

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE BLIDA 1  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE MECANIQUE



Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du Diplôme de Master  
Spécialité Génie des Matériaux

**Elaboration d'un alliage AlCoCrCuFeNi à haute  
entropie à partir des poudres métalliques**

**Promoteur :**  
Dr. NEMRI Yacine

**Réalisé par :**  
DAAS Mohammed Ali  
OUINTEN Hammou

**Devant un jury composé de :**

- Hadad Adel
- Chiker Nabil
- Benamour Abdessabour

**Promotion : 2022/2023**

## Remercîment

*Nous remercions tout d'abord allah de m'avoir prêté santé et volonté pour mener à terme ce projet de fin d'étude.*

*Nous tenons à remercier tout particulièrement notre encadrant, Monsieur **Nemri Yacine** pour nous avoir initié à la recherche et de nous avoir proposé ce sujet passionnant et de nous avoir encadrés tout le long de ces années d'études, merci d'avoir suivi ce travail avec grande disponibilité, de nous avoir fait bénéficier de son expérience et de nous avoir accordé une large liberté d'action pour mener ce travail dans d'excellentes conditions. Je leur suis reconnaissant de la confiance et de l'intérêt qu'il a pu m'apporter durant ces années. Merci pour les discussions scientifiques.*

## *Dédicace*

Mohammed Ali Daas

Je dédie ce modeste travail, tout d`abord à mes chers parents.

Mes sincères dédicaces pour mon frère et mes chères sœurs

Merci Beaucoup.

## *Dédicace*

*Hammou Quinten*

*La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toutes ma gratitude.*

*Je voudrais tous d'abord mes chers parents qui ont toujours été là pour moi, et combien vous avez peiné pour que la joie couvre monvisage.*

*Tous mes gratitudes pour ma famille mes nulles dédicaces ne pourra pas exprimer son soutien et ses encouragements.*

## Résume :

Les alliages à haute entropie (HEA) constituent une nouvelle famille d'alliages en développement à côté des alliages traditionnels (base fer, aluminium, ...) On peut considérer que l'histoire de ces alliages commence en 1925 avec le développement des superalliages et des aciers inox. En effet, ces alliages ont commencé à remettre en cause le paradigme de la métallurgie « classique » qui était jusqu'alors de considérer qu'un alliage était formé d'un élément unique très majoritaire (Fe pour les aciers et les fontes) et d'éléments d'addition en teneur notablement inférieures.

High entropy alloys (HEA) constitute a new family of alloys under development alongside traditional alloys (iron base, aluminium, etc.) We can consider that the history of these alloys begins in 1925 with the development of super alloys and stainless steels. Indeed, these alloys began to challenge the paradigm of "classic" metallurgy which was until then to consider that an alloy was made up of a very predominant single element (Fe for steels and cast irons) and of significantly lower content addition elements.

تشكل السبائك عالية الانتروبيا "HEA" عائلة جديدة من السبائك قيد التطوير جنبًا إلى جنب مع السبائك التقليدية (قاعدة الحديد والألمنيوم وما إلى ذلك)، يمكننا اعتبار أن تاريخ هذه السبائك يبدأ في عام 1925 مع تطوير السبائك الفائقة والفولاذ المقاوم للصدأ. في الواقع، بدأت هذه السبائك في تحدي نموذج علم المعادن "الكلاسيكي" الذي كان حتى ذلك الحين لا يعتبر أن السبيكة تتكون من عنصر واحد سائد جدًا (الحديد للفولاذ والحديد المصبوب)، وعناصر إضافية ذات محتوى أقل بكثير.

# Sommaire

Introduction générale.....	3
----------------------------	---

## **Chapitre I : Recherche bibliographique sur les alliages à haute entropie.**

1) Introduction et historique .....	5
1.1) Première génération des HEA .....	7
1.2) Deuxième génération des HEA .....	9
2) Définition .....	11
3) Les différents types d'alliage à fortes entropies .....	12
3.1) Différents types d'alliages .....	12
4) Différentes méthodes d'élaborations .....	13
4.1) SPS .....	13
Conclusion : .....	23

## **Chapitre II : Généralité Sur Laméthode d'élaboration 'Mécano synthèse'.**

1) Introduction à la mécano synthèse :.....	25
2) Historique of mécano synthèse :.....	27
2.1) Le contexte historique : .....	27
2.2) Développement du broyage à haute énergie : .....	28
3) Types de broyeurs :.....	30
3.1) Broyeur attriteur : .....	31
3.2) Broyeur planétaire: .....	32
3.3) Mécano synthèse (mechanical alloying) .....	33
4) Mécanismes de la mécano synthèse .....	34
4.1) Broyage Mécanique : Mécanique et Physique .....	35
4.3) Ductiles – fragile .....	36
4.4) Fragile – fragile .....	37

5) Le processus de broyage à haute énergie .....	39
6) Les ingrédients de base de la mécano synthèse .....	42
7) Consolidation les poudres des matériaux en vrac .....	43
8) Les avantages de la mécano synthèse .....	47

### **Chapitre III : Technique expérimentale, Élaboration et Caractérisation.**

Caractérisation de l'alliage AlCoCrCuFeNi élaboré par mécano synthèse .....	49
(1) Préparation des échantillons .....	49
(2) Protocole expérimental .....	54

### **Chapitre IV : Résultats Et Interprétation**

1) Introduction .....	48
2) Essai de dureté.....	48
3) Microscopie optique .....	49
4) Résultats.....	51
Conclusion générale.....	51

# Listes des Figures

<b>Figure 1</b> : Entropie croissante dans les développements de matériaux.....	6
<b>Figure 2</b> : Le taux de publication de la littérature HEA depuis 2004.....	7
<b>Figure 3</b> : Le développement des alliages.....	9
<b>Figure 4</b> : Les différentes approches adoptées pour la conception des HEA magnéto-caloriques.....	10
<b>Figure 5</b> : Les méthodes de frittage.....	12
<b>Figure 6</b> : SPS centre en japon.....	14
<b>Figure 7</b> : 300mm large Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SPS Compactage.....	14
<b>Figure 8</b> : Utilisation croissante des machines SPS dans le monde.....	14
<b>Figure 9</b> : La méthode de frittage.....	15
<b>Figure 10</b> : Configuration de base du système SPS.....	16
<b>Figure 11</b> : Appareil SPS de taille moyenne.....	17
<b>Figure 12</b> : Chemin de courant continu pulsé ONeOFF et flux de courant pulsé à travers les particules de poudre.....	18
<b>Figure 13</b> : Effets de l'alimentation par impulsion CC ONeOFF.....	18
<b>Figure 14</b> : Schéma montrant l'effet de la mécano synthèse sur les particules et les grains.....	22
<b>Figure 15</b> : Chronologie du développement de la mécano synthèse.....	25
<b>Figure 16</b> : Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille.....	25
<b>Figure 17</b> : Schéma de principe montrant les différentes formes d'impact pouvant survenir lors d'un broyage à boulets à haute énergie.....	26
<b>Figure 18</b> : Broyeur attriter.....	26
<b>Figure 19</b> : Schéma expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire.....	27
<b>Figure 20</b> : Schéma de principe du broyage à haute énergie.....	27
<b>Figure 21</b> : Schéma illustrant le principe de la mécano synthés.....	28
<b>Figure 22</b> : Collision bille-poudre-bille d'un mélange de poudres lors d'un broyage mécanique.....	29
<b>Figure 23</b> : Fréquence des impacts bille à bille, en fonction du nombre de billes.....	35
<b>Figure 24</b> : Répartition de la vitesse des impacts bille à bille.....	36
<b>Figure 25</b> : La balance « ae ADAM ».....	39
<b>Figure 26</b> : Le broyeur planétaire de haute énergie "retsch PM 400".....	40
<b>Figure 27</b> : les paramètres de broyeur planétaire de haute énergie "retsch PM 400".....	41
<b>Figure 28</b> : la jarre avec les billes et la fixation de la jarre dans le broyeur.....	42
<b>Figure 29</b> : boîte à gants sous atmosphère d'argon.....	42



<b>Figure 30</b> : la presse hydraulique et le dispositif de compactage utilisé.....	43
<b>Figure 31</b> : Le four « THERMOLYNE ».....	43
<b>Figure 32</b> : L'échantillon après le compactage.....	44
<b>Figure 33</b> : L'échantillon capsulé de sel NaCl.....	45
<b>Figure 34</b> : Le frittage en début de degré 1050°C.....	45
<b>Figure 35</b> : L'échantillon après l'extraction.....	45
<b>Figure 36</b> : La polisseuse.....	46
<b>Figure 37</b> : L'échantillon à la fin de polissage.....	46
<b>Figure 38</b> : La pâte de diamant.....	46
<b>Figure 39</b> : Le duromètre NEMESIS 9100.....	48
<b>Figure 40</b> : Le microscope optique.....	49
<b>Figure 41</b> : La micrographie optique montrant la microstructure de l'alliage après le frittage....	50

## **Listes des Tableaux**

<b>Tableau 1</b> : Caractéristiques des deux générations de HEA.....	9
<b>Tableau 2</b> : matériaux appropriés pour le processus SPS.....	15
<b>Tableau 3</b> : comparaison des caractéristiques SPS vs hip.....	15
<b>Tableau 4</b> : Les quantités et les caractéristiques des différents précurseurs.....	44
<b>Tableau 5</b> : Les valeurs de dureté et leurs échelle.....	48

## Liste Abréviations

**HEA** : High entropy alloys (alliage à haute entropie)

**HEC** : High entropy ceramic (céramique a haute entropie)

**HCP**: Hexagonal close-packed

**BCC**: Body-centered cubic

**FCC**: Face-centered cubic

**BMG**: Bulk metallic glass

**SPS**: Spark plasma sintering

**DRX** : Diffraction Rayon X

**HEM** : Matériaux à haute entropie

**CC** : Courant continue

**HP** : Haute pression

**INCO** : Société internationale de nickel

**MCP** : Mecano Chemical Processing

**HEBM** : High-Energy Ball Milling

**MA** : Mechanical alloying

**MM** : Mechanical Milling

**INCO** : International Nickel Company

**ODS** : Oxide Dispersion-Strengthened

**PCA** : Process Control Agent



## **Introduction générale :**

Aujourd'hui, toutes ces hypothèses initiales sont contestées. En effet, bien que les deux études citées précédemment (Cantor et Yeh) aient été « révolutionnaires » à l'époque, on peut aisément s'assurer que les hypothèses de départ sont erronées. En effet, une entropie élevée n'est pas nécessaire à l'obtention d'une solution solide stable puisque les alliages d'aluminium dilués ont une structure monophasée c.f.c...

Ensuite, une entropie élevée ne garantit pas une structure monophasée et encore moins que celle-ci soit c.f.c.

Les recherches se sont alors tournées vers la définition d'un critère inspiré des règles de Hume-Rothery établies pour les systèmes métalliques binaires.

Les recherches menées sur les alliages à haute entropie depuis 2004 s'inscrivent dans cette mémoire, nous rapportons l'Élaboration d'un alliage **AlCoCrCuFeNi**, à haute entropie à partir des poudres métalliques.

Ce mémoire est organisé selon 4 chapitres :

Le premier chapitre résume la définition, l'historique et la création des alliages à haute entropie.

Le deuxième chapitre présente la méthode d'élaboration mécano synthèse (définition, historique, matériels utilisés...)

Le troisième chapitre portera sur le protocole expérimental ainsi que sur les techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation, entrepris sur les poudres utilisées et les matériaux synthétisés dans notre investigation, puis le quatrième est les résultats obtenus.



# **Chapitre I :**

## **Recherche bibliographique sur les alliages à haute entropie.**



## 1) Introduction et historique :

Le développement de la civilisation s'est fortement appuyé sur la découverte des métaux, les humains ont commencé à utiliser les métaux à diverses fins pendant des milliers d'années lorsque les premières civilisations telles que les Égyptiens, les Grecs et les Romains utilisaient des minéraux pour des outils traditionnels les premiers exemples connus de travail des métaux remontent à l'âge du cuivre, vers 5 000 avant notre ère, lorsque les peuples d'Europe et du Moyen-Orient ont commencé à travailler le cuivre pour fabriquer des outils et des armes.

L'utilisation d'alliages à une longue et riche histoire qui remonte à L'âge du bronze a commencé lorsque les métallurgistes ont découvert que le mélange de deux métaux créait une substance plus forte que l'un ou l'autre des métaux individuels. Au fil du temps, les humains ont découvert qu'en mélangeant différents métaux, ils pouvaient créer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées. Les premiers alliages étaient probablement accidentels, créés lorsque des minerais de cuivre et d'étain étaient mélangés dans les temps anciens, entraînant la création de bronze.

Le bronze est rapidement devenu l'un des matériaux les plus importants du monde antique, utilisé pour les armes, les armures et les outils.

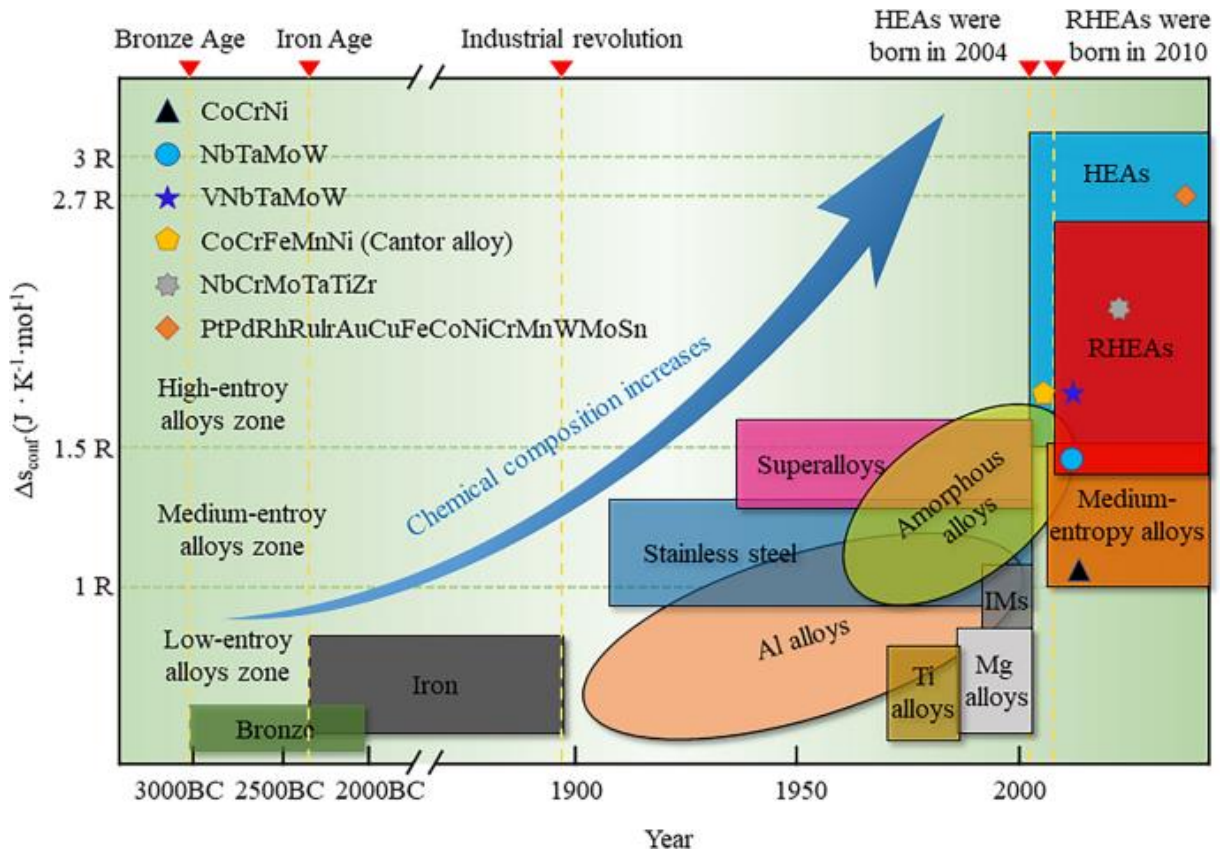
La découverte du minerai de fer et le développement des techniques de travail du fer ont conduit à la création de l'acier, qui était encore plus solide et plus polyvalent que le bronze.

Par la suite, la révolution industrielle des XVIIIe et XIXe siècles (1760-1830) a marqué un changement significatif dans l'utilisation des minéraux, car les progrès technologiques ont permis une extraction plus efficace, de nouveaux alliages et de nouvelles méthodes de traitement.

Au XXe siècle, l'utilisation des alliages a continué à se développer avec le développement de nouveaux matériaux tels que les alliages d'aluminium, les alliages de titane et les alliages de nickel. Ces matériaux ont été utilisés dans un large éventail d'applications, y compris l'aérospatiale.

Ainsi, le concept d'alliages à haute entropie est issu du domaine des verres métalliques massifs (Bulk Metallic Glasses, BMG), qui sont des alliages métalliques à structure

amorphe ou non-cristalline. Les BMG ont de nombreuses propriétés souhaitables, notamment une résistance élevée, une ductilité et une résistance à la corrosion. Cependant, ils sont limités dans leurs applications en raison de leur fragilité et de leur difficulté de mise en œuvre.

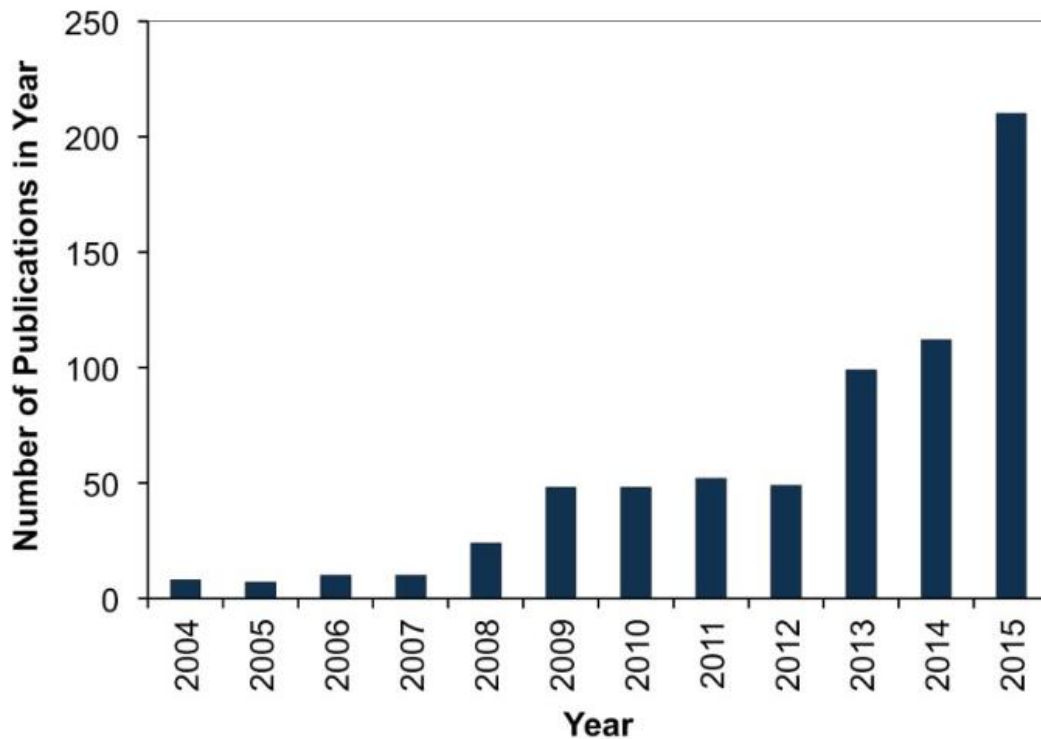


**Figure 1 :** Entropie croissante dans les développements de matériaux.

Les chercheurs ont commencé à explorer des moyens de surmonter les limites des BMG en ajoutant des éléments supplémentaires à l'alliage. L'idée était de créer un matériau avec une entropie de configuration élevée, ce qui signifie que la distribution aléatoire des atomes dans l'alliage conduit à un matériau plus stable et résistant.

En 2004, Jien-Wei Yeh et ses collègues ont publié un article fondateur dans la revue "Advanced Engineering Materials", dans lequel ils ont introduit le concept d'alliages à haute entropie. J. W. Yeh et son équipe avaient développé un alliage composé de cinq éléments principaux : Al, Co, Cr, Ni et Ti. Ils ont découvert que l'alliage avait d'excellentes propriétés mécaniques, notamment une dureté et une résistance élevées, ainsi qu'une bonne ductilité et une bonne résistance à la rupture.

La découverte de ce premier alliage à haute entropie a attiré beaucoup d'attention ces dernières années et ouvrir un nouveau champ de recherche en science des matériaux, de nombreux chercheurs explorant les propriétés et les applications potentielles de ces alliages.



**Figure 2 :** Le taux de publication de la littérature HEA depuis 2004. Données recueillies à partir de ScopusCitation9 en recherchant "HEAs" dans le champ des mots clés et en limitant le domaine à "Science des matériaux".

### 1.1) Première génération des HEA :

La première génération de HEA monophasés a été développée au début des années 2000, Elle a été développée en utilisant de simples structures cristallines cubiques centrées (BCC) ou cubiques à face centrée (FCC).

Dans le premier temps, les études se sont concentrées sur les compositions HEA qui étaient monophasé (c'est-à-dire : une seule solution solide), tel que le CoCrFeMnNi équimolaire quinaire, également connu sous le nom d'alliage de Cantor. Ces HEA monophasés ont l'avantage d'être thermodynamiquement stables à haute température.



De plus, ils présentent une combinaison sans précédent de résistance mécanique et de ductilité. C'est le cas par exemple de l'alliage CoCrFeMnNi dont la limite élastique et la ténacité à 293 K sont respectivement de 500 MPa et 200 MPa $\sqrt{m}$ . Une limite d'élasticité élevée était en effet attendue en raison du renforcement de cette solution solide multi composant inhabituelle. Cependant, pour des applications très exigeantes, une limite d'élasticité encore plus élevée est requise.

La complexité inhérente et l'immense nombre de possibilités des compositions associées aux systèmes HEA offrent un grand potentiel de découverte scientifique et avantage pratique. Cependant, les itinéraires pour réaliser des HEA aux propriétés exceptionnelles diffèrent de ceux de conception traditionnelle des alliages.

Un nombre limité de HEA monophasés ont été signalés, et la recherche a montré qu'une sélection aléatoire de cinq éléments principaux est peu susceptible d'induire la formation d'une solution solide stable.

La recherche actuelle sur les HEA se concentre principalement sur les systèmes d'alliage qui présentent normalement un système cubique centré (BCC), un système cubique à faces centrées (FCC) ou des mélanges alternés des deux structures cristallines.

Comme l'ont souligné Miracle et al. Les études à ce jour concernent essentiellement les phases BCC et FCC (~56 % FCC et ~43 % BCC), avec seulement 1% de phases hexagonales compactes (HCP). Ainsi, les études des HEA à structure hexagonale sont relativement rares et motivent beaucoup de curiosité scientifique [1].

Parmi les HEA, CoCrFeMnNi, HfNbTaTiZr et DyGdHoTbY sont des représentants classiques des HEA monophasés équimolaires en FCC, BCC et Hexagonale compacte HCP, respectivement. Les deux définitions des HEA ont été décrits, respectivement. Il y a deux restrictions pour le premier, monophasé et équimolaire. Par conséquent, la recherche des HEA avec une structure en solution solide monophasée et plus de cinq éléments principaux est un objectif de recherche depuis des décennies. Avec la connaissance approfondie des HEA, ces deux restrictions ont été cassées. Maintenant, les HEA à phases complexes non équimolaires (la matrice est une solution solide) sont une partie importante des HEA. Par conséquent, les alliages à forte entropie peuvent être divisés en première et deuxième générations.

Les HEA non-équimolaires à phases complexes pourront être modifiés à l'avenir pour améliorer leurs performances en changeant les compositions et en ajoutant des composants mineurs pour maintenir une certaine phase en condition spéciale, ou formant une deuxième phase pour renforcement par précipitation ou renforcement composite,

comme le TRIP (transformation-induced plasticity)

Comme indiqué dans la définition des HEA, la composition, la nature de la phase et les propriétés thermodynamiques (entropie) jouent rôle critique sur les propriétés des HEA.

[2]

## **1.2) Deuxième génération des HEA :**

La deuxième génération d'HEA, en revanche, a été développée à l'aide de structures cristallines plus complexes telles que l'hexagonal compact (HCP), ce qui permet d'améliorer encore les propriétés mécaniques et physiques.

Les HEAs de 2e et 3e génération correspondent à la volonté des chercheurs de baisser la densité et de conférer une résistance à la corrosion à ces alliages. À cette fin, certains des éléments les plus lourds, tels que W, Mo et Ta, ont été éliminés ou réduits en quantité, tout en passivant les éléments qui offrent une protection contre la corrosion, tels que Cr, Ti, Zr et Al, ont été introduits. [3].

Voici quelques exemples spécifiques d'HEA de deuxième génération et de leurs compositions chimiques :

CoCrFeMnNi - composé de cobalt, chrome, fer, manganèse et nickel

FeCoCrNiMo0.2 - composé de fer, cobalt, chrome, nickel et molybdène

TiZrHfNbTa - composé de titane, zirconium, hafnium, niobium et tantale

Les HEA de deuxième génération ont attiré une attention particulière en raison de leurs propriétés uniques, telles qu'une résistance élevée, une excellente ductilité et une bonne stabilité thermique, qui en font des candidats prometteurs pour une large gamme d'applications d'ingénierie.

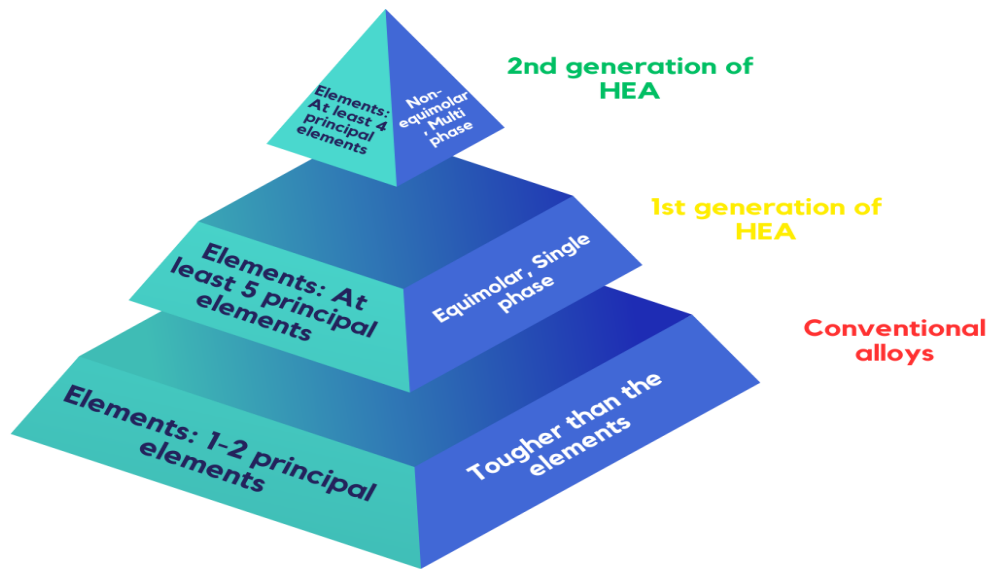
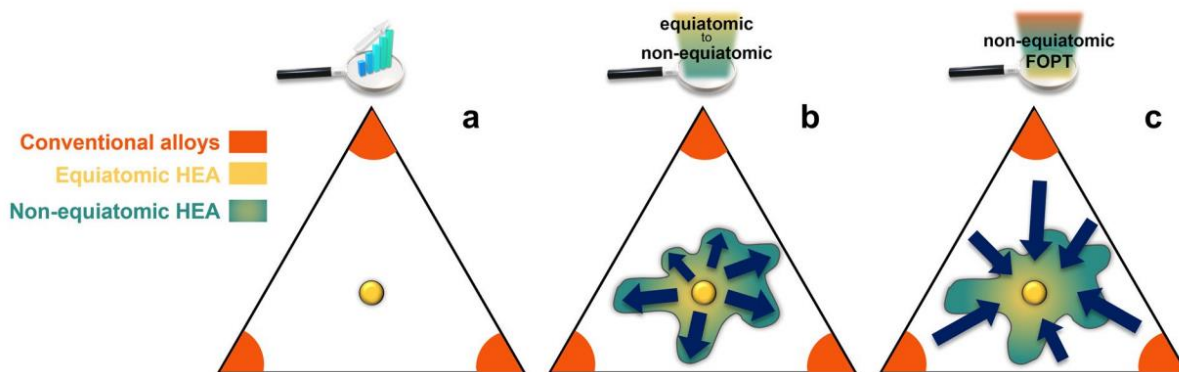


Figure 3 : Le développement des alliages.

Classification	Component	Feature	Composition	Atoms arrangement	Typical alloys
The traditional alloys	1~2 principal elements	Tougher than the elementary substance			Fe-Ni, Fe-C, Cu-Al, Al-Mg
The 1 <sup>st</sup> generation HEAs	At least 5 principal elements	Single phase, equimolar			CoCrFeNiMn, AlCoCrFeNi
The 2 <sup>nd</sup> generation HEAs	At least 4 principal elements	Dual or complex phases, non-equimolar			NbMoTaW, Al <sub>0.3</sub> CoCrFeNi, Fe <sub>50</sub> Mn <sub>30</sub> Cr <sub>10</sub> Co <sub>10</sub>

Tableau 1 : Caractéristiques des deux générations de HEA.



**Figure 4 :** Les différentes approches adoptées pour la conception des HEA magnéto-caloriques :  
 (a) nombre croissant d'éléments principaux, (b) allant de compositions HEA équiatomiques à non équiatomiques et (c) stratégie de recherche de propriété ciblée.

### Définition des HEA :

Le développement des Alliages à forte entropie a suscité un énorme intérêt pour de nombreuses applications industrielles, en raison de leurs propriétés étendues. Avec une série d'éléments dans de grandes proportions, ils se composent de cinq substances principales ou plus. Récemment, les alliages à haute entropie (HEA) ont attiré de plus en plus d'attention en raison de leurs compositions, microstructures et propriétés ajustables. Ils sont vaguement définis comme solides alliages en solution qui contiennent plus de cinq éléments principaux en pourcentage atomique égal ou presque égal (at. %). Normalement, la fraction atomique de chaque composant est supérieure à 5 at.%. Les alliages équi-molaires multi-composants doivent être situés au centre d'un diagramme de phases multi-composants, et leur entropie de configuration du mélange atteint son maximum ( $RLnN$  ; R est la constante des gaz et N le nombre de composant dans le système) pour une phase de solution. Ces alliages sont définis comme des HEA par Yeh et al. Et nommé par Cantor et al. Comme alliages multi-composants. Les deux renvoient au même concept. Il y a également d'autres noms, tels que les alliages multiéléments principaux, les alliages équi-molaires, le rapport équiatomique alliages, alliages de substitution et alliages multi-composants.

Cantor et al ont souligné qu'une stratégie de développement d'alliage conventionnel

conduit à une énorme quantité de connaissances sur les alliages à base d'un ou deux composants, mais peu ou pas de connaissances sur les alliages contenant plusieurs composants principaux dans des proportions presque égales. Les travaux théoriques et expérimentaux sur l'occurrence, la structure et les propriétés des phases cristallines ont été limités aux alliages à base d'un ou deux composants principaux. Ainsi, l'information et la compréhension sont hautement développées sur des alliages proches des coins et des bords d'un diagramme de phases à plusieurs composants, avec beaucoup moins de connaissances sur les alliages situés au centre du diagramme de phase

HEA sont devenus une nouvelle recherche s'intégrant dans les matériaux communauté dans le dernier 14 ans. D'abord Le nombre d'éditions sur ce sujet a énormément grandi depuis l'éditions en 2004. HEA contient plusieurs éléments majeurs avec dehors un clair élément de base dans le contraste pour conventionnel métallique alliages. L'idée derrière ce nouveau concept est ce qu'il est possible pour stabilisant une seule phase solution solide (SS) par réduction Gibbs libre énergie, évite la formation d'intermétallique fragile composés (IC). Ainsi, les alliages sont composés de cinq ou plus éléments métalliques dans équimolaire ou presque équimolaire concentrations. HEA ont beaucoup plus haut mélange entropie valeur que les alliages traditionnels dans l'état liquide ou dans l'état SS.

### **3) Les différents types d'alliage à fortes entropies :**

#### **3.1) Différents types d'alliages :**

L'un des types les plus courants d'alliages à haute entropie est les alliages avec une solution solide simple. Ces alliages ne contiennent qu'une seule phase de solution solide, ce qui signifie que tous les éléments sont répartis de manière homogène dans le matériau. Des exemples de ces alliages comprennent les systèmes AlCoCrFeNi et FeNiCoCrMn.

Un autre type d'alliages à haute entropie est les alliages avec une solution solide complexe. Ces alliages contiennent deux ou plusieurs phases de solution solide, ce qui signifie que les éléments ne sont pas répartis de manière homogène dans le matériau. Des exemples de ces alliages comprennent les systèmes AlCoCrFeNiCu et AlCoCrFeNiMn.

Les alliages à haute entropie intermétalliques sont un autre type qui contient des phases intermétalliques, qui sont des composés formés par la combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques. Des exemples de ces alliages comprennent les systèmes FeCoNiCrAl et NiCoCrFeMn.

Les alliages à haute entropie amorphes sont un type unique d'alliages à haute entropie qui n'ont pas de structure ordonnée à longue portée et sont caractérisés par leur apparence semblable à du verre. Des exemples de ces alliages comprennent les systèmes ZrCuNiAl et ZrTiNiCuBe.

Les alliages à haute entropie nanocristallins sont un type qui a des tailles de grain dans la plage nanométrique et présente d'excellentes propriétés mécaniques. Des exemples de ces alliages comprennent les systèmes AlCoCrFeNiCu et CuCoNiFeCrMn.

#### **4) Différentes méthodes d'élaborations**

Différentes méthodes d'élaborations sont utilisées pour obtenir des HEA :

##### **4.1) SPS :**

Spark plasma sintering (SPS), également appelé processus d'activation par impulsion assistée par pression ou processus électrique pulsé le procédé de frittage actuel (PECS), est une technologie prometteuse pour un traitement innovant dans le domaine des nouvelles la fabrication des matériaux au 21e siècle.

Le SPS est une technique de synthèse et de traitement qui permet le frittage et la liaison par frittage à faible température et sur de courtes périodes en chargeant les intervalles entre les particules de poudre avec de l'énergie électrique et appliquer efficacement un plasma d'étincelle à haute température généré à un stade initial d'excitation momentanée, et Un champ électromagnétique et/ou échauffement par effet joule par courant continu ON et OFF DC pulsé fort avec une faible tension. Comme le montre la figure 1, la méthode est un solide compressif et un grand courant électrique d'impulsion énergisant

technique de frittage qui a récemment beaucoup attiré l'attention comme l'une des méthodes de frittage rapide les plus récentes avec contrôle précis de la densité énergétique.

C'est un nouveau frittage processus caractérisé par des économies d'énergie et une consolidation à grande vitesse et a une faible consommation d'énergie comprise entre 1/5 et 1/3 par rapport aux techniques de frittage conventionnelles tel que le frittage sans pression (PLS), le frittage par presse à chaud (HP) et le pressage isostatique à chaud (HIP). Le système les perspectives sont similaires à un appareil de presse à chaud conventionnel sans élément chauffant extérieur.

Cependant, le SPS a démontré les différents résultats de frittage supérieurs pour par exemple un effet de personnalisation structurelle, minimisant le grain croissance, amélioration de l'électro-migration et forte effet d'orientation préférentielle dans le traitement SPS. Cet article présente la récente technologie SPS, la méthode, développement des systèmes SPS et de ses applications.

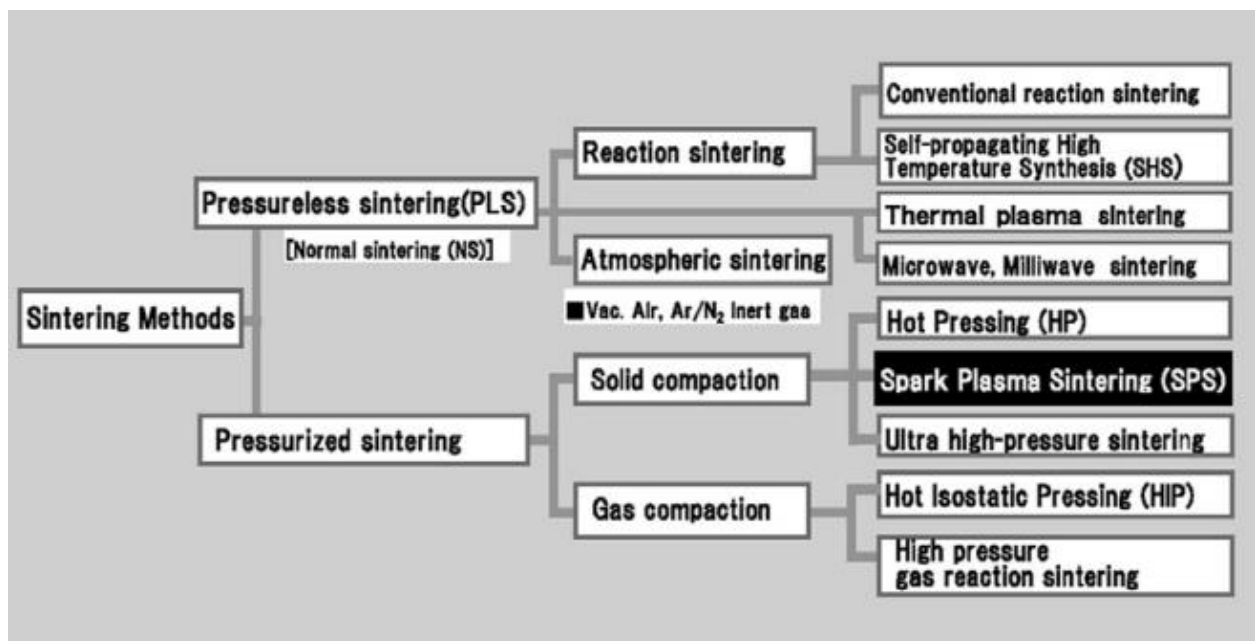


Figure 5 : Les méthodes de frittage.

#### 4.1.1) Contexte historique :

Depuis deux décennies, le frittage par plasma étincelant (SPS) méthode est d'un grand intérêt pour la poudre et la poudre l'industrie de la métallurgie et aux chercheurs en matériaux de milieu universitaire pour la fabrication de produits et de pointe recherche et développement de matériaux.

C'est généralement bien su que le SPS est une technologie de traitement avancée pour produire une nanostructure homogène très dense compacts frittés, matériaux à gradient fonctionnel (FGM), céramique fine, matériaux composites, nouvelle résistance à l'usure matériaux, semi-conducteurs thermoélectriques et biomatériaux. Aujourd'hui au Japon, un certain nombre de produits SPS pour différentes industries ont déjà été réalisées.

Le SSP est maintenant en train de quitter le milieu scientifique et/ou la R&D du niveau des matériaux prototypes au produit pratique à usage industriel étape dans le domaine de l'industrie des moules et matrices, outils de coupe l'industrie, l'industrie électronique et l'industrie automobile.

Une technique similaire au SPS a été étudiée pour la première fois en Allemagne vers 1910 qui était une énergisation électrique appliquée technique de consolidation d'un matériau pulvérulent. Aux Etats-Unis, G. F. Tayler a breveté la première méthode de frittage par résistance pour les tôles en 1933. Par la suite, G.D. Cremer obtenu un brevet américain pour la méthode de frittage du cuivre, des matériaux en poudre de laiton ou d'aluminium. Ils étaient considérés comme l'origine d'un pressage à chaud actuel (HP) technique qui applique couramment une haute fréquence méthode de chauffage par induction. Le SPS a été initialement inventé au Japon sous le nom de "frittage par étincelle (SS)" en 1962 par Dr Kiyoshi Inoue de Japax Inc. En 1989, le SPS actuel a été introduit par Sumitomo Coal Mining Co., Ltd (Japon), et a été développé comme technique de frittage de troisième génération pour faire progresser la première génération de frittage par étincelle et la deuxième génération de frittage activé par plasma (PAS) d'Inoue-Japax Research Inc. Comme le montre la figure 2, les progrès historiques de la technologie SPS sont indiqués par la relation entre effet de taille et effet de forme contenant des fonctionnalités, reproductibilité et productivité. Recherche et développement pour la mise en œuvre de méthodes SPS avancées et des systèmes ont été lancés pour concevoir du matériel pratique et logiciels pour applications industrielles. Suivant le développement de

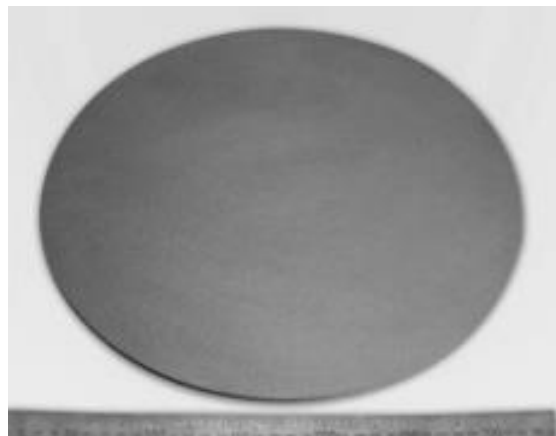


systèmes SPS à usage expérimental de type boîte pour la préparation de nouveaux matériaux et un type ouvert à tête unique systèmes de frittage d'introduction à production limitée, de 2001 à 2009 en tant que technologie de quatrième génération pour accueillir pour le domaine de la fabrication de produits, cinq styles de base des systèmes de production SPS du milieu à l'échelle de la production de masse ont été développés. Comme en conséquence, la fabrication de divers nouveaux matériaux avancés et des produits industriels a été présentée. Le système de 4ème génération a remplacé les processus de fabrication traditionnels existants par des processus utilisés en poudre, et diviser la technologie SPS en quatre types de SPS le traitement et les méthodes, à savoir la disponibilité confirmée, n'étaient pas seulement un frittage, mais aussi une phase solide collage et assemblage par diffusion, une modification de surface, et une technique de synthèse pour un exemple de fabrication monocristalline comme le champ SPS.

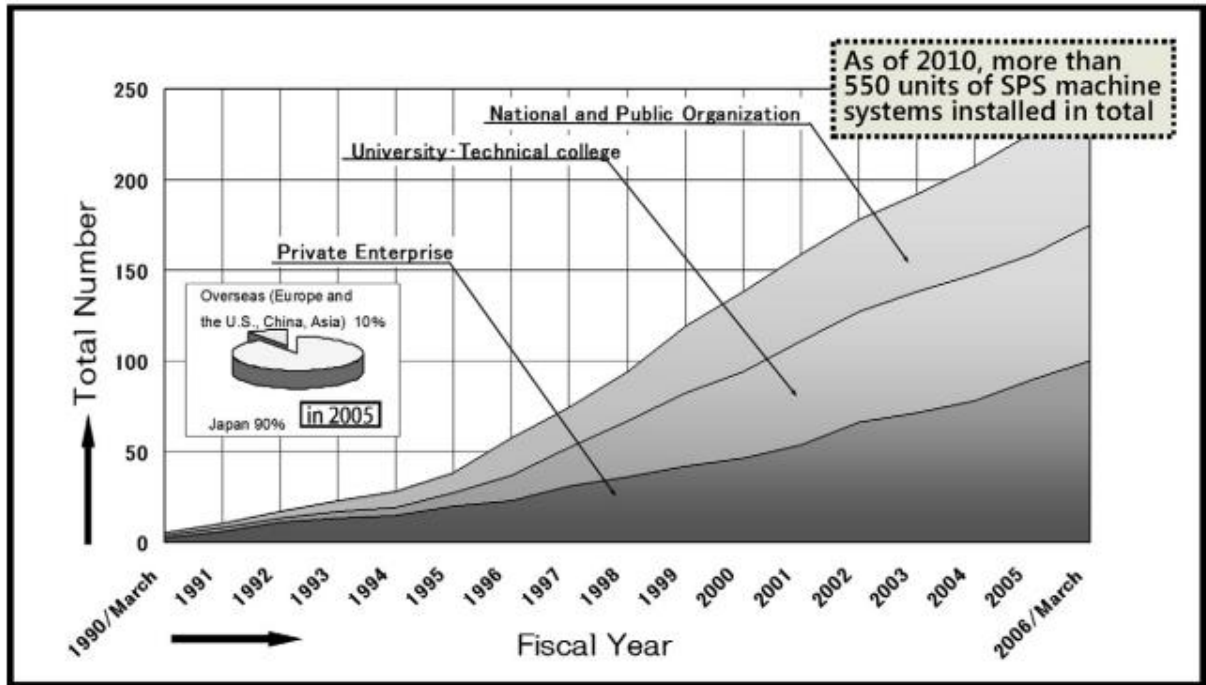
Après 2010, cela s'appellera le début d'une approche plus pratique ère de fabrication, les progrès de la technologie SPS sont maintenant entrer dans la 5ème génération de « SPS avancés » avec appareil SPS personnalisé. La figure 3 montre un exemple d'un centre d'emplois SPS au Japon, un grand atelier de céramique échantillon et nombre total de systèmes de machines SPS produit et installé de 1990 à début 2010. À l'augmentation des fabricants de SPS à l'échelle internationale ces dernières années, plus de 550 unités de machines SPS ont déjà travaillé dans le monde environ.



**Figure 6 :** SPS centre en japon.  
Compactage.



**Figure 7 :** 300mm large Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SPS



**Figure 8 :** Utilisation croissante des machines SPS dans le monde (unités SPS produites et installées, 1990-2010).

#### 4.1.2) Matériaux appropriés pour le procédé SPS :

Le tableau 2 représente un exemple de matériaux appropriés pour SPS traitement. La figure est un exemple typique de frittage SPS effet sur le matériau céramique nano-SiC dans la croissance des grains et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en termes de dureté HV. Le tableau 3 montre une comparaison de caractéristiques sur la méthode SPS et à chaud conventionnel presse (HP) frittage. Le processus SPS présente des caractéristiques très élevées efficacité thermique en raison du chauffage direct de la moule en graphite de frittage et matériaux en poudre comprimés par un grand courant continu pulsé. Il peut facilement consolider un compact fritté homogène, à haute densité et de haute qualité en raison du chauffage uniforme, de la purification de surface et d'activation rendue possible en dispersant le point d'étincelle.

**TABLE** Suitable Materials for SPS Process

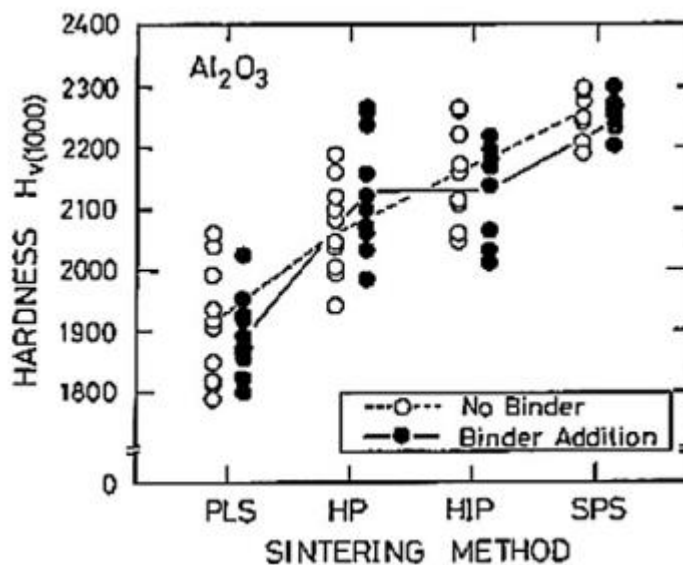
Classification	Materials for SPS processing
Metals	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Ni, Cr, Mo, Sn, Ti, W, Be virtually any metal possible
Ceramics	Oxides $Al_2O_3$ , mulite, $ZrO_2$ , MgO, $SiO_2$ , $TiO_2$ , $HfO_2$
	Carbides SiC, $B_4C$ , TaC, TiC, WC, ZrC, VC
	Nitrides $Si_3N_4$ , TaN, TiN, AlN, ZrN, VN
	Borides $TiB_2$ , $HfB_2$ , $LaB_6$ , $ZrB_2$ , $VB_2$ , $MgB_2$
	Fluorides LiF, $CaF_2$ , $MgF_2$
Cermets	$Si_3N_4 + Ni$ , $Al_2O_3 + Ni$ , $ZrO_2 + Ni$
	$Al_2O_3 + Ti$ , $ZrO_2 + SUS$ , $Al_2O_3 + SUS$
	WC + Co, WC + Ni, TiC + TiN + Ni, BN + Fe,
Intermetallic compounds	TiAl, $MoSi_2$ , $Si_3Zr_5$ , NiAl
	$NbCo$ , $Nb_3Al$ , $LaBaCuSO_4$ , $Sm_2Co_{17}$
Other materials	Organic materials (polyimide, etc.), FRM, FRC, CNT composite materials

**TABLE** Comparison of Characteristics on SPS Vs HP

		SPS sintering	HP sintering
Temperature gradient sintering		⊙	×
Grain boundary controlled sintering		⊙	×
Fine crystalline structure controlled sintering		⊙	×
Temperature rise rate		⊙	×
Sintering time	Temperature rise time	Fast	Slow
	Holding time	Short	Long
Homogeneous sintering		○	○
Expandability		⊙	△
Productivity		⊙	△
Investment in equipment		○	△
Running cost		⊙	△

⊙ excellent, ○ good, △ fair, × difficult

**Tableau 2** : matériaux appropriés pour le processus SPS. **Tableau 3** : comparaison des caractéristiques SPS vs HIP.



**Figure 9** : La méthode de frittage.

### 4.1.3) Principes du processus SPS :

#### 4.1.3.1) Configuration de base du système SPS :

La figure 5 montre la configuration de base d'un SPS typique système. Le système se compose d'une presse de frittage SPS machine avec un mécanisme de pressurisation vertical à axe unique, des électrodes de poinçon spécialement conçues incorporant un refroidisseur d'eau, une chambre à vide refroidie à l'eau, un vide/ mécanisme de contrôle de l'atmosphère air/argon-gaz, un DC spécial générateur de puissance de frittage pulsé, un contrôle de l'eau de refroidissement une unité, une unité de mesure et de contrôle de la position de l'axe Z, des unités de mesure et de contrôle de la température, une pression appliquée unité d'affichage et divers dispositifs de verrouillage de sécurité.

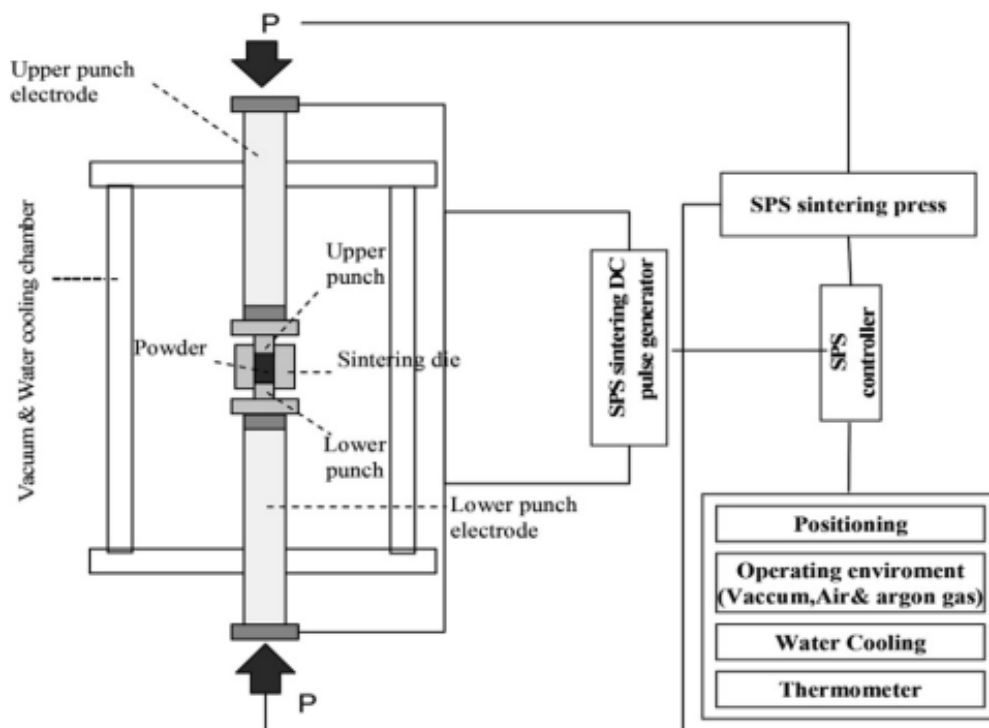


Figure 10 : Configuration de base du système SPS.

#### 4.1.3.2) Mécanisme du processus SPS :

Malgré de nombreuses années de travaux de recherche concernant le SPS mécanisme par de nombreux chercheurs en matériaux, l'effet SPS, en d'autres termes, l'effet du courant élevé pulsé sur la génération de plasma d'étincelle, propriétés particulières dans matériaux consolidés, reste encore floue.



**Figure 11** : Appareil SPS de taille moyenne. (Gauche: Sumitomo Coal Mining Co., Ltd; Droit: Sinter Land Inc.) Pour la version couleur de cette figure, le lecteur est renvoyé à la version en ligne de ce livre.

Le processus SPS est un phénomène de traitement dynamique hors d'équilibre qui varie d'un stade précoce à un stade ultérieur stade de frittage ainsi que les caractéristiques du matériau ayant réagi. Cependant, ce qui suit est l'un des plus élémentaires idées proposées sur le mécanisme de traitement SPS. La méthode d'alimentation par impulsion CC ONeOFF génère plasma d'étincelle, (2) pression d'impact d'étincelle, (3) chauffage par joule, et (4) un effet de diffusion de champ électrique. Dans le SPS processus, les surfaces des particules de poudre sont plus facilement purifiées et activées que dans les systèmes électriques conventionnels les processus de frittage et les transferts de matière à la fois les niveaux micro et macro sont promus ; donc de haute qualité le compact fritté est obtenu à une température plus basse et en un temps plus court par rapport aux procédés conventionnels.

La figure 8 illustre un chemin de courant DC ONeOFF typique et comment le courant

d'impulsion circule à travers les particules de poudre à l'intérieur du frittage SPS à l'aide d'un matériau en poudre conducteur, d'une matrice et de poinçons en matériau graphite. Les procédés conventionnels de presse à chaud électrique utilisent du courant continu ou courant alternatif commercial, et les principaux facteurs favorisant frittage dans ces processus sont la chaleur joule générée par l'alimentation ( $I^2 R$ ) ou induction haute fréquence éléments chauffants et l'écoulement plastique des matériaux provoqué par la pression d'entraînement hydraulique ou mécanique.

Le procédé SPS est une technique de frittage électrique qui applique une tension d'impulsion CC ONeOFF et un courant élevé d'un générateur d'impulsions spécial à une poudre de particules, et, en plus des facteurs incitant au frittage décrit ci-dessus, il se décharge efficacement entre les particules de poudre se produisant au stade initial de l'impulsion énergisant pour le frittage. Lorsqu'une étincelle se produit, un champ de haute température avec un phénomène de pulvérisation est généré par plasma d'étincelle et la pression d'impact d'étincelle élimine les gaz adsorbants et les films d'oxyde et les impuretés existantes à la surface des particules de poudre. L'action de champ électromagnétique améliore la diffusion à grande vitesse en raison à la migration à grande vitesse des ions. L'application de la tension d'impulsion induit divers phénomènes comme indiqué dans Figure 9 en termes d'effets de l'impulsion DC ONeOFF méthode énergisante. En cas de SANS étincelles dues à matériau non conducteur utilisé ou l'impulsion énergisant conditions, cependant, on considère qu'il existe encore l'effet de l'activation du courant d'impulsion cc ON-OFF qu'améliore la friabilité et la densification taux sur le matériel. La grande énergie pulsée génère un effet de champ électromagnétique tel qu'une électro-migration et orientation préférentielle des cristaux.

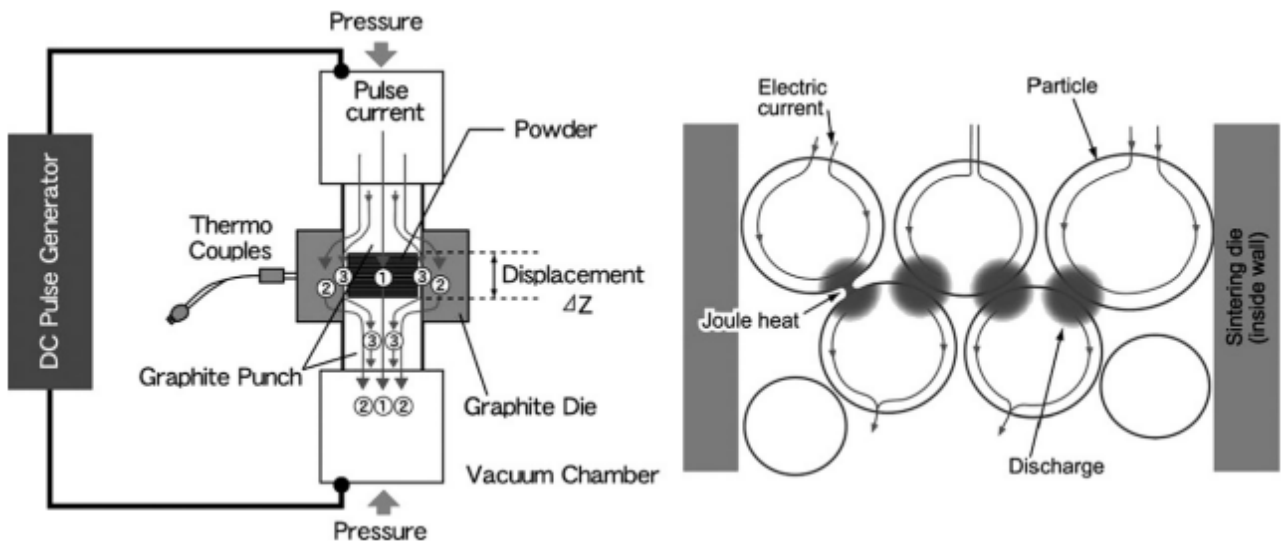


Figure 12 : Chemin de courant continu pulsé ONeOFF et flux de courant pulsé à travers les particules de poudre.

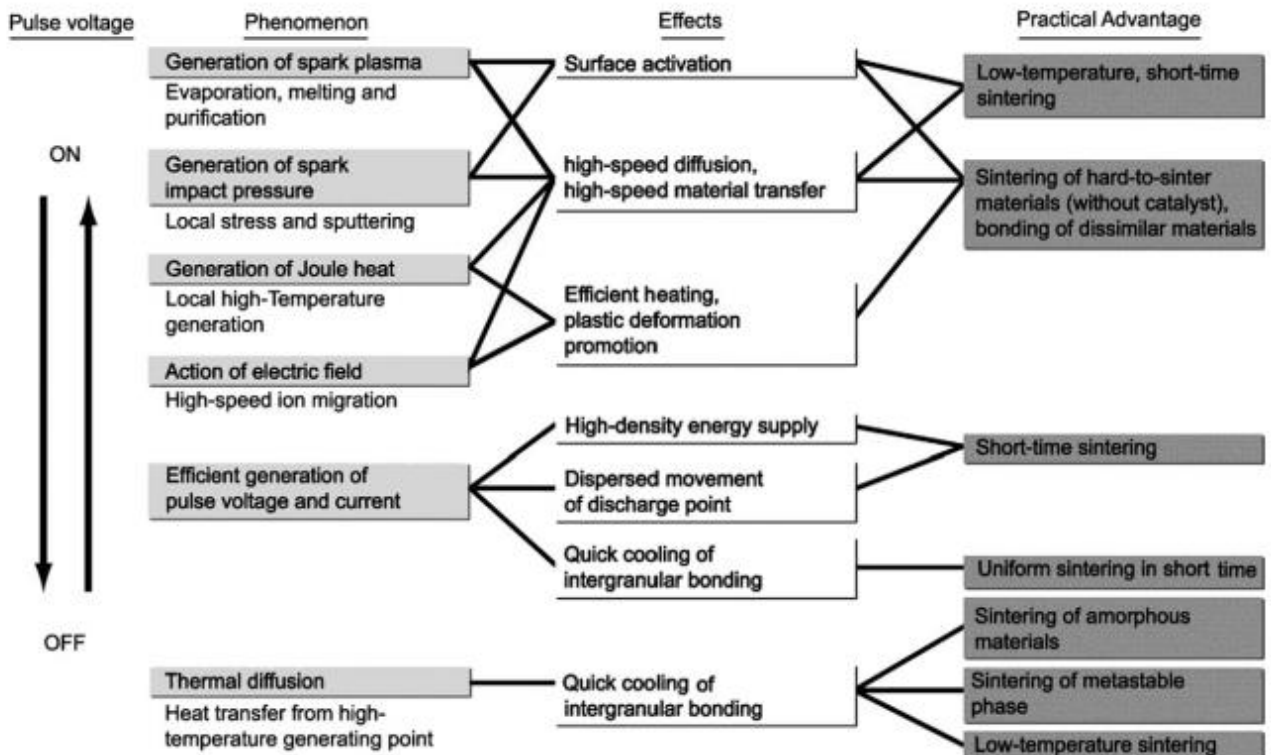


Figure 13 : Effets de l'alimentation par impulsion CC ONeOFF.

## **Conclusion :**

Comme mentionné précédemment, l'un des principaux défis de la technologie SPS est représenté par la possibilité de contrôler la température distribution pendant le processus de frittage ; un problème qui est particulièrement pertinent dans le cas de très grands échantillons. Nous avons vu comme un Une façon d'atténuer ce problème réside dans l'optimisation de la conception de l'outil par la modélisation numérique. Une telle approche, cependant, prend du temps et doit être répété chaque fois qu'une modification de la taille ou de la géométrie de l'échantillon est requise. Un usage plus général Cette approche implique l'utilisation d'une source de chauffage secondaire, permettant une distribution de température plus uniforme.

L'utilisation d'un l'élément chauffant secondaire permet également d'atténuer l'autre facteur affectant la mise à l'échelle du SPS, représenté par le maximum puissance autorisée par le fournisseur d'énergie SPS. Les machines permettant d'utiliser deux méthodes de chauffage en même temps sont généralement identifiées par le terme « SPS hybride » et sont devenues disponibles dans le commerce au cours des dernières années. Deux méthodes différentes de chauffage secondaire sont généralement utilisées : four à résistance classique et chauffage par induction. La première approche est moins coûteuse, mais elle va en quelque sorte en conflit avec la caractéristique la plus typique du SPS, représentée par la possibilité d'utiliser des taux de chauffage rapides. Dans ce le respect du chauffage par induction est plus congruent et a reçu plus d'attention. Un exemple de configuration typique utilisée dans un SPS hybride avec chauffage par induction est illustré à la Fig. 15. Malgré leurs avantages, l'utilisation d'un SPS hybride est encore très limitée, en partie en raison du coût élevé de l'appareil, mais semblent très prometteurs lorsque la mise à l'échelle vers de très grandes dimensions d'échantillons est cruciale pour l'application.





## **Chapitre II :**

# **Généralité Sur Laméthode d'élaboration**

## **'Mécano synthèse'**



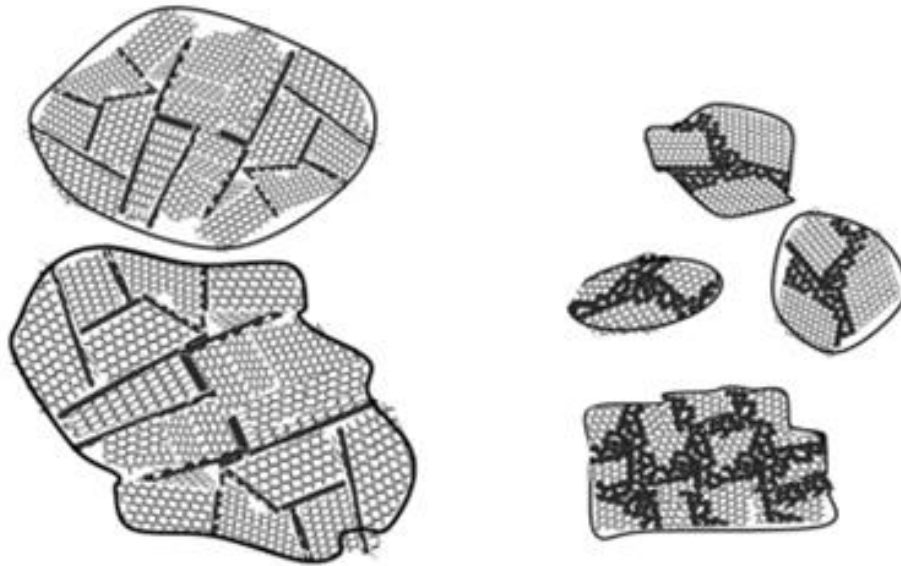
## 1) Introduction à la mécano synthèse :

La réaction chimique à l'état solide est attribuée à la réaction chimique effectuée à une température à laquelle les réactifs sont solides. Dans la plupart des réactions chimiques à l'état solide, le volume de réaction diminue continuellement à mesure que les réactifs sont séparés spatialement par les produits. En conséquence, la cinétique des réactions chimiques à l'état solide est limitée par la vitesse à laquelle les espèces réactives sont capables de diffuser à travers les limites de phase et à travers les couches de produit intermédiaires. Par conséquent, la technique conventionnelle à l'état solide nécessite invariablement l'utilisation de températures de traitement élevées pour garantir que le taux de diffusion est maintenu.

Depuis quelques décennies, le broyage a évolué d'une technique basique qui consiste à réduire la taille des particules permettant l'obtention de poudres homogènes, en une technique produisant des matériaux améliorés ou des nouvelles phases [4]. La mécano synthèse est une technique de broyage à très haute énergie (high energy milling) qui consiste en une technique de traitement de poudre à l'état solide. Ce procédé nous permet d'obtenir des phases cristallines ou nanocristallines métastables et aussi de transformer des phases cristallines en phases amorphes. Les matériaux nanocristallins obtenus par mécano synthèse ont fait l'objet de nombreuses recherches au cours des deux dernières décennies et leur compréhension a considérablement progressé, en particulier ces dernières années. Comme leur nom l'indique, il s'agit de poly cristaux monophasés ou multi phases avec une granulométrie à l'échelle nanométrique (1 – 100 nm), de sorte qu'environ la moitié du matériau en volume est constituée de joints de grains ou d'interphases [5-6]. Cette technique permet de mélanger et de combiner des solides allant de l'échelle micrométrique d'une particule de poudre, tandis que les cristallites (grains qui constituent la particule) sont réduites à une taille nanométrique, ce qui permet d'obtenir des matériaux nanostructures [4].

La mécano synthèse a été étudiée et appliquée dans divers domaines, notamment la science des matériaux, la chimie du solide et la nanotechnologie. Il s'agit d'une technique prometteuse pour la synthèse de nouveaux matériaux, car il s'agit d'une méthode simple et économique qui peut être utilisée pour produire une large gamme de matériaux aux propriétés sur mesure. Cependant, un contrôle minutieux des paramètres mécaniques est nécessaire pour éviter des changements indésirables dans les propriétés du matériau, et le processus peut prendre du temps.

Dans l'ensemble, la mécano synthèse est un outil puissant pour la synthèse de matériaux hors équilibre aux propriétés uniques, et elle a le potentiel d'ouvrir de nouvelles voies pour le développement de matériaux avancés aux propriétés sur mesure.



particules micrométriques  
avec des cristallites  
micrométriques

**Avant**

particules micrométriques  
avec des cristallites  
nanométriques

**Après**

**Figure 14 :** Schéma montrant l'effet de la mécano synthèse sur les particules et les grains.

## **2) Historique of mécano synthèse :**

John S .Benjamin et ses collègues du Laboratoire de recherche Paul D. Merica du International Nickel Company (INCO) a développé le procédé vers 1966. Le technique était le résultat d'une longue recherche pour produire un superalliage à base de nickel pour le gaz applications de turbine qui combinent la résistance à haute température de la dispersion d'oxyde et la résistance à température intermédiaire du précipité de. La corrosion nécessaire et la résistance à l'oxydation ont également été incluses dans l'alliage par des additions d'alliage appropriées.

Benjamin a résumé le contexte historique du processus et le travail de fond qui a conduit à l'élaboration du présent procédé.

### **2.1) Le contexte historique :**

Le durcissement par précipitation et le renforcement de la dispersion des oxydes dans les systèmes d'alliage ont été connue dans les années 1960. Le durcissement par précipitation dans le nickel a été signalé pour la première fois par Chevenard en 1929. Le développement rapide des alliages durcis par vieillissement  $\gamma$  a eu lieu dans les années 1940 alors qu'une technologie de matériaux habilitants pour la turbine à gaz des avions. Multi composant alliages, contenant 10 éléments ou plus, et contenant simultanément plus de 50% de la phase de renforcement du  $\gamma$ , étaient d'usage courant en 1966.

On savait également que la résistance des métaux à haute température pouvait être augmentée par l'ajout volontaire d'une fine dispersion d'oxydes réfractaires insolubles. L'origine pourrait remonter aux premiers travaux de Coolidge sur le tungstène dispersé dans la thorie. Le principe a également été appliqué à l'aluminium par Irmann en 1949 et au nickel par Alexander et al. En 1961. Bien que de nombreuses méthodes puissent être utilisées pour produire de telles dispersions dans des systèmes métalliques simples, ces techniques n'étaient pas applicables à la production de matériaux plus fortement alliés tels que ceux requis pour les moteurs à turbine à gaz. Par exemple, les techniques conventionnelles de métallurgie des poudres, n'ont pas produit une dispersion adéquate ou n'a pas permis l'utilisation de réactifs éléments d'alliage tels que le chrome et l'aluminium, qui confèrent le nécessaire caractéristique des propriétés, y compris la résistance à la corrosion et la température intermédiaire force.

Au début des années 1960, INCO a mis au point un procédé de fabrication de graphite

alliages d'aluminium en injectant des particules de graphite revêtues de nickel dans un aluminium fondu bain par barbotage d'argon. Une modification de la même technique a été essayée pour inoculer alliages à base de nickel avec une dispersion de fines particules d'oxyde réfractaire recouvertes de nickel.

Le but du revêtement de nickel était de rendre les particules d'oxyde normalement non mouillées mouillable par un alliage nickel-chrome. Les premières expériences utilisaient du zirconium recouvert de métal oxyde, qui n'a pas donné le résultat souhaité. Une analyse approfondie a révélé que l'expérience a échoué parce que le vendeur avait fourni de la poudre recouverte de zircone du nickel plutôt que de la zircone nickelée ! Étant donné que la réaction de l'aluminium avec le nickel est fortement exothermique, la chaleur dégagée nettoie la surface du graphite et réduit l'énergie de surface. Sur cette base, on a supposé que le revêtement du réfractaire l'oxyde d'aluminium serait idéal pour produire la réaction exothermique. Cela a aussi fait pas réussi. Lorsque d'autres tentatives ont également échoué à donner le résultat souhaité, en désespoir de cause, les chercheurs se sont tournés vers le processus de broyage à boulets.

## **2.2) Développement du broyage à haute énergie :**

Le broyage à billes a été appliqué au revêtement de carbure de tungstène avec du cobalt pendant longtemps. Ainsi, on savait que le broyage à billes pouvait être utilisé pour revêtir des phases dures telles que comme le carbure de tungstène avec une phase douce comme le cobalt ou le nickel. On savait aussi que les particules de poudre métallique pourraient être fracturées lorsqu'elles sont soumises à une forte déformation plastique. Cependant, si des particules de poudre de métal ductile sont utilisées, la soudure à froid entre elles empêcherait la fragmentation des particules. Par conséquent, à un moment donné, le soudage à froid pourrait être aussi rapide que la fracturation. Cette soudure à froid pourrait être évitée ou minimisée en employant des produits chimiques spéciaux qui agissent comme des tensioactifs, tels que l'acide stéarique. Par conséquent, le soudage à froid pourrait être minimisé, permettant à la rupture de se produire plus facilement et efficacement pour produire des particules plus fines. Un autre problème avec les particules de poudre très fines, notamment ceux contenant des éléments réactifs tels que le chrome ou l'aluminium, était qu'ils sont au pire pyrophoriques ou captent au mieux de grandes quantités d'oxygène. La réactivité de l'élément devait également être pris en considération ; l'aluminium dans un alliage nickel-aluminium dilué est ordres de grandeur moins réactifs

que l'aluminium pur. En tenant compte de tous ces facteurs considération, Benjamin a décidé de produire des particules de poudre composite en :

- \* Utilisation d'un broyeur à boulets à haute énergie pour favoriser la déformation plastique nécessaire au froid soudage et réduire les temps de processus.
- \* Utilisation d'un mélange de poudres d'alliages élémentaires et maîtres (cette dernière pour réduire la l'activité de l'élément, puisque l'on sait que l'activité dans un alliage ou un composé pourrait être beaucoup moins que dans un métal pur).
- \* Éliminer l'utilisation d'agents tensioactifs qui produiraient une fine poudre pyrophorique et contamineraient la poudre, et S'appuyer sur l'interaction constante entre le soudage et la fracturation pour obtenir une poudre à structure interne affinée, mais présentant une granulométrie globale, qui était relativement grossière et donc stable. Le raffinement de la microstructure est une caractéristique commune des poudres produites par MA.

Cette méthode de fabrication des poudres composites reproduisait les propriétés de nickel dispersé dans la thorine synthétisée par un procédé complètement différent. Encouragé par ce succès, Benjamin et ses collègues ont mené des expériences pour produire un alliage nickel chrome-aluminium-titane contenant de la thorine comme dispersive. C'était aussi produit avec succès, d'abord dans un petit broyeur à haute vitesse et plus tard dans un 1 gallon broyeur à boulets agité. Cela a marqué la naissance de MA en tant que méthode pour produire une dispersion d'oxyde alliages renforcés (ODS) à l'échelle industrielle.

Au passage, on peut mentionner que ce procédé, tel que développé par Benjamin et ses collègues, était appelé « fraisage/mélange », mais Ewan C. Mac Queen, un avocat en brevets pour INCO, a inventé le terme d'alliage mécanique pour décrire le procédé dans la première demande de brevet, et ce terme est resté dans la littérature.

Pour une production réussie de superalliages ODS  $\gamma$  durcis, la synthèse des alliages de poudre avec une fine dispersion d'oxyde n'est que la première étape. L'utilisation commerciale de l'alliage nécessite que cette poudre soit consolidée à pleine densité, une microstructure appropriée être développé, et les propriétés désirées être obtenues. Ce ne sont pas des problèmes anodins pour ces alliages multi composants aux caractéristiques microstructurales fines. Ainsi, les problèmes supplémentaires à résoudre comprennent les suivants :

Choix de la méthode de consolidation des poudres - pressage à froid et frittage, ou pressage

isostatique à chaud, ou pressage à chaud sous vide, ou extrusion à chaud,

Si un pré compactage des poudres est nécessaire

Choix approprié du matériau de la boîte lors de l'extrusion pour correspondre au plastique caractéristiques de déformation de l'alliage Si une évacuation de la poudre est nécessaire avant la consolidation et, si oui, si la poudre doit être dégazée avant la mise en conserve, évacuée dans la boîte, ou chauffé pendant l'évacuation

Sélection appropriée des conditions d'extrusion à chaud - température, pression, extrusion ratio, et ainsi de suite Si un travail de post-extrusion était nécessaire pour développer des propriétés optimales à haute température

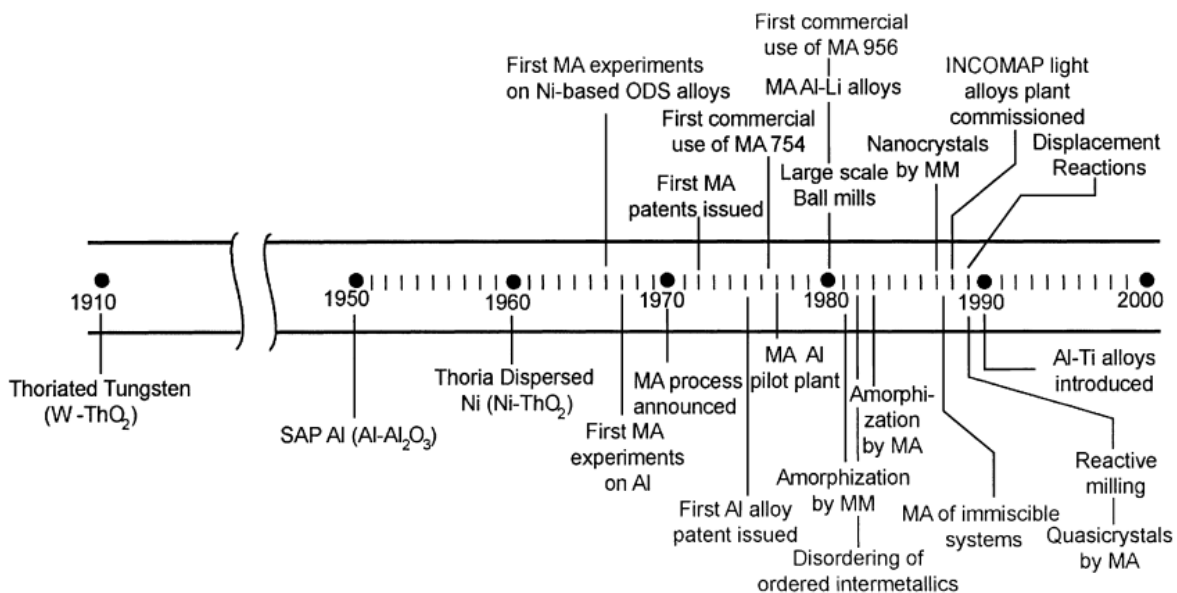
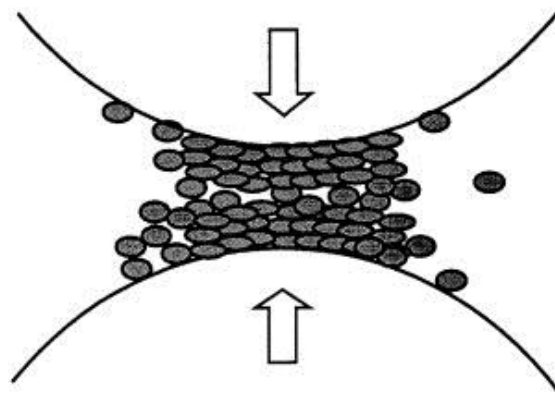


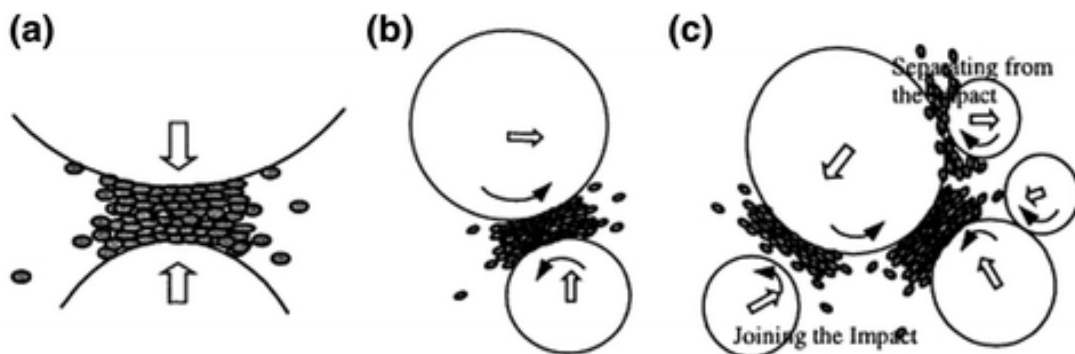
Figure 15 : Chronologie du développement de la mécano synthèse.

## 2) Types de broyeurs :

Le broyage est un procédé mécanique de fabrication des poudres. Cette technique est utilisée dans l'industrie, en grande partie, pour les matériaux fragiles mais elle est pratiquée aussi dans le cas des matériaux ductiles. La méthode consiste à placer la matière dans des jarres contenant des billes en acier très dur, la fragmentation s'ensuit sous l'effet des collisions des billes entre elles en piégeant les particules entre elles. Les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, ce qui permet un mélange des différents constituants.



**Figure 16 :** Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille.



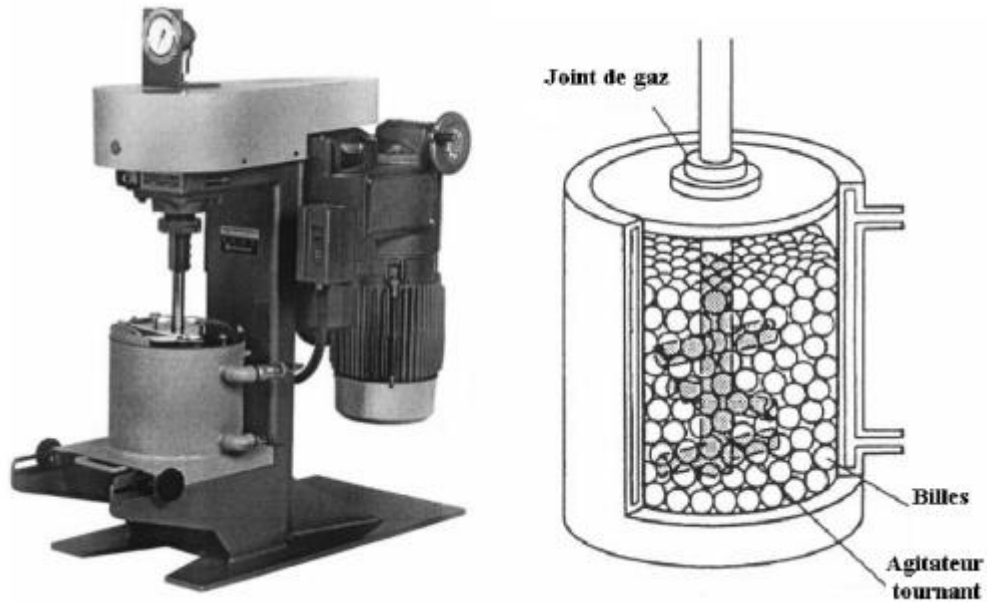
**(a) : impact frontal      (b) : choc oblique      (c) : impact multi-billes**

**Figure 17 :** Schéma de principe montrant les différentes formes d'impact pouvant survenir lors d'un broyage à boulets à haute énergie.

### 3.1) Broyeur attriteur :

Appelé aussi broyeur vertical, il est muni d'une cuve fixe et traverser par une tige équipée de bras qui viennent brasser le mélanges billes/poudre sous l'action d'un moteur tournant à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 tours par minute. Ce broyeur peut être utilisé pour la production d'un volume modéré de poudre avec un temps de broyage relativement court de l'ordre de quelques heures [7].

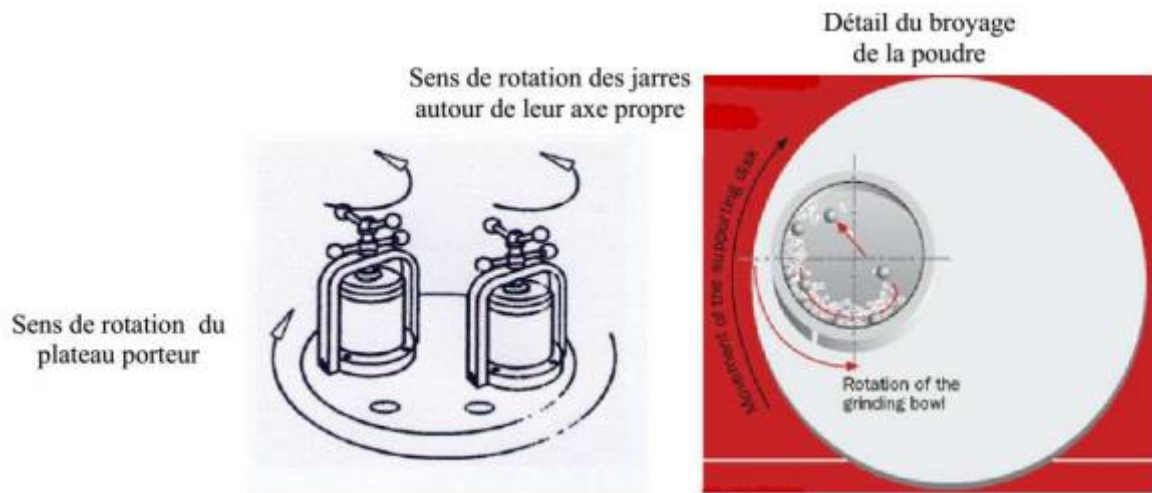




**Figure 18 :** Broyeur attritur [13].

### **3.2) Broyeur planétaire:**

Les broyeurs planétaires sont les plus utilisés dans les laboratoires car ils nécessitent une petite quantité de poudre (de l'ordre de quelques grammes), Dans ce type de broyeurs, les jarres tournent autour d'un axe vertical dans le sens inverse du plateau qui les porte à une vitesse de l'ordre de 1200 tours/mn, Les forces centrifuges créées par les rotations des jarres et du plateau sont appliquées au mélange de poudres et aux billes dans les jarres. Ainsi, les poudres sont fracturées et soudées sous une grande énergie d'impact [7].

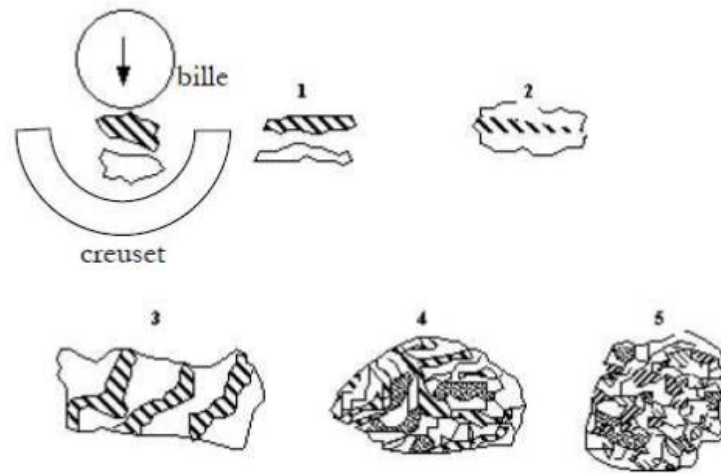


**Figure 19** : Schéma expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire [8].

### 3.3) Mécano synthèse (mechanical alloying) :

Appelé aussi broyage à haute énergie, cette technique a été développée par J. Benjamin dans les années 60 afin de disperser de très fines particules d'oxydes dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques, contrairement au broyage classique la mécano synthèse permet de synthétiser à température ambiante des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficile à obtenir par des méthodes classiques.

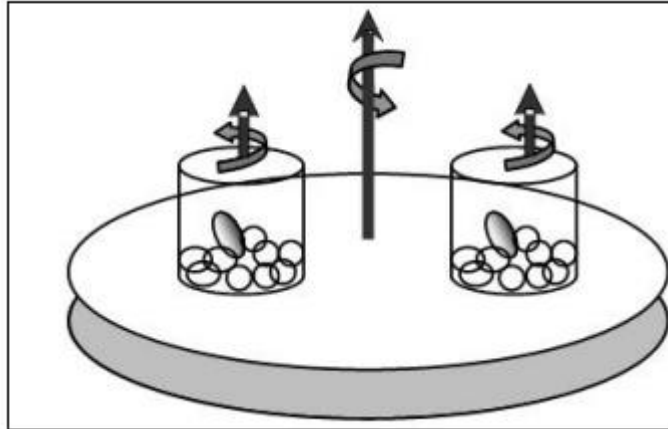
Le principe de la mécano synthèse consiste à agiter violemment, une poudre et des billes dans une enceinte étanche et souvent avec une atmosphère neutre pour éviter d'autres réactions, sous l'effet des collisions les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres conduisant à un mélange des différents constituants pour synthétiser un nouveau matériau [9].



**Figure 20** : Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures [11].

#### 4) Mécanismes de la mécano synthèse :

Mise en œuvre au cours de années 60 - 70 pour réaliser des alliages à base d'Aluminium renforcés par des nanoparticules d'oxydes ou de carbures, la mécano synthèse a connu un très net regain d'intérêt au début des années 80 avec la possibilité d'obtenir des phases amorphes (Co - Y (Yermakov et al, 1981) et Ni - Nb (Koch et al, 1983)) pour des alliages a priori difficiles à obtenir par les voies classiques telles que la fusion / solidification rapide. Le broyage à haute énergie est la fragmentation de particules mises dans un conteneur étanche contenant des billes en acier très dur ou en céramique. La fragmentation des particules résulte des efforts mécaniques élevés qu'elles subissent suite aux collisions intenses et répétées à grande fréquence entre les billes et entre ces dernières et la paroi du conteneur. Les déformations plastiques sont suivies de ruptures (fractures) et soudures entre les particules et aboutissent à la formation d'un mélange des différents constituants mis en jeu [7]. La réduction continue de la taille des particules et/ou des domaines monophasés fait que cette technique permet l'obtention de poudres nanostructures, stables ou métastables [8]. L'énergie de broyage, dont une partie se traduit par un échauffement du milieu, fait amorcer une réaction chimique entre les constituants et mis en jeu et produit une poudre de nature chimique nouvelle.



**Figure 21** : Schéma illustrant le principe de la mécano synthés.

#### **4.1) Broyage Mécanique : Mécanique et Physique**

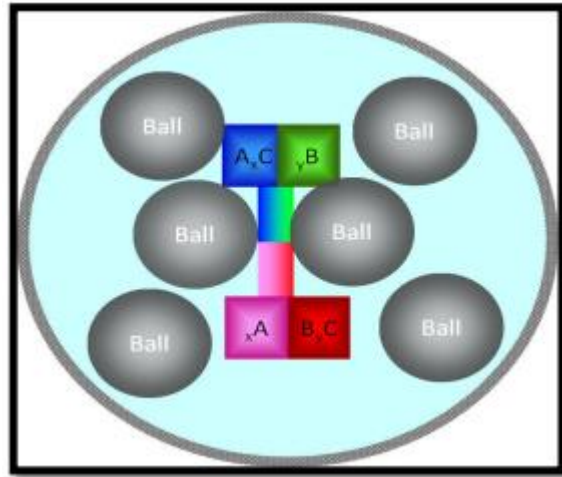
L'événement central dans le broyage mécanique est le collision balle-poudre-balle. Les particules de poudre sont piégées entre les billes en collision pendant le broyage et subissent des processus de déformation et/ou de rupture qui définissent la structure ultime de la poudre. La nature de ces processus dépend du comportement mécanique de la poudre composants, leurs équilibres de phase et l'état de contrainte pendant le broyage. Il convient de classer les composants de la poudre en :

- I.Ductile – ductile.
- II.Ductile – fragile.
- III.Fragile - fragile.

#### **4.2) Ductile – ductile :**

La description phénoménologique de la mécanique le broyage des composants ductiles (et des composants ductiles-fragiles) a été présenté pour la première fois par Benjamin et Volin (1974). Ils discutent de la mécanosynthèse des composants ductiles en termes de concurrence entre le soudage à froid et fracture. Ils ont divisé le processus de mécanosynthèse en cinq séquences délimitées par des observations en microscopie optique des poudres à différents stades de broyage.

Initialement, le micro-forgeage aplatit les poudres ductiles en plaques et fragmente les composants plus fragiles en particules plus fines.



**Figure 22 :** Collision bille-poudre-bille d'un mélange de poudres lors d'un broyage mécanique.

Le soudage à froid approfondi suit la première étape avec une structure lamellaire composite des composants ductiles sous forme de plaques. Au plus long temps de broyage, les particules de poudre composite sont en outre raffinées, les espacements lamellaires diminuent et les lamelles deviennent alambiquées. A ce stade, l'alliage commence, aidé par tout échauffement pouvant être introduit par le broyage, les chemins de diffusion améliorés des défauts de réseau créés par la déformation, et les chemins de diffusion raccourcis à mesure que les lamelles deviennent plus fines et plus alambiquées. Finalement, l'espacement lamellaire devient trop fin pour être résolu par optique microscopie. Avec un broyage continu, les composants qui présentent un mélange complet de solubilité solide aussi au niveau atomique, c'est-à-dire qu'un véritable alliage est formé. Benjamin (1976) a démontré que le vrai niveau atomique l'alliage s'est produit par alliage mécanique des alliages Ni-Cr par montrant que le comportement magnétique de la mécanique la poudre Ni-Cr alliée était identique aux alliages Ni-Cr de la même composition préparée par l'urgie classique des métaux en lingots.

#### **4.3) Ductiles – fragile :**

L'évolution de la microstructure lors du broyage mécanique des systèmes ductiles - fragiles a également été décrite phénoménologiquement. Les poudres dures et cassantes sont fragmentées lors du broyage et les fragments sont piégés aux frontières entre les poudres ductiles. Au fur et à mesure que le fraisage progresse et que les soudures entre les particules

ductiles se rapprochent ensemble - et finalement mélanger - une fine dispersion du cassant la phase résulte si elle est insoluble dans la matrice ductile, comme inerte oxydes dans les alliages ODS. Cependant, les intermétalliques fragiles sont également incorporé dans, par exemple, des superalliages ODS à base de Ni par alliage mécanique. Les intermétalliques fragiles sont fragmenté mais apparemment allié avec la matrice à base de Ni donc qu'ils ne peuvent pas être résolus par microscopie optique lorsque la mécano synthèse est terminée. Un autre exemple d'alliage de composants ductiles/fragiles par fraisage dans lequel un alliage homogène est formé est le mélange de poudre de Zr (ductile) avec NiZr<sub>2</sub> (fragile) pour forment un alliage Ni-24 amorphe à 45 % Zr. Schultz et al (1988) n'ont pas observé l'alliage des amorphes cassants particules de bore en poudres de Fe, Fe-Si ou Fe-Zr par bille fraisage. Dans tous les cas, les particules de bore étaient dispersées dans la matrice métallique. Dans Fe-Zr-B le bore s'est allié après un recuit la dispersion en dessous de la température de cristallisation de l'alliage Fe-Zr amorphe. Brittle Si a formé un alliage avec Fe lors de la mécano synthèse. Ces observations reflètent vraisemblablement les différences de solubilité solide mutuelle du composant. Le bore a une solubilité négligeable dans

Fe, tandis que Si présente une solubilité solide significative dans Fe. Simi ment, l'oxyde stable disperse les solides, tels que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ThO<sub>2</sub>, sont essentiellement insolubles dans les matrices métalliques de

Alliages ODS dans lesquels ils sont incorporés par voie mécanique alliage. Ainsi, l'alliage de composants ductiles - cassants pendant le broyage nécessite non seulement que les particules cassantes soient fragmentées de sorte qu'une diffusion à courte distance puisse se produire, mais le composant fragile doit aussi avoir une certaine solubilité comme indiqué par les équilibres de phase stables ou métastables dans le module de matrice ductile.

#### **4.4) Fragile – fragile :**

On pourrait s'attendre à ce que l'alliage mécanique de matériaux fragiles -les systèmes de poudre cassante ne se produiraient pas et que le broyage réduirait simplement la taille des composants de la poudre cassante jusqu'à ce qu'on appelle la limite de combinaison. Le broyage de poudres minérales cassantes pour obtenir des particules fines pour le traitement ultérieur atteint une limite de taille de particules inférieure laquelle fracturation supplémentaire arrête la limite des combinaisons.

Il a été suggéré que cette limite pourrait être due à des particules extrêmement petites se déformant plastiquement plutôt que la fracturation, la cohésion accrue entre les particules fines entraînant une agrégation ou des changements de phase dans les couches de surface. Cela a été montré ; cependant, que le broyage de certains des composants nominale-ment fragiles peuvent conduire à des alliages. Les systèmes fragiles - fragiles qui ont été étudiés à cet égard, comprennent Si / Ge (qui forment des solutions solides)

(Davis et Koch, 1987), Mn/Bi (qui forme le composé intermétallique MnBi), (Davis et al., 1988) et divers mélanges de composés intermétalliques tels que

NiZr<sub>2</sub>/Ni<sub>11</sub>Zr<sub>9</sub> (Lee et Koch 1987). Davis et Koch (1987) ont observé la formation d'une solution solide de Si-Ge sur la mécano synthèse des composants purs qui sont tous deux nominale-ment cassants à température ambiante.

Le solide de solution a été détectée par la mesure précise paramètres de réseau pour Si et Ge en fonction du broyage temps. Les paramètres de réseau de Si et Ge se déplacent vers les uns avec les autres avec un temps de broyage croissant jusqu'à ce qu'ils fusionnent pour une valeur unique, identique à celle de la solution solide de cette composition (Si-28 at % Ge) préparée par les méthodes métallurgiques classiques. Ainsi, il est possible d'atteindre un alliage au niveau atomique en broyant des composants fragiles ensemble. L'évolution microstructurale au cours du broyage diffère nettement de la morphologie lamellaire du matériau ductile.

Composants. Une morphologie granuleuse est observée au cours broyage mécanique des poudres Ge et Si broyées pour deux heures dans un broyeur SPEX. Il semblerait que plus le Si est dur les particules sont incrustées dans le Ge plus doux. Il a également été noté dans le système Si-Ge que l'alliage mécanique a été supprimé par broyage dans un flacon refroidi par de l'azote liquide. Dans ce système cassant, l'activation-diffusion thermique est apparemment un exigence critique pour la mécano synthèse. Contrairement à cette observation, la mécano synthèse a été réalisée à températures sous-ambiantes dans les systèmes ductiles - ductiles. Ce la différence peut refléter les distances de diffusion plus longues requises dans le cassant - cassant granuleux par rapport à ductile - ductile la géométrie lamellaire et les chemins de diffusion améliorés fournis par la déformation plastique sévère dans les systèmes ductiles - ductiles. Le transfert de matière dans les agglomérats de poudre cassante lors du broyage peut être lié aux conditions qui contrôler la "limite de communication", comme décrit ci-dessus.

Lorsque la limite de combinaison est atteinte dans les poudres cassantes multi-composants, les conditions peuvent être favorables pour le soudage à froid ou d'autres mécanismes de

transfert de matière qui entraîne une mécano synthèse.

### **5) Le processus de broyage à haute énergie :**

Le principe fondamental de la réduction de taille dans l'attrition mécanique est l'énergie appliquée sur l'échantillon lors des impacts avec le média de broyage, généralement une petite bille.

Les particules sont piégées entre deux boules en collision, puis comprimées en petits morceaux.

Le processus peut être compris en trois étapes : la première étape commence par la réarrangement et ré empilement des particules. Les particules glissent les unes sur les autres avec déformation et rupture minimales, produisant de fines particules de forme irrégulière. La deuxième étape implique la déformation élastique et plastique des particules. Froid une soudure peut se produire entre les particules métalliques au cours de cette étape. La troisième étape implique une fracture des particules, ce qui entraîne une déformation et/ou une fragmentation supplémentaires des particules. Au fur et à mesure que la taille des fragments diminue, la tendance à former des agrégats augmente et la résistance à la fracture augmente. La finesse des particules approche une limite à mesure que le broyage se poursuit et que l'énergie maximale est dépensée.

Selon Harris, les principaux facteurs contribuant à la limite de broyage sont :

- Augmentation de la résistance à la rupture.
- Augmentation de la cohésion entre les particules, avec diminution de la taille des particules.
- Enrobage de l'agent de broyage par de fines particules qui amortissent les particules d'impact.
- Rugosité de surface de l'abrasif.
- Connexion de grosses particules qui protègent les petites particules.
- Augmentation de la viscosité apparente à mesure que la taille des particules diminue.
- Diminution du frottement interne à mesure que la taille des particules diminue.

La limite de broyage est démontrée dans les travaux de Kim et al. Qui a conclu, après broyage des poudres Fe-Co pendant 30 h, que le processus a atteint un état d'équilibre où les particules se sont homogénéisées en taille et en forme, avec une taille de particule se rapprochant d'une limite de 10  $\mu\text{m}$ , et la taille des cristallites se rapprochant de 10 nm.



Les principales différences entre le broyage à billes conventionnel et le broyage à billes à haute énergie (HEBM) sont :

1. Dans le procédé HEBM, l'énergie d'impact est environ 1 000 fois plus élevée que dans le procédé de broyage à boulets conventionnel. Les événements dominants dans le conventionnel le broyage à boulets sont la fracturation des particules et la réduction de taille, qui ne correspondent en fait qu'à la première étape de l'HEBM ;
2. Un temps de broyage plus long est généralement nécessaire pour que l'HEBM active et complète les changements structuraux et les réactions chimiques ;
3. HEBM nécessite le contrôle de l'atmosphère et de la température de broyage, ce qui sont cruciaux pour créer les changements structuraux ou les réactions chimiques souhaités. Ce sont quelques-uns des paramètres qui affectent la constitution finale de la poudre lorsque nous considérons HEBM :

- **Type de broyeur :** les équipements de broyage à boulets conventionnels ne peuvent pas être utilisés directement pour effectuer tout travail HEBM. Broyeurs à boulets spécialement conçus avec un broyage plus élevé l'énergie sont utilisées à des fins HEBM. Différents types d'équipements de broyage sont disponibles pour la formation de nanoparticules, y compris le broyeur vibrant, boule planétaire broyeur, broyeur rotatif à haute énergie et attriteurs.

Ils diffèrent par leur capacité, leur efficacité et leurs arrangements pour le transfert de chaleur et l'élimination des particules. La taille finale est déterminé par l'apport d'énergie lors du broyage, le rapport pondéral billes/poudre, et la température globale pendant le broyage.

Pour un exemple pratique des différences entre les broyeurs à haute énergie, il est possible d'étudier les travaux de Borner et Eckert qui ont étudié le processus de broyage des poudres de fer à l'aide d'une fraiseuse SPEX et d'une Pulverisette, entre autres moulins. Le broyeur SPEX fournit l'intrant à haute énergie et conduit à une diminution rapide de la taille des grains à moins de 20 nm après 4 h de broyage. La Pulvérisette le broyeur fournit un impact énergétique plus faible et après 32 h de broyage, la taille des grains était 40 nm à 90 tr/min, 31 nm à 180 tr/min et 20 nm à 360 tr/min.

Récipient de broyage : Le matériau utilisé est important car l'impact de milieu de broyage sur les parois intérieures du récipient peut causer un peu de matériau à incorporer à la poudre. Cela peut contaminer la poudre ou altérer le chimique de la poudre.

- **Vitesse de broyage** : la vitesse maximale doit être juste suffisante pour que les billes tombent vers le bas à partir de la hauteur maximale pour produire l'énergie de collision maximale.

- **Temps de broyage** : C'est le paramètre le plus important dans le procédé HEBM. Le temps de broyage correct est celui où un état stable de rupture et/ou de soudage à froid des particules de poudre est atteint. Cela dépendra du type de broyeur utilisé, l'intensité du broyage, le rapport billes/poudre et la température de broyage.

Il est important de noter que le niveau de contamination augmente et que certaines phases indésirables peuvent se former si le temps de broyage est trop long.

- **Milieu de broyage** : Le type, la taille et la distribution granulométrique du milieu de broyage influence de manière significative l'efficacité du broyage. La densité du milieu de broyage doit être élevée afin de créer une force d'impact suffisante sur le matériau à broyé. Un médium de broyage de grande taille est intéressant car il a plus de poids et peut transférer plus d'énergie d'impact aux particules de poudre. Cependant, le plus élevé l'énergie de collision peut être obtenue si des boules de différents diamètres sont utilisées.

- **Atmosphère de broyage** : Le contrôle de l'atmosphère du flacon de broyage est un moyen pour contrôler la contamination, en particulier dans le cas de métaux sujets à l'oxydation. Aussi, en utilisant différents gaz dans l'atmosphère du flacon, il est possible et parfois souhaitable de produire des composés tels que des nitrures (lors de l'utilisation d'une atmosphère d'azote) et des hydrures (lors de l'utilisation d'une atmosphère d'hydrogène).

Agent de contrôle de processus : il s'agit d'un lubrifiant ou d'un tensioactif ajouté à la poudre lors du fraisage pour réduire l'effet du soudage à froid par adsorption sur la surface des particules de poudre, inhibant l'agglomération. Les PCA les plus courants comprennent l'acide stéarique, l'hexane, le méthanol et l'éthanol, utilisés en pratique à un niveau d'environ

$1 \pm 5$  % en poids de la charge totale de poudre.

- **Température de broyage** : La température de broyage a un effet important sur les procédés impliquant des phases d'alliage, des solutions, des intermétalliques, des nanostructures, soit une phase amorphe, puisqu'il s'agit de processus de diffusion. La température des poudres pendant le processus de broyage peut augmenter pour deux raisons principales : l'énergie cinétique du corps broyant et la réaction exothermique qui peut se produire pendant le fraisage. Le broyage des poudres à basse température (cryobroyage)

minimise généralement le soudage, probablement en raison de la fragilité accrue des particules de poudre à basses températures.

Une préoccupation majeure dans le traitement HEBM est la quantité d'impuretés qui contaminent la poudre broyée. La contamination provient de plusieurs sources, notamment : les impuretés provenant des poudres de départ, des récipients et des milieux de broyage, du broyage l'atmosphère et les agents ajoutés aux poudres. En général, l'étendue de la contamination augmente avec l'augmentation du temps et de l'énergie de broyage.

Bien qu'il soit difficile d'éviter complètement la contamination, diverses tentatives ont été fait pour minimiser la contamination de la poudre, comme l'utilisation du même matériau pour le récipient, le milieu de broyage et le matériau me broyé (avec évidemment limitations pour l'efficacité du broyage) et en utilisant des matériaux plus durs / plus résistants pour le contenant et milieu de broyage que la poudre à broyer.

L'atmosphère du broyeur est une autre source d'impuretés, surtout dans le cas des matériaux sensibles à l'oxydation, comme les métaux purs. Par exemple, si le moulin conteneur n'est pas correctement scellé, l'air de l'atmosphère peut s'infiltrer dans le conteneur et contaminer la poudre. [10]

## **6) Les ingrédients de base de la mécano synthèse :**

Le broyage mécanique est généralement effectué à l'aide d'un équipement de broyage à boulets qui divise généralement à la catégorie « basse énergie » et « haute énergie » en fonction de la valeur de la puissance mécanique induite.

Énergie au mélange de poudre. Les équipements de broyage à billes utilisés pour le broyage mécanique ou le mélange est à faible énergie comme le broyeur horizontal.

Dans les processus de broyage mécanique qui utilisent pour modifier la composition chimique des précurseurs, l'équipement de broyage à boulets à haute énergie est généralement utilisé. La réaction mécano chimique peut être effectuée dans divers types de haute broyeurs à boulets énergétiques, y compris les broyeurs à attrition, planétaires et vibrants.

Le procédé de mécano synthèse (MA) commence par le mélange des poudres dans le proportion souhaitée et chargement du mélange de poudre dans le broyeur avec le broyage moyen (généralement billes d'acier). Parfois, un agent de contrôle de processus (PCA) est ajouté à empêcher ou minimiser le soudage à froid excessif des particules de poudre entre

elles et/ou au récipient de broyage et au milieu de broyage. Ce mélange (avec ou sans le PCA) est ensuite broyé pendant la durée requise jusqu'à ce qu'un état stable soit atteint. À cette étape d'alliage se produit et la composition de chaque particule de poudre est la même que la proportion des éléments dans le mélange de poudre de départ. Cependant, l'alliage n'est pas dû se produire lors du fraisage mécanique (MM) (puisqu'on commence par le pré allié poudres ou matériaux avec une composition uniforme partout), mais uniquement des particules/grains un raffinement et/ou certaines transformations de phase doivent avoir lieu. La poudre broyée est ensuite consolidée en une forme en vrac et ensuite traité thermiquement pour obtenir la microstructure et propriétés souhaitées. Ainsi, les composants importants du processus MA sont les matières premières matériaux, le broyeur et les variables de procédé. Nous aborderons ensuite les différents paramètres impliqués dans la sélection appropriée des matières premières et décrire les différents types de moulins disponibles pour mener des investigations MA/MM. Une brève description du processus de sélection des médias de broyage est également présenté.

## **7) Consolidation les poudres des matériaux en vrac :**

Dans de nombreux cas, les poudres produites par broyage mécanique à haute énergie sont utilisées directement sous forme de poudre. Un tel exemple est les nano poudres métalliques qui présentent propriétés chimiques et physiques uniques et sont utilisés sous forme de poudre pour obtenir fonctions souhaitables. Dans la plupart des cas, le but du fraisage mécanique à haute énergie est produit des matériaux ou des composants en vrac avec des propriétés mécaniques, physiques et propriétés chimiques. Dans ces cas, la consolidation des pièces broyées mécaniquement à haute énergie.

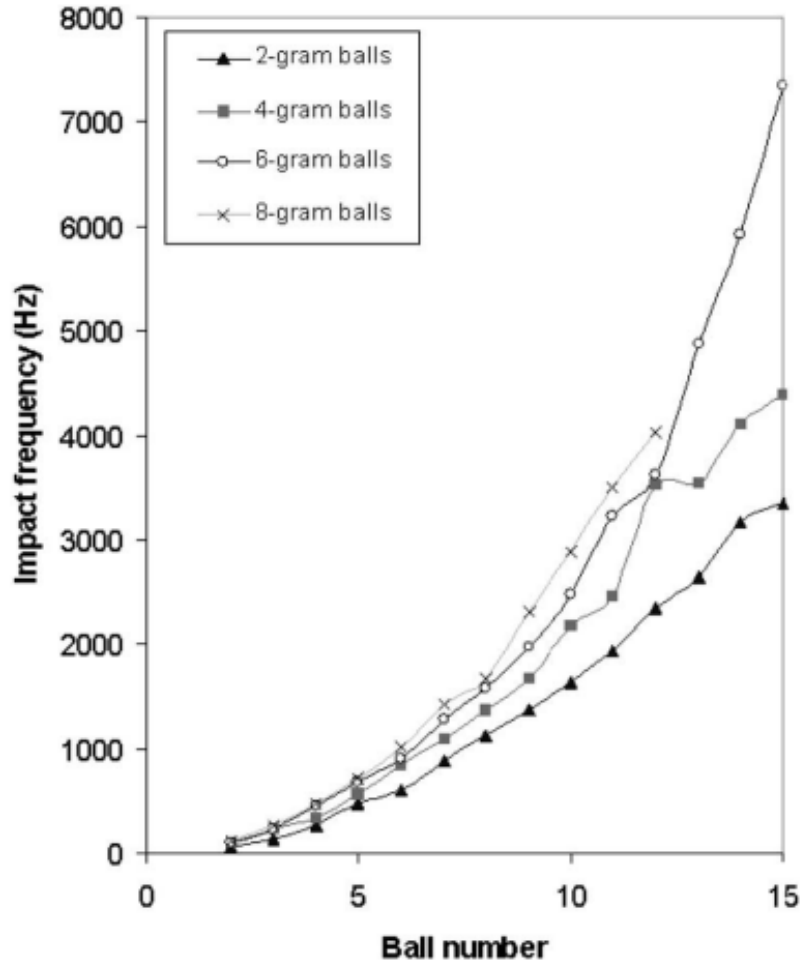
La poudre est un processus essentiel pour atteindre les objectifs finaux. Dans un sens général,

Les poudres broyées mécaniquement peuvent être frittées de la même manière que les poudres produites par d'autres moyens, tels que l'atomisation et la condensation chimique en phase vapeur. Les formes de particules dans les poudres broyées mécaniquement sont plutôt irrégulières, et souvent les particules de poudre brutes de broyage sont fortement écrasées. Ces fonctionnalités peuvent affecter le comportement au frittage des poudres, mais à ce jour, aucune étude n'a été menée pour comparer le comportement au frittage de poudres broyées mécaniquement à haute énergie avec celui des poudres produites par d'autres procédés.

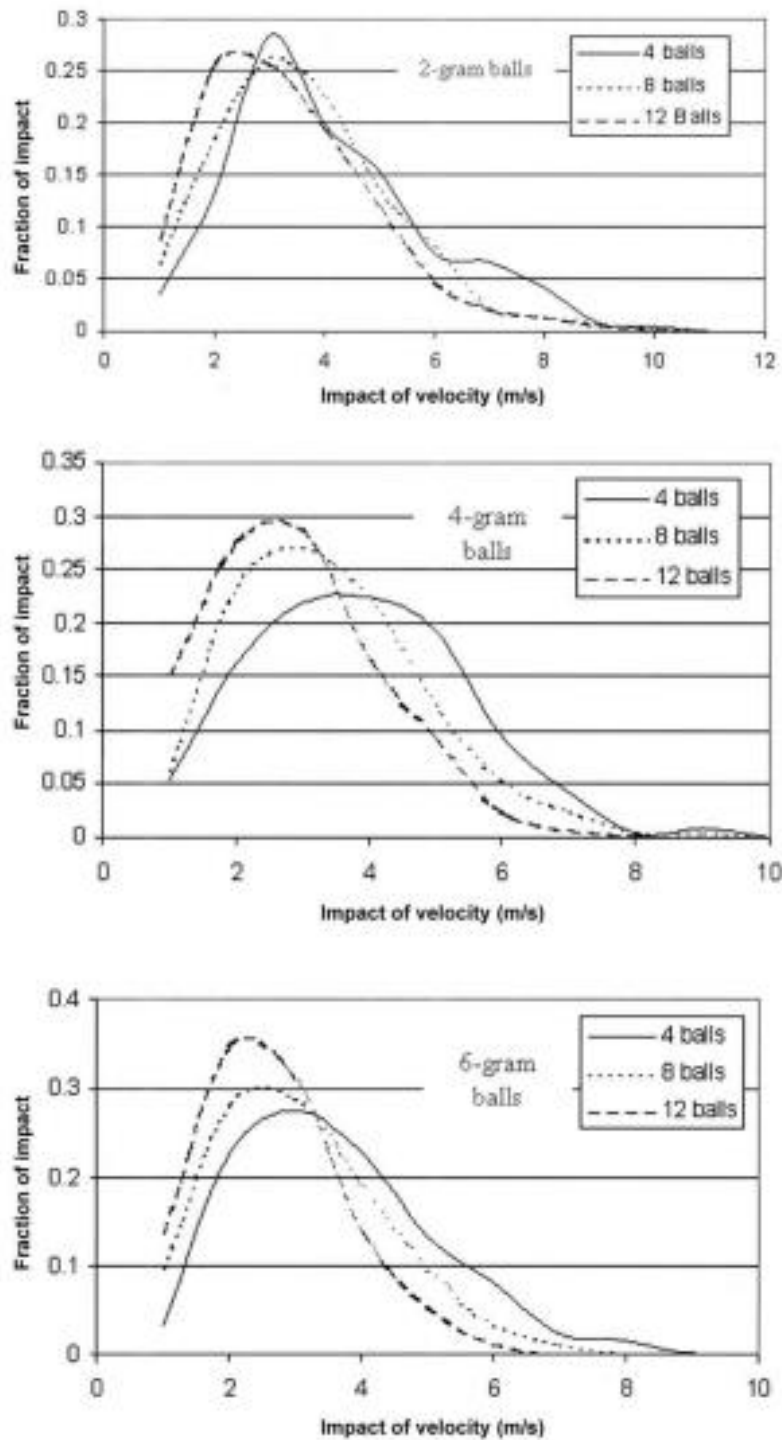
Depuis, le broyage mécanique à haute énergie est souvent utilisé pour produire des particules de poudre avec une nanostructure (nano grains et/ou nano composites) et souvent il est indispensable de maintenir la nanostructure dans le matériau en vrac final, en définissant les bonnes conditions pour la consolidation de la poudre broyée mécaniquement peut être très difficile.

Le dilemme auquel on doit faire face dans la consolidation des matériaux nanostructures est que vous besoin de diffusion pour obtenir une liaison au niveau atomique entre les particules, mais dans le même temps, la diffusion provoque également un grossissement des grains et des réactions inter faciales. Ce n'est pas facile de définir une fenêtre de condition (la plage de température et de pression) dans laquelle l'effet positif de la diffusion est atteint, sans avoir les effets secondaires. C'est intéressant de noter qu'il suffit d'atteindre la pleine densité en pressant à chaud la poudre compacte ne signifie pas qu'un frittage à grande échelle est réalisé. Très souvent, lorsqu'un matériau nanostructure entièrement dense produit par pressage à chaud d'un matériau nanostructure la poudre est testée par des essais de traction, il a été constaté que la fracture s'est produite le long de la frontières inter-particules d'origine. Il s'agit d'un signe typique indiquant que le matériau est pas entièrement « solide », car les particules ne sont pas complètement liées entre elles au niveau atomique.

Avec des matériaux entièrement frittés, nous ne devrions voir que les joints de grains, les interfaces, les pores, et différentes phases. Beaucoup plus de recherche est nécessaire pour développer l'art du frittage des poudres nanostructures. [12]



**Figure 23** : Fréquence des impacts bille à bille, en fonction du nombre de billes, pour différentes tailles de billes lors du broyage dans le mélangeur/broyeur SPEX-8000, déterminée par simulation informatique. Le matériau de la bille est en acier inoxydable 304.



**Figure 24 :** Répartition de la vitesse des impacts bille à bille pour différents nombres et tailles de billes pendant le fraisage dans le mélangeur/broyeur SPEX-8000, déterminée par simulation informatique. Le matériau de la balle est en acier inoxydable 304.

## **8) Les avantages de la mécano synthèse :**

Si la mécano synthèse dite de première génération se contentait des sollicitations mécaniques engendrées dans un broyeur de type attriteur ou horizontal pour malaxer et homogénéiser des mélanges de poudres pré alliées ou préformées, ce procédé d'élaboration connaît un regain d'intérêt comme nous venons de le voir, en particulier dans le domaine de l'élaboration de matériaux à nanostructures.

Les études récentes ont permis l'identification des paramètres pertinents liés à ce procédé mécanique, à savoir : l'énergie et la fréquence de chocs, soit la puissance de chocs injectée au cours de sa mise en œuvre. Ces études permettent d'envisager la conception et la réalisation de broyeurs spécifiques et la transposition des résultats d'un type de machine à un autre.

Pour conclure sur les développements de ces matériaux produits par mécano synthèse, un effort sensible est à noter sur les problèmes de mise en forme de ces poudres afin de conserver cette caractéristique bien particulière des matériaux élaborés par mécanosynthèse. sa Limite de solubilité étendue. Une fine dispersion de particules de seconde phase est produite. À basse température Provoque une réaction chimique. Processus évolutif. Possibilité de combiner des éléments non miscibles. Obtention de structures désordonnées à partir de composés intermétalliques ordonnés. Développement de phases amorphes. Synthèse de nouvelles phases cristallines et quasi-cristallines. Raffinement de la taille du grain à l'échelle nanométrique.





**Chapitre III :**  
**Technique**  
**expérimentale,**  
**Élaboration et**  
**Caractérisation**



# Caractérisation de l'alliage AlCoCrCuFeNi élaboré par mécano synthèse :

## 1) Préparation des échantillons :

### ✓ Matériels utilisés :

- ❖ **La balance:** Pour la pesée des poudre une balance de poudre de précision 0.0001



Figure 25 : La balance « ae ADAM »0.0001 .

❖ **Le broyeur :**

L'équipement utilisé pour l'élaboration des échantillons est le Vario broyeur planétaire de haute énergie "retsch PM 400" (figure) ci-dessus :



**Figure 26 :** Le broyeur planétaire de haute énergie "retsch PM 400".

Dans ce broyeur la vitesse de rotation du plateau, la vitesse de rotation des jarres est réglées 250 rpm.

**La relation pour avoir le nombre de tour par minute :**

$$\omega = 5.2 \times f$$

$$\omega = 250 \text{ rpm} \quad f = 48.07 \text{ Hz}$$



**Figure 27** : Les paramètres de broyeur planétaire de haute énergie "retsch PM 400".

On a travaillé avec 2 jarres, Dans un premier temps les poudres sont placées dans la jarre avec les billes et sont mélangées pendant quelques minutes dans le but d'homogénéiser le mélange, le poids de billes est 225 g, et le poids des poudres 15 g au Total le poids est 240 g, une fois le mélange homogène, les billes sont ajoutées avec un rapport masse billes/masse poudre (BPR) de 15 / 15.

La deuxième jarre nous y mettons dedans le sable pour effectuer l'équilibre (contre poids) de 240g de sable.

Après le placement des jarres sur le disque, les vitesses de rotations sont paramétrées.



**Figure 28** : la jarre avec les billes et la fixation de la jarre dans le broyeur.

❖ **La boîte à gants :**

L'ouverture et la manipulation des poudres se fait à l'intérieur d'une boîte à gants, sous une atmosphère d'argon.

L'atmosphère inerte est utilisée dans le but d'éviter la contamination par l'oxygène.



**Figure 29** : boîte à gants sous atmosphère d'argon.

❖ **La presse hydraulique et le dispositif de compactage :**



**Figure 30 :** la presse hydraulique et le dispositif de compactageutilisé.

❖ **Le four :**

Est une enceinte maçonnée ou un appareil, muni d'un système de chauffage puissant, qui transforme, par la chaleur hautes températures.



**Figure 31:** Le four « THERMOLYNE »

## 2) Protocole expérimental :

### ✓ Choix des poudre et pesés :

Pour la synthèse **AlCoCrCuFeNi**, on prépare les poudres suivantes :

Aluminium **Al**, cobalt **Co**, chrome **Cr**, cuivre **Cu**, fer **Fe**, nickel **Ni** et le sel Sodium chloride **NaCl** sous les quantités et les caractéristiques des différents précurseurs sont regroupée dans le tableau ci-dessous :

Les poudres	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Masse pesée pour 15g	Percentage Des poudres %	Marque
Aluminium	Al	55.84	1.2804	8.536	BIOCHEM
Cobalt	Co	58.93	2.797	18.646	BIOCHEM
Chrome	Cr	52.00	2.786	18.573	BIOCHEM
Cuivre	Cu	63.55	3.016	20.107	BIOCHEM
Fer	Fe	111.68	2.65	17.667	BIOCHEM
Nickel	Ni	58.69	2.786	18.573	ALDRICH
Sodium Chloride	NaCl	58.44	/	/	BIOCHEM

**Tableau 4** : Les quantités et les caractéristiques des différents précurseurs.

### ❖ Compactage :

Après le broyage des poudres le mélange a été mis dans un dispositif et compacté à l'aide d'une presse hydraulique en appliquant une charge de 15 tonnes et un temps de maintien de 5 minutes.



**Figure 32 :** L'échantillon après le compactage.



### ❖ Frittage :

Le mélange des poudres compactés a été placé dans un creuset capsulé de sel NaCl pour la protection de l'échantillon, pour mettre dans le four à température de 1050°C pendant 4 heures.



**Figure 33** : L'échantillon capsulé de sel NaCl.



**Figure 34** : Le frittage en début de degré 1050°C.

### ❖ Récupération des échantillons :

Le but de cette étape est l'extraction des poudres après le frittage. Le creuset en alumine a été immergé dans l'eau afin que le sel soit soluble dans l'eau, et à l'aide d'une spatule en acier inoxydable on enlève le NaCl qui couvre les poudres de la phase AlCoCrCuFeNi synthétisée.



**Figure 35** : L'échantillon après l'extraction.

❖ **Polissage grossier :**

Le polissage de finition a été réalisé manuellement et à l'aide d'une polisseuse sur un papier abrasif de 120, 180, 220, 400, 800, 1200, 1500, 2000 respectivement en plus on a polissée l'échantillon à la fin par une pâte de diamant pour quel donne l'effet miroir.



**Figure 36 :** La polisseuse.



**Figure 37 :** L'échantillon à la fin de polissage.



**Figure 38 :** La pâte de diamant.



# **Chapitre IV :**

## **Résultats**

### **Et Interprétation**



## 1) Introduction :

Pour étudier la caractérisation, nous avons effectué des tests de dureté sur notre échantillon ainsi l'étude microstructural du  $\text{AlCoCrCuFeNi}$ .

## 2) Essai de dureté :



**Figure 39** : Le duromètre NEMESIS 9100.

Test de dureté à l'aide d'un duromètre de marque NAMESIS 9100, on utilise le paramètre de dureté Vickers avec une charge de 2 kg-force, nous obtenons ces résultats :

Valeur	Echelle
89.00	HV2
87.56	HV2
87.58	HV2
85.79	HV2

**Tableau 5** : Les valeurs de dureté et leurs échelle.

### 3) Microscopie optique :



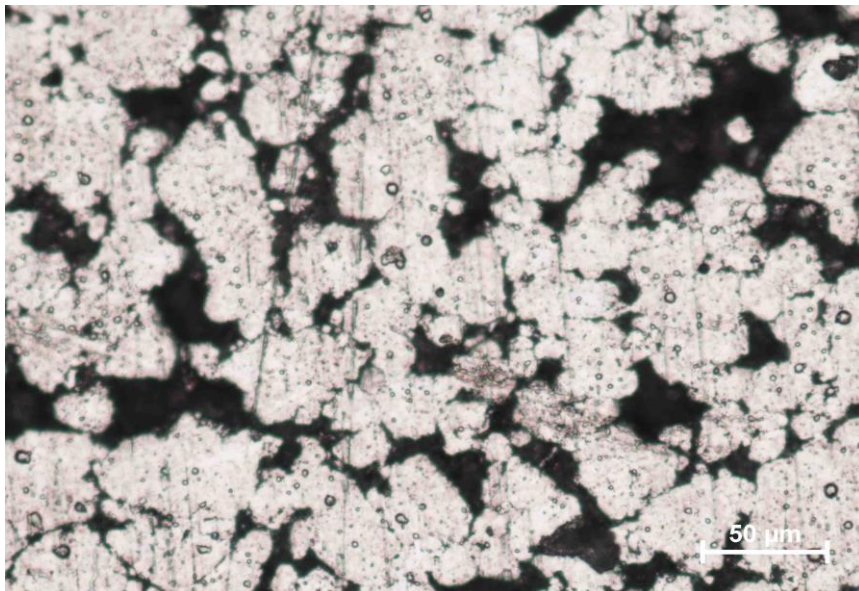
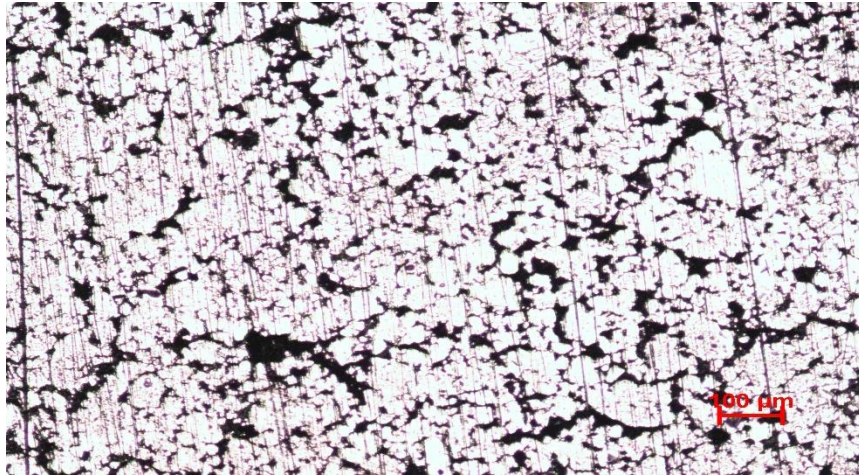
Figure 40 : Le microscope optique.

La microscopie optique permet de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux, dont la résolution est trop faible. Le microscope optique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles : l'objectif, pour agrandir l'objet que l'on souhaite observer (il existe plusieurs grossissements); l'oculaire pour que les rayons arrivent à l'œil de manière parallèle, ce qui permet à l'œil de se reposer.

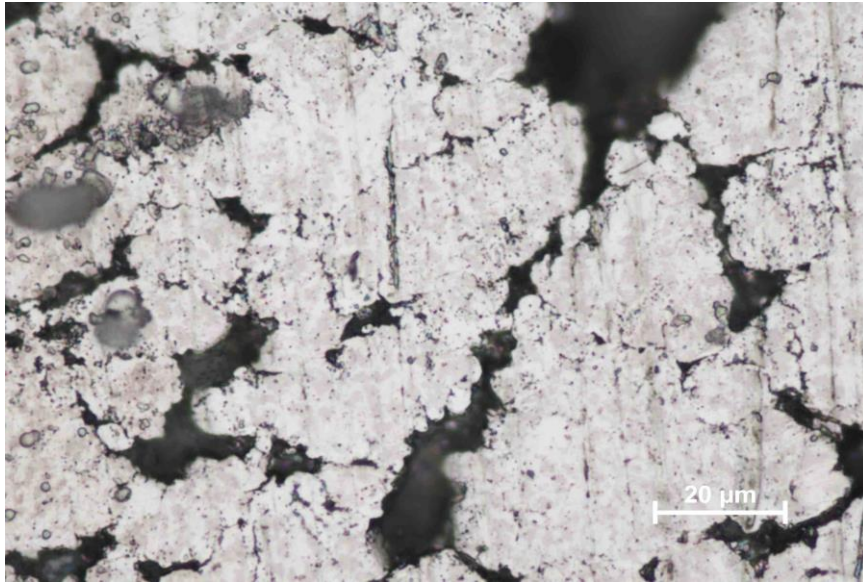
Des instruments supplémentaires permettent de régler la quantité de lumière (le diaphragme) ou la mise au point (molettes liées à un système de crémaillère) pour affiner l'observation de l'échantillon placé sur la platine porte-échantillon.

La résolution des microscopes optiques ne peut être supérieure à 0,2 micromètre, cette

résolution étant limitée par la diffraction de la lumière. Des techniques permettent de s'approcher de cette limite : l'utilisation d'un objectif à immersion (dans l'huile), ou en diminuant la longueur d'onde de la lumière (toutefois limitée au visible).







**Figure 41** : La micrographie optique montrant la microstructure de l'alliage après le frittage.

L'échantillon, préalablement préparé pour analyser au microscope optique (frittage et polissage) est observé au microscope équipé d'une caméra connectée à un ordinateur et permettant d'acquérir et d'enregistrer les micrographies des grains d'une taille homogène inférieure à 10  $\mu\text{m}$  d'une phase unique (monophasé) avec des porosités.

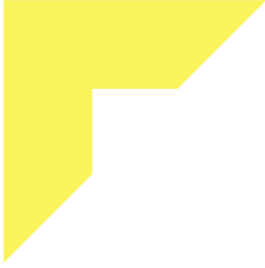
#### **4) Résultats:**

Les résultats de dureté montre une valeur moyenne de 87 HV, ce qui est une valeur fortement supérieure aux dureté de chacun des éléments qui compose l'alliage, cette valeur de dureté indique la formation de phases hors équilibre.

Les micrographie optique montre un taux de porosité important, ce qui indique un frittage partielle. On a basé notre caractérisation sur la littérature qui a étudié le même alliage.

La phase claire est la solution solide équimolaire et les petits bâtonnets représentent la phase Fe-Ni. [13]

Le taux de dureté plus faible par rapport à celui de la littérature sur le même alliage peut s'expliquer par le taux de porosité important ainsi que la méthode d'élaboration (mécanosynthèse) qui est une méthode de moindre énergie que la SPS.



# Conclusion générale



## **Conclusion générale :**

Au cours de projet de fin d'études, nous avons élaboré un alliage à forte entropie **AlCoCrCuFeNi** en utilisant des méthodes peu coûteuses comme la mécanosynthèse et le frittage en utilisant les sels fondus.

Les poudres obtenues ont été caractérisés par microscopie optique.

L'étude des micrographies et des duretés de l'alliage **AlCoCrCuFeNi** nous a permis d'observer des grains confirme la formation d'un alliage hors équilibre

## **Bibliographie :**

[1] Artashes Ter-Isahakyan, Julia S. Rau, Thomas John Balk. 2021. High entropy alloys with hexagonal close-packed structure derived from thin film combinatorial approach.

[2] Weiran Zhang, Peter K. Liaw and Yong Zhang, 2017, Science and technology in high-entropy alloys.

[3] Eyal Eshed, Natalya Larianovsky, Alexey Kovalevsky, Vladimir Popov Jr, Igor Gorbachev, Vladimir Popov and Alexander Katz-Demyanetz, 2018. Microstructural Evolution and Phase Formation in 2nd-Generation Refractory-Based High Entropy Alloys.

[4] M.S. El-Eskandarany, Mechanical Alloying, Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy, 2 nd, William Andrew, 2015. doi:10.1007/BF03258604.

[5] R. Birringer, Nanocrystalline materials, Mater. Sci. Eng. A. 117 (1989) 33–43. Doi :10.1016/0921-5093(89)90083-X.

[6] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker, 2004.

[7] Saoussen TRIA, caractérisation de composés FeCr élaborés par mécano-synthèse, Thèse soutenue a, Annaba université 2002.

[8] Naouam BOUDINAR, Élaboration et études structurales et microstructurales des poudres nanostructures à base de fer Thèse soutenue a Université d'Annaba 2011.

[9] Sophie GALDEANO Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre pour l'obtention du Diplôme de DOCTEUR L'UNIVERSITE PARIS 7 2001.

[10] D.L. Zhang / Progress in Materials Science 49 (2004).

[11] Sophie GALDEANO Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre pour l'obtention du Diplôme de DOCTEUR L'UNIVERSITE PARIS 7 2001.

[12] Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling D.L. Zhang\*  
Waikato Centre for Advanced Materials, Department of Materials and Process Engineering,  
University of Waikato, Private Bag 3105, Hamilton, New Zealand.

[13] Source Shaysultanov et Al.