



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE  
BLIDA 1 FACULTE DE  
TECHNOLOGIE DEPARTEMENT DE  
MECANIQUE

**Mémoire une vue de l'obtention du diplôme de Master**

**Spécialité : Génie des matériaux**

**Sur le thème :**

**Élaboration d'un alliage FeCoNiCuAl,  
À haute entropie  
A partir des poudres métalliques**

**Présente par :**

**Tail Rachid**

**Bali Yasmine**

**Encadrer par : Nemri Yacine**

**Année universitaire : 2021/2022**

## **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.*

*Nous adressons des remerciements particuliers à notre cher ami **Mohamed islem** d'abord pour m'avoir guidé, encouragé et nourri de sa grande compétence durant tout le temps de travail, merci pour les nombreuses discussions toujours enthousiastes que nous avons eues ensemble.*

*Nous remercions toutes les personnes du laboratoire LERTI et laboratoire SDM (USTHB) qui ont participé, de près ou de loin, à ces travaux.*

## *Dédicace*

*L'étudiant : Tail Rachid*

*Je dédie ce modeste travail, tout d'abord à mes chers  
parents Mohamed et Fatiha*

*Combien vous avez peiné pour que la joie couvre mon  
visage*

*Nulle dédicace ne pourra pas exprimer la  
profonde affection que nous ne cesserons jamais  
de la porter pour vous.*

*A ma chère sœur Serine que je l'aime beaucoup*

*A mes chers proches Islem, Aïcha, Hanane qui ont  
m'aidé à faire ce travail.*

*A toute personne chère pour moi et à tous mes amis  
que je ne peux pas tous les citer.*

*À tout le corps enseignant et administratif qui a  
contribué à ma formation universitaire.*

*Et surtout ma famille je vous aime*

*Merci Beaucoup.*

*Dédicace*

*L'étudiante : Bali Yasmine*

*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 : BALI ALI et KERROUCHE HAKIMA qui ont toujours été là pour moi, et combien vous avez peiné pour que la joie couvre mon visage.*

*Tous mes gratitudes pour mon Mari monsieur KEBAILI MOULOUD mes nulles dédicaces ne pourra pas exprimer son soutien et ses encouragements.*

*Mes sincères dédicaces pour mon fils KEBAILI NASSIM qui m'a donné le bonheur absolu et la volonté d'être là et pour ma continuation à travailler.*

*A mes chers sœurs HAYAT et KHADIDJA  
Et chers neveux SID AHMED, REDA EL AMINE, Med ALI, et sur tout WALID  
POUR Mes nièces ARIDJ et RAWAN.*

*Je désire aussi remercier mon cher oncle KERROUCHE FATAH et mon cher frère DJEMAI MOURAD pour leurs encouragements tous mes respects pour eux.*

*Je désire aussi ma belle-famille **KEBAILI***

## Résume :

Les alliages multi composants à haute entropie sont issus d'un concept innovant. Ces alliages représentent une véritable percée en métallurgie car ils sont constitués de plusieurs éléments majeurs concentrés. Avec un nombre important de compositions stables possibles, les matériaux multi-composants offrent une grande diversité microstructurale et également des propriétés mécaniques prometteuses telles que la résistance ou la ténacité. Cet article traite de cette nouvelle classe d'alliages et décrit l'approche métallurgique et thermodynamique sous-jacente, ainsi que les procédés de préparation, les microstructures associées et les propriétés mécaniques. Les perspectives industrielles sont également abordées.

Multi-component alloys with high entropy are the result of an original idea. These alloys, which contain a number of important concentrated elements, constitute a true advancement in metallurgy. Multi-component materials offer a wide range of microstructural variety as well as promising mechanical qualities like strength or toughness due to the large number of stable compositions that may be created. The underlying metallurgical and thermodynamic methodology, as well as the preparation procedures, related microstructures, and mechanical properties are all covered in this article's discussion of this new class of alloys.

تستمد السبائك متعددة المكونات عالية الإنتروبية من مفهوم مبتكر. تمثل هذه السبائك اختراقًا حقيقيًا في علم المعادن لأنها تتكون من العديد من العناصر الرئيسية المركزة. مع عدد كبير من التركيبات المستقرة المحتملة، تقدم المواد متعددة المكونات تنوعًا هائلًا في البنية المجهرية وكذلك خصائص ميكانيكية واعدة مثل القوة أو الصلابة. تتناول هذه المقالة هذه الفئة الجديدة من السبائك وتصف النهج المعدني والديناميكي الحراري الأساسي، جنبًا إلى جنب مع عمليات التحضير والهياكل الدقيقة والخصائص الميكانيكية المرتبطة بها. كما يجري تناول المنظورات الصناعية

**Table Abbreviations:**

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

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

**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**

# I. Table des matières

---

I.	Chapitre - Généralité : .....	3
I.1	Introduction : .....	3
I.2	Définition : .....	4
I.3	Deuxième définition : .....	5
I.4	Historique : .....	10
I.4.1	Introduction : .....	10
I.4.2	Première génération des HEA : .....	10
I.4.3	Deuxième génération Des HEA : .....	16
I.5	HEAs les deux générations : .....	22
I.5.1	Préparation : .....	23
I.6	Les différents types d'alliage à fortes entropies : .....	30
I.6.1	Définition : .....	30
I.6.2	Différents types d'alliages : .....	31
I.7	Différentes méthodes d'élaborations : .....	32
I.7.1	Introduction : .....	32
I.7.2	Technologie de frittage assisté par champ/ Frittage par plasma d'étincelles : ...	33
I.7.3	Le principe de fonctionnement : .....	34
I.7.4	Mécanismes impliqués dans le FAST/SPS : .....	36
I.7.5	Conclusions : .....	41
II.	Chapitre II - introduction à la Mécanosynthèse : .....	44
II.1	Historique : .....	44
II.2	Développement du broyeur de haute énergie : .....	45
II.3	Types de broyeurs : .....	46
II.3.1	Broyeur Attriteur : .....	46
II.3.2	Broyeur vibrant Spex : .....	47
II.3.3	Vario Broyeur planétaire : .....	47

II.4	Les facteurs influents sur la mécanosynthèse :.....	48
II.4.1	Paramètres du broyeur : .....	49
II.4.2	Autres paramètres : .....	50
II.5	Mécanismes de la mécanosynthèse :.....	52
II.5.1	Les différents stades du processus :.....	52
II.5.2	Les différentes configurations : .....	54
II.6	Synthèse de phases hors-équilibre :.....	57
II.6.1	Extension de la solubilité solide :.....	57
II.6.2	Synthèse de composés intermétalliques :.....	60
II.6.3	Matériaux nanostructurés :.....	60
II.6.4	vitrifications à l'état solide (Amorphisation) : .....	61
II.6.5	Réactions de déplacements :.....	61
II.7	Consolidation de poudres obtenues par mécanosynthèse : .....	61
II.8	Les alliages industriels élaborés par mécanosynthèse : .....	63
II.8.1	Les alliages à base de Nickel :.....	63
II.8.2	Les alliages à base de Fer :.....	64
II.8.3	Les alliages à base d'aluminium :.....	64
II.9	Avantages de la mécanosynthèse :.....	64
III.	Chapitre- Technique expérimentale, Élaboration et caractérisation : .....	66
III.1	Caractérisation de l'alliage FeCoNiCuAl élaboré par mécanosynthèse :.....	66
III.1.1	Dispositifs expérimentaux :.....	66
IV.	Résultats et Interprétations :.....	76
IV.1	Introduction : .....	76
IV.2	Essai de dureté :.....	76
IV.3	Microscopie optique :.....	77
	Conclusion générale :.....	78





## Introduction générale :

En métallurgie, la stratégie conventionnelle de développement d'alliages consiste à sélectionner un élément majoritaire, pour répondre à la contrainte principale du cahier des charges, puis à ajouter des éléments minoritaires, parfois en nombre important, pour ajuster les propriétés secondaires. Les grandes catégories d'alliages métalliques aujourd'hui utilisées dans le monde industriel sont les aciers, c'est-à-dire des alliages dont l'élément principal est le fer, les superalliages, dont l'élément principal est le nickel, et aussi les alliages base aluminium, base titane ou encore base cuivre.

Au cours des dernières décennies, l'ajustement des compositions et le contrôle de la microstructure ont permis une évolution spectaculaire de la diversité et des performances de ces matériaux. Néanmoins, cette approche semble atteindre ses limites. Or, il existe encore des domaines dans les cartes de propriétés qui ne sont occupés par aucun matériau, en particulier pour certaines combinaisons de propriétés, telles que résistance mécanique et ductilité. Pour obtenir des gains significatifs en termes de propriétés et ainsi combler les vides de l'espace des propriétés, il apparaît nécessaire de développer de nouveaux concepts matériaux.

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

Ce mémoire est organisé selon 3 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 mécanosynthèse (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 les résultats obtenus.

**Chapitre I :**

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

# I. Chapitre - Généralité :

---

## I.1 Introduction :

Le monde scientifique est un monde très vaste contient des milliers d'études différentes, ces études se différencient par rapport le sujet étudié, dans le sens des sujets on a pris notre thème comme suit les alliages à haute entropie qu'il est vraiment pertinent dans le domaine d'ingénierie de la mécanique, qu'il connut comme de nouveaux types de multi principes qui ont été élaborés d'une manière explosive dans les dernières années en raison de leurs bonne propriétés mécaniques, comme :

La résistance à l'usure, la résistance à la corrosion, et la stabilité thermique à haute température.

La plupart des alliages conventionnels sont basés sur un élément principal. Différents types d'éléments d'alliage sont ajoutés à l'élément principal pour améliorer ses propriétés, formant ainsi une famille d'alliages basée sur l'élément principal.

L'élément principal. Par exemple, l'acier est basé sur Fe et les alliages d'aluminium sont basés sur Al. Cependant, le nombre d'éléments dans le tableau périodique est limité, les familles d'alliages que nous pouvons développer sont également limitées. Si nous sortons des sentiers battus conventionnel et que nous concevons des alliages non pas à partir d'un ou deux éléments de "base", mais à partir de plusieurs éléments.

Éléments "de base", mais à partir de plusieurs éléments au total, qu'obtiendrons-nous ? Ce nouveau concept, proposé pour la première fois Ce nouveau concept en 1995[1] :

Les HEA sont définis comme des alliages comportant cinq éléments principaux ou plus éléments principaux.

Chaque élément principal doit avoir une concentration comprise entre 5 et 35 at.%. Outre les éléments principaux, les HEA peuvent contenir des éléments mineurs, chacun inférieur à 5 at.%. Ces alliages sont appelés "HEA" parce que leurs états de solution liquide ou solide aléatoire présentent des différences significatives.

États de solution liquide ou solide aléatoire ont des entropies de mélange beaucoup plus élevées que celles des alliages conventionnels. Ainsi, l'effet de l'entropie est beaucoup plus

prononcé dans les HEA. Les connaissances actuelles en métallurgie physique et les diagrammes de phase binaire/ternaire suggèrent que ces alliages multiéléments peuvent développer plusieurs dizaines de types de phases et de composés intermétalliques. des phases et des composés intermétalliques, ce qui donne lieu à des microstructures complexes et fragiles qui ne sont pas toujours faciles à comprendre.

Complexes et fragiles, difficiles à analyser et à mettre au point, et dont la valeur pratique est probablement très limitée [2].

Contrairement à ces prévisions, les résultats expérimentaux montrent que l'entropie de mélange plus élevée dans ces alliages facilite la formation de phases de solution solide avec des structures simples et réduit ainsi le nombre de phases.

De tels caractères, rendus disponibles par l'entropie plus élevée, sont d'une importance primordiale pour le développement et l'application de ces alliages.

Par conséquent, ces alliages ont été nommés comme des alliages à "haute entropie".

En raison de la composition unique en éléments principaux multiples, les HEA peuvent posséder des propriétés particulières.

Celles-ci comprennent une résistance/dureté élevée, une résistance à l'usure exceptionnelle, une résistance exceptionnelle à haute température, une bonne stabilité structurelle, une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation. Certaines de ces propriétés ne sont pas présentes dans les alliages conventionnels.

Alliages conventionnels, ce qui rend les HEA intéressants dans de nombreux domaines.

Le fait qu'il puisse être utilisé à haute température élargit encore son spectre d'applications encore plus large. En outre, la fabrication des HEA ne nécessite pas de techniques de traitement techniques ou équipements spéciaux, ce qui indique que la production de masse des HEA peut être facilement mise en œuvre avec équipements et technologies existants. Plus de 30 éléments ont été utilisés pour préparer plus de 300 HEAs, formant un nouveau domaine passionnant de matériaux métalliques [2,3].

## **I.2 Définition :**

Les alliages à haute entropie (ou les alliages à forte entropie, alliages multi-élémentaires ou encore alliages à composition complexe high-entropie alloys (HEA) en anglais) sont des

alliages constitués d'au moins cinq métaux en proportion proche d'équimolaire (en général entre 5 et 35 %). Les alliages à haute entropie forment des solutions solides au lieu de composés intermétalliques. Ces alliages font actuellement l'objet d'une attention particulière en science des matériaux et en ingénierie, car ils présentent des propriétés exceptionnelles, surtout propriétés mécaniques prometteuses à basse et à haute température (surtout dureté et ténacité).

La définition des HEA a fait l'objet de controverses. Aujourd'hui, deux définitions sont largement acceptées. La première définition a été proposée en 2004 sur la base des exigences de composition.

Un alliage à haute entropie est défini comme un alliage comportant au moins cinq éléments métalliques majeurs, chacun ayant un pourcentage atomique de plus de 10 %, au moins cinq éléments métalliques mineurs, chacun ayant un pourcentage atomique de 5 à 35 %.

Cette définition inclut implicitement les alliages ayant un faible pourcentage atomique d'additifs élémentaires, voire moins de 5 % [4].

Ou même moins de 5 %. Cette définition peut être exprimée comme suit :

$$n_{\text{majeure}} \geq 5, 5 \text{ at. \%} \leq c_i \leq 35 \text{ at. \%}$$

$$n_{\text{mineure}} \geq 0, c_j \leq 5 \text{ at. \%}$$

Où  $n_{\text{majeur}}$  et  $n_{\text{mineur}}$  sont le nombre d'éléments primaires et secondaires, respectivement.

$c_i$  et  $c_j$  sont les pourcentages atomiques des éléments primaires et secondaires, respectivement.

Selon cette définition, le système d'alliage à haute entropie peut être composé d'un rapport équimolaire, d'une pluralité d'éléments non équimolaires, ou d'une pluralité d'éléments mineurs.

L'essence de cette définition est l'utilisation d'une entropie de mélange élevée pour améliorer la formation de la phase de solution solide [4].

### I.3 Deuxième définition :

L'entropie sert de base à la deuxième définition. Dans sa phase de solution aléatoire, elle définit les HEA comme un alliage dont l'entropie configurationnelle est supérieure à  $1,61R$ , où  $R$  est la constante des gaz. Cette explication pourrait être formulée comme suit :

$$\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.61R$$

L'entropie est une fonction d'état fondamentale et une quantité qui décrit le chaos en termes de thermodynamique. L'entropie d'un système augmente avec le degré de confusion.

Selon le principe statistique thermodynamique de Boltzmann, l'entropie d'un système peut s'écrire comme suit :

$$S = k \ln W \quad (1.1)$$

Où  $W$  est la probabilité thermodynamique, qui désigne le nombre total d'états microscopiques contenus dans l'état macroscopique, et  $k$  est la constante de Boltzmann, qui est liée à la constante molaire des gaz  $R$  ( $R = 1,38 \cdot 10^{13} \text{ J/K}$ ). Il est évident que la valeur de l'entropie du système augmente à mesure que le nombre d'infimes états, alors que l'entropie est une mesure de la quantité d'états microscopiques du système.

Lorsque la chaleur de mélange n'est pas prise en compte, l'augmentation de l'entropie du système provoquée par les différentes configurations atomiques des éléments d'alliage est appelée entropie configurationnelle, hybride ou mixte.

L'entropie configurationnelle du système est nulle en l'absence de gradient de concentration. Atteint son maximum et entre dans une condition d'équilibre. Pour les principes multiples la configuration atomique des HEA a la plus grande influence sur l'entropie. Si l'effet sur l'entropie des autres configurations est ignoré, ce qui est correct, l'entropie du système est régie par l'entropie configurationnelle de la configuration atomique.

La solution binaire solide Pour démontrer l'entropie mixte de la solution solide, le système à deux atomes  $A_{1-c}B_c$ , où  $c$  est le pourcentage atomique de l'atome  $B$ , est utilisé comme exemple. Lorsque les atomes  $m_B$   $B$  et  $m_A$   $A$  sont placés au hasard

La solution solide a un total de  $W_1 = m$  à  $m$  points de réseau !

Plusieurs dispositions différentes Pour chacune d'entre elles, si la vibration approximative du réseau ne varie pas, le système a le même nombre de petits états vibrationnels que l'expression de  $W_2$  du matériau pur Puisque la disposition des atomes est erratique, la formule ci-dessous est valable :

$$W = W_1 \times W_2 \quad (1.2)$$

En incluant la formule (2) dans l'équation (1) :

$$S = k \ln W_1 + k \ln W_2 \quad (1.3)$$

**Configurational entropy of equiatomic alloys ( $\Delta S_{conf}$ ):**

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{conf}$	0	0.06	1.1	1.39	1.61	1.79	1.9	2.0	2.2	2.3	2.4	2.4	2.5
(R)		9					5	8				9	7

**Tableau 1.1**

Le calcul ci-dessus peut être simplifié en appliquant la formule Sterling comme indiqué ci-dessous :

$$\Delta S_{conf} = k \ln \frac{m!}{m^c m^{1-c}} \quad (1.4)$$

$$= k [m \ln m - m^c \ln m^c + m^{1-c} \ln m^{1-c}]$$

$$= -m [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)]$$

La formule ci-dessus a une valeur positive car  $c$  et  $1 - c$  sont tous deux inférieurs à 1.

Selon cette formule, le calcul de l'entropie configurationnelle est comparable au solide binaire lorsque la solution solide contient  $n$  types d'atomes différents alternative, qui est :

$$\Delta S_{conf} = -R [c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2 + \dots + c_n \ln c_n] \quad (1.5)$$

$$= -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i$$

Selon le théorème des valeurs extrêmes, lorsque  $c_1 = c_2 = \dots = c_n$ , l'entropie du système atteint une valeur maximale,  $R \ln n$ .



Il ressort de la formule (1.5) que pour une solution solide idéale, plus le nombre de composants est élevé, plus la teneur en composants est proche, plus l'entropie est élevée.

Le nombre de composants, plus la teneur en composants est proche, plus l'entropie de mélange est élevée.

Entropie de mélange. Il convient de noter que la formule (1.4) est dérivée du modèle de la solution régulière et l'état de miscibilité aléatoire fait référence à la solution liquide ou à l'état de solution solide à haute température.

Différents atomes d'éléments peuvent occuper de manière aléatoire la position du nœud dans la structure cristalline.

Structure cristalline. Dans ce cas, l'état de miscibilité aléatoire de l'alliage est approximativement équivalent à la solution régulière.

À la solution régulière, ce qui permet de calculer l'entropie de mélange des alliages.

La formule (1.5) permet d'obtenir l'entropie de mélange des alliages. Le tableau 1.1 montre l'entropie configurationnelle de différents alliages de rapport équiatomique.

Selon ce tableau, les matériaux peuvent être divisés en quatre catégories, présentées à la figure (1.1).

Ultrapure materials: also called 0 entropy alloy and high purity material, the theoretical entropy value is close to 0.

Low entropy alloys:  $S_{conf} \leq 0.69R$ , containing 1 or 2 as main elements,

Medium-entropy alloys:  $0.69R \leq S_{conf} \leq 1.61R$ , containing 2–4 main elements,

High-entropy alloys:  $S_{conf} \geq 1.61R$ , containing five elements at least [5].

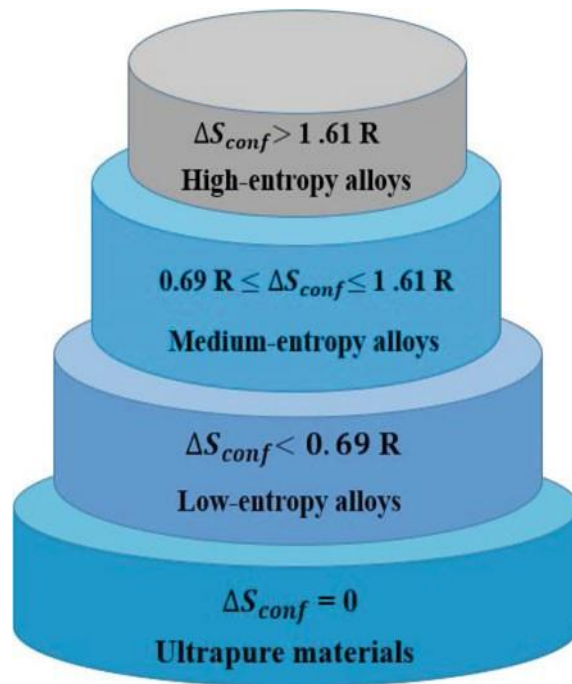
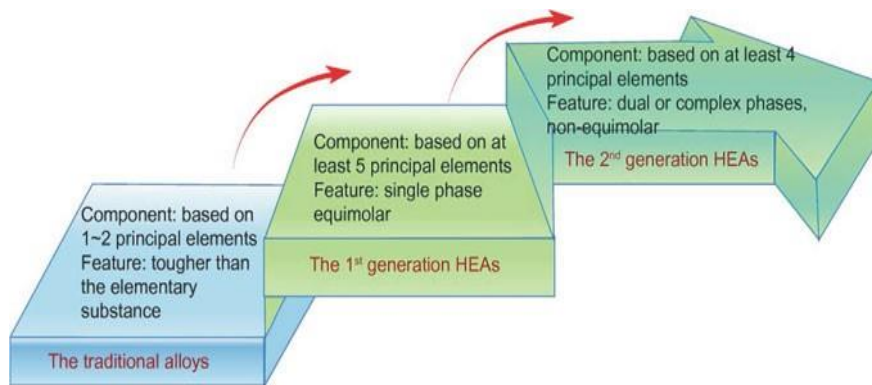


Figure 1.1 : Monde des alliages basé sur l'entropie configurationnelle.



**Figure 1.2 : L'évolution des alliages.**

## **I.4 Historique :**

### **I.4.1 Introduction :**

Le monde dépend fortement des matériaux métalliques. Ils servent d'éléments de base pour la survie et la croissance de l'homme et peuvent contribuer au progrès de la civilisation.

L'histoire de la civilisation humaine peut être considérée comme une partie de l'histoire du développement des matériaux. Chaque développement significatif des matériaux entraînera des modifications spectaculaires de la production sociale, Les matériaux ont évolué au fil du temps, avec une augmentation de la productivité.

La loi la plus significative qui régit l'évolution des matériaux est la règle de l'entropie.

À l'aide des alliages amorphes, la fonte, les alliages d'aluminium-magnésium et le cuivre pur d'origine jusqu'aux alliages à haute entropie de 2004 comme indiqué sur la Fig 1.2 [6].

L'entropie configurationnelle des matériaux semble augmenter avec le temps. Au fil du temps, le principal des matériaux augmente progressivement, et le système devient de plus en plus complexe.

L'utilisation généralisée des matériaux métalliques a considérablement contribué à l'évolution de la société humaine. Le taux d'avancement des métaux a augmenté plus rapidement que précédemment au cours du siècle dernier.

### **I.4.2 Première génération des HEA :**

Les chercheurs ont déjà accru l'application des matériaux métalliques grâce à des travaux persistants. Les alliages traditionnels comportent généralement un ou deux constituants principaux. Lorsqu'un élément est infusé avec une petite quantité, les caractéristiques des matériaux peuvent changer de manière significative.

Le carbone par exemple peut favoriser l'acier est nettement plus puissant que le fer dans ce sens, et une petite quantité d'impuretés dans l'alliage ferromagnétique peut modifier considérablement ses propriétés magnétiques.

Les chercheurs continuent d'étudier et de tenter de percer la structure chimique des alliages au fur et à mesure que l'industrie et la technologie progressent mais l'objectif rechercher de nouveaux matériaux métalliques performants, reste le même un alliage métallique

Un métal amorphe massif et un matériau composite comprennent souvent deux éléments de base ou plus de composants [7,8]. Inoue, un chercheur d'origine japonaise, affirme que selon les études, le métal amorphe en vrac suit ces trois règles empiriques[8] :

- (1) un système matériel a au moins trois parties ;
- (2) la taille atomique des composants diffère de celle de deux composants de façon substantielle, d'au moins un tiers entre deux composants est substantielle, au moins supérieure à 12% ;
- (3) l'enthalpie de mélange entre deux composants est négative. Bien que les alliages amorphes dans leur masse aient une excellente résistance, ils présentent plusieurs défauts spécifiques aux applications. Presque tous les types d'alliages amorphes en vrac se révèlent fragiles à température ambiante, et la température de vitre ou de cristallisation a un impact sur leur résilience à haute température [9].

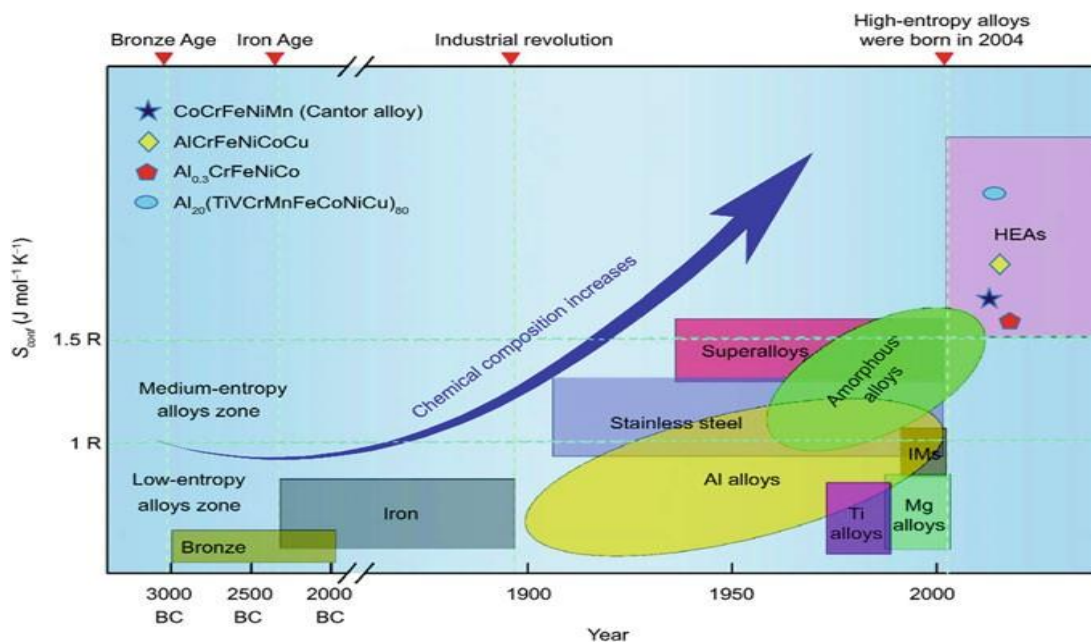


Figure 1.3 : Entropie croissante dans l'évolution des matériaux

Le principe de confusion selon lequel, plus il y a de composants d'alliage, plus c'est chaotique, et plus la propension à créer de l'amorphe est élevée a été mis en avant par le professeur Greer de l'université de Cambridge au Royaume-Uni [8, 10].

les partenaires de l'université d'Oxford ont dénaturé la validité du principe de confusion, l'Université d'Oxford au Royaume-Uni a déformé la validité de l'incertitude [11].

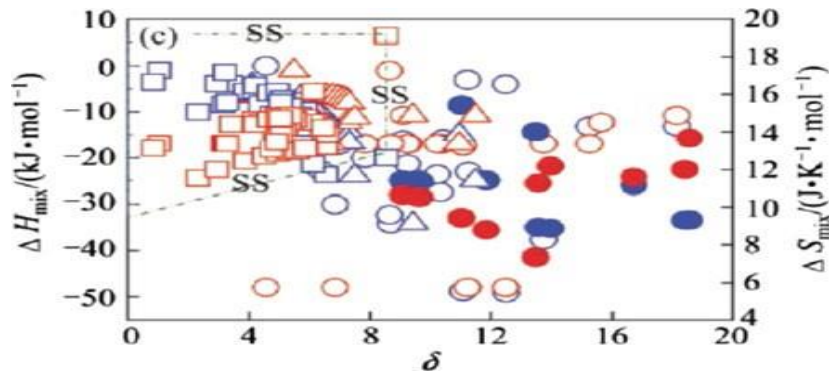
Le concept de confusion proposé par le professeur Greer stipule que les alliages faits une entropie de mélange élevée à partir de concentrations équimolaires de 20 ou 16 éléments, ce qui devrait conduire à la production d'alliages amorphes de grande taille. Bien que les résultats de l'expérience sont inattendus. Cantor et ses collègues ont effectué une induction malgré l'expérience, la fusion et la solidification rapide par trempe à l'état fondu: Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, et , Cr, Mn, Fe .

Le Co et le Ni en ont tous deux bénéficié. Suite à ce phénomène, Cantor et al. ont créé et fabriqué un alliage équimolaire  $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$ . On a découvert que l'alliage, à l'état brut de coulée, avait une structure dendritique typique monophasée.

et une structure monophasée de solution solide constituait le cristal [12]. Par la suite, Zhang Yong et autres [13 ,14] L'alliage  $\text{AlCoCrFeNi}$  cubique à corps centré, dont le rapport atomique est égal ou presque égal, a été fabriqué avec succès, et il existe de nombreux autres alliages à entropie élevée.

Des évaluations détaillées proviennent les différences de taille atomique, d'entropie de mélange et d'enthalpie sont expliquées. par la formule d'Adam-Gibbs.

Comme on peut l'observer, l'exploration des grands alliages amorphes au cours des dernières années a conduit à la découverte de cet alliage multi-élémentaire, qui est un type d'alliage désordonné qui présente surtout un désordre chimique. Typiquement, c'est une solution solide qui est désorganisée, et les atomes sont dispersés dans un désordre désordonné.



**Figure 1.4 : Effet superposé de  $H_{mix}$ ,  $S_{mix}$  et  $\delta$  sur la stabilité de phase dans les alliages multicomposants équiatomiques et les BMG. Le symbole  $\circ$  représente les alliages équiatomiques formant des phases amorphes ;  $\bullet$  représente les alliages formant des phases amorphes non équiatomiques ;  $\square$  représente les phases de solution solide. et  $\triangle$  représente les phases intermétalliques. La région délimitée par les lignes en pointillés indique les conditions requises pour que les phases de solution solide se forment.**

#### **Conditions requises pour que les phases de solution solide se forment.**

Comme on le sait, le professeur Ye Junwei a introduit pour la première fois l'idée des alliages à éléments principaux multiples (MPEA) et des alliages à haute entropie (HEA) en 2004. Un alliage à haute entropie a été défini pour la première fois par Yeh et al. comme un alliage comportant cinq éléments ou plus, chaque élément ayant une proportion atomique supérieure à 5 % et inférieure à 35 %. [15].

À l'exception de la présence d'une structure de phase amorphe, la définition d'un alliage amorphe à haute entropie est presque identique à celle d'un alliage à solution solide à haute entropie.

$H_{mix}$ , et  $S_{mix}$  sont superposés pour représenter plus précisément les trois éléments clés affectant la stabilité de la phase comme le montre la figure 1.4 [16].

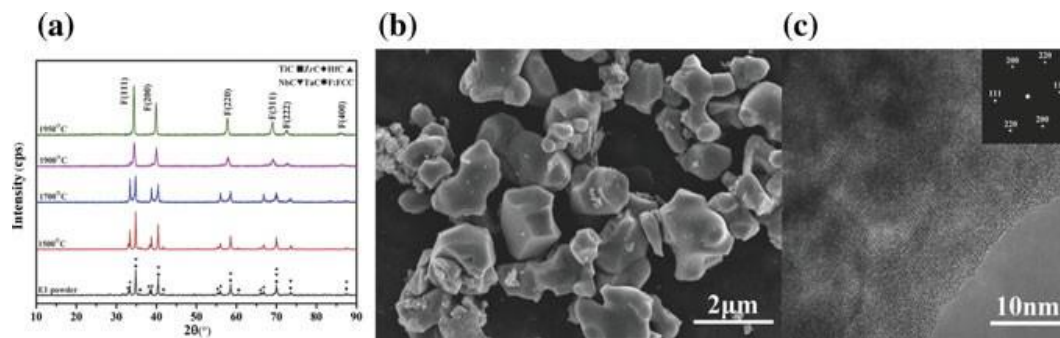
Un alliage céramique multicomposant unique qui a été stabilisé sur le plan entropique a été décrit par C. M. Rost et al. en 2012 [17].

Les alliages à haute entropie servent de base à l'idée de céramiques à haute entropie. Les céramiques à haute entropie diffèrent des matériaux céramiques classiques en ce qu'elles contiennent une variété d'éléments métalliques et non métalliques aux places habituellement occupées par les éléments métalliques. Ces éléments comprennent notamment  $(Al_{0,5}CoCrCuFeNi)_{59}N_{41}$ ,  $(AlCrTaTiZr)_{48}C_{9}N_{43}$  et  $(AlCrMoTaTiZr)_{50}N_{50}$ , et ils répondent tous à la définition des HEA. Par conséquent, on sait actuellement que les

matériaux à haute entropie sont les substances ou les phases qui sont principalement stabilisées par l'entropie configurationnelle du mélange.

Les alliages à haute entropie, les matériaux amorphes à haute entropie et les matériaux à haute entropie sont présents (HEMs) céramiques. Par exemple, la poudre de carbure à haute entropie (HEC) (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) a utilisé le frittage par plasma d'étincelles (SPS) pour la créer [18].

D'après la figure 1.5 À 1950 °C, il crée une solution solide monophasée avec une structure FCC. Synthèse réussie d'une substance chimiquement et structurellement homogène (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) C HEC avec des atomes métalliques répartis de manière irrégulière dans le sous-réseau métallique.



**Figure 1.5 : Diagrammes XRD des produits synthétisés formés à 1500, 1700, 1900 et 1950 °C. b Images SEM**

**De la poudre de CHE synthétisée à 1950 °C. c Analyse TEM de la poudre de CHE et de la diffraction d'électrons à zone sélectionnée (SAED) correspondante. [18]**

Limité par la définition des alliages à haute entropie, l'AHE avec une structure de solution solide monophasée et contenant plus de cinq éléments majeurs a été étudié depuis des décennies avec l'approfondissement de la compréhension de l'AHE, les limitations ont été progressivement levées.


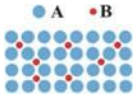
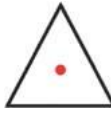
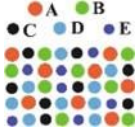

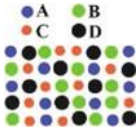
Aujourd'hui, la deuxième génération de HEA est devenue un élément important. appelée alliages de solution solide multiphase non équimolaires, comme le montrent la figure 1.6 et le tableau 1.2 .

L'évolution du concept des HEA a facilité la conception et le développement de matériaux.

L'extension de cette idée pour répondre à des besoins spécifiques est plus soignée, plutôt que de suivre strictement la définition classique de haute entropie. Les HEA haute température à phase complexe non équimolaire peuvent être améliorés à l'avenir en

changeant la proportion des composants et en ajoutant des composants mineurs pour maintenir une certaine phase dans des conditions spéciales, ou en formant une seconde phase de précipitation, de renforcement et même de renforcement par composition pour améliorer la qualité du produit.

le renforcement et même le renforcement par composition afin d'améliorer ses performances, telles que comme le TRIP (Transformation-induced plasticity) HEA Fe<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> [19], le HEA à durcissement par précipitation (FeCoNiCr)<sub>94</sub>Ti<sub>2</sub>Al<sub>4</sub> [20] et le HEA eutectique AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> [21].

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 1st generation HEAs	At least five principal elements	Single-phase, equimolar			CoCrFeNiMn, AlCoCrFeNi
The 2nd generation HEAs	At least four principal elements	Dual or complex phase, non-equimolar			NbMoTaW, AlCoCrFeNi <sub>2.1</sub> , Fe <sub>50</sub> Mn <sub>30</sub> Cr <sub>10</sub> Co <sub>10</sub>

**Tableau 1.2 : Caractéristiques des deux générations de HEA**



### **I.4.3 Deuxième génération Des HEA :**

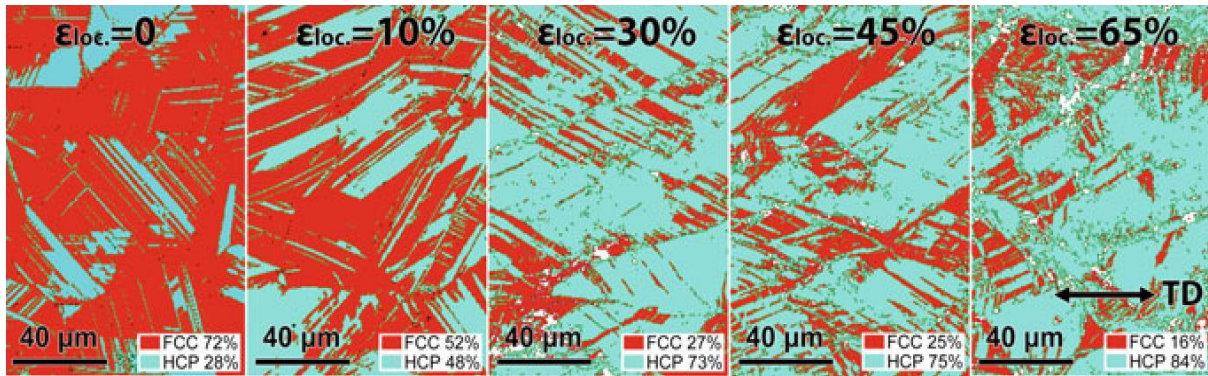
Les équimolaires et monophasés HEA de première génération ont parfois plusieurs limitations. Des réglementations strictes sur la composition des HEA ont été édictées en réponse à des recherches récentes qui montrent à quel point cette définition est inadéquate. La majorité des HEA de deuxième génération font référence à une classe de HEA qui contient plus de quatre composants primaires et une structure multiphase. Il existe maintenant plusieurs types répertoriés dans le Tableau.1.2

Un alliage métastable à haute entropie à deux phases, appelé TRIPDP-HEA, est induit par la plasticité et présente deux phases, Il permet d'éviter le compromis entre la résistance et la ductilité.

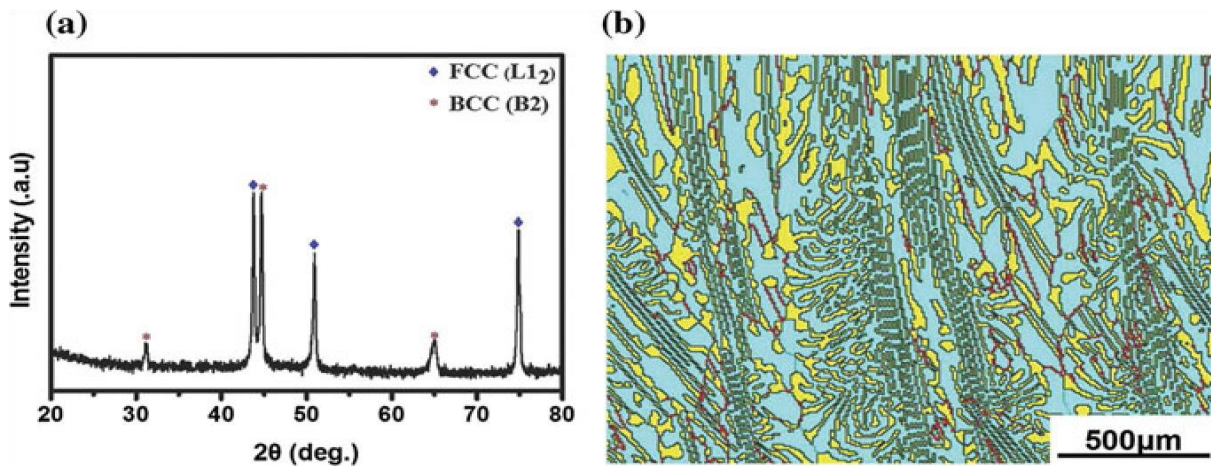
Deux avantages peuvent être obtenus en réduisant la stabilité des phases : le durcissement de l'interface dû à la faible stabilité thermique de la phase à haute température et le durcissement induit par la transformation dû à la faible stabilité mécanique de la phase à température ambiante, Ces deux contributions se traduisent respectivement par une diminution du glissement trans- et inter-grain et une amélioration de la résistance. En outre, grâce au durcissement par dislocation de la phase stable et au durcissement induit par transformation de la phase métastable, qui améliorent tous deux la capacité d'écroutissage, la ductilité du matériau est renforcée.[19] Le TRIP-DP-HEA se distingue des autres matériaux structurels récemment mis au point en raison de son augmentation combinée de la résistance et de la ductilité. Selon la méthode TRIP-DP-HEA [19] pour Fe<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>, la phase FCC est métastable, comme souhaité, selon les cartes de phase EBSD. Elle démontre que le principal mécanisme de déformation est la transition martensitique stimulée par la déformation (FCC à HCP) (Fig. 1.6). Une analyse comparative peut être utilisée pour déterminer l'importance de ce mécanisme dans la réponse de durcissement observée.

<b>Catégorie</b>	<b>Les alliages représentatifs</b>
HEAs TRIP	Fe <sub>50</sub> Mn <sub>30</sub> Co <sub>10</sub> Cr <sub>10</sub>
HEAs eutectique	AlCoCrFeNi <sub>2.1</sub>
Renforcement des précipitations HEA	CoCrFeNi(Al, Ti)
HEAs nanocristallines	CoCrFeNiAl <sub>0.3</sub> thin-film coating
Renforcement interstitiel HEAs	(Fe <sub>40</sub> Mn <sub>40</sub> Co <sub>10</sub> Cr <sub>10</sub> ) <sub>100-x</sub> C <sub>x</sub>

**Tableau 1.3 : Alliages représentatifs des HEA de deuxième génération.**



**Fig. 1.6 :** Cartes de phase EBSD de Fe50Mn30Co10Cr10 révélant la transformation martensitique induite par la déformation en fonction de la déformation  $\epsilon_{loc}$  est la déformation locale et TD est la direction de la traction. Reproduit avec l'autorisation de Ref. 14 Copyright 2016, Macmillan Publishers Limited.



**Fig. 1.7 :** Schéma XRD et b cartographie EBSD de l'alliage AlCoCrFeNi2.1. Les phases de FCC (L12) et de BCC (B2), les limites de phase et les limites de grain à angle élevé sont marquées respectivement en cyan, jaune, noir et rouge. Réimprimé avec la permission de Réf. [68] Copyright 2017 de Elsevier.

En utilisant les deux TRIP-DP-HEA avec différentes tailles de grain, la ductilité totale est améliorée lorsque la stabilité de la phase FCC est réglée de telle sorte que la transition martensitique est observée tout au long d'un régime de déformation prolongé. Le four à induction sous vide a été utilisé par Lu et al. [69] pour préparer l'HEA eutectique AlCoCrFeNi2.1, qui a attiré l'attention en raison de sa fluidité de coulée supérieure. La coulabilité de l'HEA eutectique s'est considérablement améliorée, et les défauts de préparation sont minimes et la microstructure moulée présente une microstructure cohérente à

couches fines. Selon la spectroscopie de diffraction XRD, l'alliage présente des phases FCC et BCC.

Figure 1.7a, b démontrent la cartographie de phase EBSD des microstructures lamellaires communes FCC (1.7) /BCC (B2). La phase L12 était parsemée de fines lamelles B2 parallèles d'une épaisseur d'environ 2 nm. On a également observé plusieurs îlots et lamelles de BCC (B2) grossiers. L'alliage est ductile et solide, semblable à Fig 1.8. La limite d'élasticité (YS) de l'alliage tel que coulé est d'environ 620 MPa, une résistance approximative à la traction (UTS) de 1050 MPa, et une augmentation de 17% de l'allongement à la rupture (f).

La limite d'élasticité et la résistance à la traction de l'alliage augmentent considérablement pour atteindre 1625 MPa et 1800 MPa après le laminage à froid, bien que l'élongation (f - 6%) ait été sacrifiée. Avec une limite d'élasticité et une résistance à la traction de 1100 et 1200 MPa, respectivement, et un allongement d'environ 12%, l'échantillon recuit a démontré un phénomène d'élasticité discontinu mais une combinaison remarquable de résistance et de ductilité.

Quatre alliages ont été produits par He et al, le FeCoNiCr homogénéisé (Alliage A) et (FeCoNiCr)<sub>94</sub>Ti<sub>2</sub>Al<sub>4</sub> (Alliage B), et deux alliages thermomécaniques (FeCoNiCr)<sub>94</sub>Ti<sub>2</sub>Al<sub>4</sub> P1 et P2. La Fig. 1.9 montre les diagrammes de diffraction des neutrons des quatre HEA.

Pour les alliages A et B, une seule famille de pics FCC est clairement visible. En revanche, des pics mineurs supplémentaires marqués L12-Ni<sub>3</sub> (Ti, Al) sont trouvés dans les échantillons P1 et P2. Montrant une précipitation en phase secondaire, En raison de l'intensité relativement faible et du petit nombre de pics, il existe d'autres phases non identifiées. Un petit ajout d'alliage de Ti et Al, comme décrit ci-dessus, La technique de pulvérisation magnétron est illustrée schématiquement dans **figure1.10a**. **figure1.10b** montre une macrophotographie d'un mince revêtement de CoCrFeNiAl<sub>0.3</sub> qui vient d'être déposé. Sur une tranche de silicium, la couche mince est placée telle quelle et on a pu constater que la couche mince de HEA a un éclat métallique typique, est extrêmement uniforme et est aussi lisse qu'un miroir. **Figure 1.10c**.

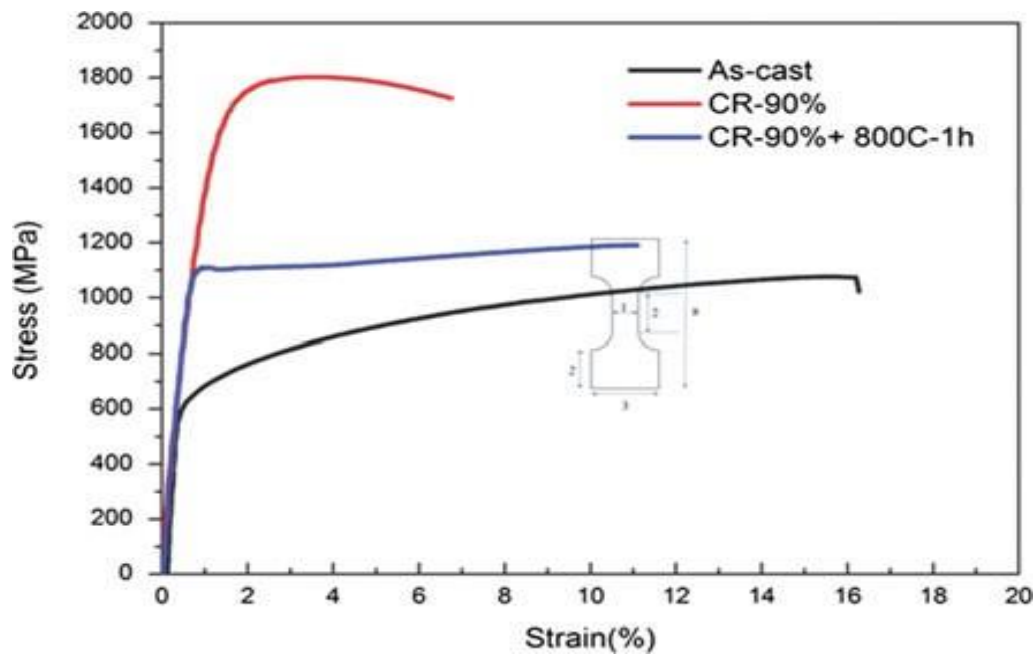


Fig. 1.8 : Courbes de contrainte-déformation du HEA AlCoCrFeNi2.1 tel que coulé, laminé à froid et recuit. Réimprimé à partir de Réf. [44]. Copyright 2016 de Informa UK Limited

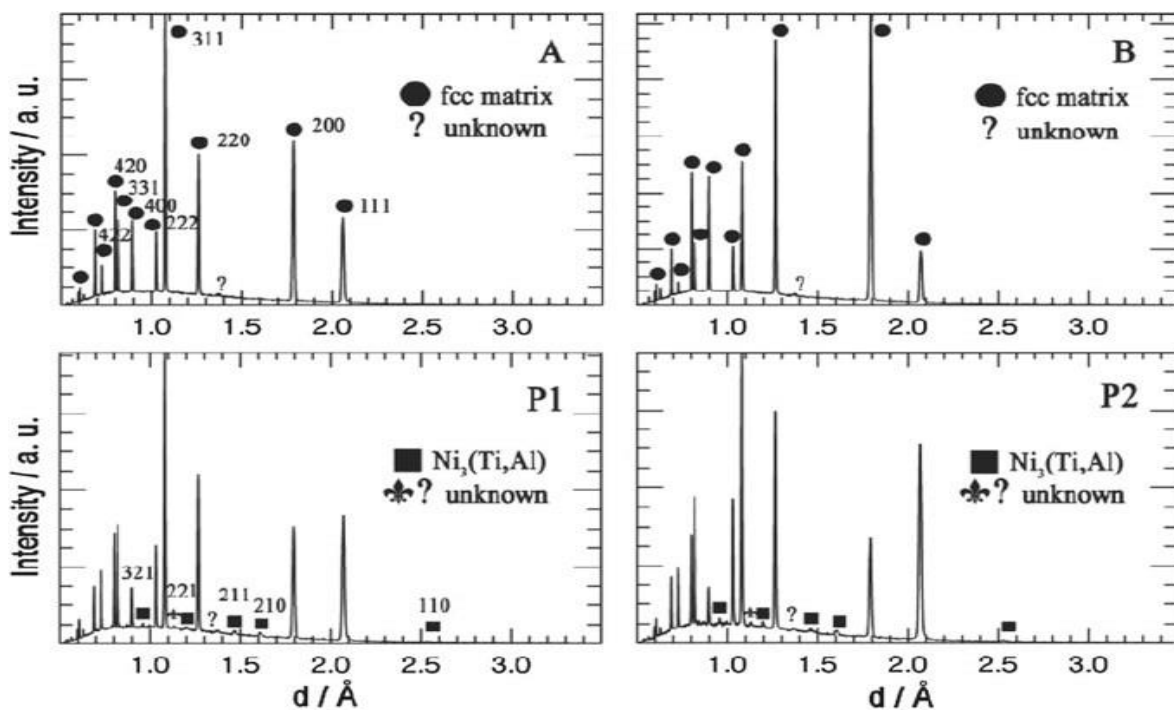
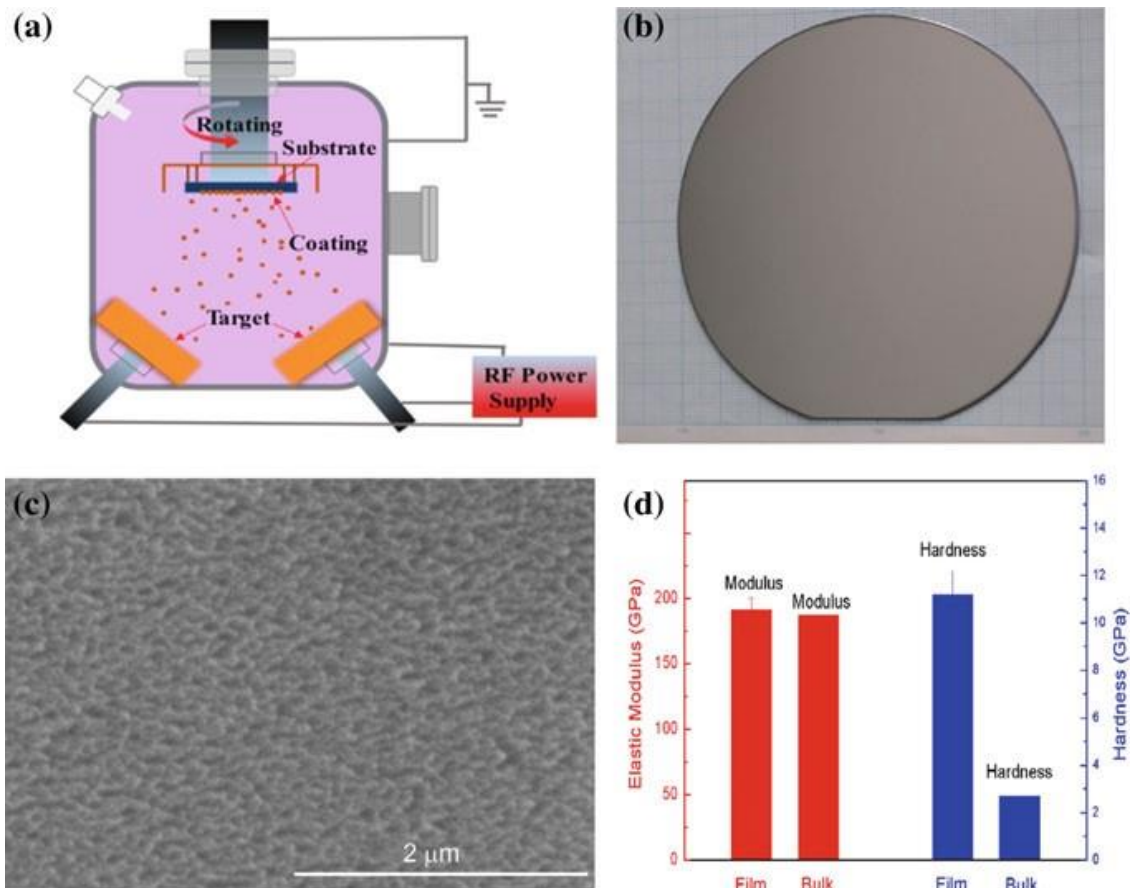


Fig. 1.9 : Schémas de diffraction neutronique des quatre HEAs, Réimprimé avec la permission de Réf. [15], Copyright 2016 de Elsevier.



**Fig. 1.10 : a Illustration schématique de la technique de pulvérisation magnétron ; b une image optique montrant le film mince de CoCrFeNiAl<sub>0,3</sub> tel que déposé sur une tranche de silicium c, image SEM à fort grossissement montrant les microstructures homogènes du film mince HE Réimprimé avec la permission de Réf. [41], A ; d dureté et le module d'élasticité du film mince par rapport aux échantillons en vrac. Copyright 2017 de Elsevier.**

Avec les traitements thermomécaniques adéquats, on peut créer une fine dispersion de nano précipités cohérents L12 dans un alliage FCC HEA. Ces nano précipités peuvent augmenter considérablement la résistance de l'alliage tout en maintenant sa ductilité à la traction. La pulvérisation magnétron est utilisée pour créer des revêtements minces de l'alliage à haute entropie CoCrFeNiAl. [41]. La technique de pulvérisation magnétron est illustrée schématiquement dans figure 1.10a. Figure 1.10b montre une macrophotographie d'un mince revêtement de CoCrFeNiAl<sub>0.3</sub> qui vient d'être déposé. Sur une tranche de silicium, la couche mince est placée telle quelle et on a pu constater que la couche mince de HEA a un éclat métallique typique, est extrêmement uniforme et est aussi lisse qu'un miroir.

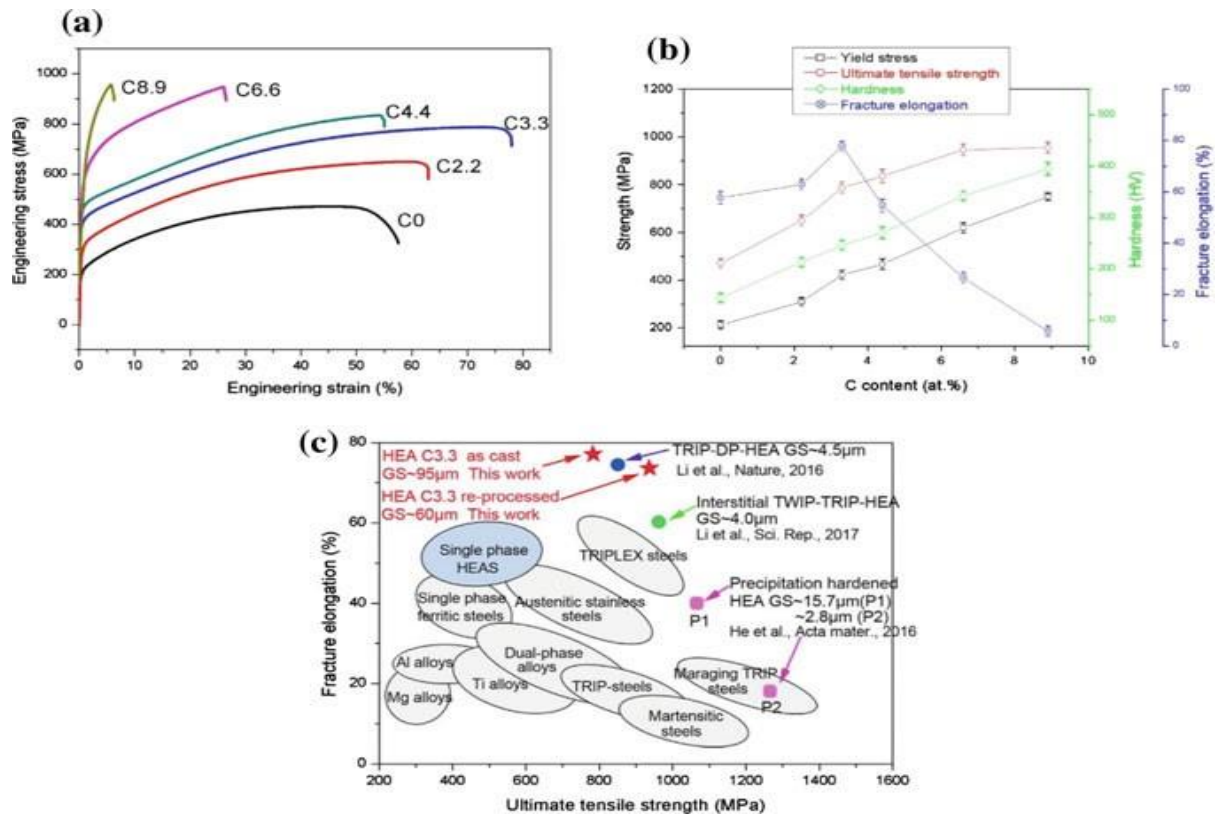
Figure 1.10c illustre la morphologie SEM du film mince.



Comme le montre l'image agrandie, Il est évident que la surface présente certaines caractéristiques ondulatoires à l'échelle nanométrique qui sont comparables à celles que l'on trouve dans les films minces pulvérisés. Intéressant, Le module d'élasticité du film mince était pratiquement identique à son équivalent monocristallin en vrac. La nano-dureté, cependant, est environ quatre fois supérieure à celle de son homologue monocristallin massif. On a découvert que la création d'une structure nanocristalline dans les films minces et l'orientation préférentielle de la croissance étaient les causes de la dureté élevée.

L'impact de la concentration en carbone sur la microstructure et les caractéristiques mécaniques à température ambiante du Fe<sub>40</sub>Mn<sub>40</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub> (HEA) a été systématiquement examiné. [42]

À partir de Fig. 1.11a, b, Comme on peut le constater, la limite d'élasticité et la résistance à la traction se sont également améliorées lorsque la teneur en carbone a atteint 8,9 %. Il est intéressant de noter que la limite d'élasticité augmente linéairement avec la concentration en carbone. La dureté était généralement inversement corrélée à la limite d'élasticité. En raison de la dépendance linéaire entre la dureté et la teneur en carbone, les résultats de l'essai de dureté confirment la relation linéaire entre la limite d'élasticité et la teneur en carbone. La limite d'élasticité a été simultanément améliorée par un alliage de carbone lourd (environ 3,3 %), les forces de traction finales ainsi que la plasticité. Cela s'explique par le fait que les atomes de carbone interstitiels ont encouragé le jumelage induit par la déformation dans les HEA tout en supprimant le mouvement des dislocations. Les deux HEA C3.3 actuels et plusieurs classes d'alliages et d'aciers ont été directement comparés pour la résistance à la traction ultime et l'allongement à la rupture sur la fig 1.11c. Les données relatives aux HEA modernes étaient clairement visibles dans le coin supérieur droit, au-dessus de la courbe générale des alliages ordinaires et des HEA, démontrant ainsi leurs performances supérieures à celles de la majorité des classes de matériaux métalliques, y compris les HEA.



**Fig. 1.11 a :** Courbes de contrainte-déformation typiques de l'ingénierie pour les HEA Fe<sub>40</sub>Mn<sub>40</sub>Cr<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> avec différents pourcentages de carbone, b ; la relation entre la teneur en carbone et les variations de la limite d'élasticité, de la résistance à la traction, de la dureté et de l'allongement à la rupture c ; Pour un certain nombre d'aciers et les HEA examinés, l'allongement à la rupture par rapport à la résistance à la traction ultime a été comparé. Reproduit avec l'autorisation de Réf. [42] Copyright 2018 de Elsevier.

### I.5 HEAs les deux générations :

Le HEA Fe<sub>40</sub>Mn<sub>40</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub> a le potentiel de dissoudre une quantité significative de C (jusqu'à 3,3 at.%). Par conséquent, la contrainte de frottement du réseau dans l'HEA pourrait être améliorée.

Cela renforcerait davantage la matrice HEA et augmenterait sa limite d'élasticité. Ces atomes de carbone pourraient améliorer le paramètre du réseau pour introduire une déformation significative du réseau.

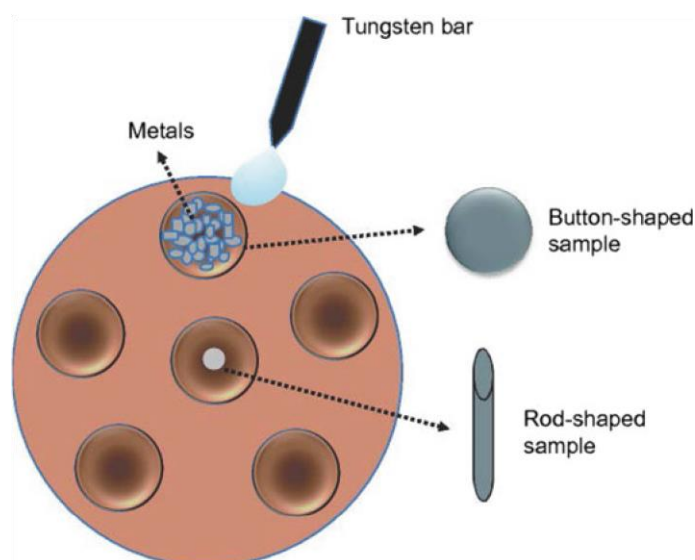
## I.5.1 Préparation :

### I.5.1.1 HEA en vrac :

Les HEA en vrac sont généralement préparés par fusion par induction sous vide et par fusion à l'arc sous vide. La pureté de l'alliage peut être considérablement augmentée dans une atmosphère sous vide.

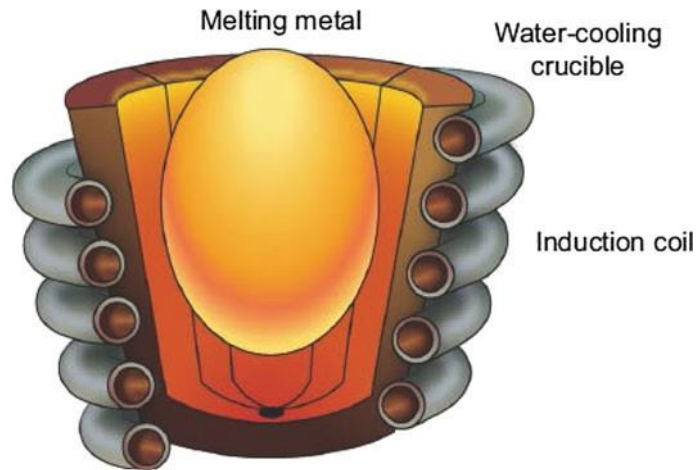
Une électrode pour le procédé de fusion à l'arc sous vide est fabriquée à partir d'une barre d'alliage à haute entropie ou d'une combinaison de différents blocs d'éléments primaires en utilisant un four à arc sous vide, comme indiqué dans Fig. 1.12. La chaleur de l'arc produite par la décharge électrique entre les électrodes est rapidement portée à un degré élevé pour fondre, fusionner et homogénéiser les composants, Les gouttelettes d'alliage sont ensuite déposées dans le creuset en cuivre pour refroidissement et solidification afin d'obtenir un bloc HEA après avoir volatilisé partiellement et en partie certains éléments d'impuretés volatiles et le gaz.

Ou un four à arc sous vide utilisant des électrodes non consommables pour faire fondre sous vide un mélange de différents blocs d'éléments principaux. Ce procédé produit un alliage à haute entropie avec des grains cristallins fins et homogènes, une composition chimique cohérente et une densité élevée. L'expérience préparatoire suggère qu'afin de rendre la sur :



**Fig 1.12 : Schéma de la fusion à l'arc.**





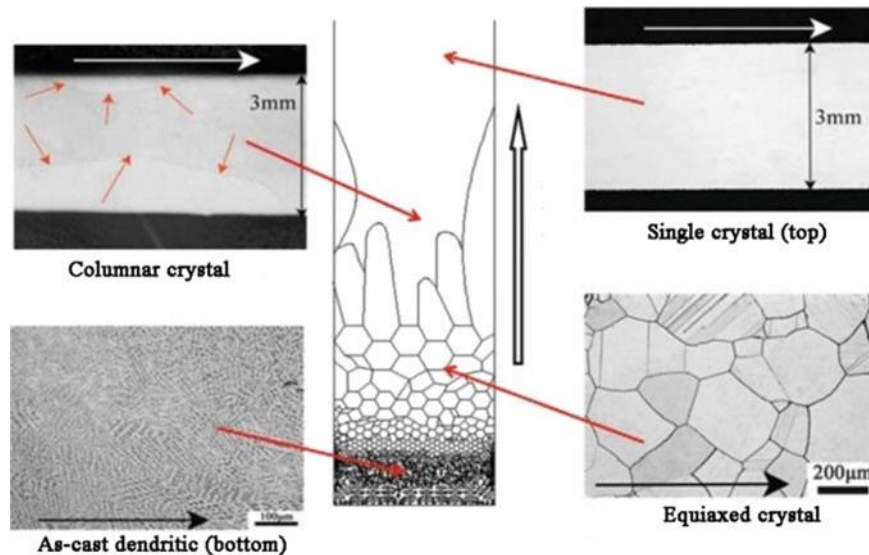
**Fig. 1.13 : Schéma du processus VLM. Reproduit avec la permission de Réf. [45],  
Copyright 2015 de Springer Nature.**

La rugosité de la paroi du cuivre béryllium (et du moule en cuivre) doit être faible pour que la face du lingot soit un peu régulière et présente peu de rugosité. La matrice de cuivre doit avoir une résistance au refroidissement suffisante pour maintenir la microstructure des grains fins et éviter une distribution inégale des éléments dans l'alliage en raison de considérations liées à la gravité et à la densité (même diffusion).

Pour faciliter la fusion des matières premières à point de fusion élevé dans la fusion par induction sous vide, il est nécessaire de placer d'abord des blocs de matières premières à point de fusion plus bas au fond du creuset ; les blocs d'éléments qui se combinent facilement entre eux sont placés aussi loin que possible les uns des autres pour éviter la formation d'un composé réfractaire. Pour éviter l'oxydation de la matière première et de l'alliage après la fusion, un vide est appliqué suffisamment à l'avance (plusieurs opérations de chargement de gaz argon et de mise sous vide peuvent être effectuées). La fusion par lévitation sous vide magnétique (VLM) peut être utilisée pour augmenter la pureté des HEA. (Fig. 1.13).

Les HEA à blocs peuvent également être préparés en utilisant la technique d'alliage mécanique (MA). La métallurgie des poudres est utilisée pour fabriquer la poudre d'éléments constitutifs, et la poudre d'éléments est ensuite mélangée mécaniquement dans un rouleau de broyeur à billes en fonction de la proportion des éléments constitutifs des HEA. Pour créer un bloc ou charger la poudre dans la gaine, la poudre de mélange élémentaire est pressée dans un moule, placée dans un four de frittage pour le frittage ou le frittage par presse à chaud ou le frittage par plasma d'étincelles, puis mise sous vide et

scellée. La poudre de mélange élémentaire est ensuite soit placée dans un tube pour un frittage par explosion, soit placée dans une presse isostatique à chaud pour un pressage isostatique à chaud, une mise en forme et un compactage. L'avantage de la MA est qu'elle peut créer des matériaux métastables tels que des composés intermétalliques, des matériaux nanocristallins, des matériaux quasi-cristallins, des solutions solides sursaturées et autres, en plus des matériaux à l'état stable.



**Fig 1.14 : HEA monocristallin  $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeNiCu}_2$  préparé par la méthode Bridgman.**

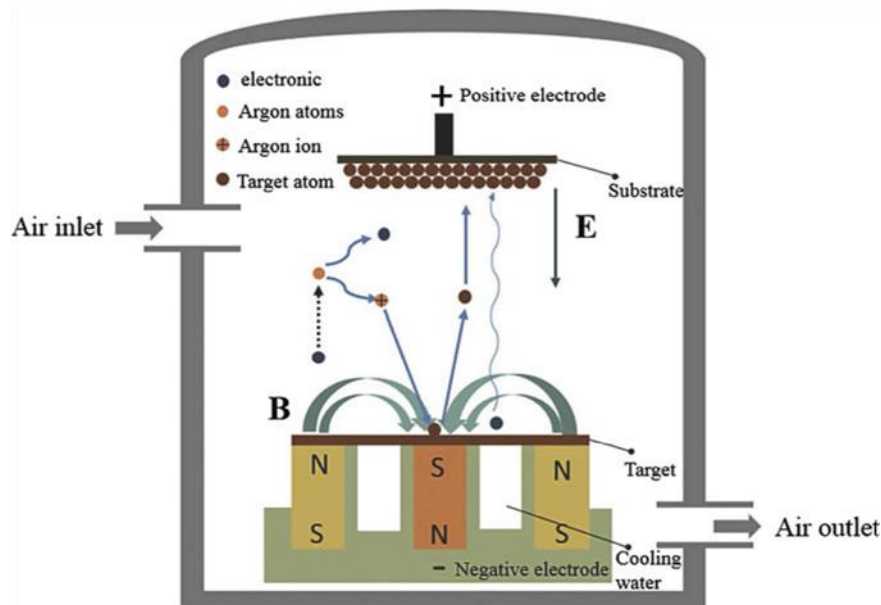
**Réimprimé avec la permission de Réf. [46], Copyright 2013 de Springer Nature**

En outre, après la fusion, la cristallisation par solidification directionnelle peut être utilisée pour créer des matériaux monocristallins HEA. **Figure 1.14** montre les cristaux colonnaires de  $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeNiCu}_2$  fabriqués par Zhang Sufang et al [7]. Par solidification directionnelle primaire et secondaire selon Bridgman. Nous avons étudié l'impact de la solidification directionnelle sur la microstructure, l'orientation cristalline et les caractéristiques mécaniques de l'alliage  $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeNiCu}_2$ .

### **I.5.1.2 Film HEAs :**

Le dépôt physique en phase vapeur et le gainage sont deux techniques de préparation courantes. La pulvérisation magnétron sous vide et le dépôt par évaporation thermique sont deux techniques de dépôt physique en phase vapeur. Le faisceau électromagnétique utilisé dans le procédé de pulvérisation magnétron sous vide contrôle le faisceau de plasma tout en balayant et en bombardant la cible en alliage à haute entropie.

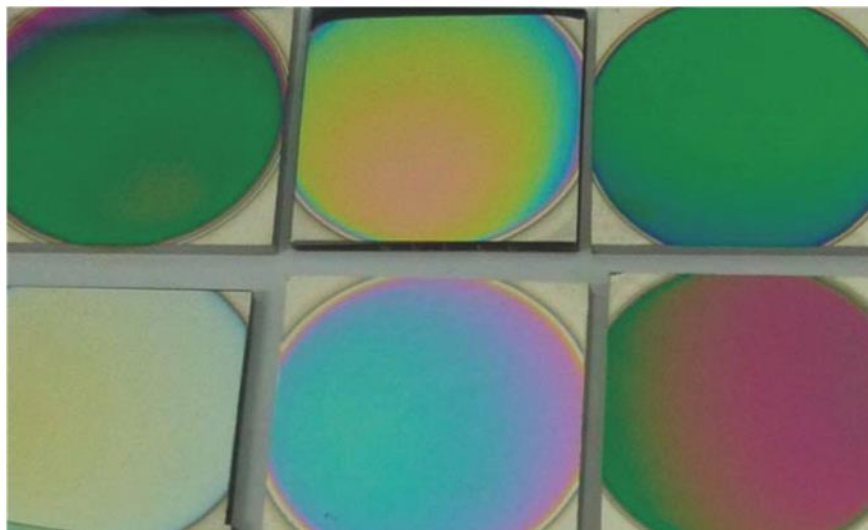
Les éléments de surface du métal sont ainsi pulvérisés à l'état atomique ou ionique, où ils entrent en collision avec la surface du substrat et s'adsorbent. De plus, une épaisseur spécifiée du film d'alliage à haute entropie peut être placée là pour couvrir la couche mince du substrat. Les éléments constitutifs de l'alliage à haute entropie de la matière première sont volatilisés à l'état atomique pendant le dépôt par évaporation thermique, qui s'effectue sous vide et à haute température. Après avoir heurté le substrat refroidi, ils sont adsorbés et déposés sur celui-ci.



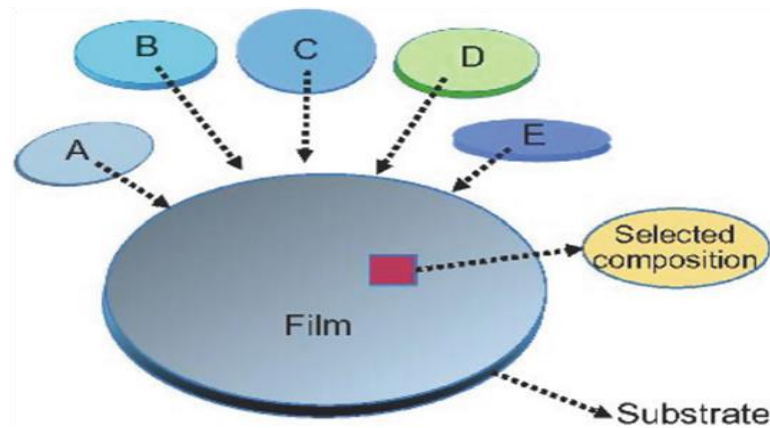
**Fig. 1.15 : Schéma de la pulvérisation magnétron. Réimprimé avec la permission de Réf. [48], Copyright 2017 de Elsevier.**

La pulvérisation par magnétron et le gainage par laser sont des techniques de gainage fréquemment utilisées. En appliquant un matériau de revêtement choisi à la surface du substrat de revêtement de diverses manières, le processus de revêtement par laser implique la fusion simultanée du matériau de revêtement et de la couche supérieure du substrat. Une solidification rapide permet également de créer un revêtement de surface à très faible diffusion et une adhérence métallurgique au substrat. L'avantage de cette technologie est qu'elle peut modifier et réparer la surface du matériau, en améliorant considérablement sa résistance à la corrosion, à l'usure, à l'oxydation et ses propriétés électriques, afin de satisfaire aux exigences de performances spécifiques de la surface dans diverses situations de travail. Le graphique **Fig. 1.15** ci-dessous illustre le principe de fonctionnement de la pulvérisation magnétron.

Les atomes ou les particules qui sont séparés par la surface d'une substance sont amenés à se déplacer dans une direction particulière par l'action de pulvérisation, pour finalement atterrir sur le substrat. Le revêtement par pulvérisation cathodique est le nom de la procédure de dépôt de film. Zhang Yong et al. [47], films NbTiAlSiW<sub>x</sub>Ny préparés par pulvérisation magnétron. La morphologie macroscopique La morphologie macroscopique des films est présentée à la **Fig 1.16**. La variation de l'épaisseur est ce qui donne au film ses différentes couleurs. La couleur du film le plus épais est plus profonde et la couleur la plus claire car l'épaisseur du film est sensible à la lumière. Le film de NbTiAlSiWNy a été déposé dans une atmosphère d'azote, et la dureté et le module du film ont atteint 13,6 GPa et 154,4 GPa, respectivement. Le film a été créé par traitement thermique à 700 °C et 1000 °C, et il a montré une bonne stabilité thermique.

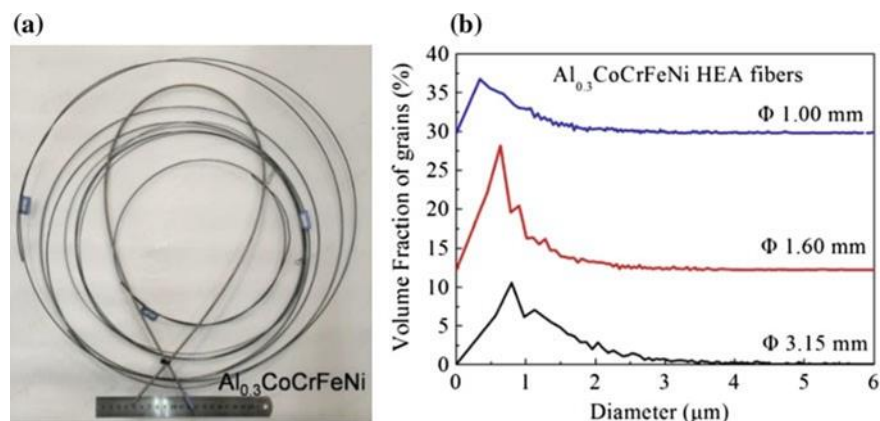


**Fig. 1.16 : Les films pulvérisés par magnétron présentent des couleurs différentes.  
Réimprimé avec la permission de Réf. [47], Copyright 2016 de auteurs.**



**Fig. 1.17 : Schéma de la Co-déposition multi-cibles pour les HEAs.**

Une technique de Co déposition multi-cibles peut être utilisée pour créer un film HEA avec une variété de matériaux constitutifs et accomplir une préparation à haut débit basée sur la technique de création d'un alliage entropique en couche mince **Fig. 1.17**, Pour créer un film HEA avec un gradient de concentration continu, la Co déposition utilise différentes distances entre le substrat et la cible, et différentes cibles fournissent un gradient de concentration sur le substrat pendant la déposition. Nous pouvons rapidement cribler les HEA en les combinant avec des approches de caractérisation à haut débit, et ensuite Préparer une grande quantité des éléments choisis. De nombreuses cibles d'éléments simples ou d'alliages peuvent être fabriquées en fonction des compositions du HEA, et la puissance de pulvérisation de la cible peut être modifiée pour gérer le pourcentage atomique de l'élément.



**Fig 1.18 : (a) Fil en alliage  $Al_{0.3}CoCrFeNi$  préparé par la méthode Taylor-Ulitovsky, (b) Distribution de la taille des grains du fil  $Al_{0.3}CoCrFeNi$  à différents diamètres. Réimprimé avec la permission de Réf. [28], Copyright 2017 de Elsevier.**

### **I.5.1.3 Fibre HEAs :**

Un fil d'alliage revêtu de verre est préparé dans le cadre du procédé Taylor-Ulitovsky [28]. La tige de métal allié est placée dans un tube de verre, chauffée par une bobine d'induction à l'extrémité inférieure du tube de verre. Le tube de verre est ensuite ramolli à haute température avant d'être traversé par le mécanisme de tension. L'alliage est inséré dans un capillaire en verre qui est tiré du fond du tube en verre ramolli. Pendant que le capillaire est tiré vers le bas, un liquide de refroidissement est continuellement pulvérisé sur le tube capillaire pour solidifier rapidement l'alliage fondu et produire un fil métallique avec un revêtement en verre. L'aspect technique de cette procédure est qu'elle nécessite une bonne mouillabilité entre l'alliage et le verre et que la température de fusion de l'alliage corresponde à la température de ramollissement du verre. Le diamètre et l'épaisseur de la couche de verre du fil préparé affectent tous deux la vitesse d'étirement du fil. L'approche Taylor-Ulitovsky a été utilisée par Zhang Yong et al. [28] pour créer le fil HEA Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi, comme on peut le voir à la **Fig. 1.18**. En outre, les granules sont devenues plus petites à mesure que le diamètre du fil diminuait.

### **I.5.1.4 Direction de l'application :**

Les composants et les processus sont conçus en tenant compte des coûts de production. L'une des trois avancées significatives de la théorie des alliages au cours des dernières décennies est la création des HEA (les deux autres sont le verre métallique massif et le caoutchouc métallique). Un alliage multi composant à haute entropie est conçu différemment d'un alliage traditionnel. Il est possible de créer de nombreux systèmes d'alliage aux propriétés uniques en modifiant de manière appropriée le type et la teneur des constituants, et des méthodes conventionnelles telles que la fusion, le forgeage, le laminage, la métallurgie des poudres, la pulvérisation et la pulvérisation magnétron sont utilisées pour fabriquer des produits en vrac, des feuilles, des revêtements et des films. Le fait que les alliages à haute entropie présentent souvent des propriétés mécaniques, physiques et chimiques exceptionnelles et globales est crucial. Par conséquent, les HEA ont un large éventail de perspectives d'application en tant que matériaux structurels et fonctionnels si l'on tient compte de leur caractère pratique, de leur maniabilité et de la protection de l'environnement. Selon les études, les HEA pourraient être utilisés dans les alliages à haute température, les alliages durs, les revêtements de moules, les revêtements résistants à la chaleur et à l'usure et les matériaux magnétiques.

Les HEA constituent un nouveau domaine de synthèse, d'analyse et de contrôle, car ils comprennent de nombreux composants et peuvent créer un grand nombre de systèmes d'alliage uniques en ajustant les éléments de manière appropriée. Le processus de métallurgie physique est simultanément influencé de manière significative par les propriétés des HEA de plusieurs façons. L'effet de forte entropie en thermodynamique favorise la création de la phase de solution solide. La cinétique de la transition de phase est influencée par l'effet de diffusion lente, qui ralentit les taux de création de phase et de diffusion. La thermodynamique et la cinétique sont également affectées par le grave effet de distorsion du réseau, qui a également un impact sur la microstructure, la structure et les autres propriétés des HEA. L'effet cocktail est l'impact de la composition élémentaire, de la structure et de la microstructure de la performance sur l'ensemble. Les méthodes traditionnelles de fusion, de forgeage et de métallurgie des poudres sont utilisées pour créer le bloc, le revêtement et le film afin de créer des HEA présentant de bonnes qualités générales telles qu'une dureté élevée, une résistance aux températures élevées, une résistance à l'oxydation et une résistance à la corrosion.

## **I.6 Les différents types d'alliage à fortes entropies :**

### **I.6.1 Définition :**

Le terme « alliages à haute entropie » provient du fait que l'entropie de mélange d'un grand nombre d'atomes différents, particulièrement en proportion proche d'équimolaire, est considérablement plus élevée. De plus, c'est cette entropie de mélange plus élevée qui stabilise la solution solide.

Il existe de nombreux types de HEA. Les plus connus sont les HEA constitués de métaux de transition provenant de la quatrième ligne du tableau périodique (du Ti au Cu par exemple). Ils ont généralement une structure cubique à face centrée et ont des propriétés mécaniques relativement faibles et une ductilité élevée. Une autre famille de HEA notable est celle composée d'éléments réfractaire (Ti-V-Nb-W-Ta-Mo) qui possède une structure cubique centrée et des résistances mécaniques élevées à haute température.

Voici quelques types d'alliages connus :



## I.6.2 Différents types d'alliages :

Les HEA **Al<sub>0,2</sub>CrFeCo<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>Ti** présentent une meilleure résistance à l'usure que les aciers anti-usure classiques, la résistance exceptionnelle à l'usure de ces deux HEA est attribuée aux propriétés anti-oxydation et à la résistance à l'oxydation [22].

À leur propriété anti-oxydation exceptionnelle et à leur résistance à ramollissement thermique.

Le HEA **VCrMnFeCoNi** présente d'excellentes propriétés mécaniques cryogéniques, avec une limite d'élasticité de 1 GPa et un allongement allant jusqu'à 46 % [23].

Le film de nitrure HE de **SiTiVAICrNb** montre une stabilité thermique remarquable en conservant sa nanostructure même après un recuit à 1000°C pendant 5h [24].

Le HEA de **Re<sub>0.21</sub>Ru<sub>0.19</sub>Rh<sub>0.20</sub>Re<sub>0.21</sub>Os<sub>0.22</sub>Ir<sub>0.19</sub>** montre une stabilité de phase remarquable sous traitement thermique jusqu'à 1250°C [24].

Remarquable sous traitement thermique jusqu'à 1227 C et sous compression jusqu'à 45 GPa [25].

De plus, une large gamme d'alliages amorphes multi composants est disponible.

De plus, une large gamme d'alliages amorphes multi composants basés sur la substitution équiatomique a été étudiée [26]. De **Nb** est signalé pour augmenter la stabilité thermique de la phase amorphe [27].

Zhang et al ont étudié la formation de la phase dans (**Ti, Zr, Nb**) - (**Cu, Ni**) -**Al** alliages équiatomiques et ont démontré une stabilité thermique élevée contre la cristallisation avec une grande région liquide surfondue de plus de 125 K [27].

Ma et al ont examiné la capacité de formation de verre dans les alliages **Ti-Zr-Hf-Cu-M** (**M**  $\frac{1}{4}$  **Fe, Co, Ni**) et ont rapporté que les alliages amorphes multi composants ont une meilleure capacité de formation de verre que le système d'alliage plus simple [28].

La grande majorité de la littérature indique que les HEAs ont un plus grand potentiel pour les applications à haute température.



Dans la plupart des études, les HEA sont développés dans le but de réaliser une phase unique avec des propriétés supérieures et comparées aux alliages conventionnels basés sur les éléments constitutifs individuels.

Cependant, les études sur l'exploitation de l'avantage de la seconde phase pour améliorer les propriétés sont plutôt limitées.

Par une stratégie de conception d'alliage appropriée, la deuxième phase peut fournir les propriétés requises pour les applications à haute température telles que le renforcement supplémentaire, la résistance à la croissance du grain, et au ramollissement à haute température, et une excellente résistance à l'oxydation [29].

Par exemple, Li et al ont mis au point une nouvelle classe d'alliages à double phase assistée par la plasticité induite par la transformation d'alliages biphasés à plasticité induite par transformation **Fe50Mn30Co10Cr10** HEA [30-31].

L'alliage se compose d'une matrice FCC et phase HCP stratifiée dans l'état as-homogénéisé avec la combinaison résistance-ductilité supérieure. Ils ont démontré que l'homogénéité de la composition est un facteur important à prendre en compte dans le développement d'un HEA biphasé présentant une excellente combinaison résistance-ductilité.

He et al ont tenté d'améliorer les propriétés de traction des HEAs par précipitation le biais d'un traitement thermomécanique et d'un contrôle de la microstructure. Ils ont démontré la formation de précipités L12 cohérents dans les HEA **CrFeCoNi** par l'addition d'une quantité mineure d'Al et de Ti [32-33].

## I.7 **Différentes méthodes d'élaborations :**

### I.7.1 **Introduction :**

Les matériaux à haute entropie (HEM) sont une sorte de matériaux complexes multi composants contenant plus de cinq éléments principaux.

Contenant plus de cinq éléments principaux. Contrairement aux alliages conventionnels, les composants sont plus diversifiés.

Les paramètres physiques des composants, tels que le point de fusion point de fusion, la densité et le rayon atomique peuvent être très similaires, voire inversement inverse.

D'après les recherches existantes et l'expérience des applications, les méthodes de préparation des matériaux à haute entropie sont similaires à celles des alliages conventionnels.

Des matériaux à haute entropie sont similaires à celles des matériaux conventionnels.

Cependant, l'existence d'une différence est indéniable. Les HEM ont différentes formes comme le vrac, les films, les bandes, les fibres et l'énergie.

Sur cette base, les méthodes de préparation peuvent être divisées en procédé de fusion-coulée, dépôt physique en phase vapeur, métallurgie des poudres, le filage par fusion, etc.

Les différentes méthodes de préparation seront examinées dans les sections suivantes :

### **I.7.2 Technologie de frittage assisté par champ/ Frittage par plasma d'étincelles :**

La technique de frittage assisté par champ/frittage par plasma d'étincelles (FAST/SPS) est une technique de frittage et de synthèse assistée par pression, activée par un courant continu pulsé à basse tension.

Courant continu (CC) pulsé, activée par pression, de frittage et de synthèse technique [34-35].

Cette méthode peut en effet être utilisée pour synthétiser de nouveaux composés [36-37] et/ou pour densifier des matériaux en une seule étape.

La méthode FAST/SPS est similaire au pressage à chaud (HP), mais la façon dont la chaleur est produite et transmise au matériau à fritter est différente.

Si le corps vert est électriquement conducteur, dissipée directement dans l'échantillon et dans les parties électriquement conductrices de l'outil de pressage dans le cas contraire, un outil conducteur d'électricité doit être utilisé et la chaleur produite par effet Joule est transmise par conduction à la poudre.

Le nom "frittage par plasma d'étincelles" est la dénomination la plus utilisée parmi un total de 60 trouvées dans la littérature [35].

Cependant, étant donné qu'aucune étincelle ou plasma n'a pu être détecté jusqu'à présent (ce qui est une tâche très difficile de toute façon), [38,39].

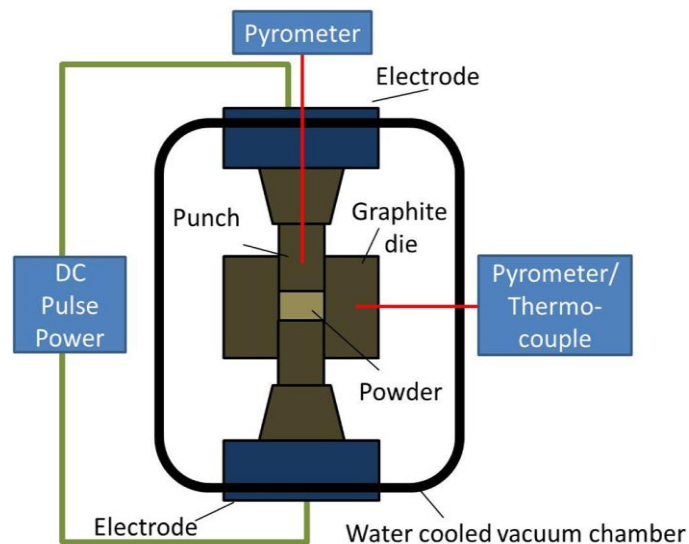
Nous préférons ajouter le nom plus général de "technique de frittage assistée par champ", qui fournit également un acronyme pratique.

La dénomination courante "frittage par courant électrique pulsé" insiste sur la nature non continue de l'alimentation électrique.

Les appellations adoptées ne mentionnent pas explicitement le rôle de la pression mécanique, qui joue pourtant un rôle majeur dans le processus.

### **I.7.3 Le principe de fonctionnement :**

FAST/SPS se compose d'un système de chargement mécanique, qui agit en même temps comme un circuit électrique de haute puissance, placé dans une atmosphère contrôlée (figure 1.19) [40].



**Figure 1.19 : Schéma de fonctionnement d'un appareil fast.**

Grâce à la bonne conductivité électrique des matériaux utilisés pour l'outillage, de faibles tensions (typiquement inférieures à 10 V appliquées à l'ensemble du montage) produisent des courants élevés (typiquement de 1 à 10 kA) conduisant à un chauffage par effet Joule efficace (figure 1.19).

Même dans le cas de poudre de frittage non conductrice, la chaleur est rapidement et efficacement transférée à l'échantillon.

En fonction du matériel utilisé, il est possible de définir des durées d'impulsion et de pause ou des modèles d'impulsion plus spécialisés [42,41].

Durée d'impulsion est de l'ordre de quelques millisecondes. En raison de la géométrie compacte de la matrice et des poinçons, les cycles de frittage avec des vitesses de chauffage aussi élevées que  $1000\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sont donc possibles et permettent de réduire considérablement la durée totale du processus et les coûts énergétiques [41].

Des vitesses de refroidissement standard jusqu'à  $150\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sont possibles. Un refroidissement actif supplémentaire sous flux gazeux permet d'atteindre des taux de trempe de  $400\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

En même temps, l'application simultanée d'une pression mécanique uniaxiale améliore la densification (charges maximales typiquement entre 50 et 250 kN).

Le processus peut se dérouler sous vide ou sous gaz protecteur à la pression atmosphérique toutes les parties chauffées sont maintenues dans une chambre refroidie à l'eau.

Le contrôle du cycle de traitement est généralement effectué par mesure de la température (à l'aide de thermocouples ou de pyromètres axiaux/radiaux), mais il peut également être réalisé par d'autres méthodes comme la mesure de la puissance, du courant et de la température.

D'autres méthodes telles que le contrôle de la puissance, du courant ou simplement du déplacement [40,43]. En utilisant des outils en graphite standard se situe jusqu'à  $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Le chauffage de l'échantillon ou de la matrice dépend de la résistance électrique des composants de l'outil et de l'échantillon lui-même (figure 1.20).

Avec un matériau d'échantillon conducteur, (Figure 1.20c). Lorsque l'on utilise une matrice en graphite, le courant peut être forcé à traverser le matériau de l'échantillon en appliquant couches de séparation sur la surface interne de la matrice. (Les résultats sont alors comparables à ceux du montage présenté à la figure 1.20b).

La figure 1.20 décrit également le comportement possible d'un matériau composite composé de deux phases, l'une étant électriquement isolée et l'autre étant non isolée.

Composite constitué de deux phases, l'une étant électriquement isolante et l'autre électriquement conductrice (la quantité de la phase conductrice est inférieure au seuil de percolation).

Les changements de la résistivité de l'échantillon ont des conséquences dramatiques sur l'évolution du courant et de la température. Lorsque la poudre composite commence à se fritter, le courant circule à travers la matrice (Figure 1.20c).

Dès que les premiers chemins électriques sont établis, le courant commence à circuler dans l'échantillon (Figure 1.20a). Peu de temps après peu avant d'atteindre la densité maximale, la résistivité peut tomber à des valeurs très faibles, de sorte que l'échantillon agit comme un puits de courant (figure 1.20b) [44].

La résistance de l'assemblage de l'outil (qui peut être modifiée en changeant les dimensions de l'outil et/ou le matériau de l'outil) aura un effet significatif sur la distribution de la température dans l'échantillon et l'outil également. [45,46]

Une mise à l'échelle réussie pour des dimensions de l'échantillon ou à des formes plus complexes que la géométrie typique du disque nécessite l'utilisation d'outils prédictifs fiables tels que la modélisation par éléments finis.

## **I.7.4 Mécanismes impliqués dans le FAST/SPS :**

### **I.7.4.1 Effets mécaniques :**

La contrainte de compression quasi-statique appliquée dans FAST/SPS conduit à un meilleur contact entre les particules, modifie la quantité et la morphologie de ces contacts, renforce les mécanismes de densification existants, déjà présents dans le frittage libre (diffusion aux joints de grains, diffusion dans le réseau et écoulement visqueux) ou active de nouveaux mécanismes, tels que la déformation plastique ou le glissement du joint de grain [47].

Mécanismes de non-densification tels que la diffusion de surface ou l'évaporation/condensation diffusion de surface ou l'évaporation/condensation.

Les équations de fluage décrivant la déformation des matériaux denses à haute température ont été adaptées par Coble en prenant en compte la nature poreuse du corps de frittage.

Bien que simpliste, cette description mécanique continue est utile pour identifier les principaux mécanismes au cours du frittage. Utile pour identifier les principaux mécanismes pendant le FAST/SPS.[48]

Le retrait axial de l'échantillon n'est pas directement accessible : le déplacement total de la machine incluant les déformations élastiques et déformations thermiques doit être calibré avec un échantillon fictif suivant le même programme. Le taux de densification normalisé égal à l'inverse du taux de déformation est proportionnel à la contrainte effective à la puissance de l'exposant  $n$  de la contrainte.

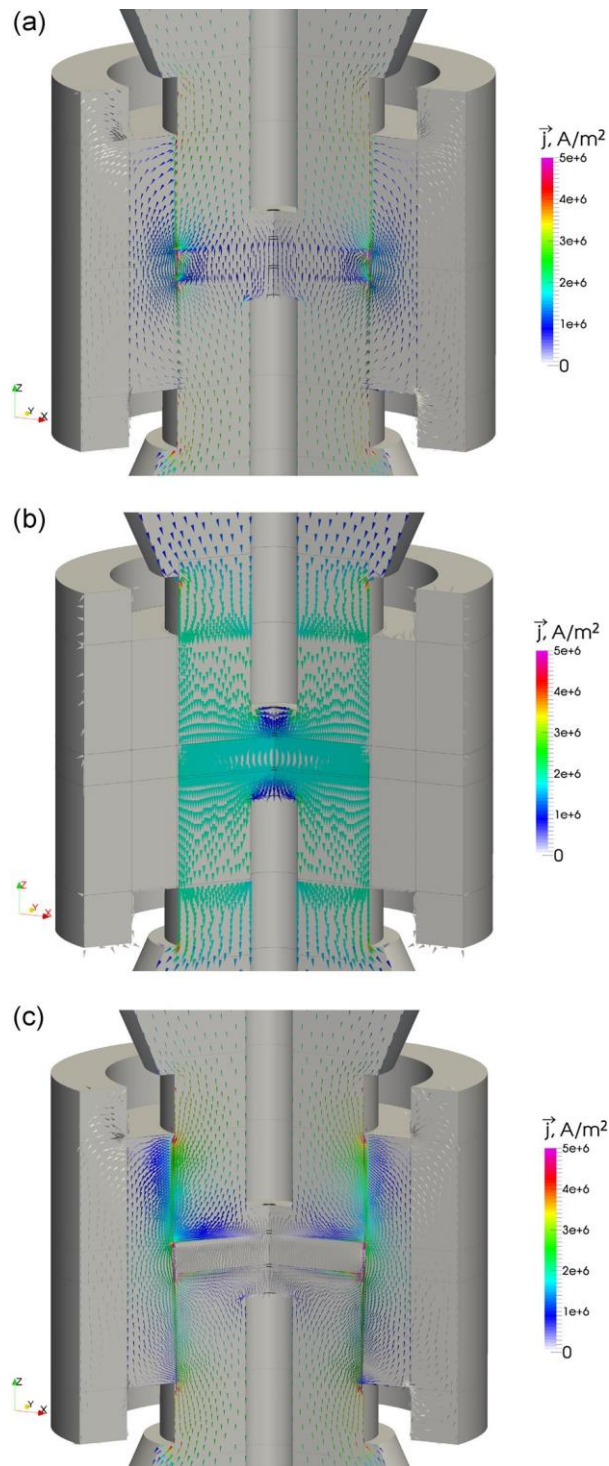
L'exposant de contrainte  $n$ . La contrainte effective est égale à la contrainte uniaxiale appliquée multipliée par l'intensification par le facteur d'intensification de la contrainte.

Le facteur d'intensification des contraintes décrit comment la contrainte macroscopique appliquée est amplifiée dans un matériau poreux. (pour un matériau dense, il est égal à 1).

Le taux de densification normalisé est également inversement proportionnel à la taille des grains à la puissance  $m$  (exposant de la taille des grains).

Les valeurs de  $n$  et  $m$  dépendent du mécanisme de frittage pour une densification contrôlée par diffusion, la vitesse de déformation est proportionnelle à la contrainte effective est proportionnelle à la contrainte effective ( $n \approx 1$ ).

S'agissant d'un processus thermiquement activé, la densification est caractérisée par l'énergie d'activation du mécanisme de transport de matière impliqué. Des "cartes de mécanismes de déformation" utiles ont été établies, montrant le mécanisme de contrôle de la densification en fonction de la température, des conditions de pression et de la taille des grains [49,50].



**Fig 1.20 Flux de courant schématique dans le cas de :**

**(a) poudre et filière conductrice,**

**(B)poudre conductrice, matrice isolante,**

**(c) poudre non conductrice, matrice conductrice (notez le trou vertical dans le poinçon pour permettre la mesure de la température par un pyromètre axial).**

#### **I.7.4.2 Effets thermiques :**

En plus de la pression, un avantage certain de FAST/SPS est la disponibilité de taux de chauffage élevés. Lorsque le mécanisme de densification dominant (tel que la diffusion aux limites du grain) a une énergie d'activation plus élevée que le mécanisme de coarsening (comme la diffusion de surface), l'atteinte rapide d'une température de frittage élevée peut être bénéfique pour améliorer la densification.

Frittage peut être bénéfique pour améliorer le taux de densification tout en retardant le grossissement de la microstructure.

En outre, le fluage de puissance dans les métaux peut être accéléré pour des augmentations rapides de la température, comme cela a été démontré sur l'aluminium [51].

Indépendamment de la méthode de frittage, pour toutes les vitesses de chauffage considérées allant d'une fraction de degré jusqu'à plusieurs centaines de degrés Celsius par minute, les échantillons presque entièrement denses qui ont été chauffés rapidement possèdent une réduction par rapport à leurs homologues chauffés lentement [52,53].

Bien que certaines exceptions soient possibles. Par exemple, une réduction drastique de la taille des grains a été observée sur l'alumine lors du chauffage de 50 à 700 °C min<sup>-1</sup> [54]. Comme la croissance des grains nécessite du temps à température élevée pour laquelle la mobilité du joint de grain est la mobilité des joints de grains, plus le temps de maintien du corps de température maximale, plus le grossissement doit être supprimé.

Une vitesse de chauffage plus élevée ne signifie pas que le mécanisme de densification est modifié, comme le montre l'applicabilité du concept unificateur de la courbe maîtresse de frittage [55].

Une vitesse de chauffage plus élevée peut conduire à une densité finale plus élevée, comme l'oxyde de zinc nanocristallin et l'hydroxyapatite [56,57].

La densification rapide par FAST/SPS peut également réduire l'interaction entre le matériau de frittage et l'eau. L'interaction entre le matériau de frittage et l'outil en graphite.

Un exemple est la densification complète du suboxyde de bore (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) présentant des valeurs de dureté très élevées allant jusqu'à 45 GPa réalisée dans des matrices en graphite par FAST/SPS alors que la synthèse en HP nécessite des matrices de BN hexagonales coûteuses [58].



Les effets thermiques supplémentaires dans FAST/SPS sont liés à des gradients de température locaux élevés ou à une distribution non uniforme de la température, ainsi qu'aux champs de température macroscopiques.

Distribution non uniforme de la température ainsi qu'aux champs de température macroscopiques créant des contraintes thermiques [59].

Les gradients de température dans l'échantillon peuvent être évalués par la modélisation par éléments finis.

Les gradients de température microscopiques fournissent une force motrice supplémentaire pour la diffusion, qui est connue sous le nom de diffusion thermique de Ludwig-Soret ou peuvent même induire une fusion locale.

Cependant, l'accumulation de tels gradients thermiques locaux dépend fortement des propriétés physiques et de la taille des particules et des joints des grains [60].

Que pour les céramiques mixtes ou à conduction ionique et une taille de grain dans la gamme sub-micrométrique ou micrométrique, les éventuels gradients de température peuvent être négligés [61]. En outre, Kuzmov et al ont estimé pour des grains d'aluminium inférieurs à 25 nm que les différences de température locales entre le col et le centre des particules sont inférieures à 10 K.

#### **I.7.4.3 Effets électriques :**

Les effets électriques peuvent être différenciés en effets de champ et de courant et ont été récemment décrits en détail dans deux chapitres de livres [62,63].

Si une poudre brute électriquement conductrice est traitée par FAST/SPS, des courants électriques élevés traversent directement le corps vert plutôt que dans les outils environnants (graphite).

Dans ce cas, les interactions possibles entre le courant électrique et la formation de la microstructure pendant le frittage deviennent pertinentes. Il s'agit de : (i) les effets de percolation du courant dans le lit de poudre initialement poreux, [64,65] (ii) l'effet Peltier à l'interface entre le corps vert et les poinçons, [66] (iii) les réactions électrochimiques et les interfaces et l'électromigration [67].

Comme le corps vert n'est pas complètement homogène et dense, le courant électrique ne peut pas traverser le matériau de manière homogène.

Au lieu de cela, un réseau compliqué de chemins de courant percolant se formera, ce qui est une conséquence de la structure initiale de l'emballage du corps vert.

Le chauffage par effet Joule, fondamental pour le processus FAST/SPS, se produit le long des chemins de courant de percolation.

Des points chauds fluctuants se forment dans le réseau de percolation, caractérisés par des densités de courant locales et un (sur)chauffage.

La température à l'intérieur de ces points chauds peut dépasser considérablement la température moyenne du processus considérablement, ce qui conduit à des mécanismes de formation de microstructures qui diffèrent des scénarios de frittage standard, comme par exemple la fusion partielle et la recristallisation. En raison de conséquence de la distribution inhomogène de l'énergie dans l'échantillon, les variations locales de température dominant le développement de la microstructure. Dans les trajets de courant et, plus encore, à l'intérieur des points chauds, la densification se produit beaucoup plus rapidement que dans les régions voisines de l'échantillon avec une densité de courant plus faible.

En conséquence du compactage en cours, la conductivité du matériau à proximité des chemins de courant augmente et le modèle de percolation "brûle" dans la microstructure.

Les empreintes de ce modèle de percolation peuvent alors être trouvées dans le produit fritté.

Cela a été démontré pour la SPS de nanoparticules de silicium, où des motifs liés aux fluctuations de température dues aux effets de percolation ont été trouvés à l'échelle du micromètre [65].

### **I.7.5 Conclusions :**

La technologie de frittage assisté par champ/frittage par plasma d'étincelles est une méthode de traitement polyvalente pour la consolidation et la synthèse de nombreux matériaux nouveaux ou améliorés.

Elle permet le développement de matériaux conducteurs et non conducteurs à la demande à l'échelle du laboratoire (avec des cycles de traitement incluant le refroidissement jusqu'à la température ambiante de moins d'une minute).

(Refroidissement jusqu'à la température ambiante de moins d'une heure) ou de la fabrication rapide de produits industriels (avec un rendement plus élevé réduction des coûts énergétiques). Frittage de matériaux réfractaires, de matériaux denses et nanostructurés, de

matériaux non équitables, etc. matériaux nanostructurés denses, alliages non équilibrés ou fonctionnels, et les composites sont quelques exemples de réussites permises par la FAST/SPS.

**Chapitre II :**

**Généralité Sur La  
méthode  
d'élaboration  
'Mécanosynthèse'**

## II. Chapitre II - introduction à la Mécanosynthèse :

---

### II.1 Historique :

La mécanosynthèse a été développée la première fois en 1966 à la société internationale de nickel (INCO) dans le cadre d'un programme pour produire un matériau qui combine le durcissement par dispersion d'oxydes, avec le durcissement par « précipitation gamma prime », dans un superalliage de Nickel. [70]

John S. Benjamin et ses collègues, au Paul. D. Merica Research Laboratory de la société internationale de nickel (INCO), ont développé le procédé de la mécanosynthèse en 1966. La technique est le résultat d'une longue recherche pour produire un superalliage à base de Nickel pour des applications de turbines à gaz, qui combine la résistance à haute température de la dispersion d'oxydes, et la résistance à température intermédiaire de la précipitation "gamma prime". Les résistances à la corrosion et à l'oxydation nécessaires ont été obtenues par l'ajout d'éléments d'alliages. [71]

Au début des années 1970 la mécanosynthèse permettait d'obtenir des matériaux composites métalliques, à base d'un mélange d'une matrice en Ni ou Al, et des poudres d'oxydes et/ou de carbures dans un broyeur de type attriteur ou de type horizontal.

Le mélange de poudres est sollicité mécaniquement et soumis à une succession de soudages et de fractures, cette succession avait pour but d'homogénéiser physiquement les constituants, car à l'origine aucune réaction chimique n'était recherchée par ce procédé.

Des matériaux élaborés lors de cette première phase de la mécanosynthèse (mécanosynthèse de première génération) sont actuellement produits industriellement par INCO Alloys International [72,73]

Dans les années 1980, les travaux de *Yermakov et al*(1981), et *C.C.Koch et al*(1983) ont démontré les potentialités de la mécanosynthèse dans le domaine de la vitrification (amorphisation) à l'état solide, et depuis, l'intérêt des chercheurs pour les transitions de phases induites par mécanosynthèse a grandi (actuellement 3 articles scientifiques sont publiés chaque jour dans ce domaine).

A partir du milieu des années 1980, un grand nombre de recherches ont été entreprises pour synthétiser une variété de phases stables et métastables, comme les solutions solides super saturées (SSSS), les phases cristallines, les phases intermédiaires quasi-cristallines, et les phases amorphes.

### **Dates importantes dans le développement de la mécanosynthèse**

**1966** Développement des superalliages de nickel à durcissement par dispersion d'oxyde (ODS).

**1981** Vitrification de composés intermétalliques.

**1983** Vitrification à partir d'un mélange de poudres élémentaires.

**1988** Synthèse de nanostructures.

**1989** Observation de réactions de déplacement.

**1990** Observation du désordonnement de composés intermétalliques.

## **II.2 Développement du broyeur de haute énergie :**

Le broyage à billes a pendant longtemps été appliqué pour le revêtement du carbure de tungstène par du cobalt. [71]

Il est connu que le broyage à billes peut être utilisé pour revêtir une phase dure (ex : carbure de tungstène) par une phase moins dure (Cobalt, Nickel...). Il est aussi connu que les particules

de poudres métalliques peuvent être fracturées si elles sont sujettes à une grande déformation plastique.

Par contre si des poudres métalliques ductiles sont utilisées, une soudure froide se produit pour prévenir la fragmentation des particules. Cette soudure froide peut être minimisée en employant des éléments chimiques spéciaux. [71]

Si la soudure froide est minimisée, la fracture peut se faire plus facilement et ça permettra de produire des particules plus fines.

Un autre problème des particules très fines, surtout celles qui contiennent des éléments réactifs comme l'aluminium, et le chlore, c'est qu'elles peuvent être pyrophores.

Tenant en compte tous ces facteurs Benjamin a décidé de produire des particules de poudre composite en utilisant un broyeur haute énergie pour favoriser la déformation plastique requise pour la soudure froide et pour diminuer le temps du processus.

### **II.3 Types de broyeurs :**

Différents types d'équipements de broyage sont utilisés pour produire des poudre par mécanosynthèse.

Ils diffèrent dans leurs capacité, rendement, ainsi que d'autre systèmes additionnels (ex : refroidissement, chauffage).

#### **II.3.1 Broyeur Attriteur :**

Szigveri a introduit ce type de broyeurs dans l'industrie en 1922 pour obtenir du sulfure fin afin de l'utiliser dans la vulcanisation du caoutchouc. [70,74]

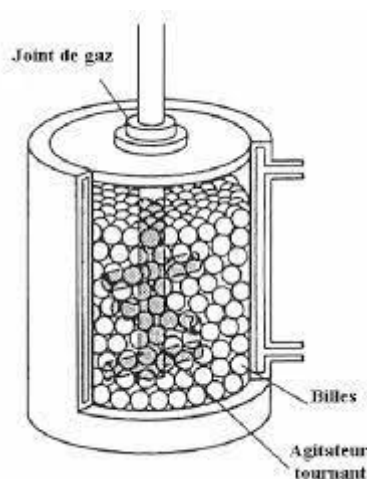
Le principe de ce broyeur est l'action d'un agitateur qui a un mouvement de rotation sur un arbre central vertical avec des bras horizontaux.

La capacité de ce broyeur est d'environ 4 litres, la vitesse de rotation de l'arbre central est d'environ 250 tr/mn (4.5Hz) [70]

Kimura et Co à l'académie nationale de la défense au Japon ont développés un broyeur attriteur avec une grande vitesse de rotation de 500 tr/mn.

En plus ils l'ont équipé de plusieurs dispositifs pour mesurer et contrôler le couple appliqué durant le processus. Ils ont pu minimiser la contamination par l'oxygène par une évacuation en continu, et aussi en introduisant un flux continu d'argon. Dans un broyeur attriteur le taux de broyage augmente avec la vitesse de rotation.

Ces types de broyeurs sont utilisés surtout dans l'industrie chimique, et ont une capacité relativement faible (0.5 à 100kg). Consomment plus d'énergie et sont difficile à utiliser.



**Figure 2.1: Broyeur attriteur**

### II.3.2 Broyeur vibrant Spex :

Le broyeur vibrant Spex est un autre type de broyeurs à billes de haute énergie, qui peut broyer entre 10 et 20g à la fois [71]

C'est un long tube fermé qui contient des billes de broyage et de la poudre [75], le broyeur agite la charge suivant les 3 axes perpendiculaires.

Les forces d'impacts agissantes sur la poudre dans un broyeur vibrant sont fonction du taux de broyage, de l'amplitude des vibrations, et de la masse. [75]

Des forces de broyage à haute énergie peuvent être obtenues en utilisant des hautes fréquences et une grande amplitude de vibrations [75]

Il est estimé que l'accélération maximum des billes de broyage est de 24G [76]

C'est broyeurs sont excellents pour la mécanosynthèse de quantités allant jusqu'à 4.5 kg ou plus [75]

La version la plus commune du broyeur contient une seule jarre ou sont placés la poudre et les billes. L'amplitude moyenne de ce broyeur est d'environ 5 cm, et sa vitesse d'environ 1200 tr/mn [71]



**Figure 2.2 – Broyeur Spex 6875 mixer**

### II.3.3 Vario Broyeur planétaire :

Le broyeur planétaire est l'un des plus populaire dans la mécanosynthèse, ce broyeur de haute énergie est composé d'un disque sur lequel sont fixées des jarres, le disque tourne dans



une direction et les jarres dans la direction opposée (à la différence du broyeur planétaire simple où le plateau et les jarres tournent dans la même direction).

L'intérêt de ce broyeur réside dans le fait que la jarre et le disque tournent dans des directions opposées, les forces centrifuges générées par le disque et la jarre, s'ajoute une fois et se retranche une autre fois, donc les billes restent sur les parois (effet de friction sur la poudre), et après elles volent vers l'autre côté de la jarre frappant la poudre (effet d'impact)

Chaque jarre peut contenir quelques centaines de grammes, et la vitesse peut atteindre 360tr/mn.

[70,71]



**Figure 2.3 : Vario broyeur planétaire Pulverisette 9**

#### **II.4 Les facteurs influents sur la mécanosynthèse :**

La progression et le produit final de la mécanosynthèse sont affectés par un nombre de paramètres, comme les paramètres du broyeur (type du broyeur, énergie d'impact, le rapport BPR, la vitesse du broyeur, la taille des billes), la température, l'atmosphère, la contamination, le degré de remplissage, le temps de broyage..

## **II.4.1 Paramètres du broyeur :**

### **II.4.1.1 Énergie d'impact :**

Il est évident que plus la vitesse est élevée plus l'énergie transmise à la poudre est importante. C'est à cause de l'énergie cinétique du milieu de broyage (qui est fonction du carré de la vitesse,  $E_c = \frac{1}{2}mv^2$  ;  $m$ =masse,  $v$ =vitesse relative du milieu de broyage) qui est répartie sur la poudre durant le broyage. [71]

Cette énergie dépend du type de broyeur, et une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final.

### **II.4.1.2 Vitesse de broyage :**

Une vitesse de rotation très faible conduit à des périodes de broyages très longues, par contre une vitesse très élevée peut provoquer un échauffement excessif, une grande usure des billes causant une contamination du milieu de broyage et un faible rendement [75]

Une vitesse trop grande fait aussi que les billes restent collées sur les parois au lieu d'agir sur la poudre [71](dans le cas de broyeur planétaire simple).

### **II.4.1.3 La nature des billes et des jarres :**

Le type de matériaux des billes et des jarres, leurs dimensions, et le nombre de billes ont une influence sur le broyage. Par exemple Les billes en oxydes ont une grande dureté et résistance à l'usure, mais une faible masse, donc une énergie cinétique peu importante, c'est pour cela que des billes en acier sont généralement utilisés. L'acier rapide, l'acier à outils,

l'acier avec chromage dur, l'acier trempé, acier inoxydable, ainsi que l'acier pour roulement sont les matériaux les plus utilisés pour les billes.

Des billes en carbure de tungstène sont des fois utilisées pour générer des énergies d'impacts plus grandes [71].

### **II.4.1.4 Le rapport masse billes / masse poudre :**

Ce rapport peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1, plus ce rapport est élevé plus le temps nécessaire au broyage peut être réduit Pour des broyeurs à haute énergie, des BPR de 4 :1 à 30 :1 sont

généralement utilisés, par contre des valeurs allant jusqu'à 50 :1 ou occasionnellement 100 :1 sont utilisés pour des broyeurs à faible énergie de grande capacité [75,71]

#### **II.4.1.5 Taille des billes :**

La taille des billes affecte la taille, la morphologie, la température de recristallisation, et l'enthalpie des poudres produites [77].

Le processus de soudure/fracture peut être amélioré en utilisant différentes tailles de billes plutôt qu'utiliser des billes de la même taille [71].

#### **II.4.2 Autres paramètres :**

##### **II.4.2.1 Le temps de broyage :**

Le temps nécessaire pour obtenir le produit final dépend du type de broyeur, du BPR, de la vitesse, et de la température, il est préférable de broyer juste le temps nécessaire pour l'obtention du produit souhaité, et pas plus pour minimiser les contaminations. De façon générale, le temps nécessaire au broyage est court pour les broyeurs à haute énergie, et long pour les broyeurs à faible énergie. [71]

##### **II.4.2.2 Broyage continu ou séquentiel :**

Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit final différent que celui obtenu pour un broyage avec des pauses [78], car les pauses permettent entre autre de faire baisser la température du milieu de broyage.

##### **II.4.2.3 Le taux de remplissage :**

Le taux de remplissage de la jarre avec les billes est un facteur important. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du broyage, le degré de remplissage moyen est entre 50% et 60 % du volume de la jarre [71].

#### **II.4.2.4 La température :**

La température ambiante du milieu de broyage est un paramètre important qui peut influencer la structure finale. Une température élevée fait augmenter la taille des grains mais réduit les contraintes et la solubilité à l'état solide [71] La température joue aussi un rôle important dans la phase amorphe. La température varie durant le broyage, une température plus élevée est observée pendant la formation du produit final [78].

#### **II.4.2.5 L'atmosphère de broyage :**

Le procédé de la mécanosynthèse se fait généralement sous vide, ou sous atmosphère inerte (Ar, He) pour prévenir l'oxydation de la poudre broyée, mais des fois de l'air, du N<sub>2</sub>, ou du H<sub>2</sub> sont utilisés pour produire des oxydes, des nitrures, ou des hydrures. [71]

Les gaz rares peuvent créer des défauts dans la poudre finale et peuvent être "emprisonnés"

#### **II.4.2.6 La contamination :**

Le type et le niveau des contaminations qui proviennent de l'usure de la jarre et des billes de broyage, même petits peuvent avoir une influence sur les transformations [71] Les contaminations peuvent provenir des :

- Billes et des jarres.
- Poudres broyées.
- atmosphères de broyage : réactions avec les poudres et l'obtention de nouveaux produits.
- Agents de contrôle du processus (PCA).

Le temps et la température de broyage influent aussi sur les contaminations.

#### **II.4.2.7 Agents de contrôle du processus :**

Produits généralement organiques qui sont ajoutés en proportion de 1-5% massique aux poudres broyées, dans le but de réguler la soudure froide, surtout dans le cas des poudres très ductile ou celle-ci est excessive, pour avoir une bonne balance entre soudure froide et fracture [71].

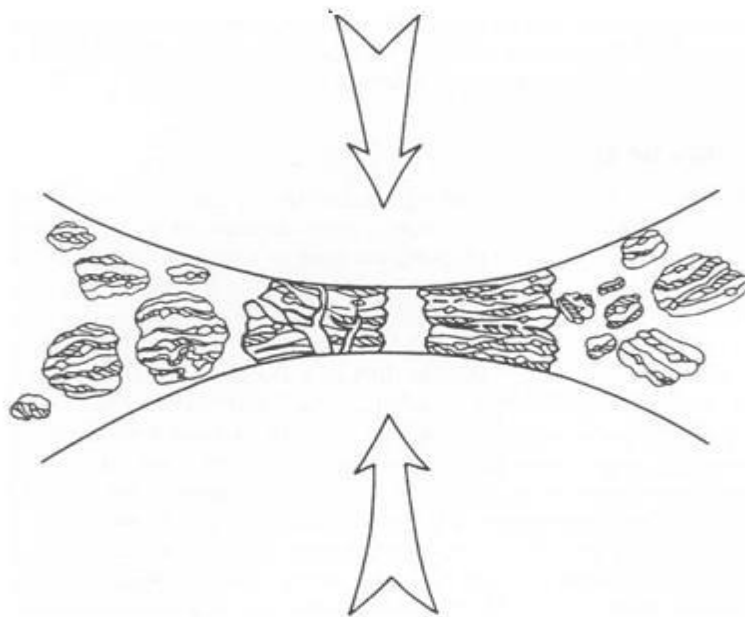
## **II.5 Mécanismes de la mécanosynthèse :**

Le procédé de la mécanosynthèse consiste à mettre des poudres élémentaires ou pré-alliées dans une jarre et les soumettre à une lourde déformation plastique, durant ce processus, les particules de poudre sont aplaties, soudées à froid, fracturées, et ressoudés, le processus de soudure froide et de fracture dépend surtout des caractéristiques de déformation des poudres initiales.

Le premier impact de la bille sur une poudre métallique ductile l'aplatit et la durci. La déformation

plastique sévère augmente le ratio surface/volume et enlève les films de surface dus aux contaminations.

Les particules de poudres intermétalliques fragiles, se fracture et leur taille diminue.



**Figure 2.4 : Collision d'un mélange de poudres entre deux billes.**

### **II.5.1 Les différents stades du processus :**

#### **II.5.1.1 Premier stade du processus :**

Lors du premier stade du processus, les particules de poudres ductiles sont aplaties, et

forment des composites lamellaires, la taille de ces composites varie entre quelques micromètres, et quelques centaines de micromètres [71]

Comme c'est le début du processus, ce n'est pas toutes les particules de poudres qui s'aplatissent et forment des composites.

La composition chimique des différentes particules composites varie considérablement entre une particule et une autre, et même à l'intérieur d'une particule.

#### **II.5.1.2 Stade intermédiaire :**

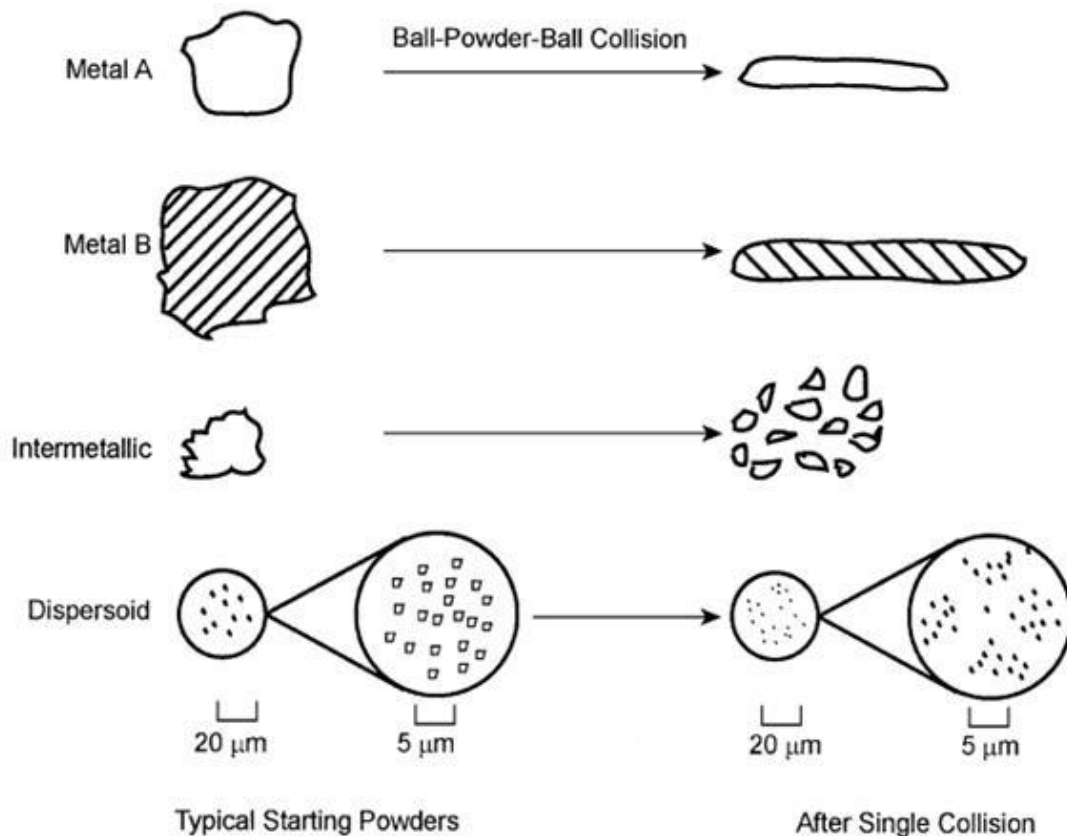
La soudure froide et la fracture continues pour donner lieu à un raffinement microstructural.

A ce stade, les particules sont des lamelles complexes.

Le nombre de défauts cristallins (dislocations, lacunes, joints de grains...etc.) s'accroît avec le temps et fourni des chemins de diffusion (court circuit, ou raccourcis).

Les impacts entre les billes, la poudre, et les parois de la jarre provoquent un échauffement de la poudre et facilitent encore plus la diffusion.

La formation de l'alliage (phases stables ou métastables) est due aux effets combinés de tous ces facteurs. Le raffinement de la microstructure continue, et la dispersion d'oxyde devient plus uniforme (dans le cas où on utilise la dispersion d'oxydes).



**Figure 2.5 : Caractéristiques de déformation de différentes poudres après une collision bille poudre- bille, les métaux A et B sont ductiles**

### II.5.1.3 Stade final du processus :

A ce stade, les lamelles deviennent plus fines et plus complexes, et la composition de chaque particule approche celle du mélange initial. L'espace lamellaire est inférieur à 1 μm, et la microdureté des particules atteint un niveau de saturation du à l'accumulation de l'énergie de déformation. A la fin de ce stade, les lamelles deviennent très fines, et la composition des particules est maintenant égale à la composition initiale du mélange. C'est ce qu'on appelle l'état stationnaire [71].

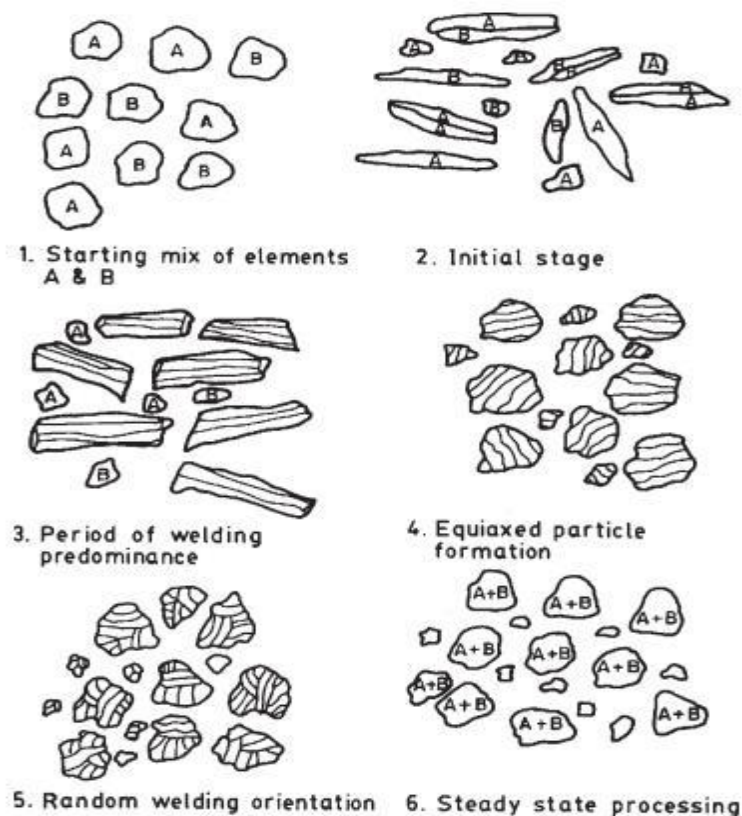
## II.5.2 Les différentes configurations :

### II.5.2.1 Système ductile-ductile :

Quand les deux composants sont ductiles, selon *Benjamin et Volin* [79] un équilibre entre déformation plastique, soudure froide, et fracture conduit au produit final.

La synthèse se divise en 5 étapes :

- Les poudres commencent à se mélanger, les particules malléables sont déformées en longues lamelles, tandis que les particules friables sont mélangées.
- C’est suivi par une augmentation du nombre de lamelles du à la soudure froide, ces lamelles composites ont une structure orientée, et multicouche dans le cas de grosse particules.
- Les lamelles deviennent equiaxiales.
- L’orientation de la soudure dans les particules composites devient aléatoire et complexe.
- L’étape finale est caractérisée par une distribution granulométrique étroite, et la composition devient uniforme [75].



**Figure 2.6 : Les différentes étapes du mécanisme pour un mélange de poudres ductile-ductile (R Soni).**

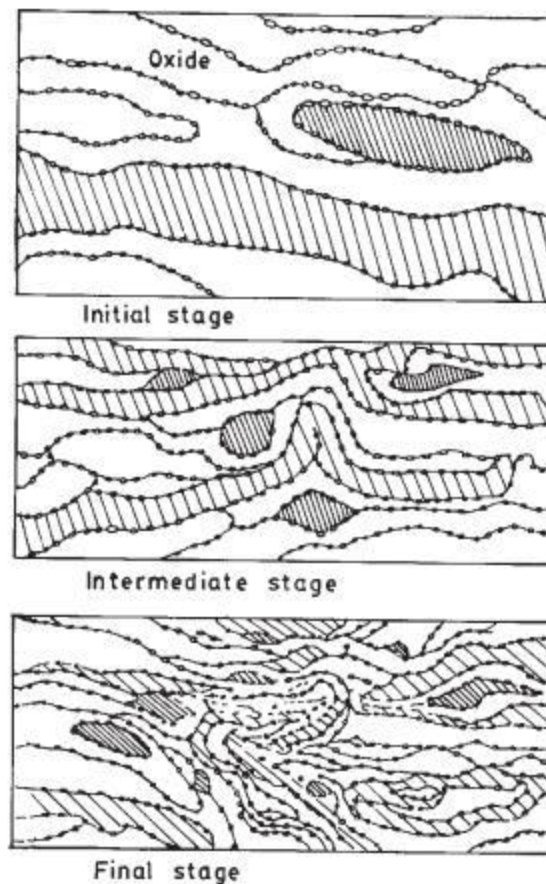


### II.5.2.2 Système ductile-fragile :

Dans les systèmes ductile-fragile, par exemple Ti-Si, ou Y2O3 dans les superalliages, le résultat est généralement une dispersion fine et homogène de phases fragiles dans une matrice ductile.

Le processus pour ce système suit les même 5 étapes que pour le système ductile-ductile, la seule différence est que le dispersoïdes est capable d'être piégé le long de l'interface soudée a froid [80], et sa concentration le long des cordons de soudure augmente, quand le constituant

fragile est d'environ la moitié de la fraction volumique, la structure caractéristique en couche ne se développe pas, au lieu de ça, les deux constituant sont réduit à la taille nanométrique, et sont uniformément réparties sur toute la poudre. [81]



**Figure 2.7 : Distribution de dispersoïdes durant la mécanosynthèse (R. Soni)**

### **II.5.2.3 Système fragile-fragile :**

Dans le cas d'un système fragile-fragile, comme les composés intermétalliques ou les systèmes Ge-Si, une morphologie granulaire est observé. [82]

Durant la période initiale du processus, un très léger changement du paramètre de maille se produit, et après cette période les paramètres de mailles convergent, ce qui indique la formation complète de l'alliage. La disparition de la morphologie granulaire et l'apparition de particules approximativement equiaxiales, avec une microstructure homogène survient au moment même où la formation de l'alliage est terminée, suivant les résultats du calcul du paramètre de maille. [75]

Dans ce système une grande hausse de température est possible *Miller et Al*[83] ont montré qu'une température entre 402, et 502\_C peut être atteinte durant l'impact de particules cristallines non métallique, comme le NaCl et le perchlorate d'ammonium.

## **II.6 Synthèse de phases hors-équilibre :**

La mécanosynthèse permet la formation d'une variété de phases comme les solutions solides super saturées, des phases intermédiaires cristallines ou quasi-cristallines, stables ou métastables, ainsi que des alliages amorphes, cette technique permet aussi la formation d'alliages à partir d'éléments purs difficile ou impossible à allier de façon conventionnelle (par exemple des éléments non miscible entre eux).

### **II.6.1 Extension de la solubilité solide :**

Dans la mécanosynthèse les poudres mélangées s'inter-diffusent entre elles, et c'est ce qui permet de créer des solutions solides.

La solubilité à l'état solide s'accroît avec le temps de broyage à mesure que la diffusion progresse jusqu'à atteindre un niveau de saturation, au delà duquel aucune extension de la limite de solubilité ne peut avoir lieu, ce niveau peut être considéré comme la limite de solubilité solide par mécanosynthèse. [73]

Les niveaux de solubilités solides peuvent être déterminés en calculant la variation du paramètre de maille.

Les solutions solides (d'équilibre ou métastables) se forment durant la mécanosynthèse parce que la distance de diffusion entre particules est considérablement réduite, l'augmentation

de la densité de défauts et l'augmentation de température favorisent la diffusion.

Le tableau suivant [73] montre l'extension de la limite de solubilité par mécanosynthèse de certains alliages.

Solvant	Soluté	Solubilité maximum à temp ambiante (at %)	
		à l'équilibre	par mécanosynthèse
Ag	Cu	~ 0,0	100,0
	Gd	~ 0,0	5,0
Al	Cr	~ 0,0	5,0
	Fe	0,025	4,5
	Mg	1,2	23,0
	Mn	0,3	18,5
	Nb	~ 0,0	15,0
	Ru	~ 0,0	14,0
	Ti	~ 0,0	3,0
	Zn	3,5	~ 50
Cd	Zn	3,5	~ 50
	Co	~ 0,0	6,0
	Cr	4,0	40
Cu	Cu	~ 0,0	100
	Ag	~ 0,0	100
	Hg	~ 0,0	70
	Sb	1,2	3,7
	Sn	~ 0,0	9,8
	Ti	~ 0,0	9,4
Fe	Al	20,8	50
	Cu	0,3	40
Mn	Co	4,0	50
Nb	Al	6,0	60
	Ge	3,4	8,6
	Ni	1,2	10
Ni	Al	7,2	27
	C	~ 0,0	12
	Cr	22,5	50
	Ga	10,8	50
	Nb	3,2	10
Ru	Ti	9,7	28
	Al	0,7	14
	Ti	11,2	60

## **II.6.2 Synthèse de composés intermétalliques :**

La mécanosynthèse permet de synthétiser une variété de phases intermétalliques. Les composés intermétalliques obtenus sont soit des phases cristallines d'équilibre ou métastables, ou bien des phases quasi-cristallines hors-équilibre, ou des phases amorphes. Il a été reporté (*Eckert et Al. 1990*) que la nature des phases formées dépend de l'intensité du broyage, lorsque l'intensité est très importante, une phase intermétallique cristalline est formée, tandis que lorsque l'intensité est faible on obtient généralement une phase amorphe. La phase quasi-cristalline se forme à des intensités intermédiaires.

### **II.6.2.1 Désordre d'intermétalliques :**

La mécanosynthèse permet de désordonner des composés intermétalliques ordonnés pour avoir de meilleures propriétés. Les intermétalliques désordonnés sont plus intéressants car ils ont entre autre une meilleure ductilité à température ambiante, et de meilleures propriétés magnétiques [71].

## **II.6.3 Matériaux nanostructurés :**

Les matériaux nanocristallins sont des solides polycristallins monophasés ou multiphasés, avec une taille de grain de quelques nanomètres ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ).

Comme la taille du grain est si petite, un grand volume de la microstructure est composé d'interfaces, essentiellement des joints de grains, ce qui veut dire qu'un grand nombre d'atomes se trouve dans les joints de grains. Conséquence de cela, les matériaux nanocristallins ont des propriétés significativement différentes des autres polycristaux à gros grains, comme une grande résistance, une grande dureté, et des taux de diffusion extrêmement élevés. [71]

Les différentes nanostructures sont montrées dans le tableau 1.8.

Les matériaux nanocristallins peuvent être synthétisés par différents procédés, à partir de phases vapeur (ex : Inerte Gaz Condensation), de phases liquides (ex : electrodeposition, Solidification Rapide), et à l'état solide (Mechanical Attrition). L'avantage d'utiliser la mécanosynthèse pour produire des nanomatériaux est la possibilité d'avoir de grandes quantités à l'état solide, et utilisant un équipement simple.

#### **II.6.4 vitrifications à l'état solide (Amorphisation) :**

Des phases amorphes peuvent être obtenues dans certains alliages en utilisant des techniques comme la solidification rapide à partir de l'état liquide, la "Déposition Vapeur", ainsi que des procédés laser, il existe aussi une autre méthode pour avoir une phase amorphe à l'état solide, c'est la « Solid State Amorphisation Réaction » (SSAR).

Dimension	Designation	Méthodes de synthèse
Unidimensionnels	Lamellaire	Vapor deposition Electrodeposition
bidimensionnels	Filament	Chemical Vapor Deposition (CVD)
tridimensionnels	Cristallites (equiaxial)	Gaz condensation Mécanosynthèse

**Figure 2.8 : Classification des matériaux nanocristallins.**

Les phases amorphes peuvent aussi être synthétisées par mécanosynthèse à partir des poudres élémentaires, ou par broyage mécanique de poudres de composés intermétalliques. Plusieurs théories sont développées pour expliquer l'amorphisation par mécanosynthèse [75], par exemple : Liquide Quenching Model, SSAR Model.

#### **II.6.5 Réactions de déplacements :**

L'énergie mécanique de la mécanosynthèse peut induire des réactions chimiques, et des transformations de phases sur la poudre, ce procédé s'appelle Mecano Chemical Processing (MCP).

#### **II.7 Consolidation de poudres obtenues par mécanosynthèse :**

Toutes les méthodes qui sont généralement utilisées pour la métallurgie des poudres peuvent être utilisées pour consolider des poudres obtenus par mécanosynthèse, mais comme les particules de poudres utilisées sont plus résistantes et beaucoup plus fines que celles utilisées en métallurgie des poudres conventionnelle, certaines précautions doivent être prises.

Les méthodes conventionnelles de consolidation de poudres comme l'extrusion à chaud, ou la compression isostatique à chaud nécessitent l'utilisation de hautes températures pendant des

durées qui peuvent être très longues, chose qui n'est pas souhaitable dans le cas de poudres obtenues par mécanosynthèse, car elle fait perdre les propriétés de métastabilité ainsi que la nanostructure.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour consolider les poudres nanométriques, dans le cas de poudres de faibles duretés, le compactage à froid peut être utilisé.

La méthode de consolidation la plus utilisée est le compactage à chaud suivi d'une extrusion à chaud, ou directement par extrusion à des températures supérieures à la moitié de la température de fusion, cette méthode peut être utilisée dans le cas d'alliage n'ayant pas de phase métastable. [73]

Dans le cas d'alliage ayant une structure lamellaire, des gazes sont absorbés et piégés entre les couches, il faut les éliminer avant la consolidation, c'est une étape essentielle.

Dans le cas de matériaux nanostructurés ou amorphes, la température pose problème, dans le cas des nanostructures, elle fait croître la taille des grains, et dans le cas des matériaux amorphes, la température provoque la recristallisation.

	Al	Fe	Ni	Mg	Li	Ti	Cr	Mn	Cu	Mo	W	Ta	Zr	B
IN-905XL	Bal	..	..	3,93	1,49	..	..	..	..					
IN-9052	Bal	..	..	3,93	..	..	..	..	..					
AA5083	Bal	..	..	4,4	..	..	0,15	0,7	..					
IN-9021	Bal	..	..	1,5	..	..	..	..	4,0					
MA956	4,5	Bal	..	..	..	0,5	20,0	..	..	..	..	..		
MA957	..	Bal	..	..	..	1,0	14,0	..	..	0,3	..	..	..	..
MA754	0,3	1,0	Bal	..	..	0,5	20,0	..	..	..	..	..		
MA758	0,3	1,0	Bal	..	..	0,5	30,0	..	..	..	..	..		
MA760	6,0	1,0	Bal	..	..	..	20,0	..	..	2,0	3,5	3,5	0,15	0,01
MA3002	4,0	1,0	Bal	..	..	0,5	20,0	..	..	..	..	..	..	..
MA6000	4,5	..	Bal	..	..	2,5	15,0	..		2,0	4,0	2,0	0,15	0,01

**Tableau 2.2 – Les alliages industriels obtenus par mécanosynthèse.**

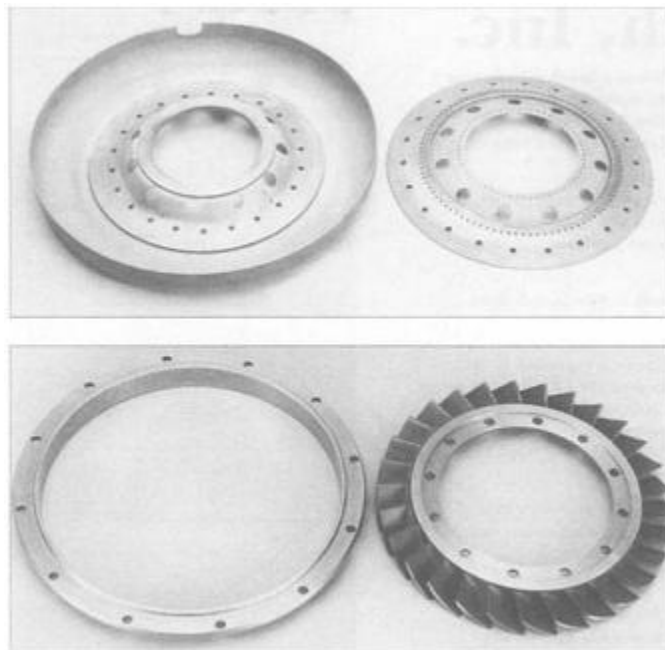
## **II.8 Les alliages industriels élaborés par mécanosynthèse :**

### **II.8.1 Les alliages à base de Nickel :**

Ils sont utilisés dans trois groupes d'applications différents : des aubes de turbines à gaz, des pales de turbines, et des tôles pour utilisation dans des atmosphères corrosives.

L'Inconel MA 754 est utilisé pour des applications nécessitant une grande résistance à la fatigue à haute températures, le MA 758 est plutôt utilisé dans l'industrie du verre, pour des pièces travaillant à très hautes températures.

Le MA 6000 est l'alliage le plus avancé, il est utilisé pour des turbines à gaz complexes.



**Figure 2.10 : Composants de turbine à gaz fabriqué en alliage Inconel MA 754  
(Inco Alloys International).**



### **II.8.2 Les alliages à base de Fer :**

Ces alliages sont parfaits pour des chambres de combustions de turbines à gaz, car ils offrent une grande résistance à haute température et une excellente résistance à la corrosion à chaud.

### **II.8.3 Les alliages à base d'aluminium :**

L'alliage IncoMAP AL-9052 a une résistance comparable à celle du 2024 et est utilisé dans l'aérospatiale.

L'alliage AL-905XL est 8% plus léger, et a une résistance à la flexion 10% supérieure à l'alliage 7075 T73, et le tout sans avoir les contraintes dues au durcissement structural de du 7075 T73.

## **II.9 Avantages de la mécanosynthèse :**

- ❖ Extension des limites de solubilités.
- ❖ Raffinement de la taille du grain à l'échelle nanométrique.
- ❖ Synthèse de nouvelles phases cristallines et quasi-cristallines.
- ❖ Développement de phases amorphes (verres).
- ❖ Obtenir des structures désordonnées à partir de composés intermétalliques ordonnés.
- ❖ Possibilité d'allier des éléments non miscibles.
- ❖ Processus évolutif.
- ❖ Provoque des réactions chimiques (déplacements) à faible température.
- ❖ Production d'une fine dispersion de particules de deuxième phase.

**Chapitre III :**

**Technique  
expérimentale,  
élaboration et  
caractérisation**

### **III. Chapitre- Technique expérimentale, Élaboration et caractérisation :**

---

#### **III.1 Caractérisation de l'alliage FeCoNiCuAl élaboré par mécanosynthèse :**

#### **Préparation des échantillons :**

##### **III.1.1 Dispositifs expérimentaux :**

##### **III.1.1.1 Présentation du broyeur et le broyage :**

L'équipement utilisé pour l'élaboration des échantillons est le Vario broyeur planétaire de haute énergie "Retsch PM 400" (figure 3.1)

Dans ce broyeur la vitesse de rotation du plateau, et la vitesse de rotation des jarres, est réglées 200rpm les deux de la même vitesse , ce qui permet d'obtenir le type d'impact billes-jarres voulu.

On a travaillé avec un broyeur de marque Retsch PM400, le temps de broyage 4h, 15 mins de marche, et 5 mins temps d'arrêt pour éviter l'échauffement de broyeur, et la contamination des poudres avec les billes.

On a travaillé avec 2 jarres, Dans un premier temps les poudres sont placées dans la jarre sans 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.

Les jarres et les billes utilisées sont en acier avec chromage dur. (Figure3.2)



**Figure3.1 : Vario broyeur planétaire de haute énergie "Retsch PM 400"**



**Figure3.2 : Les jarres et les billes utilisées dans le broyeur.**

### III.1.1.2 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. (Figure3.3)

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



**Figure 3.3 : Boîte à gants sous atmosphère d'argon.**

### III.1.1.3 Choix des poudre et pesés :

Pour la synthèse FeCoNiCuAl, les poudres de fer Fe, cobalt Co, nickel Ni, cuivre Cu, Aluminium Al, et le sel Sodium chloride NaCl a été utilisés comme protection lors de la synthèse de la phase FeCoNiCuAl, La quantités et les caractéristiques des différents précurseurs sont regroupée dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.1 : Les quantités et les caractéristiques des poudres utilisées.**

Les poudres	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Masse pesée pour 15g	Percentage Des poudres %	Marque	Etat physique
Fer	Fe	111.68	6.28	41.86	BIOCHEM	Solide
Aluminium	Al	55.84	2.64	17.6	BIOCHEM	Solide
Cobalt	Co	58.93	6.76	45.06	BIOCHEM	Solide
Nickel	Ni	58.69	5.78	38.53	ALDRICH	Solide
Cuivre	Cu	63.55	4.82	32.13	BIOCHEM	Solide
Sodium Chloride	NaCl	58.44	///	///	BIOCHEM	Solide



**Figure3.4 : les poudres utilisées.**

**Pesée :** Pour la pesée des poudre une balance de poudre de précision de marque l'ordre  $10^{-2}$  g de précision.



**Figure3.5 : la balance de précision  $10^{-2}$**

#### **III.1.1.4 Compactage des poudres :**

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 15-20 tonnes et un temps de maintien de 8 minutes.

Les figures ci-dessous représentent la presse hydraulique et le dispositif de compactage utilisé :





**Figure III.6 : la presse hydraulique et le dispositif de compactage.**

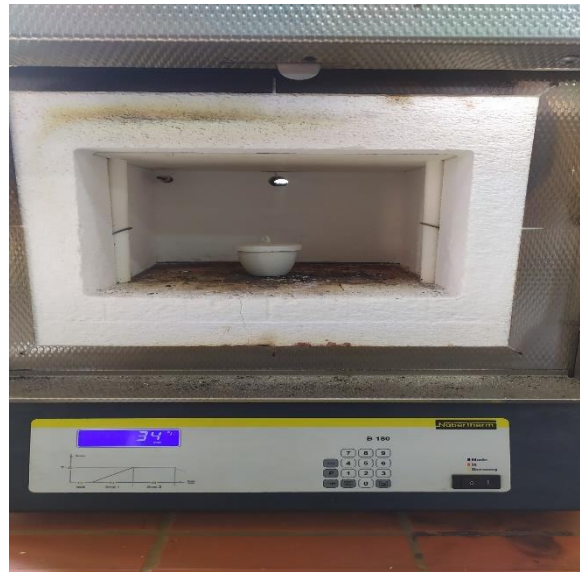
### **III.1.1.5 Frittage :**

Le mélange des poudres compactés a été placé dans un creuset avec protection de sel NaCl, pour mettre dans le four à température de 998°C pendant 4H.

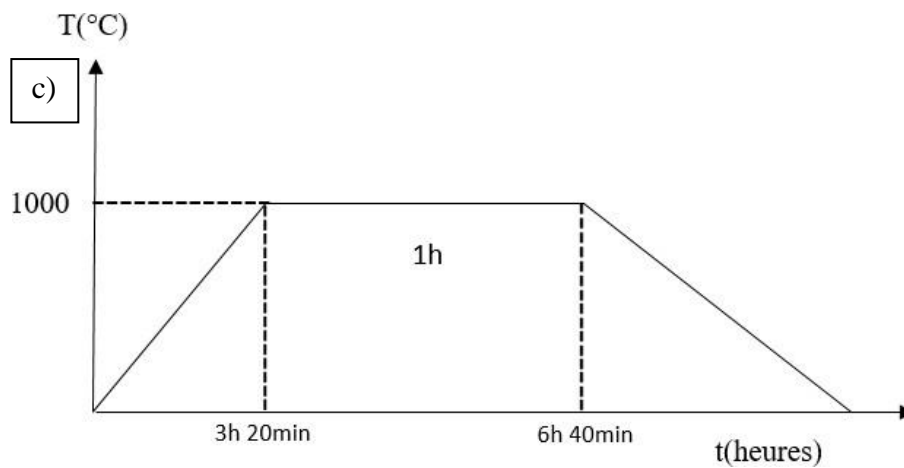




**A : creuset en alumine**



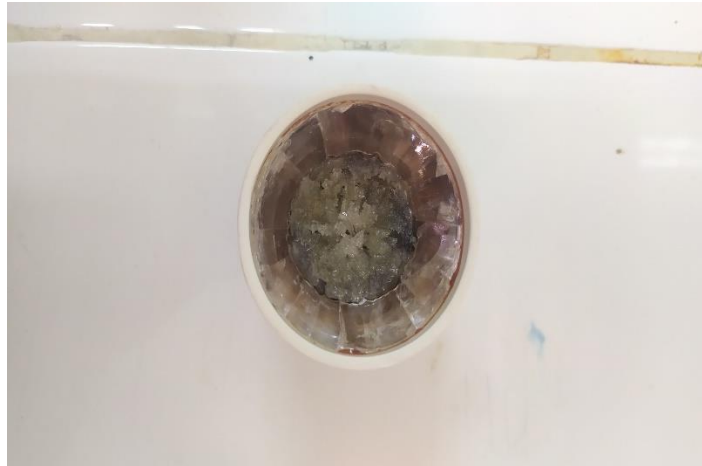
**B : Four de type "NABERTHEM"**



**C : Cycle thermique de frittage**

### **III.1.1.6 Récupération des poudres :**

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 aciers inoxydable on enlève le NaCl qui couvre les poudres de la phase FeCoNiCuAl synthétisée.



**FigureIII.7 : creuset après le frittage.**



**FigureIII.8 : L'alliage après le frittage et l'enlever de sel.**

### **III.1.1.7 Polissage grossier :**

Le polissage de finition a été réalisé manuellement sur un papier abrasif de 280, 400, 600, 1200 respectivement.

Cette opération a été faite au niveau de laboratoire études et recherche Pédagogiques (université de Blida 1).



**Figure III.9 : polissage grossier**



**Figure III.10 : L'échantillon après le polissage**

**Chapitre IV :**

**Résultats**

**Et**

**Interprétation**

## IV. Résultats et Interprétations :

---

### IV.1 Introduction :

Après l'élaboration et caractérisation d'alliage FeCoNiCuAl, nous portons et Discutons dans ce chapitre les différents résultats microstructurales et d'essai dureté de nos Échantillons.

### IV.2 Essai de dureté :

L'essai de dureté type consiste à presser un objet spécifiquement dimensionné (pénétrateur) avec une charge donnée dans la surface du matériau à tester. La dureté est déterminée par la mesure de la profondeur de pénétration du pénétrateur ou en mesurant la taille de l'empreinte qu'il laisse.

On obtient une dureté importante prouve la formation d'un alliage hors équilibre très probablement un alliage a forte entropie puisque la microstructure indique une seule phase, il ne montre pas de composés intermétalliques

On a procédé un essai de dureté avec un duromètre de la marque NEMESIS 9100, on a travaillé avec les paramètres de dureté Vickers avec un charge de 2 kg de force, et les résultats obtenus :

Valeur	Echelle
140.82	HV2
139.97	HV2
148.93	HV2



**Figure IV.1 : D’uromètre NEMESIS 9100**

### **IV.3 Microscopie optique :**

La microscopie est une technique utilisée pour inspecter les échantillons au niveau

Microstructurale. Pour se faire, on a utilisé un microscope optique de type Scope Euro Mex équipé d’une caméra connectée à un ordinateur et permettant d’enregistrer la micrographie observée.

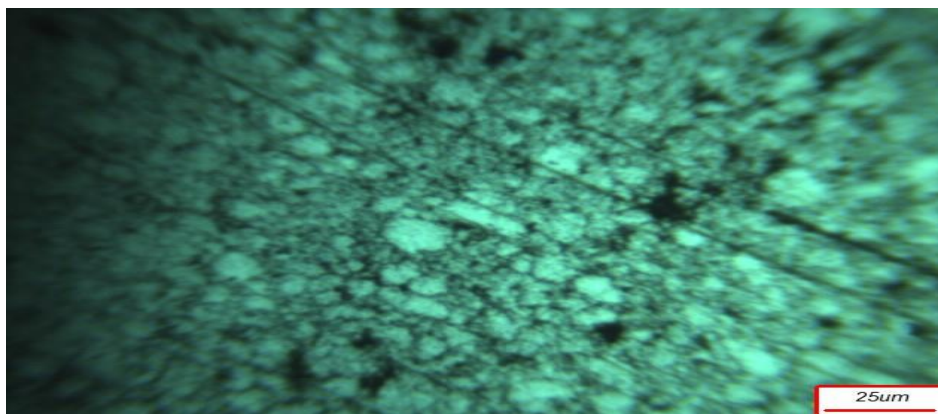
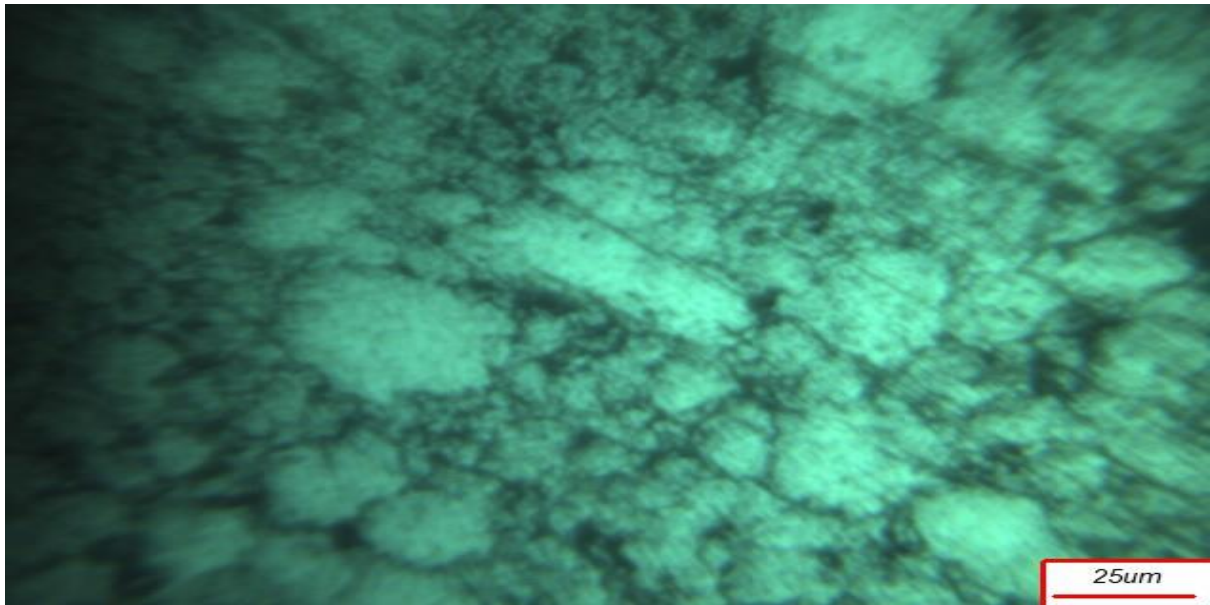
La microscopie optique a été faite au niveau de laboratoire études et recherche en technologie industrielle (LERTI) (université de Blida 1).



**FigureIV.2 : La microscopie optique.**

D'après l'observation sur le microscope on a observé des grains d'une taille homogène inférieur à 10  $\mu\text{m}$  d'une phase unique (monophasé), avec présence de porosité.





**FigureIV.3 : micrographie optique montrant la microstructure de l'alliage après le frittage.**



## **Conclusion générale :**

Malgré le grand nombre de publications dans le domaine des HEA, il y a relativement peu d'études systématique des propriétés mécaniques des alliages à microstructures bien contrôlées et caractérisées.

Cela s'explique en partie par le fait que le vaste espace de composition disponible offre aux chercheurs une marge de manœuvre illimitée pour explorer de nouvelles compositions (dont seule une fraction minuscule a été étudiée jusqu'à présent) dans l'espoir de trouver des propriétés encore meilleures.

Ainsi, de grandes lacunes subsistent dans la détermination des propriétés mécaniques relevant de la plupart des HEAs.

Le but à faire une étude microstructurale d'alliage FeCoNiCuAl, a été réaliser par la méthode d'élaboration mécanosynthèse.

Les résultats d'essai dureté obtient une dureté importante et microstructurale on observe une seule phase (monophasé) avec quelque porosité confirme la formation d'un alliage hors équilibre fort possible un alliage a haute entropie.

## **Bibliographie :**

- [1] Huang KH, Yeh JW. A study on multicomponent alloy systems containing equal-mole elements [M.S. thesis]. Hsinchu: National Tsing Hua University; 1996.
- [2] Yeh JW, Chen SK, Lin SJ, Gan JY, Chin TS, Shun TT, Tsau CH, Chang SY. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater.* 2004 ;6 :299–303.
- [3]: Yeh JW. Recent progress in high-entropy alloys. *Ann Chim-Sci Mat.* 2006 ;31 :633–648.
- [4] : Cantor, B., et al. 2004. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A* 375–377 (1): 213–218.
- [5] : Yong, Zhang. 2010. *Amorphous and high entropy alloys*. Science Press.
- [6] : Zhang, W., P.K. Liaw, and Y. Zhang. 2018. Science and technology in high-entropy alloys. *Science China Materials* 61 (1): 2–22.
- [7] : Takeuchi, A., and A. Inoue. 2005. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials Transactions* 46 (12): 2817–2829.
- [8] : Yong, Zhang. 2010. *Amorphous and high entropy alloys*. Science Press
- [9] : Sufang, Zhang, Yang Wei, and Zhang Yong. 2013. Preparation and properties of Al<sub>0.3</sub>CrCuFeNi<sub>2</sub> high-entropy alloy single crystal materials. *Journal of Metals* 49 (11): 1473–1480.
- [10] : Weihua, Wang. 2013. The essence and characteristics of amorphous materials. *Progress in Physics* 33 (5): 177–351.
- [11] : Ye, Y.F., C.T. Liu, and Y. Yang. 2015. A geometric model for intrinsic residual strain and phase stability in high entropy alloys. *Acta Materialia* 94: 152–161.
- [12] : . Gao, M.C., et al. 2016. *High-entropy alloys: Fundamentals and applications*.

- [13] : Zhang, Y., X. Yang, and P.K. Liaw. 2012. Alloy design and properties optimization of high entropy alloys. *JOM: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 64 (7): 830–838.
- [14] : Zhang, Y., et al. 2010. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials* 10 (6): 534–538.
- [15] : Yeh, J.-W., et al. 2004. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials* 6 (5): 299–303.
- [16] : Ye, Y.F., C.T. Liu, and Y. Yang. 2015. A geometric model for intrinsic residual strain and phase stability in high entropy alloys. *Acta Materialia* 94: 152–161.
- [17] : Rost, C.M., et al. 2015. Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications* 6: 8485.
- [18] : Zhou, J., et al. 2018. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics. *Ceramics International* 44 (17): 22014–22018.
- [19] : Li, Z., et al. 2016. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off. *Nature* 534 (7606): 227–30.
- [20] : He, J.Y., et al. 2016. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties. *Acta Materialia* 102: 187–196
- [21] : Lu, Y., et al. 2017. A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using mixing enthalpy. *Intermetallics* 91: 124–128
- [22] : M. H. Chuang, M. H. Tsai, W. R. Wang, S. J. Lin, J. W. Yeh, *Acta Mater.* 2011, 59, 6308
- [23] : Y. H. Jo, S. Jung, W. M. Choi, S. S. Sohn, H. S. Kim, B. J. Lee, N. J. Kim, S. Lee, *Nat Commun.* 2017, 8, 15719.
- [24] : P. K. Huang, J. W. Yeh, *Scripta Mater.* 2010, 62, 105
- [25] : K. V. Yuseenko, S. Riva, P. A. Carvalho, M. V. Yuseenko, S. Arnaboldi, A. S. Sulthikh, M. Hanfland, S. A. Gromilov, *Scripta Mater.* 2017, 138, 22
- [26] : L. C. Zhang, Z. Q. Shen, J. Xu, *J. Mater. Res.* 2011, 18, 2141.

- [27] : L. C. Zhang, K. B. Kim, P. Yu, W. Y. Zhang, U. Kunz, J. Eckert, *J. Alloys Compd.* 2007, 428, 157
- [28] : L. Ma, L. Wang, T. Zhang, A. Inoue, *Mater. Trans.* 2002, 43, 277
- [29] : J. Y. He, H. Wang, Y. Wu, X. J. Liu, T. G. Nieh, Z. P. Lu, *Mater. Sci. Eng. A* 2017, 686, 34
- [30] : Z. Li, K. G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C. C. Tasan, *Nature* 2016, 534, 227
- [31] : Z. Li, D. Raabe, *Mater. Chem. Phys.* 2017, 10.1016/j.matchemphys. 2017.04.050
- [32] : J. Y. He, H. Wang, H. L. Huang, X. D. Xu, M. W. Chen, Y. Wu, X. J. Liu, T. G. Nieh, K. An, Z. P. Lu, *Acta Mater.* 2016, 102, 187.
- [33] : J. Y. He, H. Wang, Y. Wu, X. J. Liu, H. H. Mao, T. G. Nieh, Z. P. Lu, *Intermetallics* 2016, 79, 41.
- [34] : Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.* 2006, 41, 763.
- [35] : R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, *Mater. Sci. Eng. R* 2009, 63, 127.
- [36] : G. Cabouro, S. Chevalier, E. Gaffet, Y. Grin, F. Bernard, *J. Alloys Compd.* 2008, 465, 344.
- [37] : F. M. Zhang, F. Ahmed, J. Bednarcik, E. Burkel, *Phys. Status Solidi A-Appl. Mater. Sci.* 2012, 209, 2241.
- [38] : D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, A. K. Mukherjee, *J. Appl. Phys.* 2008, 104, 033305/1.
- [39] : D. M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee, *Scr. Mater.* 2009, 60, 835.
- [40] : J. Hennicke, H. U. Kessel, *CFI/Berichte DKG* 2004, 81, 11.

- [41] : M. Suarez, A. Fernandez, J. L. Mendez, R. Torrecillas, H. U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel, in *Sintering Applications* (Ed: B. Ertu), InTech, Croatia 2013, pp. 319–342, Ch. 13.
- [42] : Z. A. Munir, D. V. Quach, M. Ohyanagi, *J. Am. Ceram. Soc.* 2011, 94, 1.
- [43] : Z. A. Munir, W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, J. R. Groza, *Mater. Sci. Eng. R* 2005, 394, 132.
- [44] : K. Vanmeensel, A. Laptev, O. Van der Biest, J. Vleugels, *Acta Mater.* 2007, 55, 1801.
- [45] : J. Rethel, M. Herrmann, W. Beckert, *CFI/Berichte DKG* 2008, 85, 13.
- [46] : S. Munoz, U. Anselmi-Tamburini, *J. Mater. Sci.* 2010, 45, 6528.
- [47] : M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker, Inc., New York 2003.
- [48] : O. Guillon, in *Sintering: Mechanisms of Convention Nanodensification and Field Assisted Processes* (Eds: R. Castro, K. van Benthem), Springer, Berlin/Heidelberg 2012, pp. 195–213, Ch. 9.
- [49] : M. F. Ashby, *Acta Metall.* 1972, 20, 887.
- [50] : R. Chaim, M. Margulis, *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* 2005, 407, 180.
- [51] : E. Olevsky, S. Y. Kandukuri, L. Froyen, *J. Appl. Phys.* 2007, 102, 114913/1.
- [52] : D. V. Quach, H. Avila-Paredes, S. Kim, M. Martin, Z. A. Munir, *Acta Mater.* 2010, 58, 5022.
- [53] : Z. J. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.* 2002, 85, 1921.
- [54] : Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004, 24, 3465.
- [55] : O. Guillon, J. Langer, *J. Mater. Sci.* 2010, 45, 5191.
- [56] : S. Schwarz, A. M. Thron, J. Rufner, K. v. Benthem, O. Guillon, *J. Am. Ceram. Soc.* 2012, 95, 2451.
- [57] : T. B. Holland, T. B. Tran, D. V. Quach, U. Anselmi-Tamburini, J. R. Groza, A. K. Mukherjee, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012, 32, 3675.
- [58] : M. Herrmann, J. Rethel, A. Bales, K. Sempff, I. Sigalas, M. Hohn, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009, 29, 2611.

- [59] : E. Olevsky, L. Froyen, *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92, S122.
- [60] : T. B. Holland, U. Anselmi-Tamburini, D. V. Quach, T. B. Tran, A. K. Mukherjee, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012, 32, 3667.
- [61] : A. V. Kuzmov, E.A. Olevsky, E. V. Alexandrova, *Powder Metall. Metal Ceram.* 2012, 12/11, 50.
- [62] : Z. A. Munir, D. V. Quach, M. Ohyanagi, in *Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes* (Eds: R. Castro, K. van Benthem), Springer, Berlin/Heidelberg 2012, pp. 137–158, Ch. 7.
- [63] : U. Anselmi-Tamburini, G. Spinolo, F. Maglia, I. Tredici, T. B. Holland, A.K. Mukherjee, in *Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes* (Eds: R. Castro, K. van Benthem), Springer, Berlin/Heidelberg 2012, pp. 159–193, Ch. 8.
- [64] : B. McWilliams, A. Zavaliangos, *J. Mater. Sci.* 2008, 43, 5031.
- [65] : D. Schwesig, G. Schierning, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, H. Wiggers, R. Schmechel, D. E. Wolf, *Nanotechnology* 2011, 22, 135601.
- [66] : A. Becker, S. Angst, A. Schmitz, M. Engenhorst, J. Stoetzel, D. Gautam, H. Wiggers, D. E. Wolf, G. Schierning, R. Schmechel, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 101, 013113.
- [67] : M. Beekman, M. Baitinger, H. Borrmann, W. Schnelle, K. Meier, G. S. Nolas, Y. Grin, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 9642.
- [68] : Gao, X., et al. 2017. Microstructural origins of high strength and high ductility in an AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> eutectic high-entropy alloy. *Acta Materialia* 141: 59–66
- [69] : Zhang, Y., et al. 2014. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science* 61: 1–93.

- [70] : El-Eskandarany, Sherif. *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*. New York : WILLIAM ANDREW PUBLISHING, 2001.
- [71] : Suryanarayana, C. *Mechanical Alloying And Milling*. New York : Marcel Dekker, 2004.
- [72] : GAFFET, Eric. *la mécanosynthèse directe*. [Online] <http://www.bls.fr/amatech/sciences/mecanosynthese/lesbases.htm>.
- [73] : Suryanarayana, C. *Non-equilibrium Processing of Materials*. Colorado : ELSEVIER SCIENCE Ltd, 1999.
- [74] : Ann. Rev. Mater sci, 13 :279 (1983). Gilman. P.S, et Benjamin. J.S.
- [75] : Soni, P.R. *MECHANICAL ALLOYING*. Cambridge : Cambridge International Science Publishing, 2001.
- [76] : Mat. forum 16,91 (1992). McCornick., G.B. Schaffer et P.G.
- [77] : J.Jpn. Sac. Powd, Powder metallurgy, 35(5), 623 (1990). Young, P.
- [78] : Florin, POPA. Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie. 2008.
- [79] : T. E. (1974). Metall. Trans. 5 :1929–1934. Benjamin, J. S., Volin.
- [80] : SAMPE Qly, 11 35 (1980). Weber, J.H.
- [81] : Met. Trans, 21A, 2787 (1990). McCornick, G.B. Schaffer et P.G.
- [82] : R.M. Davis, B. McDermott et C.C. Koch. Met Trans, 19A, 2867 (1988)
- [83] : P.J. Miller, C.S. Coffey et V.F. Devart. Appl. Phys, 54, 913 (1986).

