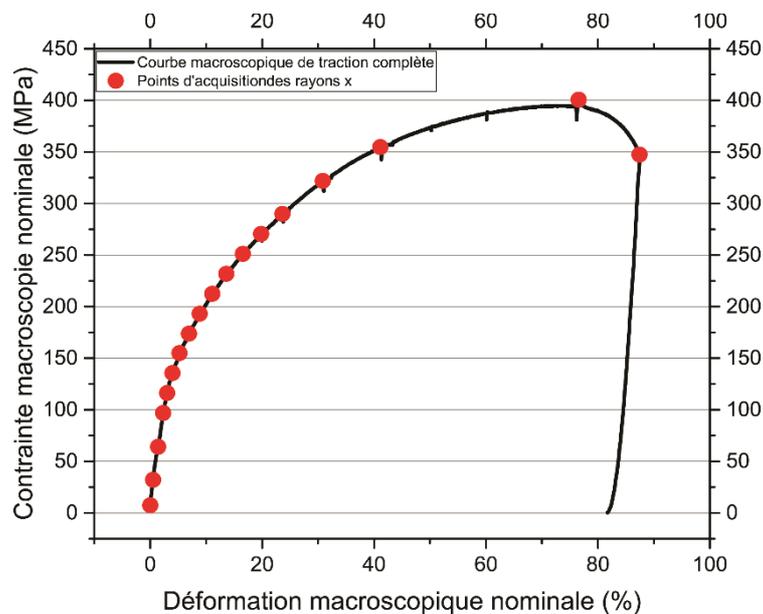


Figure 6-18 : Courbe complète de traction de l'échantillon de Ni avec superposition des points d'acquisition des Rayons X

Au total, 18 points de mesure ont été effectués. Pour chaque point d'acquisition des RX (18 au total), 10 clichés utilisés pour la corrélation d'image ont été pris. En appliquant la méthodologie décrite dans la partie concernant l'analyse d'image par corrélation d'images, nous obtenons la courbe de contrainte-déformation avec la déformation corrigée issue du DIC suivante, confrontée avec la déformation issue du déplacement des mors :

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

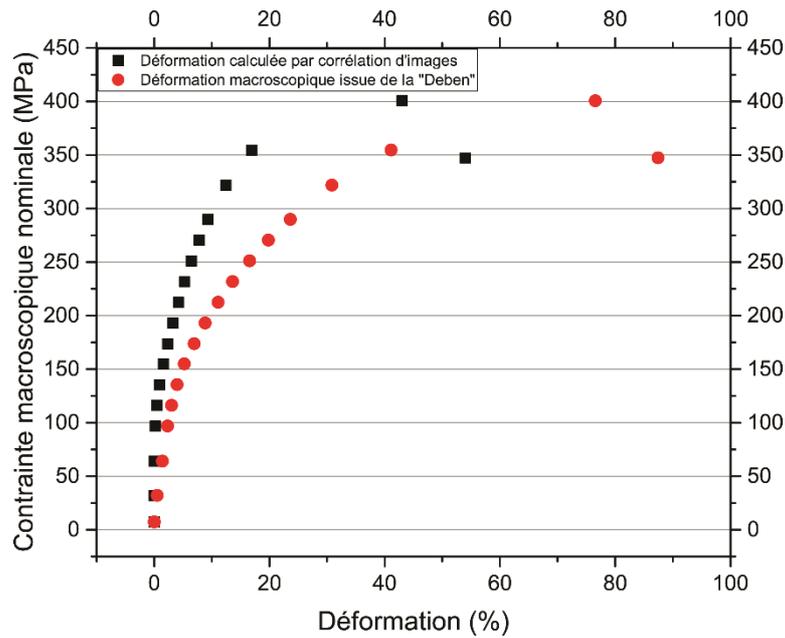


Figure 6-19 : Courbe traction-déformation DIC de l'échantillon de Ni

Concernant le pic de Ni {111} l'évolution de la valeur de l'angle 2θ en fonction de l'angle ψ considéré ainsi que du chargement mécanique appliqué est représentée ci-dessous (Figure 6-20) :

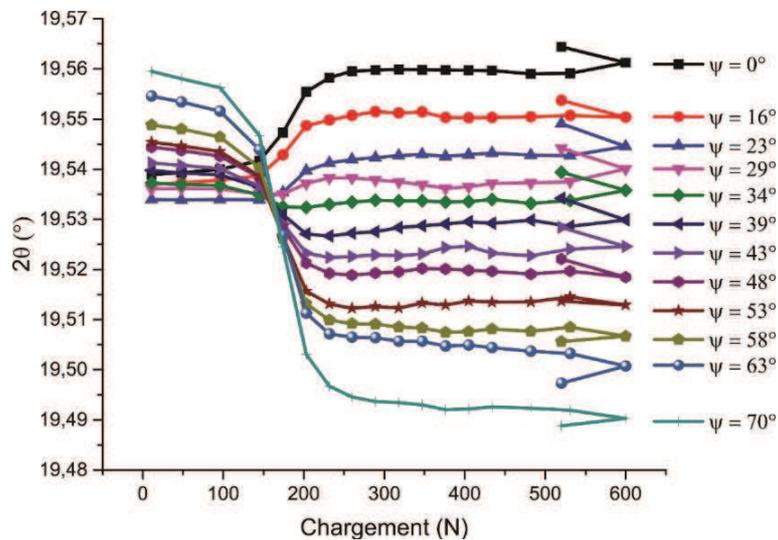


Figure 6-20 : Evolution de l'angle 2θ en fonction de l'angle ψ considéré et du chargement mécanique appliqué (N)

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

On peut voir que l'évolution du pic de diffraction suit une évolution que nous avons discutée dans la partie précédente, avec une forte variation sur un intervalle restreint de contrainte. Ceci est visible pour toutes les orientations du vecteur de diffraction. Bien entendu, l'évolution est croissante ou décroissante suivant que le vecteur de diffraction est peu ou beaucoup incliné, ceci étant lié à l'effet Poisson. Par ailleurs, nous voyons qu'à l'état initial (chargement nul), la position du pic dépend de l'angle ψ considéré, ce qui est la marque de contraintes résiduelles post-SPS. De plus, on peut voir sur cette même figure que cet état de contrainte résiduel n'est pas négligeable si l'on compare l'état initial (0 N) à l'état final (au-delà 500 N). En outre, on voit que la dépendance de la position du pic à l'angle ψ s'inverse au fil du chargement et devient plus ordonnée, ce qui montre que l'état résiduel est absolument transformé par l'essai de traction.

Pour interpréter ces courbes, nous avons essayé d'analyser ces données en termes de courbes regroupant l'ensemble des angles ψ . En revenant au formalisme décrit au début de ce chapitre, si on considère $\phi = 0^\circ$ comme lors de nos expériences, on peut arriver à la relation suivante :

$$\varepsilon^{\varphi\psi} = \ln \left(\frac{\sin(\theta_{\psi}^{libre})}{\sin(\theta_{\psi}^{Post-SPS})} \right) = (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{33}) \sin^2 \psi + \varepsilon_{13} \sin 2\psi + \varepsilon_{33} \quad (19)$$

où θ_{ψ}^{libre} est relié au paramètre de maille libre de contrainte (généralement mesurée sur des poudres) et $\theta_{\psi}^{Post-SPS}$ correspond aux mesures faites sur notre matériau fabriqué par SPS avant essai de traction ($F = 0$ N).

Celle-ci amène naturellement à l'expression qui suit :

$$\ln \left(\frac{1}{\sin(\theta_{\psi}^{Post-SPS})} \right) = (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{33}) \sin^2 \psi + \varepsilon_{13} \sin 2\psi + \varepsilon_{33} + \ln \left(\frac{1}{\sin(\theta_{\psi}^{libre})} \right) \quad (20)$$

Ainsi, si l'état initial est considéré comme étant non pas le matériau fabriqué par SPS mais le matériau libre de contrainte (paramètre de maille libre de contrainte (poudre de Ni)) on peut déterminer avec nos mesures les composantes de déformations résiduelles *post* élaboration.

De plus, à partir de ces déformations, on peut en déduire les contraintes résiduelles *via* la loi de Hooke, si les constantes élastiques du matériau considéré sont connues (comme c'est le cas pour le Nickel pur). Notons que ces dernières ne sont pas connues pour la solution solide Ni(W), excluant ainsi une analyse aussi poussée pour les autres matériaux élaborés dans ce travail.

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

Donc, en représentant l'évolution de $\ln\left(\frac{1}{\sin(\theta_{\psi}^{Post-SPS})}\right)$ en fonction de $\sin^2(\psi)$, pour le pic {111} du Ni, nous obtenons la courbe suivante :

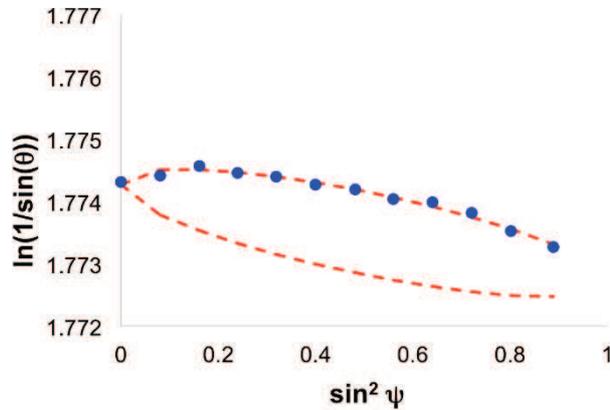


Figure 6-21 : Evolution des courbes $\ln\left(\frac{1}{\sin(\theta_{\psi}^{déformé})}\right) = f(\sin^2(\psi))$ de l'échantillon de N. Les pointillés représentent l'ajustement théorique en incluant le terme de cisaillement (avec les ψ positifs et négatifs).

Il apparaît clairement une non-linéarité inattendue de la courbe que nous retrouvons également pour les raies {200} et {220}. Plusieurs sources de cet effet peuvent être listées :

- Anisotropie élastique associée à une texture cristallographique marquée
- Gradient de contrainte dans l'épaisseur sondée (dizaine de microns)
- Composante de contrainte de cisaillement

La première hypothèse peut être vérifiée en « injectant » la distribution d'orientation des grains (ODF) dans un modèle micromécanique (autocoherent) et en calculant la courbe $\epsilon_{hkl} = f(\sin^2 \psi)$ résultante, comme décrit dans Faurie *et al.* [Faurie *et al.* 2009]. Ceci est montré dans la figure suivante pour un état de contrainte arbitraire (ici biaxial compressif de 200 MPa) où l'on montre le résultat avec des ODF calculées à partir des textures mesurées avant déformation, après déformation, ainsi que pour une texture isotrope générée numériquement.

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

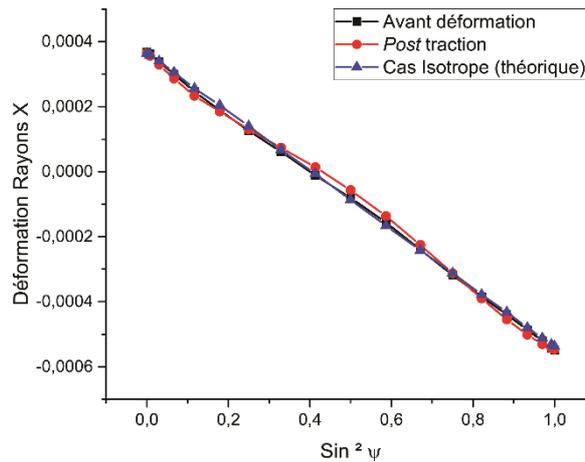


Figure 6-22: Evolution de la déformation "Rayons X" en fonction du $\sin^2 \psi$ dans trois cas distincts

On voit clairement peu de différences entre ces résultats du calcul et des courbes très linéaires, ce qui exclut l'effet de texture sur la non-linéarité. Pour discriminer les deux autres sources de non-linéarité possibles, il est d'usage d'effectuer des mesures à ψ positif et à ψ négatif, pour lesquels seule l'hypothèse de cisaillement donnerait des résultats non superposés (description d'une ellipse propre à la présence de cisaillement). Pour affirmer ou infirmer cela de manière définitive, nous devons effectuer des expériences complémentaires à ψ négatif. Un gradient régulier de contrainte dans l'épaisseur donnerait une croissance ou décroissance monotone de la courbe [Dölle 1979] alors que nous observons ici un point d'inflexion de la courbe. En se plaçant dans l'hypothèse du cisaillement et en ajustant le modèle cité en équation 20 (l'ajustement est montré sur la Figure 6-21), on peut alors estimer les valeurs des composantes de déformations résiduelles, puis des contraintes résiduelles σ_{11} et σ_{33} (en supposant qu'à l'état résiduel, on a $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$) et σ_{13} .

Les constantes élastiques radiocristallographiques C.E.R. que nous avons utilisées dans l'expression qui relie les déformations élastiques aux contraintes résiduelles ont été calculées en utilisant le modèle de Hill qui correspond à la moyenne des modèles de Voigt et de Reuss. La différence entre ces différents modèles repose sur le postulat de départ [Cantwell *et al.* 2012]. En effet :

- Le modèle de Voigt suppose que les déformations sont homogènes dans le matériau et égales aux déformations macroscopiques

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

- Le modèle de Reuss suppose quant à lui que les contraintes sont homogènes dans le matériau et égales aux contraintes macroscopiques.
- Le modèle de Hill qui correspond à la moyenne arithmétique des deux modèles.

Pour obtenir les C.E.R. nous avons utilisé le modèle de Hill qui a abouti aux valeurs de S_1 et de $\frac{1}{2}S_2$ des plans $\{111\}$ telles que données dans le Tableau ci-dessous. Les valeurs de constantes élastiques s_{ij} ont été obtenus à partir de la littérature [Sanders 1999]. Nous n'avons pas privilégié les modèles de Voigt et de Reuss car de manière générale, le modèle de Hill est plus représentatif de la réalité.

C.E.R (S.I.)	S_1	$\frac{1}{2}S_2$
Modèle de Voigt	-1.25015×10^{-6}	5.56046×10^{-6}
Modèle de Reuss	-1.32375×10^{-6}	5.78125×10^{-6}
Modèle de Hill	-1.28695×10^{-6}	5.67085×10^{-6}

Tableau 6-1 : Valeurs des C.E.R. des plans $\{111\}$ du Ni en fonction des différents modèles.

Nous trouvons les valeurs suivantes, avec une valeur significative du cisaillement, une contrainte radiale de compression importante et une contrainte normale proche de 0 :

$$\sigma_{11} = -250 \text{ MPa} ; \sigma_{33} = 20 \text{ MPa} ; \sigma_{13} = 120 \text{ MPa}.$$

Toutes les techniques d'élaboration et de traitement génèrent des contraintes résiduelles caractéristiques [Nolze 1995]. Dans le cas du SPS, ces effets sont peu discutés dans la littérature. Toutefois, le fait qu'un piston sollicite le matériau en voie de densification en compression selon l'axe z a pour conséquence, via l'effet Poisson et la dilatation thermique, d'accroître les forces de contact entre les parois du moule et ce matériau. La contrainte de cisaillement peut-être expliquée par ce phénomène et a été discutée dans deux papiers de simulation des champs de température et de contrainte du procédé SPS. De ces articles, il ressort

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

que la présence de contraintes de cisaillement σ_{13} à l'interface moule/échantillon est dépendante du coefficient de dilatation thermique du matériau élaboré. Par exemple, Munoz *et al.* [Munoz 2010] reportent, pour une pression sur l'échantillon de 40MPa à 1000°C, des contraintes de cisaillement beaucoup plus importantes pour le Cuivre ($\alpha = 15.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) que pour l'Aluminium ($\alpha = 8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) à cette interface (183 MPa contre une vingtaine de MPa pendant le palier de température). Dans le cas du Nickel ($\alpha = 13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$), on peut donc raisonnablement s'attendre à ce type de phénomène. Le gradient de contraintes cité dans Munoz *et al.* est régulier dans l'épaisseur, d'environ 200 MPa lors du palier de température entre le haut et le centre de l'échantillon (de l'ordre du millimètre) ce qui laisse supposer un écart faible sur une dizaine de microns à partir de la surface. Cependant, ces modèles par éléments finis donnant la distribution des contraintes sont d'ordre thermoélastique et ne tiennent pas compte de nombreux paramètres métallurgiques (défauts, plasticité, ...). De plus, ces modèles présupposent un échantillon dans un état déjà densifié, les phénomènes de densifications ne sont donc pas pris en compte. Cela peut introduire de larges erreurs sur la détermination des contraintes [Guillon *et al.* 2014]. Plus récemment, des modèles tenant compte des mécanismes de frittage ([Wolff *et al.* 2012; Mondalek 2014]) ont été proposés, sans toutefois y donner des évolutions des composantes des contraintes. Cette description de la courbe initiale de $\ln\left(\frac{1}{\sin(\theta_{\psi}^{Post-SPS})}\right)$ en fonction de $\sin^2(\psi)$ ainsi faite, nous avons décidé de suivre son évolution avec le chargement appliqué. La Figure 6-23 montre cette évolution ; nous avons de plus tracé l'ajustement de la courbe théorique tenant compte du terme de cisaillement. Les paramètres d'ajustement sont les composantes des déformations (ϵ_{11} , ϵ_{33} , ϵ_{13}), sachant que seule ϵ_{13} joue sur la non-linéarité des courbes.

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

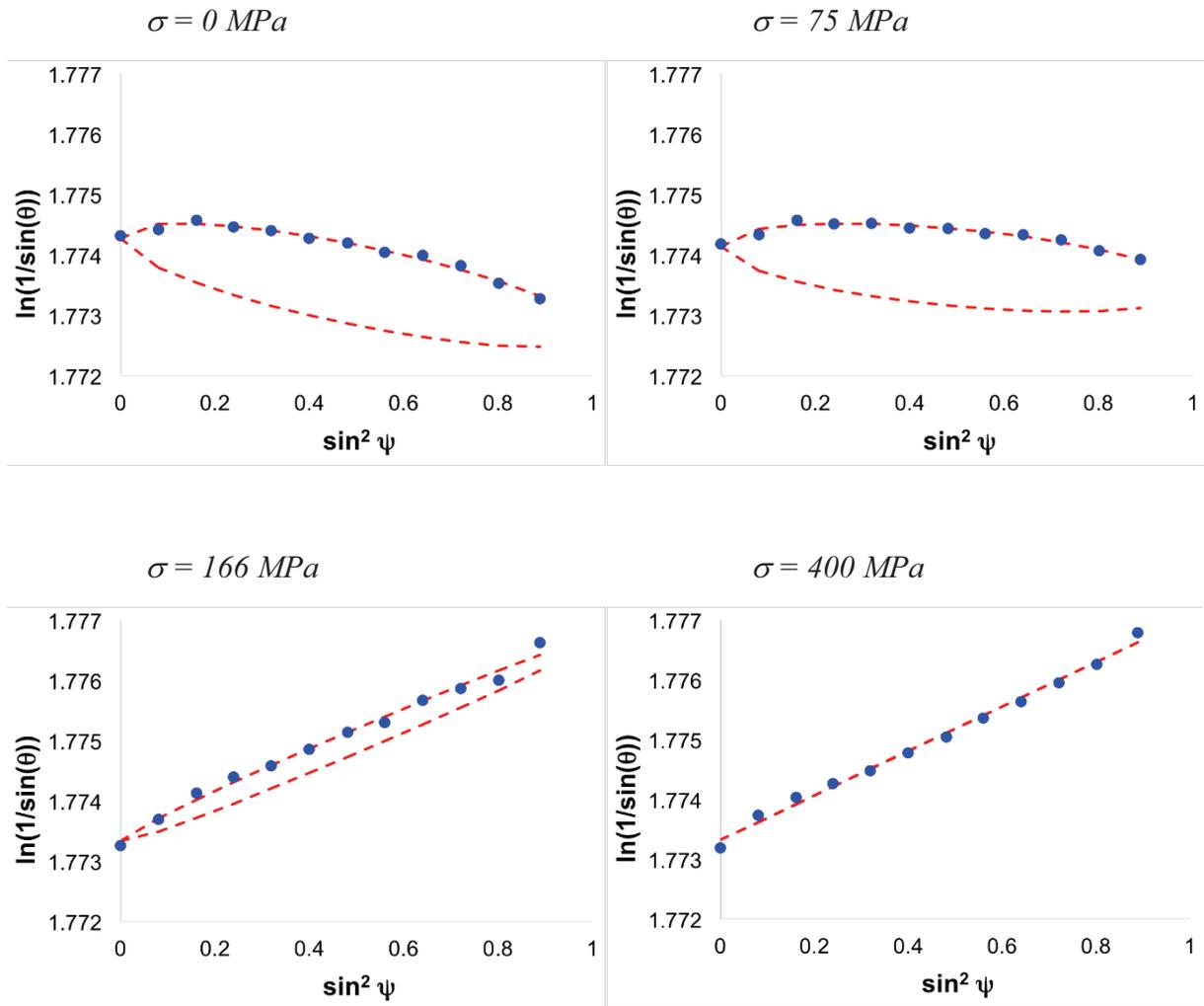


Figure 6-23 : Correspondance du fit avec les données expérimentales des courbes $\ln\left(\frac{1}{\sin(\theta)}\right) = f(\sin^2(\psi))$ pour 4 états de charge différents.

On voit clairement une évolution de la pente globale mais aussi de la non-linéarité avec la contrainte appliquée. L'état résiduel est caractérisé par une pente globale négative allié à une ellipticité importante (contrainte radiale de compression allié au cisaillement). Puis avec le chargement appliqué de traction, la pente globale devient positive et s'accroît positivement sous l'effet de la traction uniaxiale appliquée (macroscopique). Dans le même temps, on voit les courbe prendre progressivement une allure linéaire jusqu'à perdre totalement l'ellipticité pour une contrainte appliquée de 400 MPa.

La dernière figure, Figure 6-24, représente donc quant à elle l'évolution des déformations du réseau cristallin (ϵ_{11} , ϵ_{33} , ϵ_{13}), déduits des ajustements, avec la contrainte appliquée. On y voit

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

une évolution qui est cohérente avec ce qui a été discuté dans la partie précédente à $\psi = 0^\circ$. On voit en effet une évolution très forte de ces déformations du réseau cristallin à partir d'une contrainte appliquée de 75 MPa jusqu'à 170 MPa. En effet une forte hausse de ϵ_{11} accompagnée d'une forte baisse de ϵ_{33} du fait de l'effet Poisson apparaît alors.

De plus, une forte baisse (division par 3) de la composante de cisaillement dans le même temps est présente. Au-delà 170 MPa, on observe une faible évolution de ces déformations, avec un cisaillement qui tend peu à peu vers 0, excepté pour le tout dernier point pour lequel les mesures ont été faites sur la zone de striction.

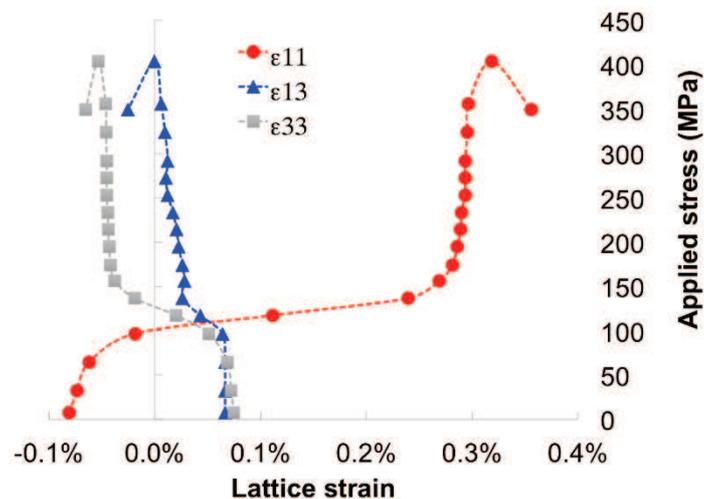


Figure 6-24 : Evolution des déformations du réseau avec la contrainte appliquée pour des plans $\{111\}$ de Ni

6.5 Bilan des analyses menées au Synchrotron Soleil

Ce chapitre a permis de mettre en avant un certain nombre de résultats, parmi lesquels :

- Des évolutions de comportement de la FWHM de la phase Ni du Ni massif et Ni(W) des alliages Ni-W en fonction de la déformation appliquée laissent supposer que la diminution significative de la taille des grains de la phase cfc Ni(W) en fonction de l'ajout de W influence est indéniablement influant sur la largeur à mi-hauteur.
- En début de traction, une diminution de la FWHM en fonction de la déformation mesurée par DIC peut être liée à une diminution du taux de joints grains $\Sigma 3$ et/ou à des

Etude par diffraction des rayons X des alliages Ni-W sous sollicitation mécanique

hétérogénéités de déformations liées aux contraintes résiduelles de compression au départ.

- Nous avons observé au sortir du domaine élastique des déformations moyennes du réseau cristallin inhabituelles, de par leur ampleur dans un domaine restreint de contrainte appliquée, pour des polycristaux métalliques. Ceci laisse penser aussi à des mécanismes de déformation liés à l'importante densité de macles initiale qui, on le sait par des mesures *ex situ*, diminue significativement lors des essais de traction.
- L'alliage présentant les meilleures propriétés mécaniques (Ni-30W) a mis en évidence une initiation des fissures à l'interface Ni(W)/W, puis une reprise des déformations du réseau cristallin de la phase W (liée à l'arrêt des fissures aux interfaces Ni(W)/W) et un transfert de charges évident entre la phase Ni(W) et la phase W.
- Enfin, une étude encore exploratoire a permis de lancer une piste à explorer concernant la présence d'une composante résiduelle de cisaillement σ_{13} liée au procédé d'élaboration dans le cas du Ni massif. Dans cette hypothèse encore à confirmer, nous trouvons une diminution nette de la composante de cisaillement lors de l'essai de traction, dans le même domaine de contrainte que celui pour lequel nous avons trouvé que les déformations du réseau évoluaient inhabituellement.

7 Conclusion générale

Ce travail de thèse a consisté à élaborer par SPS dans un premier temps, puis à caractériser dans un second temps des matériaux métalliques biphasés Ni-W. Le processus d'élaboration considéré a été le frittage flash (SPS). En effet, des méthodes conventionnelles ne permettent pas d'obtenir des phases distinctes de W et de Ni(W). Plusieurs compositions furent considérées permettant ainsi de balayer une large gamme de microstructures et de propriétés mécaniques. On peut considérer que les microstructures élaborées ici sont uniques.

D'un point de vue microstructural, des microstructures innovantes ont pu être élaborés. La taille moyenne des particules de W étant égale à $0.6 \mu\text{m}$, la taille moyenne des particules des particules de Ni étant de $10.8 \mu\text{m}$. :

- Cinq compositions ont été analysés précisément (Ni-10W, Ni-30W, Ni-50W et Ni-65W) (Le chiffre faisant référence au pourcentage massique de W dans le mélange considéré). En terme de structure, il est important de signaler dans le cas de l'utilisation de la poudre de Ni dont la taille moyenne des particules est de $10.8 \mu\text{m}$, que le procédé d'élaboration a abouti à la formation de carbure de tungstène WC ou $\text{Ni}_6\text{W}_6\text{C}$, selon le cas. La formation de carbures étant inhérente au processus de frittage du fait de l'utilisation de papier carbone entre les poudres et le dispositif moule/pistons. L'ajout de W a en outre engendré la formation d'une phase de type solution solide Ni(W). Un shift des pics de diffraction a toujours été constaté ce qui se traduit en une substitution du W dans la maille de Ni lors du processus de frittage. La solution solide a été quantifiée en utilisant la loi de Vegard qui s'avère vérifiée pour nos alliages. Une évolution linéaire existe entre le pourcentage de W dans le Ni et le pourcentage de W initialement présent dans le mélange de poudres. D'un point de vue microstructural, la formation de clusters de W dont la taille des grains n'évolue que très peu et reste voisine de $0.8 \mu\text{m}$ a été constaté. *A contrario*, les grains de la phase Ni(W) ont quant à eux eu un comportement opposé, puisque leur taille moyenne ne cesse de décroître avec l'ajout de W, car ce W semble alors empêcher la croissance des grains de Ni pendant le processus de frittage.

Les propriétés mécaniques de ces alliages sont les suivantes :

- Que ce soit en compression ou en traction, la limite élastique ainsi que la résistance mécanique des alliages Ni-W augmentent linéairement avec le taux de W initial. En traction, il est cependant important de remarquer que la déformation totale mais aussi uniforme décroît significativement avec le taux de W dans les mélanges. Des essais de dureté ont permis de conclure sur le fait que la dureté de nos alliages suit une loi de type Fleischer jusqu'à 12% atomique puis tend à évoluer linéairement au-delà de cette valeur.

De manière générale, nous pouvons conclure que les alliages Ni-W ont la particularité de présenter un écrouissage élevé pour certains alliages dont la phase Ni(W) est élevée. Cela peut être du :

- à une augmentation de la taille des grains de Ni(W)
- à la présence de carbures
- l'augmentation de l'écrouissage induite par la présence de W.

Les essais de traction effectués au Synchrotron Soleil au sein de la ligne DiffAbs ont permis de mettre en avant des transferts de charge entre la phase Ni et la phase W marqués. La corrélation de ces données avec les analyses des faciès de rupture permettent de mettre en avant une hypothèse quant à la rupture de ces matériaux biphasés Ni-W : Les fissures s'initient dans les clusters de W puis, se bloquent à l'interface Ni(W)/W.

Initialement la déformation est homogène puis, dès le domaine plastique, le W se déforme de manière spontanée et irréversible et la ductilité est assurée par la phase Ni qui prend en quelque sorte la relève de la déformation globale du matériau.

8 Perspectives

La partie élaboration de ce travail de thèse repose sur le processus de frittage SPS. Notre laboratoire va bientôt acquérir un dispositif de frittage Hot Isostatic Pressure (HIP).

Le procédé HIP va permettre d'accentuer le phénomène de diffusion et éventuellement participer à la densification complète des nuances riches en W. En outre le procédé d'élaboration HIP permettra de ne plus avoir de contamination induite par le C. La présence d'éventuelles contraintes résiduelles de type σ_{13} issues du SPS. Il serait alors intéressant de comparer les microstructures entre l'utilisation d'un dispositif de frittage flash (SPS) et d'un dispositif de frittage haute pression sans utilisation d'un courant pulsé.

Un point important qui est à souligner est l'absence d'analyses MET sur les échantillons initiaux et post déformations. De telles analyses peuvent être menées et permettre d'apporter des informations complémentaires sur le comportement de nos alliages sous sollicitations mécaniques : mouvement de dislocations, étude d'interfaces cc/cfc.

Des essais mécaniques *in situ* sous MEB (par l'intermédiaire de l'utilisation de la micro machine) pourront être menés pour et mettre en avant un éventuel phénomène de « démaclage » et corrélér celui-ci avec les résultats obtenus au Synchrotron. Les clichés MET nous permettront en outre de remonter à l'initiation des fissures avec image à l'appui.

Des essais de compression dynamique par l'intermédiaire de l'essai d'impact d'Hopkinson (DIHPB) peuvent être effectués pour déterminer si sous impact à vitesse élevée (de l'ordre de 10^5 s^{-1}) les propriétés mécaniques de nos alliages sous sollicitation dynamique. Il se peut que dans des conditions dynamiques, les alliages de Ni-W soient moins performants que le métal Ni.

Le Ni et le W étant très réputés pour résister aux phénomènes de corrosion, la détermination des propriétés anticorrosives de nos alliages en collaborant avec l'université de La Rochelle et plus précisément avec le laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement a d'ores et déjà démarré [Cannieux 2015] et a pour le moment donné des résultats concluants (il semblerait que l'ajout du W permette des corrosions plus homogènes dans le matériau contrairement au Ni pur qui présente des zones de corrosion localisées).

La méthode Synchrotron s'est avérée pertinente dans la caractérisation de la déformation par phases Ni(W) et W. Des transferts de charge ont été mis en avant et c'est la seule technique qui permet d'aboutir à de tels transferts. Cette méthode peut être étendue à d'autres microstructures (Ni-Cu, W-Cu sur des massifs élaborés par SPS et/ou HIP), dont les phases sont parfaitement séparées par diffraction des rayons X. Lors d'une prochaine session, la variation de l'angle φ lors d'essais de traction sous rayonnement synchrotron peut s'avérer pertinent pour quantifier la présence de texture *in situ*. Il s'avère en outre, que pour obtenir une statistique plus importante, un montage en transmission serait judicieux dans une prochaine étude dont les éprouvettes présentent une dimension en épaisseur importante (ce qui est notre cas).

Enfin, étant donné que nos pastilles post-SPS présentent des dimensions réduites (diamètre de 20 mm), il serait intéressant d'augmenter leur dimension afin d'aboutir à des éprouvettes standardisées répondant au standard de l'AFNOR.

9 Liste des Figures

Figure 1-1: Structure Cubique à faces centrées (cfc) du Nickel.....	9
Figure 1-2: Structure Cubique Centré (cc) du Tungstène	9
Figure 1-3: Le diagramme binaire Ni-W [Genç and Lütfi Öveçoglu 2010]	12
Figure 1-4: Répartition du W lors de l'élaboration d'alliages de Ni-W par électrodéposition .	14
Figure 1-5: Diffractogramme d'alliage de Ni-W [Indyka et al. 2014].....	15
Figure 1-6: Diffractogramme d'alliage de Ni-W [Lee et al. 2015].....	15
Figure 1-7: Diffractogramme d'alliage de Ni-W [Nasu et al. 2004].....	16
Figure 1-8; Diffractogramme d'alliage de Ni-W [Schloßmacher and Yamasaki 2000].....	16
Figure 1-9: Diffractogramme d'alliage de Ni-W et anneaux de diffraction correspondants [Argañaraz et al. 2012].....	17
Figure 1-10: Diffractogrammes des poudres initiales Ni-30W (a) et après mélange mécanique pendant 48h (b) [Genç, Ayas, et al. 2012]	18
Figure 1-11 : Diffractogramme des échantillons Ni-30W élaborés par SPS montrant la présence des phases de Ni(W) et WC [Genç, Ayas, et al. 2012]	18
Figure 1-12: Diffractogramme de la poudre de l'échantillon Ni-30W broyée mécaniquement pendant 48h et ayant subi des recuits à 550-1300°C pendant 1h (a) Diffractogrammes de la poudre de Ni-30W broyée pendant 6h et ayant subi un recuit à 750°C pendant 1h sous Ar et H ₂ [Genç, Ayas, et al. 2012].....	19
Figure 1-13: Diffractogrammes montrant l'évolution du processus d'amorphisation de pré alliés Zr _{52.5} Cu _{17.9} Ni _{14.6} Al ₁₀ Ti ₅ en fonction du temps de broyage mécanique [Siegrist, Siegfried, and Löffler 2006]	20
Figure 1-14 : Diffractogrammes de la poudre initiale de Ni (a), du mélange Ni-40W (b) de la poudre de Ni broyée mécaniquement pendant 48h (c), des poudres Ni20W (d) Ni30W (e) Ni40W (f) broyées mécaniquement pendant 48h. [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012].....	21
Figure 1-15: Diffractogrammes des échantillons frittés (a) Ni, (b) Ni-20 W, (c) Ni-30Wand (d) Ni-40 W. (la flèche insérée montre la position du Ni pur cfc) [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012]	22
Figure 1-16 : Cartes d'orientations issues des EBSD des échantillons frittés de Ni (a) et de Ni-30W (c) et les distributions de désorientation des joints de grains du massif Ni (b) et Ni-30W (d) correspondantes. [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012].....	23
Figure 1-17: Evolution du Paramètre de maille a_{Ni-W} de la solution solide Ni(W) en fonction de la fraction atomique de W présent dans la solution (extraite de la loi de Vegard) [Juškeenas et al. 2009].....	26

Figure 1-18: Evolution de la dureté en fonction du taux de W rencontrée dans la littérature .	29
Figure 1-19: Dépendance de la dureté en fonction du taux de W et du procédé d'élaboration des alliages Ni-W.....	30
Figure 1-20: Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la taille des grains et de l'inverse de la racine carré de la taille des grains.....	31
Figure 1-21: Dureté Vickers en fonction de l'inverse de la taille des grains de Ni(W) [Schuh, Nieh, and Iwasaki 2003].....	34
Figure 1-22: Dureté Vickers en fonction de l'inverse de la taille des grains de Ni(W) [Sriraman, Sundara Raman, and Seshadri 2006].....	34
Figure 1-23: Dureté Vickers en fonction de la taille des grains de Ni(W) [Trelewicz and Schuh 2007].....	34
Figure 1-24: Dureté Vickers en fonction de la taille des grains de Ni(W) [Yamasaki 2010].	34
Figure 1-25: Evolution de la dureté en fonction de la taille des grains issue de la littérature .	35
Figure 1-26: Délimitation de deux domaines lors du passage nm -> μm	35
Figure 1-27: Essais de compression menés sur des échantillons de Ni-W élaborés par frittage sans pression [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012]	36
Figure 1-28: Essais de traction sur des échantillons de Ni-W élaborés par électrodéposition (à gauche). Résistance mécanique en fonction de la taille des grains de Ni(W) (à droite) [Giga et al. 2006].....	37
Figure 1-29: Résistance mécanique en fonction de l'inverse de la taille des grains de Ni(W) [Giga et al. 2006].....	38
Figure 1-30: Essais de traction sur des échantillons de Ni-W élaborés par électrodéposition [Iwasaki, Higashi, and Nieh 2004].....	39
Figure 1-31: Essais de traction d'alliages de Ni-W électrodéposés [Matsui, Takigawa, and Uesugi 2013]	39
Figure 2-1: Imagerie MEB de la poudre de Ni (Sigma Aldrich)	42
Figure 2-2: Répartition de la taille des particules de la poudre de Ni (Sigma Aldrich).....	42
Figure 2-3: Imagerie MEB de la poudre de Ni (Alfa Aesar).....	42
Figure 2-4: Répartition de la taille des particules de la poudre de Ni (Alfa Aesar)	42
Figure 2-5: Imagerie MEB de la poudre de W (Sigma Aldrich).....	42
Figure 2-6: Répartition de la taille des particules de la poudre de W (Sigma Aldrich)	42
Figure 2-7: Décomposition du mouvement du Turbula sur une période T [Mayer-laigle 2012]	44

Figure 2-8: Superposition des diffractogrammes des poudres de Ni et W et du mélange de poudre Ni-50W.....	45
Figure 2-9: Nombre de résultats issus de « Google Scholar » contenant les mots clés relatifs au SPS	46
Figure 2-10 : Schéma de principe d'un SPS	47
Figure 2-11: Illustration d'un pulse de courant 36-6	50
Figure 2-12: Illustration d'un pulse de courant 36-2	50
Figure 2-13: : Illustration d'un pulse de courant 12-2	50
Figure 2-14: Illustration d'un pulse de courant 06-6	50
Figure 2-15: Illustration d'un pulse de courant 06-1	50
Figure 2-16: Dispositif SPS de l'ICMPE (Thiais, France)	52
Figure 2-17: Schéma de principe d'un montage θ - 2θ	54
Figure 2-18: Illustration du diffractogramme « Equinox 1000 ».....	55
Figure 2-19: Goniomètre de textures utilisé.....	56
Figure 2-20 Evolution du coefficient d'absorption massique $\mu\rho$ du Ni et du W en fonction de l'énergie	57
Figure 2-21: Illustration du parcours des Rayons X à travers la surface d'un échantillon.....	58
Figure 2-22: Profondeur de pénétration des rayons X en fonction du plan hkl considéré du Ni et du W pour une énergie de faisceau égale à 8 keV.....	59
Figure 2-23: Profondeur de pénétration des rayons X en fonction du plan hkl considéré du Ni et du W pour une énergie de faisceau égale à 18 keV.....	60
Figure 2-24: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [Paqueton and Ruste]	61
Figure 2-25 : Représentation de la microstructure AANi-50W en électrons secondaires (le Ni est indiqué par une flèche rouge et le W par une flèche verte)	62
Figure 2-26 : Schéma de principe de la technique EBSD	63
Figure 2-27: Illustration d'une valeur IQ élevée (à gauche) et basse (à droite)	64
Figure 3-1: Evolution de la densité en fonction du pourcentage initial massique de W	67
Figure 3-2 : Diffractogrammes correspondants aux poudres initiales de Ni et de W, aux alliages Ni-W et au massif de Ni.....	68
Figure 3-3 : Corrélation entre la solubilité du W dans Ni(W) et le pourcentage de W initial (la droite rouge correspond à un ajustement linéaire des données expérimentales).....	70
Figure 3-4 : Figures de pole $\{111\}$, $\{200\}$ et $\{220\}$ de la phase Ni dans les plans (RD, TD) du Ni initial post SPS	72

Figure 3-5 : Figures de pole {111}, {200} et {220} de la phase Ni(W) dans les plans (RD, TD) du Ni-30W initial	73
Figure 3-6 : Cartographies en figures de pôles inverses (IPF) du Ni massif (a), IPF et cartographies de phases des alliages de Ni-10W (b) ; Ni-30W (c) ; Ni-50W (d) and Ni-65W (e).	75
Figure 3-7 : Distribution de la taille des grains du Ni et du Ni(W).....	76
Figure 3-8 : Décroissance de la taille des grains de Ni et Ni(W) en fonction du taux de W ...	77
Figure 3-9: Distribution de la taille des grains de W et du WC	78
Figure 3-10 : Faible évolution de la taille des grains de W en fonction du taux de W	79
Figure 3-11 : Fraction en nombre vs les angles de désorientations des joints de grains de Ni et/ou de Ni(W) dans le Ni massif et les alliages Ni-W	80
Figure 3-12: Fraction en nombre vs les angles de désorientations des joints de grains de W et/ou de W/C dans les alliages Ni-W	81
Figure 3-13: Distribution aléatoire de type Mackenzie [Mackenzie 1958]	82
Figure 4-1 : Essais de compressions sur les échantillons Ni-xxW.....	85
Figure 4-2 : Limite élastique en fonction du taux de W dans les mélanges.....	85
Figure 4-3: True stress vs True plastic strain	86
Figure 4-4 : Essais de compression sur des alliages Ni-W [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012]	87
Figure 4-5 : Comparatif de limites élastiques d’alliages Ni-W en fonction du taux de W	88
Figure 4-6: Schéma de la marque laissée par l’indenteur Vickers.....	89
Figure 4-7: Empreinte de dureté Vickers à la surface du Ni massif.....	90
Figure 4-8 : Dureté Vickers en fonction du pourcentage massique initiale de Ni	90
Figure 4-9 : Evolution de la dureté avec le taux de Ni(W) de nos alliages Ni-W- Etude comparée avec la littérature	91
Figure 4-10 : Dureté en fonction de la taille des grains de Ni(W) de nos alliages – Comparatif avec la littérature	92
Figure 4-11 : Dureté en fonction de la composition atomique de W dans la solution solide Ni(W) – Comparatif avec la littérature	94
Figure 4-12 : Machine de traction Shimadzu AGS-10kND.....	95
Figure 4-13 : Eprouvette de traction destinée à la machine « Shimadzu » AGS-10kND (unités en mm).....	95
Figure 4-14 : $\sigma = f(\epsilon)$ des échantillons de Ni et Ni-W	96
Figure 4-15 : Zoom de la courbe de traction.....	96

Figure 4-16: Evolution de la limite élastique en fonction du taux massique de W initialement présent dans le mélange (a) et en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains de Ni et/ou Ni(W) (b).....	98
Figure 4-17 : Figures de pole {111}, {200} et {220} dans les plans (RD, TD) du Ni après essai de traction.....	99
Figure 4-18 : Figures de pole {111}, {200} et {220} dans les plans (RD, TD) du Ni-50W après essai de traction.....	100
Figure 4-19: Faciès de rupture de l'alliage Ni-65W (a), de l'alliage Ni-50W (b), Ni-30W (c) et Ni massif (e) (L'insert 'W' en vert représente les amas de W).....	101
Figure 4-20: Illustration de la formation de cupules lors d'un essai de traction mécanique..	102
Figure 4-21: Imagerie en électrons secondaires de la zone utile post-mortem analysée de l'échantillon Ni-30W.....	103
Figure 4-22: Cartographies en inverses figures de pôles inverse et en phases de la zone utile post-mortem de l'échantillon Ni-30W.....	103
Figure 4-23: Evolution de la taille des grains et de la désorientation des joints de grains du Ni(W) et du W.....	104
Figure 5-1 : Différentes lignes de lumière à Soleil.....	108
Figure 5-2 : Schéma du montage utilisé lors de notre session sur la ligne DiffAbs à Soleil .	111
Figure 5-3 : Schéma d'obtention d'un diffractogramme 2D à partir du détecteur 2D XPAD112	112
Figure 5-4 : Principe de fonctionnement du détecteur XPAD [Mocuta et al. 2013].....	113
Figure 5-5 : Superposition des diffractogrammes en fonction de l'angle d'inclinaison du détecteur 2D XPAD.....	117
Figure 5-6 : Diffractogramme de l'échantillon de Ni pur obtenu sur la ligne DiffAbs.....	118
Figure 5-7: Illustration de la mesure de la distance échantillon-détecteur.....	119
Figure 5-8: Identification d'un module et d'un chip sur un cliché de diffraction 2D.....	120
Figure 5-9 : Pic isolé du Ni {111} avec la représentation des grandeurs caractéristiques d'un pic diffraction.....	121
Figure 5-10 : Pics de Bragg expérimental (en rouge) et théorique avant (noir) et après (rouge) ajustement.....	125
Figure 5-11 : Confrontation des deux méthodes d'analyse, montrant une parfaite corrélation.....	126
Figure 5-12 : Identification de l'angle ψ , du vecteur d'onde du faisceau incident k_i ainsi que du vecteur d'onde du faisceau diffracté k_d sur une éprouvette de traction utilisée pour la machine « Deben ».....	127

Figure 5-13 : Eprouvette de traction possédant un mouchetis noir et blanc disposée sur la machine de traction « Deben ».....	129
Figure 5-14 : Facettes dans un état non déformé (1) et un état déformé (2)	129
Figure 5-15 : Correspondance de 3 x 3 facettes	131
Figure 6-1 : Micro machine de traction « Deben »	132
Figure 6-2 : Eprouvette de traction destinée à la machine « Deben » 5kN (unités en mm)...	133
Figure 6-3: Protocole expérimental mis en place à Soleil.....	133
Figure 6-4: Illustration de l'ajustement de la hauteur du dispositif (machine de traction + échantillon).....	134
Figure 6-5: Evolution de la position verticale de la machine de traction (μm) en fonction de la force appliquée (N).....	135
Figure 6-6 : Evolution de l'angle de Bragg en fonction de 3 valeurs de chargement (0N, 200N et 260N) correspondant à la même inclinaison $\psi = 0^\circ$	136
Figure 6-7 : Comparaison du diffractogramme de Ni et de Ni-10W obtenus sous rayonnement synchrotron.....	138
Figure 6-8 : Courbe complète de traction de l'échantillon Ni-10W avec superposition des points d'acquisition des Rayons X.....	139
Figure 6-9 : Evolution de la contrainte macroscopique en fonction déformation DIC de l'alliage Ni-10W	139
Figure 6-10 : Evolution de l'angle de Bragg des pics de Ni {111} pour les différents matériaux	140
Figure 6-11 : Evolution de la FWHM ($^\circ$) en fonction du taux de déformation mesuré par DIC (%).....	141
Figure 6-12: Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction du taux de W initial à force nulle et à $\psi = 0^\circ$	142
Figure 6-13: Evolution de la déformation élastique (%) en fonction du taux de déformation (%) de la phase Ni et Ni(W) des différents matériaux	144
Figure 6-14: Evolution de la contrainte macroscopique appliquée en fonction de la déformation "Rayons X" du pic {111} de la phase Ni(W).....	145
Figure 6-15: Evolution de la contrainte appliquée en fonction de la déformation "Rayons X". Comparatif entre le pic {111} de la phase Ni(W) et le pic {110} de la phase W de l'alliage Ni-30W	147

Figure 6-16: Evolution de la contrainte appliquée en fonction de la déformation "Rayons X". Comparatif entre le pic {111} de la phase Ni(W) et le pic {110} de la phase W de l'alliage Ni-50W	148
Figure 6-17 : Représentation des angles ϕ et ψ , du vecteur de diffraction k ainsi que des trois directions x, y et z	149
Figure 6-18 : Courbe complète de traction de l'échantillon de Ni avec superposition des points d'acquisition des Rayons X.....	151
Figure 6-19 : Courbe traction-déformation DIC de l'échantillon de Ni.....	152
Figure 6-20 : Evolution de l'angle 2θ en fonction de l'angle ψ considéré et du chargement mécanique appliqué (N)	152
Figure 6-21 : Evolution des courbes $\ln(1 \sin \theta \psi)_{déformé} = f(\sin^2(\psi))$ de l'échantillon de N. Les pointillés représentent l'ajustement théorique en incluant le terme de cisaillement (avec les ψ positifs et négatifs).	154
Figure 6-22: Evolution de la déformation "Rayons X" en fonction du $\sin^2 \psi$ dans trois cas distincts.....	155
Figure 6-23 : Correspondance du fit avec les données expérimentales des courbes $\ln(1 \sin(\theta)) = f(\sin^2(\psi))$ pour 4 états de charge différents.	158
Figure 6-24 : Evolution des déformations du réseau avec la contrainte appliqué pour des plans {111} de Ni	159
Figure 0-1: Cartographie EBSD large d'un échantillon AANi-10W.....	190
Figure 0-2 : Diffractogrammes des poudre AANi et W et du massif AANi-10W.....	190
Figure 0-3 : Courbes de compression des échantillons Ni-10W et AANi-10W	191
Figure 0-4 : Courbes de compression des échantillons AANi-10W présentant des taux de déformation différents	192
Figure 0-5 : Evolution des cartographies IPF de la surface analysée lors des essais interrompus de compression.....	193
Figure 0-6 : Fraction de répartition de la taille des grains de Ni.....	194
Figure 0-7 : Fraction de la répartition de la taille des grains de W	194
Figure 0-8 : Evolution de la fréquence des désorientations des joints de grains de Ni en fonction du pourcentage de déformation appliqué	194
Figure 0-9 : Evolution de la fréquence des désorientations des joints de grains de W en fonction du pourcentage de déformation appliqué	195
Figure 0-10 : Répartition des joints à faible désorientation (LAGB) (en bleu) et des joints $\Sigma 3$ (en rouge) selon le pourcentage de déformation.	196

Liste des Figures

Figure 0-11: Illustration de la mesure de la KAM (Kernel Average Misorientation) [“OIM Analysis Help”]	198
Figure 0-12: Echelle de couleur considérée lors d'une analyse KAM [“OIM Analysis Help”]	198
Figure 0-13: Cartographie en « Kernel Average Misorientation »	198
Figure 0-14: Faciès de rupture de l'échantillon AANi10W	199

10 Liste des Tableaux

Tableau 1-1: Propriétés physico-chimiques du Ni et du W [“Http://www.goodfellow.com”] 11

Tableau 1-2: Valeurs de dureté d'alliages de Ni(W) rencontrées dans la littérature 29

Tableau 1-3: Limite élastiques d'alliages de Ni-W [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012] 37

Tableau 2-1:Présentation des échantillons étudiés [Abdoulkader 2015] 49

Tableau 2-2:Evolution des propriétés des échantillons de Ni obtenus par frittage en fonction du pulse de courant [Abdoulkader 2015] 51

Tableau 2-3:Dispositif SPS de l'Université de Ritsumeikan (Shiga, Japon)..... 52

Tableau 2-4: Correspondance standard FEPA, nombre de grains et taille des grains de SiC des papiers abrasifs..... 53

Tableau 2-5: Lien imagerie considérée et informations récoltées en microscopie électronique à balayage..... 62

Tableau 3-1: Conditions d'élaboration SPS utilisées..... 66

Tableau 3-2: Densités obtenues des alliages élaborés par SPS 67

Tableau 3-3 : Résumé des propriétés issues des analyses EBSD..... 82

Tableau 4-1 : Limites élastiques atteintes lors de nos essais de compression sur les alliages Ni-xxvW 85

Tableau 4-2 : Limites élastiques atteintes lors d’essais de compression sur des alliages Ni-W [Genç, Öveçoğlu, et al. 2012]..... 87

Tableau 4-3 : Propriétés mécaniques des échantillons de Ni et de Ni-W issus des essais de traction..... 97

Tableau 4-4: Caractéristiques microstructurales de l’alliage Ni-30W avant et après l’essai de traction à T° ambiante. 104

Tableau 5-1: Paramètres expérimentaux considérés lors de nos analyses 109

Tableau 5-2: Caractéristiques principales du diffractomètre six cercles de la ligne Cristal et de celle de DiffAbs [Goudeau and Guinebretière 2011]..... 110

Tableau 5-3 :Diffractogrammes 2D et leur correspondance entant que diffractogramme classique 117

Tableau 5-4: Evolution des paramètres de la fonction Pearson VII et du bruit de fond 124

Tableau 6-1 : Valeurs des C.E.R. des plans {111} du Ni en fonction des différents modèles. 156

Tableau 0-1 : Désorientation des joints de grain de Ni 195

Tableau 0-2 : Désorientation des joints de grain de W 196

Références

- Abdoulkader, Kifia. 2015. "Influence Du Pulse de Courant Sur Les Propriétés de Ni Elaborés Par SPS."
- Argañaraz, M. P Quiroga, S. B. Ribotta, M. E. Folquer, E. Zelaya, C. Llorente, J. M. Ramallo-López, G. Benítez, et al. 2012. "The Chemistry and Structure of Nickel-Tungsten Coatings Obtained by Pulse Galvanostatic Electrodeposition." *Electrochimica Acta* 72: 87–93. doi:10.1016/j.electacta.2012.03.163.
- Billard, S. 2004. "Elaboration et Caracterisation de Matériaux Nanocristallins Obtenus Par Compaction Isostatique À Chaud."
- Billard, S., J. P. Fondère, B. Bacroix, and G. F. Dirras. 2006. "Macroscopic and Microscopic Aspects of the Deformation and Fracture Mechanisms of Ultrafine-Grained Aluminum Processed by Hot Isostatic Pressing." *Acta Materialia* 54: 411–421. doi:10.1016/j.actamat.2005.09.012.
- Cannieux, Julien. 2015. "Etude Du Comportement En Corrosion D'échantillons de Ni-W Elaborés Par Frittage Flash."
- Cantwell, Patrick R., Hojin Kim, Matthew M. Schneider, Hao Han Hsu, Dimitrios Peroulis, Eric a. Stach, and Alejandro Strachan. 2012. "Estimating the in-Plane Young's Modulus of Polycrystalline Films in Mems." *Journal of Microelectromechanical Systems* 21 (4): 840–849. doi:10.1109/JMEMS.2012.2191939.
- Chakraborty, S., a.R. Mallick, D. Debnath, and P.K. Das. 2015. "Densification, Mechanical and Tribological Properties of ZrB₂ by SPS: Effect of Pulsed Current." *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 48: 150–156. doi:10.1016/j.ijrmhm.2014.09.004. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263436814002194>.
- Clausen, B, T Lorentzen, and T Leffers. 1998. "Self-Consistent Modeling of the Plastic Deformation of F.c.c Polycrystals and Its Implications for Diffraction Measurements of Internal Stresses." *Acta Materialia* 9: 3087–3098.
- Cury, R., J. M. Joubert, S. Tusseau-Nenez, E. Leroy, and a. Allavena-Valette. 2009. "On the Existence and the Crystal Structure of Ni₄W, NiW and NiW₂

- Compounds.” *Intermetallics* 17: 174–178.
doi:10.1016/j.intermet.2008.11.001.
- Degallais, Suzanne, and Bernhard Ilchner. 2007. *Traite Des Matériaux - Tome 2*. PPUR.
- Dirras, G., H. Couque, J. Gubicza, a. Ouarem, T. Chauveau, and P. Jenei. 2010. “Fine-Grained Nickel Deformed by Direct Impact at Different Velocities: Microstructure and Mechanical Properties.” *Materials Science and Engineering A* 527 (16-17): 4128–4135. doi:10.1016/j.msea.2010.03.045.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.045>.
- Dirras, G., D. Tingaud, G. Csiszár, J. Gubicza, H. Couque, and F. Mompiau. 2014. “Characterization of Bulk Bimodal Polycrystalline Nickel Deformed by Direct Impact Loadings.” *Materials Science and Engineering A* 601: 48–57. doi:10.1016/j.msea.2014.02.043.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.02.043>.
- Dölle, H. 1979. “The Influence of Multiaxial Stress State, Stress Gradients and Elastic Anisotropy on the Evaluation of (Residual) Stresses by X-Rays.” *Journal of Applied Crystallography* 12: 489–501.
- Dutel, G. D., P. Langlois, D. Tingaud, and G. Dirras. 2013. “Room-Temperature Deformation Micro-Mechanisms of Polycrystalline Nickel Processed by Spark Plasma Sintering.” *Materials Characterization* 79: 76–83.
doi:10.1016/j.matchar.2013.02.013.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2013.02.013>.
- Dutel, G. D., D. Tingaud, P. Langlois, and G. Dirras. 2012. “Nickel with Multimodal Grain Size Distribution Achieved by SPS: Microstructure and Mechanical Properties.” *Journal of Materials Science* 47: 7926–7931.
doi:10.1007/s10853-012-6670-1.
- El-Atwani, Osman, Dat V. Quach, Mert Efe, Patrick R. Cantwell, Bryan Heim, Bradley Schultz, Eric a. Stach, Joanna R. Groza, and Jean Paul Allain. 2011. “Multimodal Grain Size Distribution and High Hardness in Fine Grained Tungsten Fabricated by Spark Plasma Sintering.” *Materials Science and Engineering A* 528 (18): 5670–5677. doi:10.1016/j.msea.2011.04.015.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.015>.
- Eliaz, N., T. M. Sridhar, and E. Gileadi. 2005. “Synthesis and Characterization of Nickel Tungsten Alloys by Electrodeposition.” *Electrochimica Acta* 50: 2893–2904. doi:10.1016/j.electacta.2004.11.038.

- Estournes, Claude. 2006. "Mise En Forme de Matériaux Par Frittage Flash." In *Ed. Techniques Ingénieur*.
- Faurie, D., O. Castelnau, R. Brenner, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, and Ph. Goudeau. 2009. "In Situ Diffraction Strain Analysis of Elastically Deformed Polycrystalline Thin Films, and Micromechanical Interpretation." *Journal of Applied Crystallography* 42 (6): 1073–1084. doi:10.1107/S0021889809037376. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889809037376>.
- Genç, Aziz, Erhan Ayas, M. Lütfi Öveçoğlu, and Servet Turan. 2012. "Fabrication of in Situ Ni(W)-WC Nano Composites via Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering." *Journal of Alloys and Compounds* 542: 97–104. doi:10.1016/j.jallcom.2012.07.085.
- Genç, Aziz, Pinar Kaya, Erhan Ayas, M. Lütfi Öveçoğlu, and Servet Turan. 2013. "Microstructural Evolution of Mechanically Alloyed and Spark Plasma Sintered Ni-W Alloy Matrix Composites." *Journal of Alloys and Compounds* 571: 159–167. doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.238.
- Genç, Aziz, and M. Lütfi Öveçoğlu. 2010. "Characterization Investigations during Mechanical Alloying and Sintering of Ni-W Solid Solution Alloys Dispersed with WC and Y₂O₃ Particles." *Journal of Alloys and Compounds* 508: 162–171. doi:10.1016/j.jallcom.2010.08.038.
- Genç, Aziz, M. Lütfi Öveçoğlu, Murat Baydoğan, and Servet Turan. 2012. "Fabrication and Characterization of Ni-W Solid Solution Alloys via Mechanical Alloying and Pressureless Sintering." *Materials and Design* 42: 495–504. doi:10.1016/j.matdes.2012.06.024.
- Gessinger, G H, and H F Fischmeister. 1972. "A Modified Model for the Sintering of Tungsten with Nickel Additions." *Journal of the Less-Common Metals* 27 (1972): 129–141.
- Giga, A., Y. Kimoto, Y. Takigawa, and K. Higashi. 2006. "Demonstration of an Inverse Hall-Petch Relationship in Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys through Tensile Testing." *Scripta Materialia* 55: 143–146. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.03.047.
- "GOM mbH. Aramis-Deformation Measurement Using the Grating Method." *User's Manual, V5.3.0.8*. Aramis.
- Goudeau, Philippe, and René Guinebretière. 2011. *Rayons X et Matière*. Hermes Sci.

- Guillon, By Olivier, Jesus Gonzalez-julian, Benjamin Dargatz, Mathias Herrmann, Tobias Kessel, Gabi Schierning, and R Jan. 2014. "Field-Assisted Sintering Technology / Spark Plasma Sintering : Mechanisms , Materials , and Technology Developments **:" 830–849. doi:10.1002/adem.201300409.
- Hall. 1951. "The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results." *Proc. Phys Soc. London B*.
- Hou, Kung-hsu, and Yann-cheng Chen. 2011. "Applied Surface Science Preparation and Wear Resistance of Pulse Electrodeposited Ni–W/Al₂O₃ Composite Coatings." *Applied Surface Science* 257: 6340–6346. doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.089. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.089>.
- "[Http://www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com)."
- Hubbell, J. H., and S.M. Seltzer. 1996. "Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Massenergy-Absorption Coefficients 1 keV to 20 MeV for elementsZD1 to 92 and 48 Additionalsubstances of Dosimetric Interest." *NIST Report, NISTIR5632, Ed S M Seltzer (US Departmentof Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD)*.
- Indyka, P., E. Beltowska-Lehman, L. Tarkowski, a. Bigos, and E. García-Lecina. 2014. "Structure Characterization of Nanocrystalline Ni-W Alloys Obtained by Electrodeposition." *Journal of Alloys and Compounds* 590: 75–79. doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.085. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.085>.
- Iwasaki, Hajime, Kenji Higashi, and T. G. Nieh. 2004. "Tensile Deformation and Microstructure of a Nanocrystalline Ni-W Alloy Produced by Electrodeposition." *Scripta Materialia* 50: 395–399. doi:10.1016/j.scriptamat.2003.09.056.
- Juškenas, R., I. Valsiunas, V. Pakštas, and R. Giraitis. 2009. "On the State of W in Electrodeposited Ni-W Alloys." *Electrochimica Acta* 54 (9): 2616–2620. doi:10.1016/j.electacta.2008.10.060.
- Kong, L. T., J. B. Liu, W. S. Lal, and B. X. Liu. 2002. "Correlation of Lattice Constant versus Tungsten Concentration of the Ni-Based Solid Solution Examined by Molecular Dynamics Simulation." *Journal of Alloys and Compounds* 337 (1-2): 143–147. doi:10.1016/S0925-8388(01)01932-6.

- Lammel, Patricia, Lidija D. Rafailovic, Max Kolb, Katharina Pohl, Adam H. Whitehead, Guido Grundmeier, and Bernhard Gollas. 2012. “Analysis of Rain Erosion Resistance of Electroplated Nickel-Tungsten Alloy Coatings.” *Surface and Coatings Technology* 206 (8-9): 2545–2551. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.11.009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.11.009>.
- Lee, Sanghyeon, Minyoung Choi, Subeen Park, Hyunsung Jung, and Bongyoung Yoo. 2015. “Mechanical Properties of Electrodeposited Ni-W Thin Films with Alternate W-Rich and W-Poor Multilayers.” *Electrochimica Acta* 153: 225–231. doi:10.1016/j.electacta.2014.11.190. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.190>.
- Lutterotti, L, S Matthies, H R Wenk, a S Schultz, and J W Richardson. 1997. “Combined Texture and Structure Analysis of Deformed Limestone from Time-of-Flight Neutron Diffraction Spectra.” *Journal of Applied Physics* 81 (2): 594–600. doi:10.1063/1.364220. <Go to ISI>://A1997WD71600008\n<http://scitation.aip.org/getpdf/servlet/GetPDFServlet?filetype=pdf&id=JAPIAU000081000002000594000001&idtype=cvi ps&doi=10.1063/1.364220&prog=normal>.
- Macherauch, E, and P Müller. 1961. “No Title.” *Physik* 13: 305–312.
- Mackenzie, J.K. 1958. “Second Paper on Statistics Associated with the Random Disorientation of Cubes.” *Biometrika* 45 (1-2): 229–240.
- Matsui, Isao, Yorinobu Takigawa, and Tokuteru Uesugi. 2013. “Effect of Orientation on Tensile Ductility of Electrodeposited Bulk Nanocrystalline Ni-W Alloys.” *Materials Science and Engineering A* 578: 318–322. doi:10.1016/j.msea.2013.04.114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2013.04.114>.
- Matsui, Isao, Yorinobu Takigawa, Tokuteru Uesugi, and Kenji Higashi. 2012. “Improvement in Tensile Ductility of Electrodeposited Bulk Nanocrystalline Ni-W by Sulfamate Bath Using Propionic Acid.” *Microelectronic Engineering* 91: 98–101. doi:10.1016/j.mee.2011.10.018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2011.10.018>.
- Maweja, Kasonde, T. Montong, L. Moyo, and M. J. Phasha. 2012. “Mechanical Alloying and Magnetic Saturation of Tungsten-Nickel Powders.” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 31: 247–252. doi:10.1016/j.ijrmhm.2011.12.003. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.12.003>.

- Mayer-laigle, Claire. 2012. “Étude Dynamique et Effet Du Changement D'échelle Pour Plusieurs Systèmes Particulaires En Mélangeur Turbula® : Application À Un Mélange Destiné À La Fabrication de Plaques Composites.” *Thèse*.
- Mocuta, Cristian, Marie Ingrid Richard, Julie Fouet, Stefan Stanescu, Antoine Barbier, Christophe Guichet, Olivier Thomas, Stéphanie Hustache, Alexey V. Zozulya, and Dominique Thiaudière. 2013. “Fast Pole Figure Acquisition Using Area Detectors at the DiffAbs Beamline-Synchrotron SOLEIL.” *Journal of Applied Crystallography* 46 (6): 1842–1853. doi:10.1107/S0021889813027453.
- Mondalek, Pamela. 2014. “A Numerical Model for Powder Densification by SPS Technique.”
- Morita, Koji, Byung-Nam Kim, Hidehiro Yoshida, Keijiro Hiraga, and Yoshio Sakka. 2015. “Spectroscopic Study of the Discoloration of Transparent MgAl₂O₄ Spinel Fabricated by Spark-Plasma-Sintering (SPS) Processing.” *Acta Materialia* 84: 9–19. doi:10.1016/j.actamat.2014.10.030. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645414007824>.
- Morris, D. G. 2010. “The Origins of Strengthening in Nanostructured Metals and Alloys.” *Revista de Metalurgia* 46 (2): 173–186. doi:10.3989/revmetalm.1008.
- Munoz, S. 2010. “Temperature and Stress Fields Evolution during Spark Plasma Sintering Processes:” 6528–6539. doi:10.1007/s10853-010-4742-7.
- Nasu, Toshio, Masaki Sakurai, Tomoaki Kamiyama, Takeshi Usuki, Osamu Uemura, Kazuto Tokumitsu, and Tohru Yamasaki. 2004. “Structural Comparison of M-W (M = Fe, Ni) Alloys Produced by Electrodeposition and Mechanical Alloying.” *Materials Science and Engineering A* 375-377: 163–170. doi:10.1016/j.msea.2003.10.144. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.144>.
- Neil, C.J., J.a. Wollmershauser, B. Clausen, C.N. Tomé, and S.R. Agnew. 2010. “Modeling Lattice Strain Evolution at Finite Strains and Experimental Verification for Copper and Stainless Steel Using in Situ Neutron Diffraction.” *International Journal of Plasticity* 26 (12): 1772–1791. doi:10.1016/j.ijplas.2010.03.005. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749641910000471>.
- Nolze, Gert. 1995. “The Determination of Residual Stress.”

- “OIM Analysis Help.” In *OIM Analysis*.
- Paqueton, Henri, and Jacky Ruste. *Microscope Electronique À Balayage*. Techniques.
- Pelloux, RMN, and NJ Grant. 1960. “No Title.” *Transaction of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*: 218–232.
- Petch. 1953. “The Cleavage Strength of Polycrystals.” *J. Iron Steel Res Int* 175 (25).
- Ramond, Laure. 2011. “Etude Comparative Du Frittage SPS et Du Pressage À Chaud Pour La Densification de Matériaux Pulvérulents:” 243.
- Rupert, Timothy J., and Christopher a. Schuh. 2010. “Sliding Wear of Nanocrystalline Ni-W: Structural Evolution and the Apparent Breakdown of Archard Scaling.” *Acta Materialia* 58 (12): 4137–4148.
doi:10.1016/j.actamat.2010.04.005.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.005>.
- Rupert, Timothy J., Jonathan C. Trenkle, and Christopher a. Schuh. 2011. “Enhanced Solid Solution Effects on the Strength of Nanocrystalline Alloys.” *Acta Materialia* 59 (4): 1619–1631.
doi:10.1016/j.actamat.2010.11.026.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.026>.
- Saada, Georges, and Guy Dirras. 2009. “The Elastic–plastic Transition in Nanograined Polycrystals.” *International Journal of Materials Research* 100 (6): 767–769. doi:10.3139/146.110096. <http://www.hanser-elibrary.com/doi/abs/10.3139/146.110096>.
- Sadat, T., G. Dirras, D. Tingaud, M. Ota, T. Chauveau, D. Faurie, S. Vajpai, and K. Ameyama. 2016. “Bulk Ni–W Alloys with a Composite-like Microstructure Processed by Spark Plasma Sintering: Microstructure and Mechanical Properties.” *Materials & Design* 89: 1181–1190.
doi:10.1016/j.matdes.2015.10.083.
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127515306614>.
- Sanders, D. 1999. “The Correlations between Mechanical Stress and Magnetic Anisotropy in Ultra Thin Film.” *Reports on Progress in Physics* 62 (5): 809–858. doi:10.1088/0034-4885/62/5/204.
<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:The+corr+elation+between+mechanical+stress+and+magnetic+anisotropy+in+ultrathin+films#4>.

- Schiøtz, Jakob, and Karsten W Jacobsen. 2003. "A Maximum in the Strength of Nanocrystalline Copper." *Science (New York, N.Y.)* 301 (5638): 1357–1359. doi:10.1126/science.1086636.
- Schloßmacher, P, and Tohru Yamasaki. 2000. "Structural Analysis of Electroplated Amorphous-Nanocrystalline Ni-W." *Microchimica Acta* 313: 309–313. doi:10.1007/s006040050074. <http://link.springer.com/article/10.1007/s006040050074>.
- Schuh, C. a., T. G. Nieh, and H. Iwasaki. 2003. "The Effect of Solid Solution W Additions on the Mechanical Properties of Nanocrystalline Ni." *Acta Materialia* 51 (2): 431–443. doi:10.1016/S1359-6454(02)00427-5.
- Siegrist, Marco E., Michael Siegfried, and Jörg F. Löffler. 2006. "High-Purity Amorphous Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ Powders via Mechanical Amorphization of Crystalline Pre-Alloys." *Materials Science and Engineering A* 418 (1-2): 236–240. doi:10.1016/j.msea.2005.11.024.
- Sriraman, K. R., S. Ganesh Sundara Raman, and S. K. Seshadri. 2007. "Corrosion Behaviour of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W Alloys." *Materials Science and Engineering A* 460-461: 39–45. doi:10.1016/j.msea.2007.02.055.
- Sriraman, K. R., S. Ganesh Sundara Raman, and S. K. Seshadri. 2006. "Synthesis and Evaluation of Hardness and Sliding Wear Resistance of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys." *Materials Science and Engineering A* 418 (1-2): 303–311. doi:10.1016/j.msea.2005.11.046.
- Takigawa, Yorinobu, Shin Wakayama, Isao Matsui, Tokuteru Uesugi, and Kenji Higashi. 2011. "Application of Electroforming Process to Bulk Amorphous Ni-W Alloy." *Materials Transactions* 52 (1): 37–40. doi:10.2320/matertrans.M2010288.
- Trelewicz, Jason R., and Christopher a. Schuh. 2007. "The Hall-Petch Breakdown in Nanocrystalline Metals: A Crossover to Glass-like Deformation." *Acta Materialia* 55 (17): 5948–5958. doi:10.1016/j.actamat.2007.07.020.
- Weisstein, Eric W. "Nonlinear Least Squares Fitting." *MathWorld-A Wolfram Web Resource*.
- Welzel, U., J. Ligot, P. Lamparter, a. C. Vermeulen, and E. J. Mittemeijer. 2005. "Stress Analysis of Polycrystalline Thin Films and Surface Regions by X-

-
- Ray Diffraction.” *Journal of Applied Crystallography* 38 (1): 1–29.
doi:10.1107/S0021889804029516.
- Wolff, Cyprien, Sébastien Mercier, Hervé Couque, and Alain Molinari. 2012. “Mechanics of Materials Modeling of Conventional Hot Compaction and Spark Plasma Sintering Based on Modified Micromechanical Models of Porous Materials.” *Mechanics of Materials* 49: 72–91.
doi:10.1016/j.mechmat.2011.12.002.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2011.12.002>.
- Wulff, a. C., O. V. Mishin, and J. C. Grivel. 2012. “Evolution of Microstructure, Texture and Topography during Additional Annealing of Cube-Textured Ni-5at.%W Substrate for Coated Conductors.” *Journal of Alloys and Compounds* 539: 161–167. doi:10.1016/j.jallcom.2012.06.033.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.033>.
- Yamasaki, Tohru. 2010. “High-Strength Nanocrystalline Ni-W Alloys Produced by Electrodeposition.” *Materials Physics and Mechanics* 1 (2000): 127–132.
- Yamasaki, Tohru, Natsuko Oda, Hiroyuki Matsuoka, and Takeshi Fukami. 2007. “Tensile Strength of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys with Finely Dispersed Micrometer-Sized Array through-Holes.” *Materials Science and Engineering A* 448-451: 833–835.
doi:10.1016/j.msea.2006.02.410.
- Yao, Ma, Zhou Zhangjian, Tan Jun, and Li Ming. 2011. “Fabrication of Ultra-Fine Grain Tungsten by Combining Spark Plasma Sintering with Resistance Sintering under Ultra High Pressure.” *Rare Metal Materials and Engineering* 40 (1): 4–8. doi:10.1016/S1875-5372(11)60008-8.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1875-5372\(11\)60008-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1875-5372(11)60008-8).
- Young, R. a., and D. B. Wiles. 1982. “Profile Shape Functions in Rietveld Refinements.” *Journal of Applied Crystallography* 15 (4): 430–438.
doi:10.1107/S002188988201231X.
- Zhu, L., O. Younes, N. Ashkenasy, Y. Shacham-Diamand, and E. Gileadi. 2002. “STM/AFM Studies of the Evolution of Morphology of Electroplated Ni/W Alloys.” *Applied Surface Science* 200: 1–14. doi:10.1016/S0169-4332(02)00894-2.

Annexe 1 : Certificat d'analyse de la poudre de Ni

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Name:

Nickel – powder, <150 µm, 99.99% trace metals basis

Ni

Product Number: 203904
Batch Number: MKBN4397V
Brand: ALDRICH
CAS Number: 7440-02-0
MDL Number: MFCD00011137
Formula: Ni
Formula Weight: 58.69 g/mol
Quality Release Date: 21 DEC 2012

Test	Specification	Result
Appearance (Color) Grey or Dark Grey	Conforms to Requirements	Dark Grey
Appearance (Form) Size Typically < 10 Micron	Powder	Powder 10.48 micron
ICP Major Analysis Confirms Nickel Component	Confirmed	Conforms
Trace Metal Analysis	≤ 200.0 ppm	25.1 ppm
Calcium (Ca)		1.0 ppm
Chromium (Cr)		3.3 ppm
Cobalt (Co)		8.2 ppm
Iron (Fe)		5.2 ppm
Magnesium (Mg)		0.2 ppm
Sodium (Na)		1.3 ppm
Titanium (Ti)		0.1 ppm
Vanadium (V)		5.7 ppm
Purity 99.99% Based On Trace Metals Analysis	Meets Requirements	Meets Requirements

Jamie Gleason, Manager
Quality Control
Milwaukee, Wisconsin US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Annexe 2 : Certificat d'analyse de la deuxième poudre de Ni

Certificate of Analysis

Alfa Aesar
A Johnson Matthey Company

Nickel powder, spherical, -100+325 mesh, 99.8% (metals basis)

Stock Number: 42733
Lot Number: G30T029

Analysis

Nickel	99.90 wt %
Cobalt	0.01 wt %
Copper	< 0.01 wt %
Iron	0.01 wt %
Sulfur	0.02 wt %
Carbon	0.01 wt %

Average particle size -100+325 mesh

Certified by:



Quality Control

www.alfa.com

NORTH AMERICA
Tel: 1-800-343-0660 or
1-978-521-6300
Fax: 1-800-322-4757
Email: info@alfa.com

GERMANY
Tel: 00800 4566 4566 or
+49-721-84007-115
Fax: 00800 4577 4577 or
+49-721-84007-201
Email: Eurosales@alfa.com

UNITED KINGDOM
Tel: 0800-801812 or
+44 (0) 1524-850506
Fax: +44 (0) 1 524-850608
Email: UKsales@alfa.com

FRANCE
Tel: 0800 03 51 47 or
+33 03 88 62 26 90
Fax: 0800 10 20 67
Email: frventes@alfa.com

INDIA
Tel: +91 8008 812424 or
+91 8008 812525 or
+91 8008 812626
Fax: +91 8418 260060
Email: India@alfa.com

CHINA
Tel: +86 (010) 8567-8600
Fax: +86 (010) 8567-8601
Email: saleschina@alfa-asia.com

KOREA
Tel: 82-2-3140-6000
Fax: 82-2-3140-6002
Email: saleskorea@alfa-asia.com

Annexe 3 : Certificat d'analyse de la poudre de W (SAW)

Certificate of Analysis

SIGMA-ALDRICH

Product Name Tungsten,
powder (monocrystalline), 0.6-1 µm, ≥99.9% trace metals basis
Product Number 510106
Product Brand ALDRICH
CAS Number [7440-33-7](#)
Molecular Formula W
Molecular Weight 183.84

TEST	SPECIFICATION	LOT MKBD8160V RESULTS
Appearance (Color)	Conforms to Requirements Dark Grey	Grey
Appearance (Form)	Powder	Powder
Particle Size Measurements	0.60 - 1.00 micron	0.81 micron
X-Ray Diffraction	Conforms to Structure	Conforms
ICP: Confirms Tungsten Component	Confirmed	Conforms
Trace Metal Analysis	≤1000.0 ppm	< 1000.0 ppm
Arsenic (As)	ppm	22.5 ppm
Cobalt (Co)	ppm	10.0 ppm
Lead (Pb)	ppm	55.7 ppm
Potassium (K)	ppm	< 33.8 ppm
Tin (Sn)	ppm	4.4 ppm
Vanadium (V)	ppm	10.0 ppm
Purity	Meets Requirements ≥99.9% Purity Based On Trace Metals Analysis	Meets Requirements
Specification Date:		JUN 2010
Date of QC Release:		JUN 2010
Print Date:		JUN 24 2010



Barbara Rajzer, Supervisor
Quality Control
Milwaukee, Wisconsin USA

Annexe 4 : Méthode d'affinage des spectres Rietveld

Le principe d'analyse de phases des diffractogrammes repose sur le principe d'affinage par la méthode de Rietveld. Ce procédé d'analyse repose sur la comparaison du diffractogramme expérimental et d'un diffractogramme théorique dépendant de nombreux paramètres ajustables. Afin de minimiser l'écart entre ces deux diffractogrammes, un algorithme non linéaire des moindres carrés est appliqué par itération successive. Nous décrivons dans cette section le principe de la méthode Rietveld qui est celui que nous avons considéré tel que mis en place par Lutterotti *et al.* [Lutterotti *et al.* 1997] qui ont élaborés le logiciel Maud (Materials Analysis Using Diffraction) très utilisé dans le domaine de la recherche pour l'analyse de données en diffraction/réflexivité.

La fonction résiduelle à minimiser est la suivante :

$$f = \sum_i w_i (I_i^{exp} - I_i^{calc})^2$$

Avec :

- i = incrément considéré auquel correspond un I_i^{exp} un θ_i et donc un I_i^{calc}
- I_i^{exp} = Intensité expérimentale mesurée
- I_i^{calc} = Intensité théorique calculée
- $w_i = \frac{1}{I_i^{exp}}$ = poids statistique associé à l'intensité du pic considéré

L'intensité calculée repose sur l'équation suivante :

$$\sum L_k |F_k|^2 S(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A$$

$$I_i^{calc} = S_F \sum_{j=1}^{Nb\ de\ Phases} \frac{f_j}{(V_j)^2} + \sum_{k=1}^{Nombre\ de\ pics} L_k |F_{k,j}|^2 S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i$$

Avec :

Annexe 4 : Méthode d'affinage des spectres Rietveld

- $bkg_i = \sum_{n=0}^{\text{degré du polynôme}} a_n (2\theta_i^n) =$ polynôme dont le degré est ajustable. Il s'agit d'une fonction de type polynomiale. Les a_n correspondent aux coefficients du polynôme.
- Un facteur $S_j = S_F \frac{f_j}{(V_j)^2}$ où :
 - $S_F =$ intensité du faisceau
 - $f_j =$ fraction volumique de la phase j considérée
 - $V_j =$ Volume de la maille de ka phase j
- Un coefficient L_k qui est le coefficient Lorentz-Polarization dépendant principalement de l'instrument de mesure.
- $F_{k,j} = m_k \left| \sum_{n=1}^N f_n e^{-B_n \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2}} (e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}) \right|^2$ où :
 - m_k coefficient lié à la multiplicité de la réflexion. Il corrige le fait que la diffraction résulte en une superposition des réflexions possédant la même distance inter réticulaire d . Ainsi, pour modéliser un pic de diffraction, il est plus judicieux de calculer l'intensité d'une seule réflexion et de la multiplier par ce coefficient (m_k) correspondant aux nombres de symétries équivalentes contribuant à un pic observé.
 - $N =$ nombre d'atomes
 - $f_n =$ facteur de diffusion atomique qui mesure la puissance de diffusion d'une onde par un atome.
 - $B_n =$ facteur prenant en compte la vibration thermique.
 - $\theta =$ angle de Bragg.
 - $\lambda =$ longueur d'onde du faisceau.
 - $h, k, l =$ indices de Miller.
 - $x_n, y_n, z_n =$ coordonnées spatiales de l'atome n .
- $P_{k,j} = \frac{1}{m_k} \sum_{n=1}^{m_k} (P_{MD}^2 \cos^2 \alpha_n + \frac{\sin^2 \alpha_n}{P_{MD}})^{-\frac{3}{2}}$ = ce paramètre permet d'influencer sur la texture à considérer lors des itérations. Avec :
 - $P_{MD} =$ Paramètre de March-Dollase.
 - La sommation s'effectue auprès des réflexions hkl équivalents.
 - $\alpha_n =$ l'angle existant entre le vecteur d'orientation préférentielle et le plan cristallographique hkl considéré.

Annexe 4 : Méthode d'affinage des spectres Rietveld

- $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ = fonction représentant la forme du pic k de la phase j considéré pour un incrément i.

Une étude comparative des deux diffractogrammes (l'expérimental et le théorique) permet très généralement de conclure quant à la qualité d'une analyse Rietveld. Cependant, des facteurs bien déterminés permettent en fonction de leur valeur de donner une indication quant à la qualité du spectre.

La démarche permettant de converger consiste à minimiser la fonction résiduelle présentée ci-dessus repose sur la méthode des moindres carrées non linéaires qui a fait l'objet d'un paragraphe (§ 5.2.1.1.2 page 126) à part entière dans le manuscrit.

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

Dans cette section, les résultats concernant les propriétés mécaniques et microstructurales de l'alliage AANi-10W contenant 10% massique de W (SAW) et donc 90% massique de poudre de Ni provenant d'Alfa Aesar vont être présentés. Le certificat d'analyse de cette poudre de Ni est présenté à l'annexe 2. Une comparaison avec les propriétés de l'alliage Ni-10W (présenté dans les chapitres précédents) va aussi être donnée. Le plan de cette annexe est le suivant :

- Présentation de la microstructure
- Essai de dureté
- Essai interrompu de la compression et évolutions microstructurales
- Comparaison avec l'alliage Ni-10W

Echantillons de la gamme AANi-xxW

Une seule composition d'échantillon de la série AANi-xxW a été testée en compression. Il s'agit de l'alliage AANi-10W. Ce choix repose sur le fait que les autres gammes (non présentées ici) n'ont jamais été denses, et, en effet, les densités post SPS n'ont pas été suffisamment élevées pour permettre des essais mécaniques. L'échantillon AANi-10W a une densité de 9.24.

Une illustration de la microstructure est donnée ci-dessous. Les zones mal indexées correspondent aux clusters de W. La raison de la non indexation du W réside dans le choix d'un pas d'analyse EBSD trop large pour détecter les grains ultrafins mais permettant d'avoir une bonne statistique des grains de Ni.

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

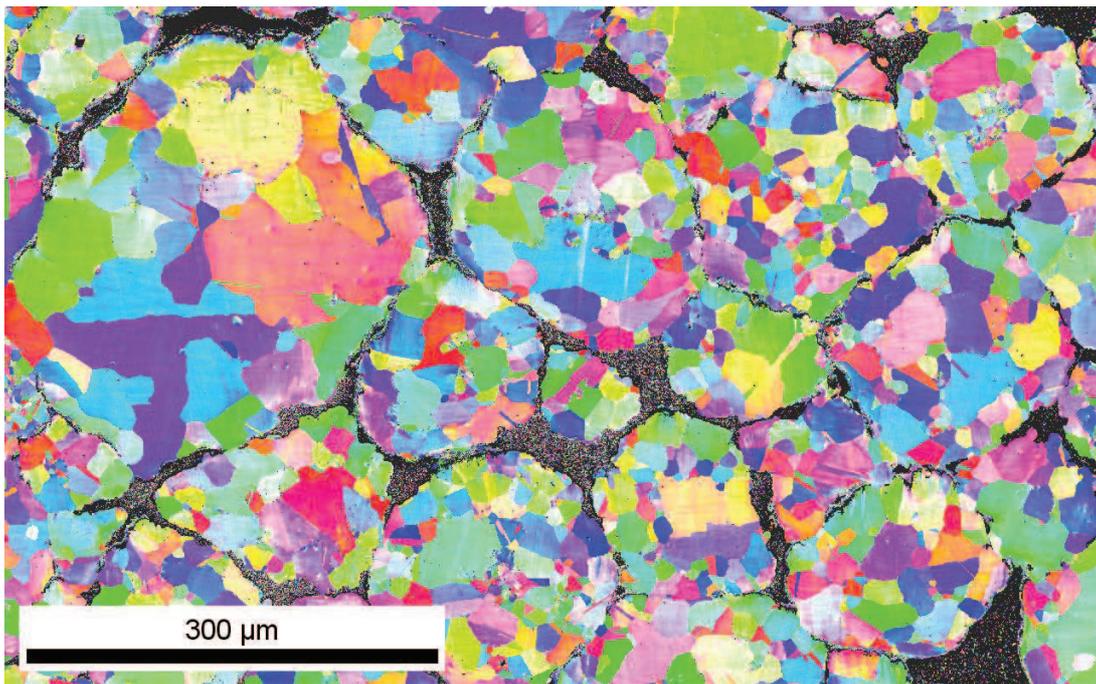


Figure 0-1: Cartographie EBSD large d'un échantillon AANi-10W

Le diffractogramme de cet alliage est superposé à ceux des poudres initiales de Ni (AANi) et de W qui le composent sur la Figure 0-2.

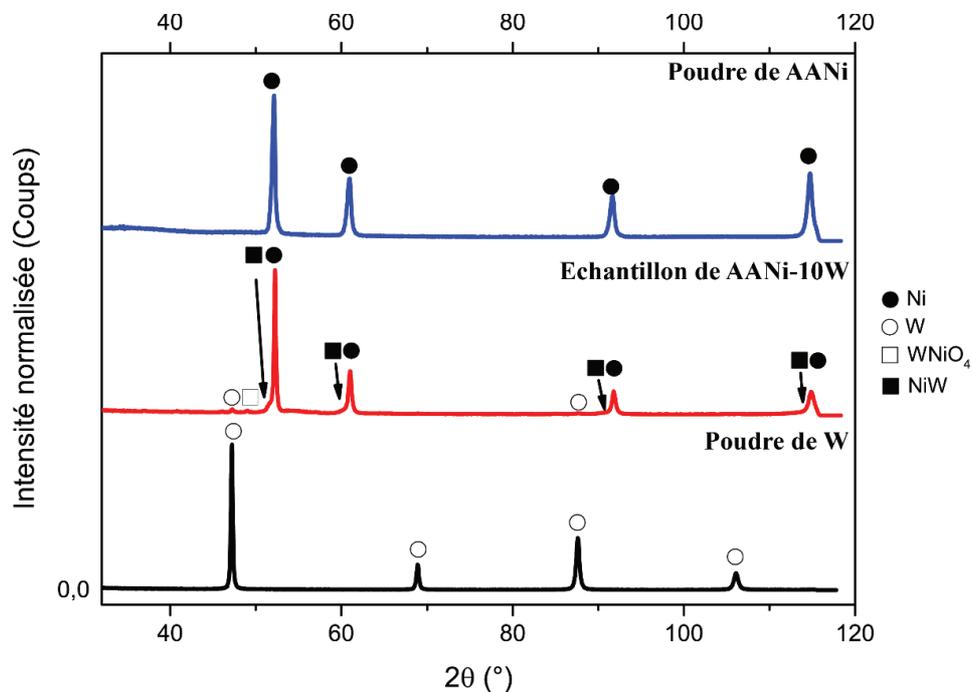


Figure 0-2 : Diffractogrammes des poudres AANi et W et du massif AANi-10W

Contrairement à l'alliage Ni-10W, on note ici la présence du composé (WNiO_4) en plus des pics de Ni et de W. Cette phase provient d'une contamination durant le frittage pouvant venir

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

d'une exposition de la poudre de Ni AANi à l'air pendant la préparation des moules. Par ailleurs, on observe très clairement la présence du composé NiW très clairement identifiable en plus des pics de Ni purs.

Les courbes de compression de l'échantillon Ni-10W et AANi-10W sont représentées dans la Figure 0-4 afin de les comparer de manière plus aisée. Les mesures de déformation proviennent de la variation de hauteur de la traverse, aucun extensomètre n'a été utilisé lors de cet essai. Ce fut le cas pour tous les essais de compression présentés dans ce travail. Pour rappel, les essais de compression ont été effectués par l'intermédiaire de l'appareil MTS 100 kN (modèle 20/MH).

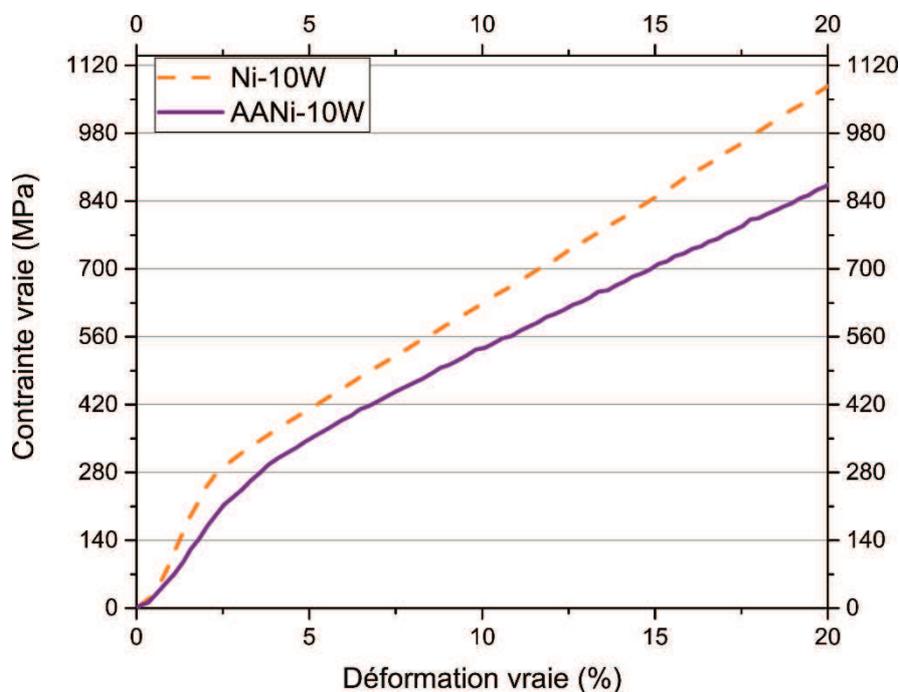


Figure 0-3 : Courbes de compression des échantillons Ni-10W et AANi-10W

Nous remarquons que la limite élastique est similaire entre l'AANi-10W et le Ni-10W (respectivement 255 MPa et 267 MPa). Cependant, un écart significatif de près de 20% apparaît pour ce qui est de la contrainte d'écoulement. Cette dernière est atteinte à 25% de déformation vraie aux valeurs de contraintes suivantes (1277 MPa pour l'échantillon AANi-10W et 1612 MPa pour le Ni-10W).

Un tel écart se justifie par des différences microstructurales, comme par exemple le diamètre des grains ou encore la présence d'oxydes. Nous y reviendrons dans la section suivante.

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

Néanmoins, pour appréhender plus précisément les phénomènes qui se produisent à l'échelle microscopique des essais interrompus ont été effectués pour suivre l'évolution en terme d'orientations des joints de grain du Ni et du W en fonction de différents taux de déformation. Quatre taux de déformation vraies ont été considérés (0%, 2.5%, 5.5% et 10%). La figure ci-dessous, représente les trois courbes correspondantes aux trois essais de compression interrompus du même échantillon AANi-10W.

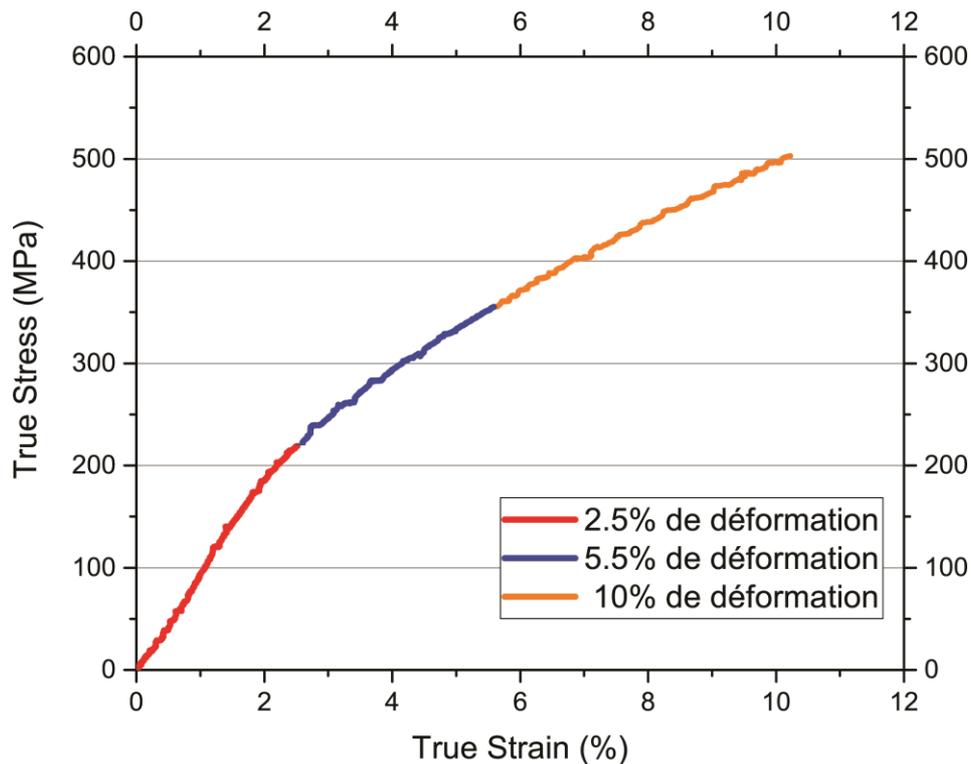


Figure 0-4 : Courbes de compression des échantillons AANi-10W présentant des taux de déformation différents

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

Analyse microstructurale d'un échantillon AANi-10W en fonction du taux de déformation mécanique appliqué

Les résultats des essais de compression interrompus ont été présentés dans la section précédente (Figure 0-4). Dans cette section, nous allons aborder l'évolution de la microstructure à la fois dans les grains correspondant aux grains ultrafins de W mais aussi dans les grains de Ni qui sont présents sous forme d'amas micro-cristallins. Nous avons concentré notre analyse sur une surface de $350 \times 350 \mu\text{m}^2$. Nous avons effectué des EBSD à quatre taux de déformation différents à savoir 0%, 2.5%, 5.5% et 8%. La figure ci-dessous illustre les évolutions microstructurales obtenues lors de la séquence de déformation. La direction de compression se produit horizontalement aux images.

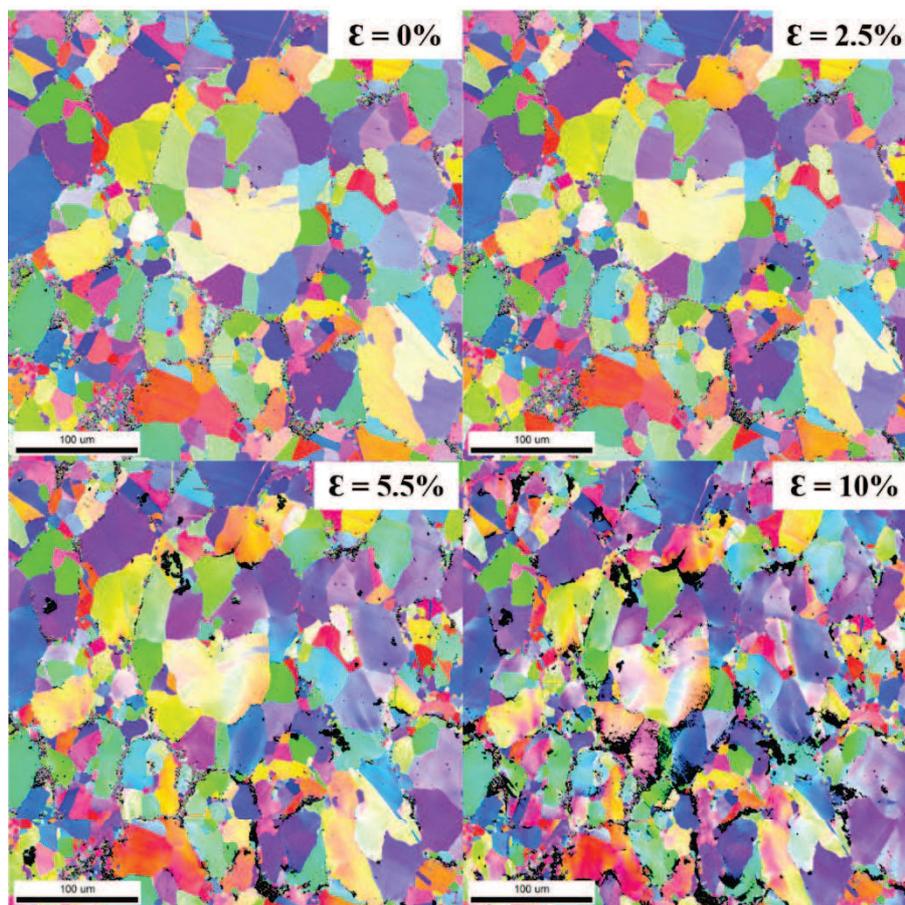


Figure 0-5 : Evolution des cartographies IPF de la surface analysée lors des essais interrompus de compression

Pour ce qui est de la taille des grains, la répartition de cette dernière dans chacun des cas est représentée dans les histogrammes ci-dessous :

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

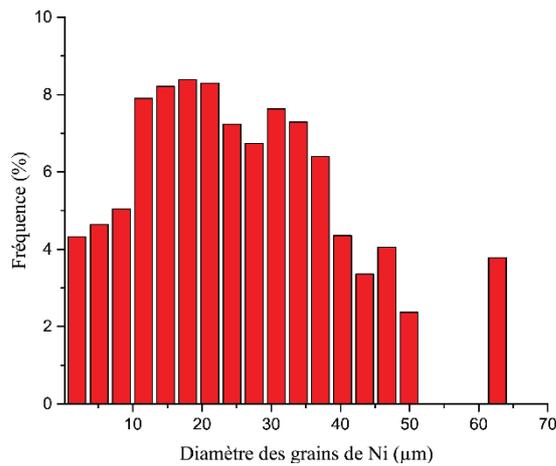


Figure 0-6 : Fraction de répartition de la taille des grains de Ni

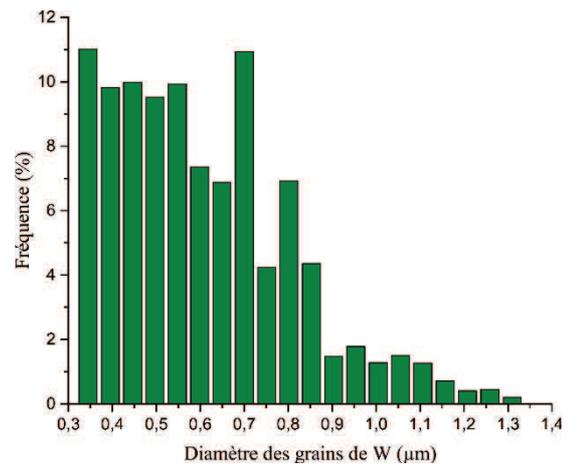


Figure 0-7 : Fraction de la répartition de la taille des grains de W

La taille moyenne à l'état initial ($\epsilon=0\%$) des grains de Ni est de 25.6 μm contre 0.6 μm pour le W.

En analysant les différences en termes de désorientations des joints de grain de Ni et de W, nous aboutissons aux histogrammes suivantes :

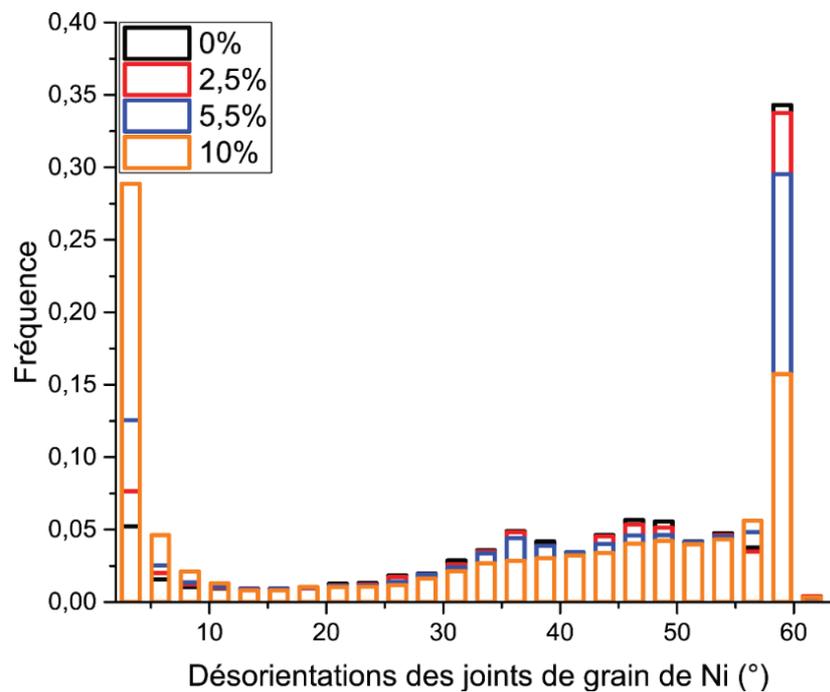


Figure 0-8 : Evolution de la fréquence des désorientations des joints de grains de Ni en fonction du pourcentage de déformation appliqué

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

Les fréquences correspondantes à ces désorientations sont présentées dans le tableau ci-dessous :

% de déformation	LAGB (%)	HAGB (%)	$\Sigma 3$ (%)
	($\approx 2^\circ$ et 15° de désorientation)	(> 15° de désorientation)	($\approx 60^\circ$ de désorientation)
0	9.7	90.3	34.6
2.5	12.8	87.1	34.1
5.5	18.4	81.6	29.8
10	37.7	73.6	16.1

Tableau 0-1 : Désorientation des joints de grain de Ni

Pour ce qui est des clusers de W, nous aboutissons aux évolutions suivantes :

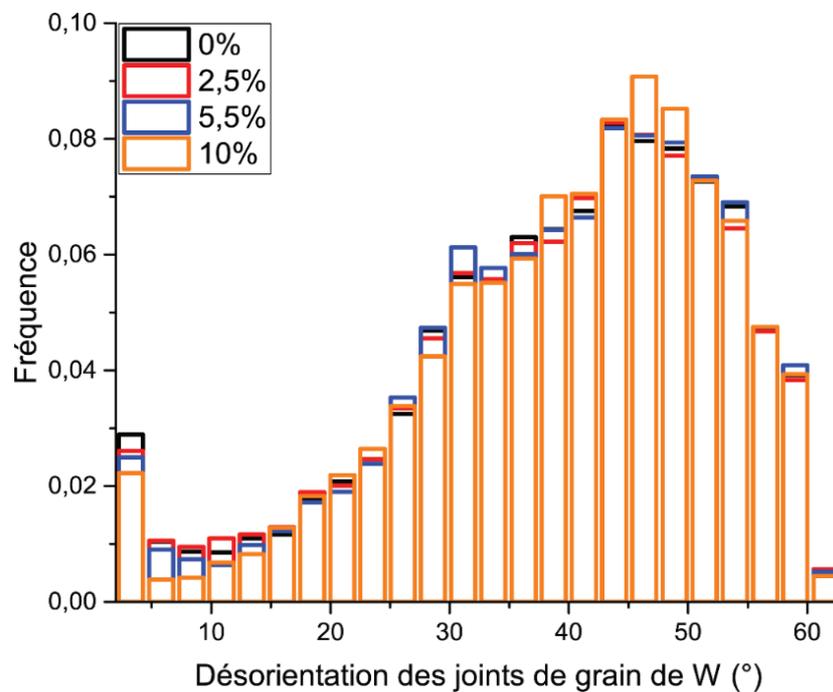


Figure 0-9 : Evolution de la fréquence des désorientations des joints de grains de W en fonction du pourcentage de déformation appliqué

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

Les fréquences correspondantes à ces désorientations sont présentées dans le tableau ci-dessous :

% de déformation	LAGB (%)	HAGB (%)	$\Sigma 3$ (%)
	($\approx 2^\circ$ et 15° de désorientation)	(> 15° de désorientation)	($\approx 60^\circ$ de désorientation)
0	6.7	93.2	4.3
2.5	6.9	88.7	4.4
5.5	5.8	94.2	4.6
10	4.5	91.1	4.4

Tableau 0-2 : Désorientation des joints de grain de W

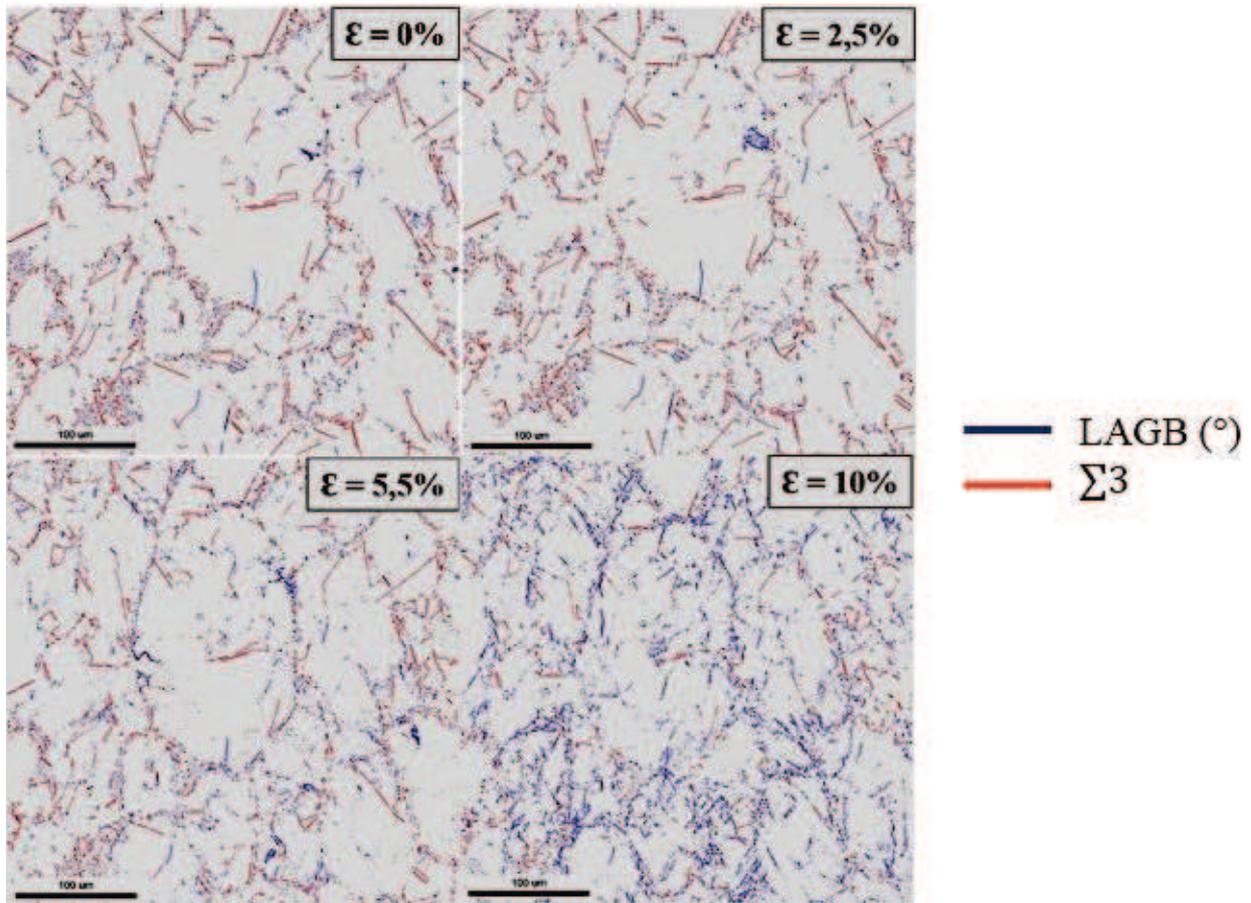


Figure 0-10 : Répartition des joints à faible désorientation (LAGB) (en bleu) et des joints $\Sigma 3$ (en rouge) selon le pourcentage de déformation.

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

L'analyse de l'évolution des désorientations des joints de grains de Ni (Figure 0-8 et Tableau 0-1) apportent plusieurs remarques parmi lesquelles :

- De manière quantitative, après une déformation de 10%, le taux de $\Sigma 3$ chute pour passer de 34.6% à l'état initial à 16.1 après les 10% de déformation.
- En outre, tout au long de la compression, les taux de $\Sigma 3$ n'ont cessé de décroître avec des valeurs respectives de 34.1%, 29.8% et donc 16.1% pour 2.5%, 5.5% et 10% de déformation
- En parallèle d'une diminution des joints de grain de type $\Sigma 3$, les joints de grains à faible désorientation, ont quant à eux augmentés de manière significative et prononcée pour passant d'un taux de 9.7% (à 0% de déformation) à 37.7% (après 10% de déformation).

Les joints de grains du W n'évoluent quant à eux pas de manière suffisamment prononcée (comme l'atteste la Figure 0-9 et le Tableau 0-2). En accord avec la cartographie IPF et l'évolution de la distribution des joints de grains du W, nous pouvons conclure que le W ne se déforme pas et cela est donc le signe de microdéformations qui in fine participent à la rupture du matériau par coalescence des micro fissures.

Un bon indicateur de la déformation dans les matériaux cristallins correspond aux variations locales de désorientations. Rappelons que le logiciel de traitement des données EBSD utilisé est « OIM Analysis ». Ce dernier possède de nombreux outils pour caractériser les désorientations locales présentes au sein d'un matériau après avoir effectué une analyse EBSD. De manière générale, OIM peut définir une désorientation de joints de grains de deux manières :

- Une désorientation qui repose sur les grains considérés.
- Une désorientation qui se basant sur les pixels de la surface totale de la zone d'analyse. Cette méthode s'appelle alors « Local Misorientations Measures » ou encore « Mesures locales des désorientations ».

La désorientation des pixels peut alors être caractérisée. Dans ce cas, la désorientation entre un pixel au centre du noyau analysé (Figure 0-11) et tous les points périphériques de ce même noyau est analysée. La valeur de désorientation locale assignée au point central est alors la moyenne de l'ensemble des désorientations considérées. Cette approche ne s'occupe pas des grains et des joints de grains et fait simplement d'une moyenne des désorientations de la zone considérée. Elle permet ainsi de rendre compte des déformations élastiques dans le matériau.

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

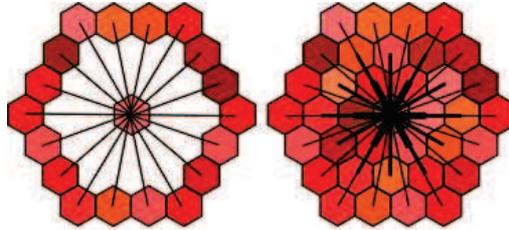


Figure 0-11: Illustration de la mesure de la KAM (Kernel Average Misorientation) [“OIM Analysis Help”]

Une échelle permet alors de représenter cette désorientation locale moyenne à travers un code couleur représenté ci-dessous :

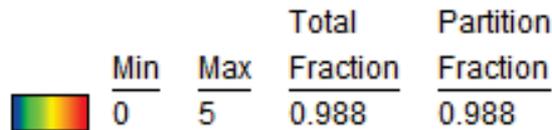


Figure 0-12: Echelle de couleur considérée lors d'une analyse KAM [“OIM Analysis Help”]

Lorsque 5 pixels possèdent la même valeur de déformation, le code couleur est rouge, lorsqu'un seul pixel participe à la valeur de déformation, le code couleur est bleu. Les zones vertes et jaunes correspondant à des participations intermédiaires (entre 2 et 4 pixels). La figure ci-dessous, illustre les différences obtenues en fonction du taux de compression considéré:

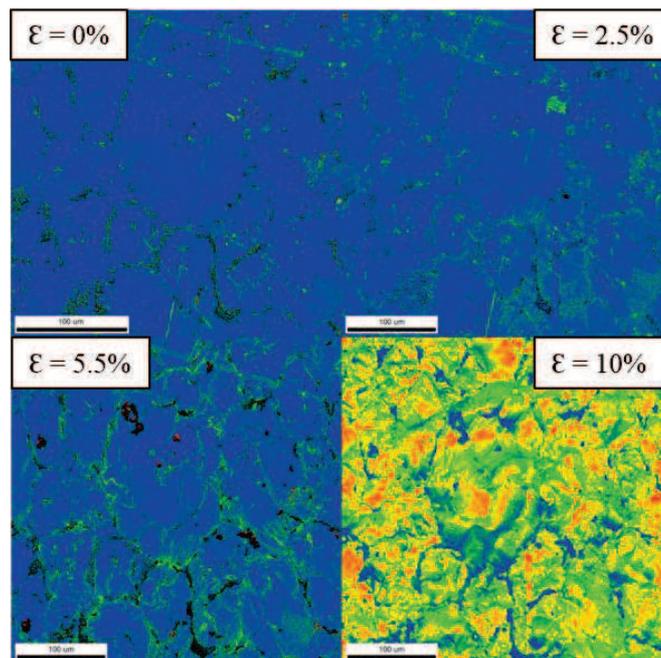


Figure 0-13: Cartographie en « Kernel Average Misorientation »

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

De ces cartographies, nous constatons que entre 0% et 5.5% de déformation appliquée, le W et le Ni ne présentent pas les même déformations et qu'entre chacune des phases, les désorientations sont homogènes (respectivement bleus dans le Ni et vertes dans le W). Ceci traduit le fait que les déformations se localisent aux interfaces Ni/W et dans le W jusqu'à 5.5% de déformation.

Lorsque la déformation atteint 10%, les déformations sont concentrées dans le Ni. Chaque grain de Ni se déformant plus ou moins en fonction de son orientation cristalline par rapport à la sollicitation mécanique.

Faciès de rupture de la microstructure AANi-10W

Bien que l'échantillon de la microstructure AANi-10W ne présente pas de bonnes propriétés mécaniques en traction, nous avons souhaité connaître l'état du faciès de rupture de cet alliage après un essai de traction. Le faciès de rupture ainsi obtenu est représenté ci-dessous :

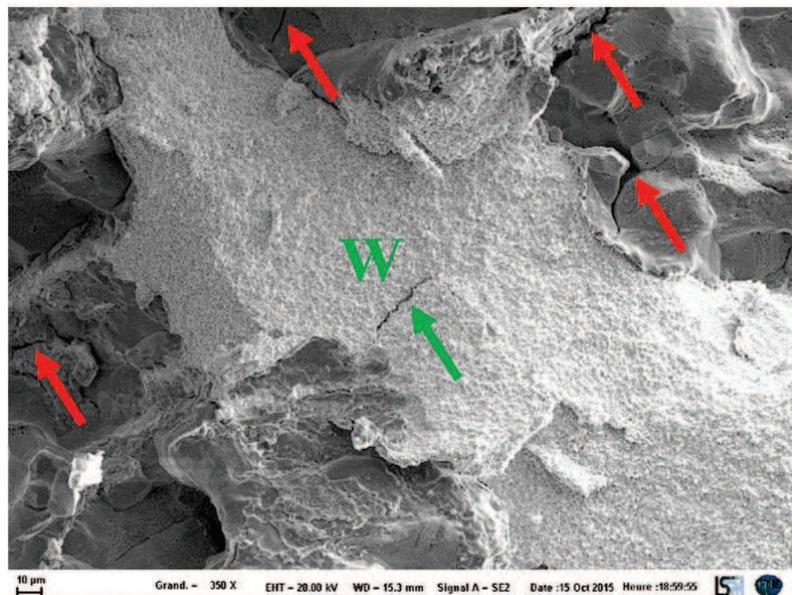


Figure 0-14: Faciès de rupture de l'échantillon AANi10W

Les flèches rouges et vertes attestent de la présence de fissures dans le Ni (rouge) et dans le W (vert). Nous constatons alors que la microstructure AANi-10W présente de la fissuration couplée à la fois dans le W et dans le Ni. Ce résultat n'a jamais été constaté dans la microstructure de type Ni-xxW.

Annexe 5: Etude microstructurale et mécanique de la microstructure AANi-10W (Poudre AANi)

Cependant la présence de quelques cupules (en quantité moindre par rapport à la microstructure de type Ni-xxW) laissent supposer que le peu de déformation plastique existant provient du Ni. La rupture est fragile du fait de l'interconnexion du W dans cet alliage. De ce fait, les fissures se propagent dans le W sans jamais être arrêtés par des grains de Ni. Cet interconnexion empêche alors le transfert de charge du W vers le Ni et du coup, on ne peut pas profiter de la déformation plastique des larges grains de Ni.