



HAL
open science

Conception d'alliages métalliques innovants : contrôler la microstructure et les propriétés mécaniques par la composition chimique et les conditions d'élaboration

Mathilde Laurent-Brocq

► To cite this version:

Mathilde Laurent-Brocq. Conception d'alliages métalliques innovants : contrôler la microstructure et les propriétés mécaniques par la composition chimique et les conditions d'élaboration. Matériaux. Université Paris Est Créteil, 2021. tel-03131465

HAL Id: tel-03131465

<https://hal.science/tel-03131465>

Submitted on 4 Feb 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Habilitation à Diriger des Recherches

Ecole doctorale “Sciences, Ingénierie, Environnement”

Spécialité “Science des Matériaux”

Conception d’alliages métalliques innovants : contrôler la microstructure et les propriétés mécaniques par la composition chimique et les conditions d’élaboration

Mathilde Laurent-Brocq

HDR soutenue le 22 janvier 2021 devant le jury composé de :

M. Damien FABREGUE	Pr, MATEIS, INSA Lyon	Rapporteur
M. Baptiste GAULT	Pr, MPIE, Düsseldorf, Allemagne	Rapporteur
Mme Dominique POQUILLON	Pr, CIRIMAT-ENSIACET, Toulouse	Rapporteur
M. Yannick CHAMPION	DR, SIMaP, Grenoble	Examineur
Mme Véronique FAVIER	Pr, ENSAM – PIMM, Paris	Examineur
M. Stéphane Gorsse	MCF HDR, ICMCB, Bordeaux	Examineur
M. Ivan GUILLOT	Pr, ICMPE, UPEC, Thiais	Examineur

Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est (ICMPE)

UMR 7182, CNRS – UPEC, 94 320 Thiais, France

Table des matières

1	Parcours et travaux	13
1.1	Situation actuelle	13
1.2	Parcours	13
1.2.1	Formation, diplômes et expériences professionnelles	13
1.2.2	Activités de recherche	14
1.2.3	Principales collaborations académiques et industrielles	16
1.2.4	Enseignement et encadrement	18
1.2.5	Responsabilités scientifiques et collectives	21
1.3	Production scientifique	22
1.3.1	Bibliométrie	22
1.3.2	Articles dans des revues avec comité de lecture	23
1.3.3	Actes de congrès	26
1.3.4	Brevets	26
1.3.5	Communications orales invitées	27
1.3.6	Autres communications orales	28
2	Contrôle de la microstructure par l'élaboration	37
2.1	Les aciers renforcés par dispersion d'oxydes	37
2.1.1	Contexte	37
2.1.2	Démarche et outils expérimentaux	38

2.1.3	Influence des conditions de broyage et de recuit	39
2.1.4	Les aciers ODS, 12 ans après	41
2.2	Les catalyseurs Pt-C	42
2.2.1	Contexte	42
2.2.2	Contrôle des caractéristiques des nanoparticules pendant le dépôt plasma	42
2.2.3	Poursuite de l'élaboration de catalyseurs par dépôt plasma	44
3	Les AHE, des alliages (pas) comme les autres ?	45
3.1	Historique	45
3.1.1	La double découverte des alliages à haute entropie	45
3.1.2	Des propriétés mécaniques prometteuses	47
3.1.3	Objectif de ce travail	48
3.2	Elaboration et microstructure	49
3.3	Stabilité thermodynamique : domaine d'existence de la SS cfc	51
3.3.1	Contexte	51
3.3.2	Approche expérimentale : étude de l'isoplèthe $Ni_{100-4x}(CoCrFeMn)_{4x}$	51
3.3.3	Calculs CALPHAD : généralisation à l'ensemble du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni	53
3.4	Durcissement par solution solide	55
3.4.1	Contexte	55
3.4.2	Elaboration, caractérisations microstructurale et mécanique	56
3.4.3	Modélisation du durcissement par solution solide	59
3.5	Autres propriétés	65
3.5.1	Diffusion	65
3.5.2	Magnétisme	68
3.6	Bilan : les AHE, des alliages (presque) comme les autres	68
3.6.1	Synthèse des résultats	68
3.6.2	Discussion	71

4	ACC : vers une optimisation des propriétés mécaniques	75
4.1	Stratégie d'exploration des compositions	75
4.2	Exploration des solutions solides du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni	77
4.2.1	Description des calculs et des conditions choisies	77
4.2.2	Représentation et analyse du DSS dans le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni	78
4.2.3	Optimisation multi-critères	81
4.2.4	Perspective : validation expérimentale	83
4.3	Précipitation de phase L_{12} dans une solution solide	84
4.3.1	Contexte : aubes de turbines pour les turbo-réacteurs	84
4.3.2	Description thermodynamique du système Co-Cr-Fe-Ni-Al-Ti	86
4.3.3	Sélection de compositions d'intérêt	87
4.3.4	Cinétique de coalescence des précipités de L_{12}	89
4.3.5	Bilan et perspectives	92
4.4	Conclusion	92
5	Architecturation chimique	95
5.1	Concept d'architecturation chimique	95
5.1.1	Contexte	95
5.1.2	Description de la microstructure visée	96
5.1.3	Objectifs	97
5.2	Mise en place du procédé d'élaboration	99
5.2.1	Préparation de la poudre : broyage ou atomisation?	99
5.2.2	Densification par frittage	99
5.3	Caractérisation microstructurale et mécanique des premiers AHE architecturés	102
5.3.1	Description de la microstructure	103
5.3.2	Propriétés mécaniques	104
5.4	Bilan	106

6 Orientations pour le futur	109
6.1 Optimisation multi-propriétés des ACC	109
6.1.1 Identification d'ACC pour l'industrie pétrochimique	110
6.1.2 Amélioration de la résistance à la corrosion des ACC	113
6.2 Architecturation chimique : comportement mécanique et modélisation	116
6.2.1 Elaboration et caractérisation microstructurale de gradients chimiques de différentes largeurs	116
6.2.2 Caractérisations mécaniques macroscopique et locale	118
6.2.3 Modélisation mécanique	119
6.3 Alliages métalliques et développement durable	120
6.3.1 Contexte : enjeux environnementaux	120
6.3.2 Vers une métallurgie durable	121
6.3.3 Recyclage par voie solide des chutes d'alliages métalliques	123
Bibliographie	126

Résumé

Résumé

Des applications industrielles telles que la production d'énergie ou l'aéronautique requièrent des matériaux de structure toujours plus performants. De nouveaux alliages métalliques sont donc nécessaires afin d'améliorer la résistance mécanique, la ductilité et la stabilité à hautes températures. Pour y contribuer, ma démarche consiste à étudier l'influence de la composition chimique et des conditions d'élaboration sur la microstructure et le comportement mécanique. Pour cela, une approche expérimentale basée sur des élaborations métallurgiques, de la caractérisation multi-échelle et des essais mécaniques est combinée avec des simulations thermodynamiques et mécaniques. J'ai ainsi étudié des aciers renforcés par dispersion d'oxydes, des alliages à haute entropie, des alliages multi-composants de composition complexe et des matériaux chimiquement architecturés

Mots-clés : Métallurgie; conception d'alliages; caractérisation microstructurale; comportement mécanique.

Abstract

For many industrial fields such as energy production or aeronautics, more innovative structural materials are required. New metallic alloys are thus needed in order to improve the mechanical resistance, the ductility and the stability at high temperature. To contribute to it, my approach consists in studying the influence of the chemical composition and of the processing conditions on the microstructure and the mechanical behavior. To do so, an experimental approach based on metallurgical processing, multiscale characterization and mechanical testing is combined to thermodynamic and mechanic modelling. I have studied oxyde dispersion strengthened steels, high entropy alloys, multi-component compositionally complex alloys and chemically architected materials.

Keywords : metallurgy; alloy design; microstructure characterization; mechanical behavior.

Remerciements

Merci à Lola Liliensten et Ivan Guillot pour leur relecture attentive de mon manuscrit

Merci à Pierre pour son investissement pour l'école à la maison et la garde de nos enfants pendant le premier confinement. Cela m'a permis de rédiger la première moitié de ce manuscrit.

Préambule

J'ai rédigé ce manuscrit dans le but d'obtenir mon Habilitation à Diriger des Recherches et d'avoir ainsi la possibilité, et la chance, de diriger des travaux de thèse. Pour cela, ce document est divisé en trois parties, qui ont pour but de permettre d'évaluer mon parcours de chercheur.

La première partie, qui correspond au chapitre 1, est un bilan exhaustif de mon parcours de recherche depuis le début de mon doctorat. Mes différents lieux de travail, thèmes de recherches, collaborations, financements y sont répertoriés. Mes activités d'enseignement, d'encadrement et mes responsabilités collectives y sont également indiquées. Enfin mes productions scientifiques (publications, conférences, brevets) sont listés.

La deuxième partie, qui correspond aux chapitres 2 à 5, présente mes principaux travaux de recherche. Sa visée est avant tout scientifique et, pour en simplifier la lecture, j'ai préféré ne pas y réindiquer les projets, articles ou collaborations correspondants. J'en profite pour souligner qu'il s'agit néanmoins d'un travail collectif, que ce soit avec mon équipe à l'ICMPE ou via des collaborations. Le chapitre 2 présente brièvement mes travaux de doctorat et de post-doctorat. J'ai choisi de ne pas traiter des recherches que j'ai menées à Saint Gobain Recherche, à cause de la multiplicité des projets dans lesquels j'ai été impliquée. Les chapitres suivants correspondent aux travaux que j'ai réalisés à l'ICMPE, suite à mon recrutement en tant que chargée de recherche au CNRS. Le chapitre 3 traite des alliages à haute entropie (AHE), en particulier d'un point de vue thermodynamique et mécanique. Ce chapitre ayant montré que le principal atout des AHE semblait être leur adaptabilité plutôt que leur spécificité, dans le chapitre 4, on a pour objectif d'optimiser les AHE et, de manière plus large, les alliages multi-composants de composition complexe. Par ailleurs, le chapitre 5 propose l'étude d'un nouveau potentiel mécanisme de durcissement, l'architecturation chimique, qui a été inspirée par les résultats du chapitre 3.

La troisième partie est constituée du chapitre 6. J'y trace mes perspectives pour les années à venir. Certaines sont la poursuite des projets en cours, en particulier ceux présentés aux chapitres 4 et 5. Une autre constitue une nouvelle thématique, autour des alliages métalliques et du développement durable.

Pour conclure, je souhaiterais dire que la rédaction de ce manuscrit s'est révélée très intéressante et enrichissante. En effet, j'ai ainsi eu l'occasion de faire une synthèse très générale de mes résultats, bien au-delà de ce que permet habituellement la rédaction d'articles scientifiques. De plus, tracer des perspectives à long terme, sans se plier aux règles d'un appel à projet, est très enthousiasmant. Enfin, ce manuscrit est une belle opportunité de soumettre mon travail à mes pairs. Rapporteurs, examinateurs, lecteurs, je serai heureuse de discuter de mes résultats avec vous et de bénéficier de votre regard critique. Bonne lecture !

Chapitre 1

Parcours et travaux

1.1 Situation actuelle

Chargée de Recherche (section 15 : Chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés)

Lieu : Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (ICMPE)

2 - 8 rue Henri Dunant, 94 320 Thiais (Ile de France)

Coordonnées : laurent-brocq@icmpe.cnrs.fr – 01 56 70 30 65

Diplôme le plus élevé : Docteur de l'Université de Rennes 1, Science des Matériaux

Situation personnelle : 36 ans, née le 17/08/1984 à Rouen, nationalité française, mariée, 2 enfants

1.2 Parcours

1.2.1 Formation, diplômes et expériences professionnelles

Depuis 2013 **Chargée de recherche**

Lieu : ICMPE (Thiais), équipe Métaux et Céramiques à Microstructures Contrôlées (MCMC) puis groupe Conception d'Alliages et de Microstructure (CAM)

2013 (9 mois) puis 2015 (6 mois) : congés de maternité puis parental

Depuis 2019 : temps partiel (90 %)

- 2011 - 12
(13 mois) **Recherche post-doctorale à l'étranger**
Lieu : Université de Namur (Belgique), Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique
- 2010 - 11
(15 mois) **Ingénieur de recherche**
Lieu : Saint Gobain Recherche (Aubervilliers), Groupe de mécanique des matériaux
- 2007 - 10 **Doctorante** de l'Université de Rennes 1, Science des Matériaux
Lieu : CEA-Saclay, Service de Recherches de Métallurgie Physique
Titre : Synthèse et caractérisation d'un acier ODS préparé par un procédé inspiré du broyage réactif - Etude de l'influence des conditions de broyage et recuit

Thèse soutenue le 13 Octobre 2010 , à Gif-sur-Yvette devant le jury suivant :
Président : Thierry Gloriant (INSA Rennes)
Rapporteurs : Jean-Louis Boutard (CEA, conseil scientifique), Emmanuelle Marquis (Univ Oxford)
Examineurs : Marie-Hélène Mathon (CEA LLB), Bertrand Radiguet (Univ Rouen GPM)
Directeur : Gérard Le Caër (Univ Rennes IPR)
Encadrant : Fabrice Legendre (CEA SRMP)
- 2004 - 07 Diplôme d'**ingénieur de l'école des Mines de Nancy**, spécialité Science des Matériaux.

2007 : Stage de M2
Lieu : CEA (Saclay), Service de Recherches de Métallurgie Physique (SRMP).
Titre : Application du broyage réactif à la synthèse des aciers ODS

2006 : Semestre au Royal Institute of Technology (Suède)

1.2.2 Activités de recherche

- Depuis 2019 Optimisation multi-propriétés des alliages multi-composants
- Cadre : projet collaboratif avec Manoir Industries et stage de C. Vary (2020); thèse de X. A. Wang (début en 2019, Chimie ParisTech)
 - Outils : méthode Calphad, modélisation mécanistique du durcissement par solution solide (DSS)
- Depuis 2017 Durcissement d'alliages métalliques par fluctuations de composition
- Cadre : Projet ANR JCJC intitulé CAMEL (début en 2019). Stages M2 de P.-A. Goujon (2017) et G. Garcin (2018). Post-doctorats de D. Mereib (début en 2019) et H. Ben Khala (début en 2020)
 - Outils : broyage et frittage flash, caractérisation microstructurale multi-échelle, nanoindentation, modélisation mécanique par éléments finis
- Depuis 2017 Précipitation dans les alliages à haute entropie (AHE) : thermodynamique, cinétique et mécanique
- Cadre : Projet ANR PRCE intitulé Turbo-AHEAD. Doctorat de T. Rieger (début en 2017)
 - Outils : méthode Calphad, fusion et traitements thermomécaniques, fluage
- Depuis 2015 Caractérisation mécanique locale de matériaux micro/nano-structurés
- Cadre : responsable du nanoindenteur de l'ICMPE
 - Outil : nanoindentation, y compris à hautes températures
- 2015 - 2018 Thermodynamique et durcissement des AHE et multi-composants
- Cadre : financement par le Labex MMCD. Doctorat de G. Bracq (2015-2018)
 - Outils : fusion et traitements thermomécaniques, caractérisation microstructurale, nanoindentation, essais mécaniques, simulation Calphad, modélisation mécanistique du DSS
- 2011 - 2012 Les catalyseurs Pt-C : synthèse par dépôt plasma et caractérisation de surfaces
- Cadre : recherche post-doctorale, projet financé par la région wallonne
 - Outils : Traitement par plasma, spectroscopie de photoélectrons, microscopie électronique à transmission, diffraction des rayons X

- 2010 - 2011 Propriétés mécaniques des produits verriers (bouteilles, vitro-céramiques, pare-brise d'avion)
- Cadre : collaborations avec les filiales industrielles de Saint-Gobain
 - Outils : simulation thermomécanique par éléments finis, essais mécaniques, traitements statistiques de données de campagnes d'essais industriels
- 2007 - 2010 Les aciers renforcés par dispersion d'oxydes : influence des conditions de broyage et recuit
- Cadre : doctorat, thèse financée par le CEA. Participation au projet européen "Nanostructured ferritic ODS steels"
 - Outils : broyage et recuit, sonde atomique tomographique, diffusion des neutrons aux petits angles

1.2.3 Principales collaborations académiques et industrielles

- Depuis 2020 Ecole Polytechnique, Laboratoire de Mécanique du Solide (LMS)
- Alexandre Tanguy, Simon Allais : MEB et essai de compression in-situ sur des alliages métalliques architecturés
- Depuis 2019 Ecole Chimie ParisTech, équipe Surface
- Philippe Marcus, Dimitri Mercier : influence de la composition chimique des alliages multi-composants sur leur réactivité de surface
- Depuis 2018 Université de Zagreb (Croatie), département de physique
- Emil Babic : évolution des propriétés magnétiques des AHE avec la composition chimique
- Depuis 2018 Mines ParisTech, Centre des Matériaux
- Samuel Forest, Kais Amar : modélisation mécanique par éléments finis des AHE
- Depuis 2018 Université de Poitiers, Institut Pprime
- Luc Pichon : nitruration de surface des AHE

- Depuis 2017 Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM), département Théorie et Simulation Numérique
— Céline Varvenne : modélisation mécanistique du durcissement par solution solide des AHE.
- Depuis 2017 Manoir Industries
— Mathieu Couvrat, Manuel Roussel : potentiel des AHE et alliages multi-composants pour des applications à hautes températures
- Depuis 2015 Ecole Chimie Paris-Tech, équipe Métallurgie structurale
— Frédéric Prima, Philippe Vermaut : design d'alliages métalliques
- Depuis 2014 Université de Münster (Allemagne), Institute of Materials Physics
— Gerhard Wilde, Sergiy Divinski : mesures de diffusion par radio-traceurs sur des AHE. Evolution avec la composition
- 2017 - 2019 Université Paris-Est Créteil, laboratoire Modélisation et simulation multi-échelle
— Guillaume Haiat : mesure par nanoindentation des propriétés mécaniques de l'os et de la repousse osseuse
- 2016 - 2019 Ecole des Mines de St Etienne, département Physique et Mécanique des Matériaux
— Guillaume Kermouche : méthodes de nanoindentation (fluage à hautes températures)
- 2014 - 2016 Université de Villetaneuse, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM)
— Guy Dirras : essais mécaniques et nanoindentation sur des AHE
- 2012 Université de Liège (Belgique), Laboratoire de génie chimique et catalytique
— Nathalie Job : caractérisation électrochimique, tests de catalyseurs dans une pile à combustible
- 2007 - 2016 Université de Rouen, Groupe de Physique des Matériaux (GPM)
— Xavier Sauvage : sonde atomique tomographique, microscopie électronique en transmission des AHE
— Philippe Pareige et Bertrand Radiguet : sonde atomique tomographique sur des aciers ODS

- 2007 - 2010 CEA Saclay-CNRS, Laboratoire Léon Brillouin (LLB)
 — Marie-Hélène Mathon : diffusion des neutrons aux petits angles sur des aciers ODS

1.2.4 Enseignement et encadrement

Enseignement

- Depuis 2014 Enseignement en master 1 et 2 "Chimie des Matériaux" à l'Université d'Evry
 — Module « Métaux et alliages ». Cours, TD et projets en partenariat avec des industriels (30 h/an)
 — Depuis 2020 : Responsable pédagogique du module
- 2010 - 2014 Enseignement en licence
 Université de Créteil (département de chimie), à l'université de Namur (département de physique), à l'IUT Mesures Physiques d'Orsay. TP et TD (20h/an)

Encadrement de doctorants, post-doctorants et ATER

→ Encadrements de 2 doctorants, 2 post-doctorantes et 1 ATER

- Depuis 2020 Yolaine Danard, ATER de l'IUT de l'université de Créteil
 — Co-encadrement avec J.-P. Couzinié (50 %)
 — Titre : MEB in-situ sur des AHE architecturés ; élaboration d'AHE pour les propriétés en corrosion
- Depuis 2020 Hiba Ben Khala, post-doctorat
 — Mon taux d'encadrement : 70 %, co-encadrants : M. Blétry, K. Amar
 — Titre : Essais et modélisation mécaniques d'alliages métalliques innovants avec un durcissement multi-échelle
 — Financement : projet ANR CAMEL, durée : 15 mois
- Depuis 2019 Diaa Mereib, post-doctorat
 — Mon taux d'encadrement : 80 %, co-encadrante : J. Monnier
 — Titre : Architecturation et durcissement multi-échelle d'alliages métalliques innovants : élaboration et caractérisation
 — Financement : projet ANR CAMEL, durée : 18 mois

- Depuis 2019 Angèle Xueying Wang, thèse de doctorat de PSL université Paris
- Directeur : V. Maurice, co-encadrant : D. Mercier, mon taux d'encadrement : 20 %
 - Titre : Etude électrochimique et spectroscopique de la réactivité de surfaces d'alliages à haute entropie
 - Financement : bourse de l'école doctorale CPCA de Paris Centre
- Depuis 2017 Thomas Rieger, thèse de doctorat de l'université Paris Est
- Directeur : J.-P. Couzinié, mon taux d'encadrement : 40 %
 - Titre : Etude des propriétés microstructurales et mécaniques d'alliages à composition complexe dits de haute entropie de mélange
 - Financement : projet ANR Turbo-AHEAD
- 2015-2018 Guillaume Bracq, thèse de doctorat de l'université Paris Est
- Directeurs : I. Guillot et J.-M. Joubert, mon taux d'encadrement : 60 %
 - Titre : Etude thermodynamique et mécanique d'alliages à haute entropie
 - Financement : Labex MMCD
 - Devenir : ingénieur R&D, EDF (depuis octobre 2018)

Encadrement de stagiaires

→ Encadrements de 11 stagiaires (dont 7 de niveau M2)

- 2020 Clément Vary, stage de fin d'études d'école d'ingénieur (ENSIACET)
- Mon taux d'encadrement : 70 %, co-encadrants : J.-M. Joubert, Manuel Roussel (Manoir Industries)
 - Titre : Exploration de nouvelles compositions d'alliages métalliques : simulation, élaboration et fluage
- 2018 Glwadys Garcin, stage de fin d'études d'école d'ingénieur (Mines d'Albi)
- Mon taux d'encadrement : 70 %, co-encadrants : J. Monnier, M. Blétry
 - Titre : Durcissement d'alliages à haute entropie par fluctuations de composition chimique
 - Devenir : doctorat au Centre des Matériaux de Mines ParisTech

- 2017 Pierre-André Goujon, stage de M2 (Université de Poitiers)
- Mon taux d'encadrement : 60 %, co-encadrante : J. Monnier
 - Titre : Mise au point d'une méthode d'élaboration par broyage et frittage SPS d'HEA pour une architecturation multi-échelle
 - Devenir : doctorat à l'université de Caen
- 2017 Thomas Rieger, stage de fin d'études d'école d'ingénieur (Mines d'Albi)
- Mon taux d'encadrement : 70 %, co-encadrant : Mathieu Couvrat (Manoir Industries)
 - Titre : Evaluation du potentiel en fluage d'une solution solide à haute entropie et comparaison avec des matrices d'alliages conventionnels
 - Devenir : doctorat à l'ICMPE
- 2015 Shipo Zheng, stage de deuxième année de l'IUT de Mesures Physiques (Créteil)
- Mon taux d'encadrement : 80 %, co-encadrant : L. Perrière
 - Titre : Optimisation de traitements thermomécaniques et étude des propriétés mécaniques d'alliages métalliques innovants
 - Devenir : licence
- 2015 Axel Gauthier, stage de deuxième année de l'IUT de Chimie (Thiais)
- Mon taux d'encadrement : 80 %, co-encadrant : L. Perrière
 - Titre : Etude de la structure cristalline d'alliages métalliques innovants
 - Devenir : licence professionnelle puis technicien chez EDF R&D
- 2014 Siham Chebini, stage du M2 Chimie des Matériaux (Université d'Evry)
- Mon taux d'encadrement : 80 %, co-encadrant : Y. Champion
 - Titre : Alliages à haute entropie : lien entre fluctuations chimiques et comportement mécanique
- 2014 Estelle Béjanin, stage de l'IUT de Chimie (Thiais)
- Mon taux d'encadrement : 80 %, co-encadrant : Y. Champion
 - Titre : Influence de l'état de surface sur les mesures de nano-indentation
 - Devenir : poursuite d'études en école d'ingénieur
- 2012 Jean-Paul Hoang-Hoa-Dung, stage de licence de physique de l'université de Namur
- Encadrants : J.-J. Pireaux, A. Felten, mon taux d'encadrement : 40 %
 - Titre : Dépôts de nanoparticules de Pt par plasma sur des xérogels de carbone

- 2008 Aurore Mascaro, stage de fin d'études d'école d'ingénieur (Ensicaen)
- Encadrants : F. Legendre, mon taux d'encadrement : 60 %
 - Titre : Aciers ODS préparés par broyage réactif
 - Devenir : doctorat au CEA et à l'ICMPE
- 2007 Mathieu Couvrat, stage de fin d'études d'école d'ingénieur (UTC)
- Encadrants : F. Legendre, L. Chaffron, mon taux d'encadrement : 40 %
 - Titre : Cinétique et formation de la microstructure lors d'un broyage réactif de YFe_3 et Fe_2O_3
 - Devenir : doctorat au CEA

1.2.5 Responsabilités scientifiques et collectives

- Depuis 2019 Coordinatrice d'un projet ANR Jeunes Chercheuses Jeunes Chercheurs (JCJC)
- Titre : CAMEL : Chemically Architected MEtallic aLloys : towards a new strengthening mechanism
 - Collaboration : Centre des Matériaux de Mines ParisTech
 - Budget : 225 k€ ; durée : 36 mois
- Depuis 2018 Membre du GdR « Alliages à haute entropie », créé en 2018
- Depuis 2017 Responsable d'une collaboration industrielle avec Manoir Industries (2 projets)
- Titres : Evaluation du potentiel applicatif d'alliages métalliques innovants (élaboration et fluage) ; Exploration de nouvelles compositions d'alliages métalliques : simulation, élaboration et fluage
 - Budgets : 40 k€ (dont 16 k€ financé par Manoir) ; 60 k€ (dont 18 k€ financé par Manoir)
- Depuis 2017 Co-responsable d'un axe du projet ANR Turbo-AHEAD
- Titre : Advanced high-entropy alloys development for TURBOmachine applications
 - Collaborations : LSPM de l'université de Villetaneuse, Département Matériaux métalliques et structures de l'Onera, Safran Tech
 - Budget total : 700 k€, durée : 48 mois

- Depuis 2015 Responsable du nano-indenteur de l'ICMPE
- Mise en place de collaborations et prestations industrielles ou académiques
 - Formation d'un assistant ingénieur pour la responsabilité technique de l'équipement (2018)
- 2017 - 2019 Jury de thèse (examinatrice) :
- C. Brozek (2017, Chimie ParisTech),
 - P. Baral (2018, Ecole Centrale Lyon),
 - E. Simondon (2018, CEA Saclay),
 - Y. Danard (2019, Chimie ParisTech)
- 2015 - 2019 Membre élue du conseil de laboratoire de l'ICMPE, représentante des chargés de recherche
- 2015 - 2018 Membre du bureau de FERMI (Fédération pour l'enseignement et la recherche sur la métallurgie en Ile de France)
- Co-organisation de la journée thématique "Autour des alliages multi-composants de haute entropie" (2015)

1.3 Production scientifique

1.3.1 Bibliométrie

- Publications dans des revues à comité de lecture : 30
- Actes de congrès : 3
- Brevets : 3
- Nombre total de citations : 760 (707 sans les auto-citations), soit un h index : 13 (d'après Web of Science, calculé le 20/10/2020)
- L'article de M. Laurent-Brocq et al., *Acta Materialia*, 2015 [9] a été nommé « Highly cited paper » par Web of Science pour son nombre de citations élevé l'année de publication (144 citations d'après Web of Science, consulté le 20/10/2020).
- Conférences invitées : 7 (dont 5 dont je suis l'oratrice)
- Séminaires invités : 9 (dont 8 dont je suis l'oratrice)
- Communications orales dans des conférences internationales : 35 (dont 11 dont je suis l'oratrice)
- Communications orales dans des conférences nationales : 20 (dont 9 dont je suis l'oratrice)

— Affiches dans des conférences nationales et internationales : 12

1.3.2 Articles dans des revues avec comité de lecture

2009

[1] Sakasegawa, H., L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq, and Y. de Carlan, "Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy". *Journal Of Nuclear Materials*, **2009**. 384(2) : p. 115-118.

[2] Sakasegawa, H., L. Chaffron, F. Legendre, M. Brocq, L. Boulanger, S. Poissonnet, Y. de Carlan, J. Bechade, T. Cozzika, and J. Malaplate, "Evaluation of threshold stress of the MA957 ODS ferritic alloy". *Journal of Nuclear Materials*, **2009**. 386-388 : p. 511.

2010

[3] Brocq, M., B. Radiguet, J.M. Le Breton, F. Cuvilly, P. Pareige, and F. Legendre, "Nanoscale characterisation and clustering mechanism in an Fe-Y2O3 model ODS alloy processed by reactive ball milling and annealing". *Acta Materialia*, **2010**. 58(5) : p. 1806-1814.

2011

[4] Brocq, M., B. Radiguet, S. Poissonnet, F. Cuvilly, P. Pareige, and F. Legendre, "Nanoscale characterization and formation mechanism of nanoclusters in an ODS steel elaborated by reactive-inspired ball-milling and annealing". *Journal of Nuclear Materials*, **2011**. 409(2) : p. 80-85.

[5] Couvrat, M., F. Legendre, M. Brocq, L. Chaffron, L. Boulanger, and P. Bonnaillie, "Kinetics and formation mechanisms of a nanostructured Fe-Y2O3 powder prepared by reactive ball milling". *Diffusion and Defect Data Pt.B : Solid State Phenomena* **2011**. 172-174 : p. 691-696.

[6] Sakasegawa, H., F. Legendre, L. Boulanger, M. Brocq, L. Chaffron, T. Cozzika, J. Malaplate, J. Henry, and Y. De Carlan, "Stability of non-stoichiometric clusters in the MA957 ODS ferritic alloy". *Journal of Nuclear Materials*, **2011**. 417(1-3) : p. 229-232.

2012

[7] Laurent-Brocq, M., F. Legendre, M.H. Mathon, A. Mascaro, S. Poissonnet, B. Radiguet, P. Pareige, M. Loyer, and O. Leseigneur, "Influence of ball-milling and annealing conditions on nanocluster characteristics in oxide dispersion strengthened steels". *Acta Materialia*, **2012**. 60(20) : p. 7150-7159.

2014

[8] Laurent-Brocq, M., N. Job, D. Eskenazi, and J.J. Pireaux, "Pt/C catalyst for PEM fuel cells : Control of Pt nanoparticles characteristics through a novel plasma deposition method". Applied Catalysis B-Environmental, **2014**. 147 : p. 453-463.

2015

[9] Laurent-Brocq, M., A. Akhatova, L. Perrière, S. Chebini, X. Sauvage, E. Leroy, and Y. Champion, "Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy". Acta Materialia, **2015**. 88(0) : p. 355-365.

[10] Laurent-Brocq, M., E. Béjanin, and Y. Champion, "Influence of roughness and tilt on nanoindentation measurements : A quantitative model". Scanning, **2015**. 9999 : p. 1-11.

[11] Thuriéau, N., L. Perrière, M. Laurent-Brocq, and Y. Champion, "Activation volume in heterogeneous deformation of Mg₆₅Cu_{12.5}Ni_{12.5}(Ce₇₅La₂₅)(10) metallic glass". Journal of Applied Physics, **2015**. 118(20) : p. 204302.

2016

[12] Dirras, G., L. Lilensten, P. Djemia, M. Laurent-Brocq, D. Tingaud, J.P. Couzinié, L. Perrière, T. Chauveau, and I. Guillot, "Elastic and plastic properties of as-cast equimolar TiHfZrTaNb high-entropy alloy". Materials Science and Engineering : A, **2016**. 654 : p. 30-38.

[13] Laurent-Brocq, M., L. Perrière, R. Pirès, and Y. Champion, "From high entropy alloys to diluted multi-component alloys : Range of existence of a solid-solution". Materials & Design, **2016**. 103 : p. 84-89.

2017

[14] Bracq, G., M. Laurent-Brocq, L. Perrière, R. Pirès, J.-M. Joubert, and I. Guillot, "The fcc solid solution stability in the Co-Cr-Fe-Mn-Ni multi-component system". Acta Materialia, **2017**. 128 : p. 327-336.

[15] Laurent-Brocq, M. and J.-P. Couzinié, "Alliages multi-composants à haute entropie : concepts, microstructures et propriétés mécaniques". Techniques de l'ingénieur, **2017**. RE269 V1.

[16] Laurent-Brocq, M., L. Perrière, R. Pirès, F. Prima, P. Vermaut, and Y. Champion, "From diluted solid solutions to high entropy alloys : On the evolution of properties with composition of multi-components alloys". Materials Science and Engineering : A, **2017**. 696 : p. 228-235.

[17] Laurent-Brocq, M., X. Sauvage, A. Akhatova, L. Perrière, E. Leroy, and Y. Champion, "Precipitation and Hardness of Carbonitrides in a CrMnFeCoNi High Entropy Alloy". Advanced Engineering Materials, **2017**. 19(5) : p. 1-4.

2018

[18] Baral, P., M. Laurent-Brocq, G. Guillonneau, J.-M. Bergheau, J.-L. Loubet, and G. Kermouche, "In situ characterization of AA1050 recrystallization kinetics using high temperature nanoindentation testing". *Materials & Design*, **2018**. 152 : p. 22-29.

2019

[19] Kottke, J., M. Laurent-Brocq, A. Fareed, D. Gaertner, L. Perrière, Ł. Rogal, S.V. Divinski, and G. Wilde, "Tracer diffusion in the Ni-CoCrFeMn system : Transition from a dilute solid solution to a high entropy alloy". *Scripta Materialia*, **2019**. 159 : p. 94-98.

[20] Laurent-Brocq, M., P.A. Goujon, J. Monnier, B. Villeroy, L. Perrière, R. Pirès, and G. Garcin, "Microstructure and mechanical properties of a CoCrFeMnNi high entropy alloy processed by milling and spark plasma sintering". *Journal of Alloys and Compounds*, **2019**. 780 : p. 856-865.

[21] Bracq, G., Laurent-Brocq, M., Varvenne, C., Perrière, L., Curtin, W.A., Joubert, J.M., and Guillot, I., "Combining experiments and modeling to explore the solid solution strengthening of high and medium entropy alloys". *Acta Materialia*, **2019**. 177 : p. 266-279

[22] Champion, Y., Laurent-Brocq, M., Lhuissier, P., Charlot, F., Junior, A.M.J., and Barsuk, D., "Understanding the Interdependence of Penetration Depth and Deformation on Nanoindentation of Nanoporous Silver". *Metals*, **2019**. 9(12) : p. 1346

[23] Laurent-Brocq, M., Perrière, L., Pirès, R., Bracq, G., Rieger, T., Danard, Y., and Guillot, I., "Combining tensile tests and nanoindentation to explore the strengthening of high and medium entropy alloys". *Materialia*, **2019**. 7 : p. 100404

[24] Sautrot-Ba, P., Al Mousawi, A., Lalevé, J., Mazeran, P.-E., Park, S.J., Kang, I.-K., Laurent-Brocq, M., Langlois, V., and Versace, D.-L.J.C.A., "Copper Complex : A Key Role in the Synthesis of Biocidal Polymer Coatings". *Chemistry Africa*, **2019**.10.1007/s42250-019-00045-2

2020

[25] Wang, L., Mercier, D., Zanna, S., Seyeux, A., Laurent-Brocq, M., Perrière, L., Guillot, I., and Marcus, P., "Study of the surface oxides and corrosion behaviour of an equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy by XPS and ToF-SIMS". *Corrosion Science*, **2020** : p. 108507

[26] Laurent-Brocq, M., Mereib, D., Garcin, G., Monnier, J., Perrière, L., and Villeroy, B., "Chemical architecturation of high entropy alloys through powder metallurgy". *Journal of Alloys and Compounds*. **2020**. 835 : p. 155279.

- [27] Rieger, T., M. Laurent-Brocq, L. Perrière, I. Guillot, J.-M. Joubert, and J.-P. Couzinié, "Study of the FCC+L12 two-phase region in complex concentrated alloys based on the Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti system". *Materialia*, **2020**. 14 : p. 100905
- [28] Fraulob, M., Pang, S., Le Cann, S., Vayron, R., Laurent-Brocq, M., Todatry, S., Soares, J.A.N.T., Jasiuk, I., and Haiat, G., "Multimodal characterization of the bone-implant interface using Raman spectroscopy and nanoindentation". *Medical Engineering & Physics*, **2020**. 84 : p. 60-67.
- [29] Kottke, J., Utt, D., Laurent-Brocq, M., Fareed, A., Gaertner, D., Perrière, L., Rogal, L., Stukowski, A., Albe, K., Divinski, S.V., and Wilde, G., "Experimental and theoretical study of tracer diffusion in a series of (CoCrFeMn)_{100-x}Nix alloys". *Acta Materialia*, **2020**. 194 : p. 236-248.

2021

- [30] Keil, T., Bruder, E., Laurent-Brocq, M., and Durst, K., "From diluted solid solutions to high entropy alloys : Saturation grain size and mechanical properties after high pressure torsion". *Scripta Materialia*, **2021**. 192 : p. 43-48.

1.3.3 Actes de congrès

- [1] Sakasegawa, H., F. Legendre, L. Boulanger, L. Chaffron, T. Cozzika, J. Malaplate, J. Henry, Y. de Carlan, and M. Brocq. « Mechanism of oxide particle evolution in the MA957 ODS ferritic alloy". in *MRS Proceedings*. **2008**. Boston, Etats-Unis.
- [2] Cury, R., F. Issartel, L. Dartus, M. Laurent-Brocq, and Y. Champion. "The effect of Ni/Fe ratio on localized mechanical properties of Co-free tungsten heavy alloys for kinetic energy penetrators". in *PM 2014 (Powder Metallurgy world congress)*. **2014**. Orlando, Etats-Unis.
- [3] Laurent-Brocq, M., L. Perrière, X. Sauvage, and Y. Champion. "Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy using electromagnetic melting and casting". in *EPM (Electromagnetic Processing of Materials)*. **2015**. Cannes.

1.3.4 Brevets

- [1] Brocq, M., G. Ferriz, R. Gy, and S. Pelletier, "Dispositif de cuisson par induction", Eurokera, **2010**.
- [2] Brocq, M., G. Ferriz, R. Gy, E. Lecomte, and S. Pelletier, "Dispositif de cuisson par induction", Eurokera, **2011**.
- [3] Sallot, P., Rouffie, A.-L., Desgranges, C., Couzinié, J.-P., Rieger, T., Joubert, J.-M., Laurent-Brocq, M., Perrière, L., and Guillot, I., "Superalliage à propriétés optimisées et densité limitée". N° et date de dépôt : 19 02852, 06/2019

1.3.5 Communications orales invitées

L'orateur est indiqué par une astérisque (*). Les communications dont je suis l'oratrice sont en bleu.

Conférences invitées dans des conférences nationales et internationales

[1] [Laurent-Brocq*](#), M., G. Bracq, L. Perrière, R. Pirès, I. Guillot, and J.-M. Joubert, Thermodynamic stability of the solid solution in the Cr-Mn-Fe-Co-Ni system, in Euromat 2017. **2017** : Thessaloniki (Greece).

[2] Bracq, G., M. [Laurent-Brocq*](#), C. Varvenne, L. Perrière, R. Pirès, J.-M. Joubert, and I. Guillot, Vers une prédiction du durcissement par solution solide des alliages multi-composants, in Matériaux 2018. **2018** : Strasbourg (France).

[3] Champion*, Y., D. Barsuk, A. Moreira Jorge Junior, and M. [Laurent-Brocq](#), Structure and mechanical integrity of nano porous silver prepared by de-alloying, in THERMEC 2018. **2018** : Paris (France).

[4] [Laurent-Brocq*](#), M., P.-A. Goujon, J. Monnier, L. Perrière, and B. Villeroy, Chemically architected high entropy alloys : towards a new strengthening mechanism, in THERMEC 2018. **2018** : Paris (France).

[5] Couzinié*, J.-P., Rieger, T., Joubert, J.-M., [Laurent-Brocq](#), M., and Dirras, G., FCC high-entropy alloys strengthened with L12. in TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) annual meeting, **2020**. San Diego (USA).

[6] [Laurent-Brocq*](#), M., Bracq, G., Rieger, T., Perrière, L., Guillot, I., Couzinié, J.-P., and Joubert, J.-M., Alliages à haute entropie : définition, thermodynamique, propriétés mécaniques. Un point de vue expérimental. in Journées annuelles du GdR HEA, **2020**. Thiais (France). *Reporté à 2021 à cause de la pandémie*

[7] [Laurent-Brocq*](#), M., Mereib, D., Ben Khala, H., Monnier, J., Bletry, M., Perrière, L., and Villeroy, B., Strengthening multi-component alloys by chemical architecturation : from processing to mechanical modelling. in MRS Fall meeting, **2020**. Boston (United States). *En visio-conférence à cause de la pandémie*

Séminaires invités

[1] [Brocq*](#), M., B. Radiguet, M.H. Mathon, and F. Legendre, Caractérisation d'un acier nano-renforcé et étude de l'influence des conditions de synthèse, in Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique, Université de Namur. **2011** : Namur, Belgique.

[2] [Laurent-Brocq*](#), M., J.J. Pireaux, and N. Job, Catalyseur Pt/C : synthèse par traitement plasma et caractérisation de surface, in Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, Chimie ParisTech. **2012** : Paris, France.

- [3] [Laurent-Brocq*](#), M., F. Legendre, B. Radiguet, P. Pareige, and M.H. Mathon, Synthèse et caractérisation d'un acier nano-renforcé Etude de l'influence des conditions de synthèse, in ICMPE (Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est). **2013** : Thiais, France.
- [4] [Laurent-Brocq*](#), M., J.-P. Couzinié, L. Lilensten, L. Perrière, E. Leroy, I. Guillot, Y. Champion, X. Sauvage, A. Akhatova, and G. Dirras, What's new in high entropy alloy? Structure, microstructure and mechanical properties, in GPM (Groupe de Physique des Matériaux), Université de Rouen. **2014** : Rouen, France.
- [5] [Laurent-Brocq*](#), M., Y. Champion, J.-P. Couzinié, I. Guillot, E. Leroy, L. Lilensten, L. Perrière, and R. Pires, Quelle(s) définition(s) pour les alliages de haute entropie ?, in Journée thématique « Autour des alliages multi-composants de haute entropie ». **2015** : Thiais, France.
- [6] [Laurent-Brocq*](#), M., G. Bracq, L. Perrière, I. Guillot, L. Lilensten, J.-P. Couzinié, J.-M. Joubert, F. Prima, Y. Champion, X. Sauvage, and A. Akhatova, Les alliages à haute entropie : structure, microstructure et comportement mécanique, in SIMAP. **2016** : Grenoble, France.
- [7] Couzinié*, J.-P., L. Lilensten, M. [Laurent-Brocq](#), G. Bracq, L. Perrière, G. Dirras, F. Prima, and I. Guillot, High-entropy alloys projects in the Paris region : thermodynamics, microstructures and plasticity, in Uppsala University. **2017** : Uppsala, Sweden.
- [8] [Laurent-Brocq*](#), M., G. Bracq, L. Perrière, I. Guillot, L. Lilensten, J.-P. Couzinié, J.-M. Joubert, F. Prima, Y. Champion, X. Sauvage, and A. Akhatova, High entropy alloys : structure, microstructure and mechanical behavior, in Institute of Materials Physics, University of Münster. **2017** : Münster (Germany).
- [9] [Laurent-Brocq*](#), M., Bracq, G., Couzinié, J.-P., Guillot, I., Joubert, J.-M., Perrière, L., Rieger, T., and Varvenne, C., Les alliages à haute entropie : vers un contrôle des propriétés mécaniques par le choix de la composition chimique., in Laboratoire Pprime. **2019** : Poitiers (France).

1.3.6 Autres communications orales

Communications orales dans des conférences internationales

- [1] [Brocq*](#), M., F. Legendre, M.H. Mathon, B. Radiguet, F. Cuvilly, and P. Pareige, Nano-oxide nucleation in a 14Cr-ODS steel elaborated by reactive ball-milling : APT and SANS characterizations, in EC-IAEA joint meeting (European Council - International Atomic Energy Agency). **2009** : Barcelone, Espagne.
- [2] [Brocq*](#), M., F. Legendre, B. Radiguet, M. Couvrat, F. Cuvilly, P. Pareige, and J.-M. Lebreton, Elaboration and nanoscale characterization of a Fe-38%atY2O3 nanocomposite prepared by reactive ball-milling and annealing, in E-MRS (European Materials Research Society) Fall meeting. **2009** : Varsovie, Pologne.

- [3] [Brocq*](#), M., F. Legendre, M.H. Mathon, B. Radiguet, F. Cuvilly, and P. Pareige, Multi-scale characterizations and formation mechanism in an ODS steel elaborated by reactive ball-milling and annealing, in TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). **2010** : Seattle, Etats-Unis.
- [4] [Brocq*](#), M., F. Legendre, B. Radiguet, M. Couvrat, F. Cuvilly, P. Pareige, and J.-M. Lebreton, Fe-Y₂O₃ nanocomposite prepared by reactive ball-milling : competition between thermal and forced processes, in PTM (Phase Transformations in Materials). **2010** : Avignon, France.
- [5] [Brocq*](#), M., F. Legendre, B. Radiguet, M. Couvrat, F. Cuvilly, P. Pareige, and J.-M. Lebreton, Elaboration and nanoscale characterization of a Fe-38%atY₂O₃ nanocomposite prepared by reactive ball-milling and annealing, in TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). **2010** : Seattle, Etats-Unis.
- [6] [Brocq*](#), M., F. Legendre, B. Radiguet, M. Couvrat, F. Cuvilly, P. Pareige, and J.-M. Lebreton, Deep nanoscale characterization of a nanostructured Fe-Y₂O₃ composite material, in TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). **2010** : Seattle, Etats-Unis.
- [7] [Laurent-Brocq](#), M., M. Gulas, A. Felten, A. Mansour, J. Guillot, N. Claessens, F. Reniers, and J.J. Pireaux*, Nano- & Micro-Hybrid materials by a novel plasma deposition method, in Gordon Research Conference - Plasma Processing Science. **2012** : Smithfield, Etats-Unis.
- [8] [Cury*](#), R., F. Issartel, L. Dartus, Y. Champion, and M. [Laurent-Brocq](#), The effect of Ni/Fe ratio on localized mechanical properties of Co free tungsten heavy alloys for kinetic energy penetrators, in Tungsten, refractory & hardmaterials conference. **2014** : Orlando (Etats-Unis).
- [9] [Laurent-Brocq](#), M., L. Perrière, J.-P. Couzinié*, E. Leroy, R. Pires, and Y. Champion, Solid-solution hardening : where is the limit between high entropy alloys and conventional alloys?, in Euromat. **2015** : Varsaw (Poland).
- [10] [Laurent-Brocq*](#), M., L. Perrière, and Y. Champion, Nanoindentation : a powerful tool to study new concepts of materials, in Nanomechanical testing workshop and Hysitron user meeting. **2015** : Potsdam (Allemagne).
- [11] [Laurent-Brocq*](#), M., G. Bracq, L. Perrière, R. Pirès, Y. Champion, I. Guillot, and J.-M. Joubert, The quinary Cr-Mn-Fe-Co-Ni phase diagram : Calphad calculation and experimental comparison, in ICHEM (International Conference on High Entropy Materials). **2016** : Hsinchu (Taiwan).
- [12] [Laurent-Brocq*](#), M., G. Bracq, L. Perrière, R. Pirès, Y. Champion, I. Guillot, and J.-M. Joubert, How to improve solid-solution hardening of Cr-Fe-Mn-Co-Ni HEA ?, in ICHEM (International Conference on High Entropy Materials). **2016** : Hsinchu (Taiwan).
- [13] Barsuk, D., A. Moreira Jorge Junior, M. [Laurent-Brocq](#), and Y. Champion, Structure and approach of the mechanical strength and deformation of nano porous silver prepared by de-alloying, in RQ 16 (Rapidly Quenched and Metastable Materials). **2017** : Leoben (Austria).

- [14] Bracq*, G., M. Laurent-Brocq, L. Perrière, R. Pirès, J.-C. Crivello, J.-M. Joubert, and I. Guillot, The fcc solid solution stability in multi-component system : towards high entropy alloys design, in CALPHAD XLVI **2017** : St Malo, France.
- [15] Joubert*, J.-M., G. Bracq, M. Laurent-Brocq, J.P. Couzinié, and I. Guillot, Massive Calphad calculations of High Entropy Alloys and comparison with experiments, in Intermetallics 2017. **2017** : Bad Staffelstein, Germany.
- [16] Laurent-Brocq, M., L. Perrière*, R. Pirès, F. Sun, S. Divinski, J.-P. Couzinié, I. Guillot, G. Wilde, and F. Prima, Evolution of structure and properties with composition of single-phase Cr-Fe-Mn-Co-Ni multi-components alloys, in Euromat 2017. **2017** : Thessaloniki (Greece).
- [17] Bracq, G., M. Laurent-Brocq, C. Varvenne, J.-P. Couzinié*, L. Perrière, R. Pirès, J.-M. Joubert, and I. Guillot, Towards a predictive modelling of solid solution strengthening in multi-components alloys, in ICHEM (International Conference on High Entropy Materials). **2018** : Jeju (Korea).
- [18] Goujon, P.-A., B. Villeroy, J. Monnier*, L. Perrière, and M. Laurent-Brocq, How to obtain nanostructured high entropy alloys by powder metallurgy?, in 4th International Workshop on Spark Plasma Sintering **2018** : Cagliari (Italy).
- [19] Joubert*, J.-M., T. Rieger, G. Bracq, M. Laurent-Brocq, J.P. Couzinié, and I. Guillot, Use of high-throughput Calphad calculations for the development of high entropy alloys in THERMEC 2018. **2018** : Paris (France).
- [20] Rieger, T., M. Laurent-Brocq, J.-M. Joubert, L. Perrière, I. Guillot, and J.-P. Couzinié*, Use of massive Calphad calculations for the development of high entropy alloys strengthened by L12 precipitates, in ICHEM (International Conference on High Entropy Materials). **2018** : Jeju (Korea).
- [21] Varvenne*, C., G. Bracq, M. Laurent-Brocq, and W. Curtin, Solution Strengthening in FCC Random Alloys, in 2019 TMS Annual Meeting & Exhibition. **2019** : San Antonio (Etats-Unis).
- [22] Fraulob*, M., Pang, S., Le Cann, S., Vayron, R., Laurent-Brocq, M., Jasiuk, I., and Haïat, G., Biomechanical characterisation of the bone-implant interface with nanoindentation and raman spectroscopy. in 25th Congress of the European Society of Biomechanics, **2019**. Vienne (Autriche).
- [23] Laurent-Brocq, M., Perrière, L., Figueroa, I.A., Ristić, R., Pervan, P., Mikšić-Trontl, V., Zadro, K., Drobac, D., Michalik, S., Lachova, A., Pajić, D., and Babić*, E., Transition from high-entropy to conventional transition metal alloys. in 26th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM-2019), **2019**. Chennai (India).
- [24] Laurent-Brocq, M., Perrière, L., Figueroa, I.A., Ristić, R., Torić, F., Pervan, P., Mikšić-Trontl, V., Zadro, K., Drobac, D., Marohnić, Ž., Michalik, S., Lachova, A., Pajić, D., and Babić*, E., Transition from high-entropy to conventional alloys in amorphous and crystalline systems. in 17 conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM 17), **2019**. Lyon (France).

- [25] [Laurent-Brocq, M., Perrière, L., Figueroa, I.A., Ristić, R., Torić, F., Pervan, P., Mikšić-Trontl, V., Zadro, K., Drobac, D., Marohnić, Ž., Pajić, D., and Babić*, E., High-entropy vs. conventional alloys : who wins ? in Solid-State Science & Research, 2019. Zagreb \(Croatia\).](#)
- [26] [Laurent-Brocq*, M., Bracq, G., Perrière, L., Rieger, T., Varvenne, C., Pirès, R., Joubert, J.-M., and Guillot, I., Nanoindentation : a powerful tool to explore the wide chemical space of High Entropy alloys. in Nanomechanical Testing in Materials Research and Development VII, 2019. Malaga \(Spain\).](#)
- [27] [Laurent-Brocq*, M., Bracq, G., Rieger, T., Perrière, L., Guillot, I., Joubert, J.-M., and Couzinié, J.-P., Design of high entropy alloys through massive thermodynamic calculations and experimental validation. in IUPAC, 2019. Paris \(France\).](#)
- [28] [Laurent-Brocq*, M., Bracq, G., Varvenne, C., Perrière, L., Joubert, J.-M., and Guillot, I., Exploring solid solution strengthening of high and medium entropy alloys through experiments and modelling. in MRS Fall meeting, 2019. Boston \(United States\).](#)
- [29] [Perrière, L., Monnier, J., Villeroy, B., Garcin, G., Goujon, P.A., Mereib*, D., and Laurent-Brocq, M., Chemical architecturation of high entropy alloys through powder metallurgy. in Euromat, 2019. Stockholm \(Sweden\).](#)
- [30] [Perrière*, L., Laurent-Brocq, M., Bracq, G., Varvenne, C., Pirès, R., Joubert, J.-M., and Guillot, I., Towards an optimization of solid solution strengthening of high entropy alloys using multiscale mechanical characterization and modelling. in Euromat 2019. Stockholm \(Sweden\).](#)
- [31] [Rieger*, T., Joubert, J.-M., Laurent-Brocq, M., Guillot, I., and Couzinié, J.-P., Design of HEAs strengthened by L12 precipitates using high throughput thermodynamic in Euromat, 2019. Stockholm \(Sweden\).](#)
- [32] [Couzinié*, J.-P., Rieger, T., Joubert, J.-M., Laurent-Brocq, M., and Dirras, G., FCC high-entropy alloys strengthened with L12. in TMS \(The Minerals, Metals & Materials Society\) annual meeting, 2020. San Diego \(USA\).](#)
- [33] [Rieger*, T., Laurent-Brocq, M., Guillot, I., Joubert, J.-M., Perrière, L., Locq, D., Huvelin, Z., Hocini, A., Dirras, G., and Couzinié, J.-P., Coarsening kinetics and mechanical properties of fcc compositionally complex alloys \(CCAs\) strengthened by L12 precipitates. in TMS \(The Minerals, Metals & Materials Society\), 2020. San Diego \(USA\).](#)
- [34] [Laurent-Brocq*, M., Mereib*, D., Danard, Y., Monnier, J., Perrière, L., and Villeroy, B., Chemically architected HEA : how the chemical gradient width influences the mechanical properties. in ICHM \(International Conference on High Entropy Materials\), 2020. Berlin \(Germany\).](#)
- [35] [Rieger*, T., Laurent-Brocq, M., Locq, D., Huvelin, Z., Dirras, G., Hocini, A., Joubert, J.-M., Perrière, L., Sallot, P., Desgranges, C., Guillot, I., and Couzinié, J.-P., Coarsening kinetics and mechanical](#)

properties of complex alloys strengthened by L12 precipitates. in ICHEM (International Conference on High Entropy Materials), 2020. Berlin (Germany).

[i] Ben Khala*, H., Laurent-Brocq, M., Mereib, D., Bletry, M., Ammar, K., Monnier, J., Perrière, L., Villeroy, B., and Forest, S., Chemically architected HEA : finite element modelling of mechanical properties. in ICHEM (International Conference on High Entropy Materials), 2020. Berlin (Germany). *Annulé à cause de la pandémie*

[ii] Danard, Y., Wang, X.A., Rieger, T., Mercier, D., Laurent-Brocq*, M., Perrière, L., Guillot, I., and Marcus, P., Corrosion resistance optimization of new multi-components alloys : thermodynamic calculations and experimental assessment. in ICHEM (International Conference on High Entropy Materials), 2020. Berlin (Germany). *Annulé à cause de la pandémie*

[iii] Laurent-Brocq*, M., Rieger, T., Perrière, L., and Guillot, I., Multi-properties optimization of multi-components alloys : how to maximize the yield strength, but not only. in ICHEM (International Conference on High Entropy Materials), 2020. Berlin (Germany). *Annulé à cause de la pandémie*

Communications orales dans des conférences nationales

[1] Laurent-Brocq*, M., J.J. Pireaux, and N. Job, Fonctionnalisation surfacique de poudre de carbone pour greffer des nanoparticules métalliques par plasma, in Journées du GFEC (Groupe Francophone d'Etudes du Carbone). 2012 : Houffalize, Belgique.

[2] Laurent-Brocq*, M., R. Cury, and Y. Champion, Formulation d'alliages à base tungstène et nanoindentation, in Matériaux 2014. 2014 : Montpellier, France.

[3] Laurent-Brocq*, M., N. Job, L. Perrière, and J.J. Pireaux, Fonctionnalisation surfacique de poudre de carbone pour greffer des nanoparticules métalliques par plasma, in Matériaux 2014. 2014 : Montpellier, France.

[4] Laurent-Brocq*, M., L. Perrière, and Y. Champion, La nanoindentation au service de l'étude de nouveaux concepts de matériaux, in Indentation 2014. 2014, SF2M : Strasbourg, France.

[5] Laurent-Brocq*, M., L. Perrière, S. Chebini, E. Leroy, X. Sauvage, A. Akhatova, and Y. Champion, Etude du comportement mécanique des solutions solides des alliages à haute entropie, in Matériaux 2014. 2014 : Montpellier, France.

[6] Perrière*, L., M. Laurent-Brocq, Y. Champion, J.-P. Couzinié, and I. Guillot, Alliages multi-composants Ni-CrMnFeCo : Quelles différences entre alliage à haute entropie et alliage faiblement allié?, in Journées annuelles de la SF2M. 2015 : Paris (France).

[7] Laurent-Brocq*, M., J.-P. Couzinié, G. Dirras, L. Lilensten, G. Bracq, L. Perrière, R. Pirès, E. Leroy, and I. Guillot, Alliages multi-composants à haute entropie de mélange : quelle définition pour quelles propriétés?, in La métallurgie, quel avenir! 2016 : St Etienne, France.

- [8] Baral*, P., G. Bracq, M. [Laurent-Brocq](#), G. Guillonéau, G. Kermouche, J.-M. Bergheau, and J.-L. Loubet, Essai de relaxation à haute température en indentation, in Journées annuelles de la SF2M. **2017** : Lyon, France.
- [9] Barsuk*, D., A. Moreira Jorge Junior, M. [Laurent-Brocq](#), and Y. Champion, Structure and approach of the mechanical strength and deformation of nanoporous silver prepared by de-alloying, in Journées annuelles de la SF2M. **2017** : Lyon (France).
- [10] Bracq*, G., M. [Laurent-Brocq](#), L. Perrière, R. Pires, J.-M. Joubert, and I. Guillot, De Calphad à l'expérimental : stabilité de la solution solide pour les alliages à haute entropie basés sur le système CoCrFeMnNi?, in 4èmes journées annuelles du GdR TherMatHT. **2017** : Limoges, France.
- [11] Goujon, P.-A., J. Monnier, L. Perrière, B. Villeroy, and M. [Laurent-Brocq*](#), Alliages à haute entropie architecturés : mise en place d'une méthode d'élaboration par broyage et frittage SPS, in Journées nationales SPS. **2017** : Villetaneuse, France.
- [12] [Laurent-Brocq*](#), M., P.-A. Goujon, J. Monnier, L. Perrière, and B. Villeroy, Alliages métalliques à haute entropie : vers une architecturation et un durcissement multi-échelle, in Journées annuelles de la SF2M. **2017** : Lyon, France.
- [13] Baral*, P., M. [Laurent-Brocq](#), G. Guillonéau, J.-M. Bergheau, J.-L. Loubet, and G. Kermouche, A new in-situ technique to extract recrystallization kinetics of metallic materials based on high temperature nanoindentation measurements, in Indentation 2018. **2018** : Liège (Belgique).
- [14] Joubert*, J.-M., T. Rieger, G. Bracq, M. [Laurent-Brocq](#), J.-P. Couzinié, and I. Guillot, Massive Calphad calculations of High Entropy Alloys using Thermo-Calc and TC-Matlab toolbox, in Thermo-Calc User's Meeting. **2018** : Nice (France).
- [15] Rieger*, T., M. [Laurent-Brocq](#), J.-M. Joubert, L. Perrière, I. Guillot, B. Beucia, G. Dirras, P. Sallot, and J.P. Couzinié, Etude thermodynamique, microstructurale et mécanique d'alliages multi-composants à haute entropie de mélange renforcés par précipitation, in Matériaux 2018. **2018** : Strasbourg (France).
- [16] Joubert*, J.-M., Bracq, G., Rieger, T., [Laurent-Brocq](#), M., Couzinié, J.-P., and Guillot, I., Apport de la méthode Calphad pour l'étude des alliages à haute entropie. in Journées annuelles du GdR HEA, **2019**. Nantes (France).
- [17] Mercier*, D., Wang, L.T., Deloris, V., Zanna, S., [Laurent-Brocq](#), M., Perrière, L., Guillot, I., Chumlyakov, Y., and Marcus, P., Etude de la réactivité de surfaces d'alliages à haute entropie. in Journées annuelles du GdR HEA, **2019**. Nantes (France).
- [18] Mereib, D., Garcin, G., Goujon, P.A., Villeroy, B., Perrière, L., Monnier, J., and [Laurent-Brocq*](#), M., Alliages à haute entropie chimiquement architecturés : vers un nouveau mécanisme de durcissement. in Journées annuelles du GdR HEA, **2019**. Nantes (France).

[19] Mereib*, D., Garcin, G., Goujon, P.A., Villeroy, B., Perrière, L., Monnier, J., and Laurent-Brocq, M., Elaboration d'alliages à haute entropie chimiquement architecturés par métallurgie des poudres in Journées annuelles SPS, **2019**. Limoges (France).

[20] Rieger*, T., Laurent-Brocq, M., Joubert, J.-M., Perrière, L., Guillot, I., and Couzinié, J.-P., Etude des propriétés thermodynamiques et microstructurales d'alliages à haute entropie de mélange renforcés par précipitation. in Journées annuelles du GdR HEA, **2019**. Nantes (France).

Affiches dans des conférences nationales et internationales

[1] Brocq, M., B. Radiguet, and F. Legendre, Caractérisation par sonde atomique tomographique d'une poudre nanostructurée Fe/Y₂O₃ préparée par broyage réactif, in JMC (Journées de la Matière Condensée). **2008** : Strasbourg, France.

[2] Brocq, M., F. Legendre, M.H. Mathon, B. Radiguet, F. Cuvilly, and P. Pareige, Mécanisme de formation de nano-oxydes dans un acier ODS 14Cr préparés par broyage et frittage réactifs, in Congrès de la SFP (Société Française de Physique). **2009** : Palaiseau, France.

[3] Brocq, M., F. Legendre, M.H. Mathon, B. Radiguet, F. Cuvilly, and P. Pareige, Multi-scale characterization and formation mechanism of nano-oxides in an ODS steel, in PTM (Phase Transformations in Materials). **2010** : Avignon, France.

[4] Laurent-Brocq, M., G. Caldaralla, N. Job, and J.J. Pireaux, Comment diminuer la quantité de platine dans les piles à combustible ?, in ELSPEC (Conférence francophone sur les spectroscopies d'électrons). **2012** : Louvain-la-Neuve, Belgique.

[5] Laurent-Brocq, M., N. Job, and J.J. Pireaux, Synthesis of Pt based catalyst by a novel plasma deposition method, in 13th international conference on Plasma Surface Engineering. **2012** : Garmisch-Partenkirchen, Allemagne.

[6] Laurent-Brocq, M., N. Job, and J.J. Pireaux*, Pt-based catalyst for fuel cell application : role of surfaces and interfaces in a novel plasma deposition method, in PCSI (Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces). **2013** : Hawaï, Etats-Unis.

[7] Laurent-Brocq, M., E. Béjanin, and Y. Champion, Influence de l'état de surface sur les mesures de nanoindentation, in Indentation **2014**, SF2M, Editor. 2014 : Strasbourg, France.

[8] Laurent-Brocq, M., L. Perrière, E. Leroy, X. Sauvage, A. Akhatova, and Y. Champion, Alliages à haute entropie CoCrFeMnNi : élaboration et microstructure, in Ecole "Solidification des alliages métalliques". **2014** : St Pierre d'Oléron, France.

[9] Bracq, G., M. Laurent-Brocq, L. Perrière, R. Pirès, Y. Cotrebil, J.-M. Joubert, and I. Guillot, De Calphad à l'expérimental : jusqu'où ira la phase sigma pour les alliages à haute entropie basés sur le système CoCrFeMnNi?, in La métallurgie, quel avenir! **2016** : St Etienne, France.

[10] Babić*, E., Drobac, D., Figueroa, I.A., Laurent-Brocq, M., Marohnić, Ž., Mikšić-Trontl, V., Perrière, L., Pervan, P., Ristić, R., Torić, F., and Zadro, K., Transition from high-entropy to conventional alloys : insight from UPS and magnetism, in 17th conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM 17). **2019** : Lyon (France).

[11] Mereib*, D., Garcin, G., Villeroy, B., Perrière, L., Monnier, J., and Laurent-Brocq, M., Alliages à haute entropie chimiquement architecturés : élaboration, caractérisation et premiers essais mécaniques, in Journées annuelles du GdR HEA. **2019** : Nantes (France).

[12] Perrière*, L., Bonnetien, J.-L., Laurent-Brocq, M., Couzinié, J.-P., and Guillot, I., Stratégies d'élaboration de HEAs et CCAs de haute pureté, in Journées annuelles du GdR HEA. **2019** : Nantes (France).

Chapitre 2

Contrôle de la microstructure par les paramètres d'élaboration

2.1 Les aciers renforcés par dispersion d'oxydes : influence des conditions de broyage et recuit

Cette partie résume succinctement mes travaux de thèse, réalisés au CEA.

2.1.1 Contexte

Les aciers renforcés par dispersion d'oxydes (ODS, Oxide Dispersion Strengthened) sont des matériaux candidats pour le cœur des réacteurs nucléaires du futur, tels que les réacteurs de génération IV ou ceux basés sur la fusion. Par rapport aux centrales actuellement exploitées, les températures dans le cœur du réacteur, les niveaux d'irradiation et la production d'hélium (qui induit un gonflement des matériaux) seront plus élevés [1]. C'est pourquoi de nouveaux matériaux sont considérés. Les aciers ODS ont un double avantage car ils sont constitués : (i) d'une matrice ferritique ou martensitique qui fournit une très bonne résistance au gonflement sous irradiation et (ii) d'une dispersion d'oxydes nanométriques qui améliore les propriétés mécaniques à hautes températures, en particulier de résistance au fluage.

Le procédé de synthèse consiste à broyer une matrice métallique avec une poudre d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 puis à consolider le matériau par différents traitements thermo-mécaniques. Ce procédé dépend de nombreux paramètres, qui ne sont pas toujours indiqués et/ou contrôlés, ce qui rend le procédé

peu reproductible. Le mécanisme de formation des nano-oxydes proposé est une dissolution de Y_2O_3 dans la matrice pendant le broyage puis une germination de ces nano-oxydes au cours des traitements thermomécaniques [2, 3]. Cependant ce mécanisme repose essentiellement sur des caractérisations du matériau fini et non pas à chaque étape du procédé. Une dernière difficulté est la variété des oxydes présents dans les aciers ODS. On peut les classer en trois catégories : (i) des nano-amas enrichis en Y, O et Ti de quelques nanomètres, (ii) des oxydes stœchiométriques Y_2O_3 ou $Y_2Ti_2O_7$ à partir de 15 nm et enfin (iii) des oxydes plus gros, jusqu'à des dimensions micrométriques, principalement de titane [4]. Selon leur catégorie, les oxydes ont des mécanismes de formation et une influence sur les propriétés mécaniques qui peuvent varier. Les aciers ODS ont donc des propriétés très prometteuses mais le procédé de synthèse et la formation des oxydes sont mal maîtrisés, remettant parfois en cause les propriétés mécaniques. Dans ce contexte, l'objectif de ma thèse était de contribuer à déterminer l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques des oxydes. On a choisi de :

- étudier la composition $Fe - 14Cr - 2W - xTi - xY_2O_3$ avec $x=0.25$ ou 1 (% mass.), proche d'une composition industrielle,
- se concentrer sur les deux premières étapes du procédé, soit le broyage et un recuit,
- utiliser des équipements d'élaboration de laboratoire, permettant une maîtrise approfondie des paramètres.

On présentera la démarche et les outils expérimentaux mis en place, puis les principaux résultats obtenus. Pour finir, on fera un bilan des travaux réalisés sur cette thématique depuis la fin de ma thèse (2010).

2.1.2 Démarche et outils expérimentaux

Un procédé de synthèse d'aciers ODS, se limitant aux étapes de broyage et de recuit, a été mis en place. Un broyeur de type Pulvérisette P0 a été choisi afin de contrôler l'intensité et l'atmosphère de broyage. Un système permettant de faire varier la température de broyage a également été mis en place.

Ensuite, un ensemble de techniques permettant une caractérisation multi-échelles et adaptées aux matériaux pulvérulents a été choisi. En particulier, le microscope électronique à balayage, la microsonde électronique et la diffraction des rayons X ont été utilisés de manière systématique afin de décrire la microstructure et la morphologie des poudres. De plus, la technique de dissolution chimique préférentielle a été adaptée aux matériaux pulvérulents. Enfin, pour la caractérisation à l'échelle nanométrique, on a utilisé de manière complémentaire la sonde atomique tomographique (SAT) et la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA), la première donnant principalement des informations sur la composition chimique des nano-oxydes et la deuxième sur leur taille et leur densité. Un nanocomposite modèle $Fe - Y_2O_3$ a été caractérisé par SAT afin de : (i) développer une technique de préparation des échantillons par collage d'un grain de poudre sur une pré-pointe puis usinage au FIB

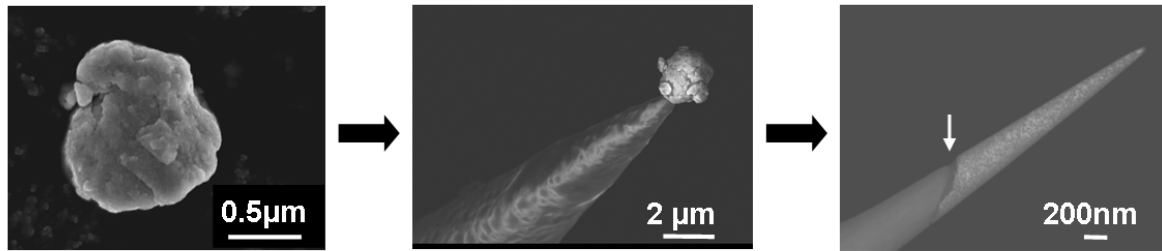


FIGURE 2.1 – Images MEB représentant les différentes étapes de préparation d'un échantillon pour la SAT dans le cas d'un matériau sous forme de poudre. De gauche à droite : un grain de poudre micrométrique après broyage, ce grain de poudre collé sur une prépointe et le grain de poudre après usinage sous forme de pointe par FIB (la flèche indique la limite entre la prépointe et le grain de poudre).

(Focus Ion Beam) (Figure 2.1); (ii) identifier les pics du spectre de masse (l'oxygène forme des ions moléculaires pendant l'évaporation, induisant un nombre de pics important). On a également identifié des artefacts de reconstruction à l'interface oxyde/matrice métallique. Pour faciliter l'analyse des données de DNPA, on a élaboré par broyage puis caractérisé une matrice ferritique afin d'avoir une référence sans nano-oxyde.

2.1.3 Influence des conditions de broyage et de recuit

Tout d'abord, un acier ODS a été synthétisé en remplaçant Y_2O_3 par YFe_3 et Fe_2O_3 . Une caractérisation multi-échelle dans l'état broyé et dans l'état recuit a révélé une dispersion fine et dense de nano-amas et quelques oxydes micrométriques de titane. Plus précisément, en combinant les résultats de SAT (Figure 2.2) et de DNPA, on a montré que ces nano-amas sont non-stoechiométriques, enrichis en Ti, Y, O et Cr par rapport à la matrice et qu'ils contiennent un pourcentage élevé en fer.

Puis l'influence de la nature des réactifs de broyage sur les caractéristiques des oxydes a été évaluée. On a montré qu'elle n'avait aucun impact sur la distribution de taille et la densité des nano-amas ni après broyage, ni après recuit. En revanche, la formation des oxydes micrométriques, néfastes pour les propriétés de rupture, dépend de la forme des réactifs sous laquelle le titane est introduit.

Pour finir, on a étudié l'influence des conditions de broyage (durée, intensité et température) et de recuit (température et durée) sur les caractéristiques des nano-amas. On a montré que le broyage se décompose en deux étapes : (i) la dissolution des réactifs dans la matrice jusqu'à atteindre une solution solide sursaturée puis (ii) le début de la germination d'amas. Jusqu'alors, le rôle du broyage proposé dans la littérature se limitait à la dissolution des réactifs. Augmenter l'intensité de broyage accélère ce mécanisme sans en modifier l'état stationnaire alors qu'augmenter la température de broyage mo-

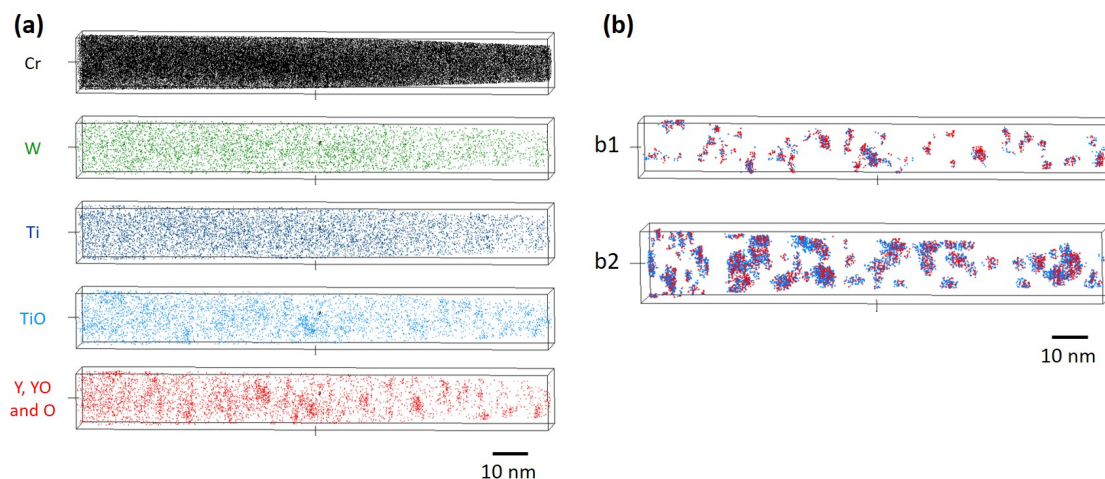


FIGURE 2.2 – Reconstruction 3D par sonde atomique tomographique. (a) Poudre ODS après broyage. Les ions évaporés Cr, W, Ti, TiO, Y, YO et O sont représentés. (b) Les ions Ti, TiO, Y et YO appartenant à des nanoclusters sont représentés pour la poudre ODS après broyage (b1) et après recuit (b2).

diffie la cinétique et amplifie la germination des amas. Ensuite, si la poudre est recuite à 800 °C, la germination des amas est amplifiée puis s'arrête sans être suivie par de la croissance. Au contraire, à 1100 °C, la germination est suivie d'une phase de croissance. Pour obtenir une dispersion fine et dense de nano-amas, des modifications du procédé de synthèse habituel sont proposées : (i) réaliser un broyage long et intense à température ambiante et (ii) ajouter une étape de recuit de la poudre à 800 °C avant les étapes de mise en forme (Figure 2.3).

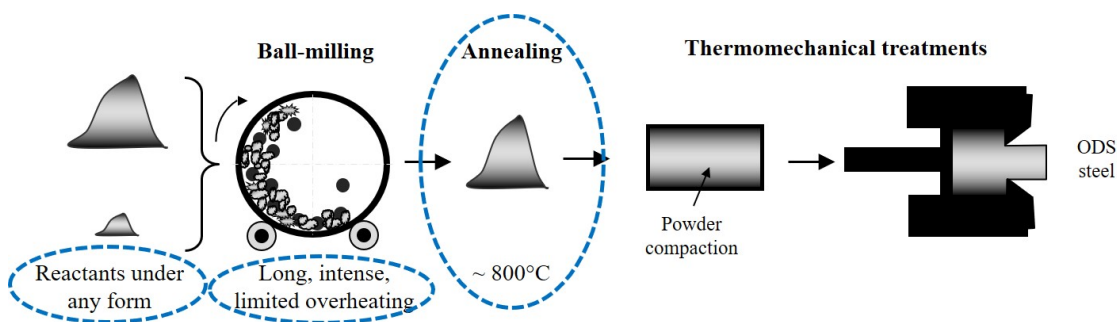


FIGURE 2.3 – Schéma du procédé d'élaboration proposé afin de promouvoir la formation des nano-amas. Les modifications par rapport au procédé conventionnel sont entourées en bleu.

2.1.4 Les aciers ODS, 12 ans après

Autour des années 2010, de nombreuses thèses ont eu pour objet les aciers ODS, en particulier au CEA. Trois d'entre elles sont dans la continuité directe de mes travaux : celle de Mathieu Couvrat¹, celle de Marie Loyer-Prost² et celle d'Estelle Simondon³.

La caractérisation des aciers ODS à l'état broyé a été approfondie par microscopie électronique à transmission à haute résolution. Il a ainsi été montré que les nano-amas formés pendant le broyage sont cristallins et partiellement cohérents avec la matrice ferritique [5]. Ensuite, des aciers ODS ont été broyés avec un attriteur, soit un broyeur de type industriel contrairement à la pulvérisette P0 utilisée pendant ma thèse. Des caractérisations approfondies de ces ODS à l'état broyé n'ont révélé aucun nano-amas. Le mécanisme de formation des nano-amas établi dans ma thèse n'est donc pas conservé dans des conditions d'élaboration industrielle. Le contrôle des conditions de broyage proposé pour favoriser la formation des nano-amas n'est donc pas transférable. Il apparaît donc que l'étude d'un procédé modèle telle que réalisée dans ma thèse est certes bénéfique pour mettre en place des outils expérimentaux mais néanmoins, de nombreux résultats ne sont pas transférables car les procédés modèle et industriel sont trop différents.

Par ailleurs, de nombreuses difficultés sont apparues lors de la mise en forme des poudres ODS (par compaction et filage), en particulier à cause des oxydes micrométriques de titane non désirés (thèse de M. Couvrat). Sachant que la forme des réactifs de départ n'influence pas la formation des nano-amas mais peut impacter la formation de ces oxydes non désirés, une procédure alternative a été proposée (thèse d'E. Simondon). Il s'agit de former $Y_2Ti_2O_7$ par broyage réactif puis de le co-broyer avec la matrice ferritique [6]. Ainsi, de manière originale, Y et Ti sont introduits conjointement, ce qui limite la formation d'oxydes de titane non désirés.

Pour conclure, malgré des efforts de recherche très importants, l'application des aciers ODS semble aujourd'hui compromise par deux raisons principales. La première est la complexité de ces matériaux tant du point de vue de la microstructure avec une grande variété d'oxydes que du procédé multi-étapes et multi-paramètres. La microstructure et les propriétés qui en découlent restent trop peu contrôlées pendant l'élaboration. La deuxième est une diminution des ambitions françaises vis-à-vis des réacteurs nucléaires du futur. En particulier, la construction du prototype de réacteur à neutrons rapides ASTRID a été reportée aux années 2050⁴. L'application principale pour laquelle étaient envisagés les aciers ODS pourrait donc ne jamais voir le jour. A plus long terme, les aciers ODS pourraient néanmoins être utilisés dans les réacteurs basés sur la fusion.

1. M. Couvrat a fait un stage de M2 que j'ai co-encadré pendant ma première année de thèse

2. la thèse de M. Loyer-Prost a débuté en 2007, soit juste après ma soutenance de thèse

3. E. Simondon a soutenue sa thèse en 2018. J'étais membre du jury

4. Ce report a été décidé par le CEA en août 2019, comme le rapporte cet article du Monde, daté du 29/08/2019

2.2 Les catalyseurs Pt-C : synthèse par dépôt plasma et caractérisation de surfaces

Cette partie résume succinctement mes travaux de post-doctorat, réalisés à l'université de Namur, en Belgique.

2.2.1 Contexte

Les piles à combustible à électrolyte polymère solide sont très prometteuses pour le domaine du transport ou les applications portables. Par rapport aux moyens de conversion d'énergie conventionnels, elles présentent de nombreux avantages tels qu'un rendement élevé ou une diminution des émissions de polluants atmosphériques. Mais leur coût élevé et leur faible durée de vie empêche pour le moment une large industrialisation [7]. Le catalyseur, qui est classiquement constitué de platine déposé sur du noir de carbone, a pour but, entre autre, d'accélérer la réaction très lente de réduction de l'oxygène. Des concentrations élevées de platine sont donc utilisées, induisant un coût très important. La finalité de ce travail est donc de diminuer la quantité de Pt présente dans le catalyseur tout en maintenant les mêmes propriétés catalytiques. Pour cela, on souhaite former une répartition homogène de nanoparticules ayant une taille moyenne de 3 à 4 nm, qui induit les propriétés catalytiques optimales [8].

Plusieurs méthodes, telles que la précipitation chimique par imprégnation ou l'utilisation de solutions colloïdales, ont déjà été testées pour produire des catalyseurs Pt/C mais elles ont l'inconvénient de nécessiter de nombreuses étapes et d'induire des pertes importantes de Pt. L'objectif de ce travail est d'utiliser une nouvelle méthode : le dépôt par plasma à basse température à partir de précurseurs organo-métalliques. En effet, cette méthode est rapide, en une seule étape et consomme peu d'énergie.

2.2.2 Contrôle des caractéristiques des nanoparticules pendant le dépôt plasma

On a synthétisé des catalyseurs Pt/C en appliquant le traitement plasma à un mélange de noir de carbone et à un organo-métallique (acétyl-acétonate de Pt). Différentes conditions de synthèse ont été étudiées (procédure de mélange des réactifs; concentration en Pt; durée, intensité et gaz du plasma). Les catalyseurs obtenus ont ensuite été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission (MET) et spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). D'après les spectres XPS, le Pt est toujours sous forme organo-métallique après un traitement plasma de 30 W alors qu'il est sous forme métallique après un traitement à 100 W (Figure 2.4). De plus, par MET (Figure 2.5, a et b), on observe des nanoparticules de Pt sur l'échantillon traité à 100 W mais pas sur celui traité à 30 W. La décomposition de l'organo-métallique, étape préalable à la formation de nanoparticules de Pt, dépend donc de la puissance du plasma. Par ailleurs, sans mélange des réactifs pendant

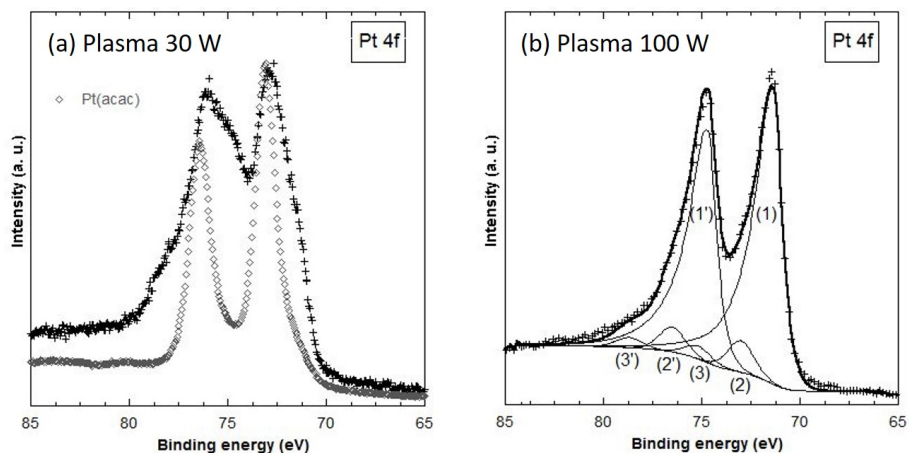


FIGURE 2.4 – Spectres XPS de Pt pour les catalyseurs Pt/C traités avec un plasma d’oxygène d’une puissance de (a) 30 W ou (b) 100 W. Sur (a), le spectre XPS de l’organo-métallique, noté Pt(acac) est également indiqué. Sur (b), le spectre est ajusté avec trois doublets : (1) et (1’) pour Pt^0 ; (2) et (2’) pour Pt^{2+} ; (3) et (3’) pour Pt^{4+} .

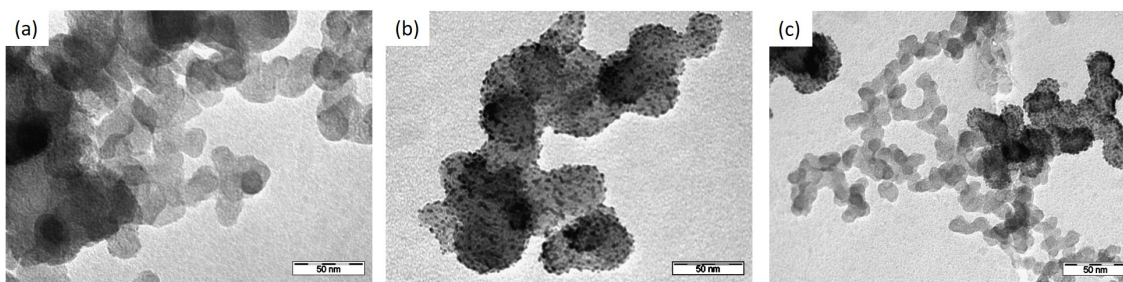


FIGURE 2.5 – Images MET de catalyseurs Pt/C traités avec un plasma d’oxygène d’une puissance de (a) 30 W, (b) 100 W et (c) 100 W, sans mélange des réactifs.

le traitement plasma⁵, on observe une répartition hétérogène des nanoparticules (Figure 2.5, c). On a ainsi identifié les meilleures conditions de synthèse pour obtenir une distribution fine et dense de nanoparticules : un plasma d’oxygène avec une puissance de 100 W et un mélange des réactifs. Par ailleurs, un rendement d’environ 75 % a été mesuré, ce qui est prometteur pour une mise en place de la méthode.

Pour finir, on a établi un mécanisme de formation des nanoparticules de Pt sur la poudre de carbone en trois étapes (Figure 2.6) : (i) décomposition du précurseur métallique induite par des effets thermiques et chimiques, (ii) formation de défauts chimiques (fonctions oxygénées) et structuraux à la surface de la poudre de carbone par interaction avec les espèces actives du plasma, (iii) germination

5. La procédure habituelle est de mélanger les réactifs en utilisant un agitateur magnétique.

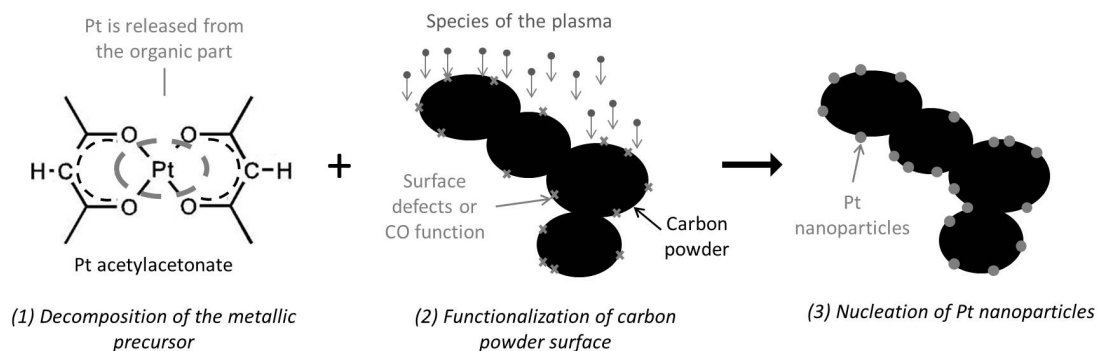


FIGURE 2.6 – Mécanisme de formation des nanoparticules de Pt lors du traitement plasma d'un pré-curseur organométallique (acétyl acétonate de Pt) mélangé avec du noir de carbone.

de nanoparticules de Pt sur ces défauts, qui jouent le rôle de point d'ancrage.

2.2.3 Poursuite de l'élaboration de catalyseurs par dépôt plasma

Dans la continuité des travaux réalisés lors de mon post-doctorat, l'université de Namur a mené un deuxième projet intitulé « HYLIFE : durable materials for PEM fuel cells » de 2014 à 2018. Plus généralement, le laboratoire a continué ses travaux de dépôt de nanoparticules par traitement plasma. Différents supports, tels que les xérogels de carbone mésoporeux ou le graphène, ont été expérimentés [9, 10], démontrant ainsi la versatilité de la technique. De plus, afin de diminuer l'utilisation des métaux stratégiques, des particules bi-métalliques Ni-Pt puis uniquement de Ni ont également été déposées avec succès [9, 10].

Chapitre 3

Les alliages à haute entropie, des alliages (pas) comme les autres ?

La littérature sur les alliages à haute entropie (AHE) est extrêmement vaste : on trouve plus de 11 900 références sur ce thème¹. Il est donc impossible d'établir un état de l'art complet. J'ai choisi à l'inverse de citer un nombre restreint de références, que je trouve particulièrement pertinentes et en rapport avec mes propres recherches. Pour avoir une vision plus large des AHE, on pourra se référer à l'une des publications de revue suivantes : Miracle et al. (très détaillé) [11]; Pickering et al. (un regard critique) [12]; Laurent-Brocq et al. (en français, assez succinct, que j'ai co-rédigé avec Jean-Philippe Couzinié) [13]; Senkov et al. (AHE réfractaires) [14]

Par ailleurs, les connaissances sur les AHE ont beaucoup évolué ces dernières années. Afin de contextualiser mes travaux de recherche, je présente tout d'abord succinctement l'état des connaissances avant que mes propres travaux commencent (section 3.1). Puis, pour chaque section, je fais un bilan plus précis sur le thème abordé. Je compare également mes résultats avec les travaux les plus récents.

3.1 Historique

3.1.1 La double découverte des alliages à haute entropie

Traditionnellement, les alliages métalliques sont composés d'un ou deux éléments majoritaires auxquels on ajoute plusieurs éléments minoritaires, afin d'en améliorer les propriétés. Cette stratégie

1. Recherche sur Web of Science avec le mot clé « high entropy alloy », le 16/04/2020

avait été suivie afin d'éviter la formation de microstructures complexes, comportant des phases fragilisantes, comme souvent observé au centre des diagrammes de phase ternaires. Au contraire, Cantor *et al.* [15] proposent d'explorer le vaste domaine de compositions multi-composants au centre des diagrammes (Figure 3.1(1)). En 2004, suivant cette stratégie, un alliage équimolaire quinaire CrMn-FeCoNi qui, de manière inattendue, n'est composé que d'une seule phase, est découvert [15]. Cette phase est présentée comme étant une solution solide. Habituellement, à partir d'un métal pur (le solvant), on forme une solution solide de substitution en plaçant, de manière aléatoire, un autre métal (le soluté) sur certains sites du réseau cristallin. Si on augmente le nombre et la concentration des solutés, jusqu'à ce que les solutés soient aussi concentrés que le solvant et que, par conséquent, il n'y ait plus de distinction possible entre le solvant et les solutés, on obtient un alliage à haute entropie (Figure 3.1(2)). On peut également considérer que tous les éléments sont des solutés. On notera que l'alliage CoCrFeMnNi est souvent appelé l'alliage de Cantor.

En parallèle, également en 2004 [16], Yeh *et al.* suggèrent que cette microstructure monophasée pourrait être stabilisée par l'entropie de configuration. En effet, d'après la définition de Boltzman, on peut calculer la variation d'entropie de configuration par mole, ΔS_{conf} , lors de la formation d'une solution solide composée de N éléments par :

$$\Delta S_{conf} = -R \cdot \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i)$$

Avec c_i la concentration de l'élément i et R la constante des gaz parfaits. L'entropie de configuration est maximisée pour une composition équimolaire et un nombre de composants le plus grand possible (Figure 3.2). Le nom "alliage à haute entropie" (AHE), ou "high entropy alloys" (HEA), a donc été adopté. Une première définition, que j'appellerai la définition historique a alors été donnée : les alliages à haute entropie sont composés d'au moins cinq éléments principaux en proportions équimolaires ou, pour étendre les possibilités de design d'alliages, la concentration des éléments principaux peut être comprise entre 5 et 35 % at. [16]. On peut noter que, l'évolution de l'entropie de configuration étant continue, le choix des bornes de cette définition (c'est-à-dire cinq éléments et une concentration entre 5 et 35 % .at) est arbitraire. Enfin, même si la notion de microstructure monophasée n'est pas formellement donnée dans cette première définition, elle est largement défendue dans la publication et elle sera centrale, au moins pour les premières années de recherche sur les AHE.

Il a également été proposé que (i) ces solutions solides concentrées pourraient présenter une distorsion amplifiée de leur structure cristalline, ce qui induirait une amplification du durcissement par solution solide (DSS) et un ralentissement de la diffusion et que (ii), de manière plus générale, les propriétés pourraient présenter un effet cocktail, c'est-à-dire évoluer de manière inattendue par rapport aux alliages conventionnels. Ces quatre propositions (une stabilisation par l'entropie de configuration, une distorsion de la structure cristalline, une diffusion ralentie et l'effet cocktail) sont souvent appelées les effets de cœur [17]. Elles ont toutes été invalidées : il a été montré que ces effets n'étaient

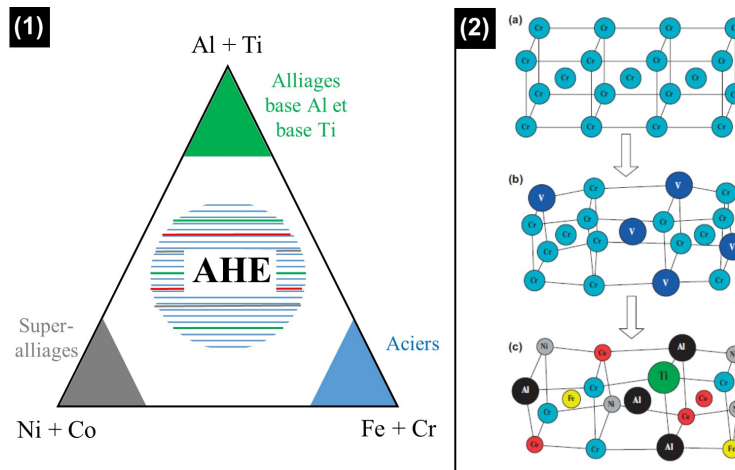


FIGURE 3.1 – (1) Pseudo-diagramme de phase ternaire illustrant l'originalité des AHE. Tandis que les alliages conventionnels, tels que les aciers, occupent les coins du diagramme de phase, les AHE permettent d'explorer la partie centrale. (2) Formation d'un AHE : à partir d'un métal pur (a), on forme une solution solide diluée (b) puis une solution solide multi-composants et concentrée, c'est-à-dire un AHE (c).

pas prépondérants ou pas plus importants que dans d'autres alliages ou même ils n'ont jamais été observés.

Dès les premières études, l'idée est d'appliquer le concept à un nombre important de compositions. Ainsi, en 2004, Cantor *et al.* ont testé 20 éléments [15] ce qui leur a permis de trouver l'alliage monophasé CoCrFeMnNi. Par la suite, de nombreuses autres compositions monophasées ont été identifiées et on peut les classer en deux grandes catégories :

- les AHE cubiques à faces centrées (cfc) composés de métaux de transition (Al, Co, Cr, Fe, Mn, Ni ...)
- les AHE cubiques centrés (cc) composés de métaux réfractaires (Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W, Zr ...)

3.1.2 Des propriétés mécaniques prometteuses

Dès sa découverte, le concept même des AHE laisse espérer des propriétés mécaniques avantageuses, et plus précisément un bon compromis entre ductilité et résistance mécanique. En effet, avec une concentration de "solutés" très élevée, le durcissement par solution solide devrait être amplifié. De plus, étant monophasé, un AHE ne présente pas d'éléments fragilisants, ce qui devrait induire une bonne résistance à la rupture. Ce conflit entre ductilité et résistance mécanique étant un verrou pour les matériaux de structure [18, 19], les AHE ont donc suscité un intérêt important.

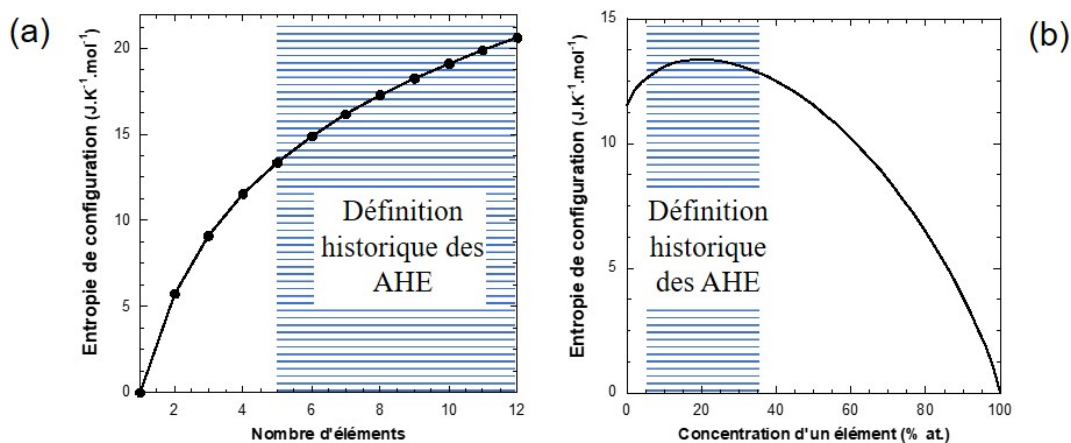


FIGURE 3.2 – Evolution de l'entropie de configuration. La zone hâchurée représente la définition historique des alliages à haute entropie, basée sur une maximisation de l'entropie de configuration.

En 2011, des essais de compression des AHE réfractaires NbMoTaW et VNbMoTaW ont été réalisés entre 600 et 1600 °C [20]. Par comparaison avec des alliages industriels tels que l'Inconel 718, la diminution de la limite d'élasticité de ces deux AHE apparaît pour des températures nettement plus élevées. En 2013, des essais de traction sont réalisés sur l'alliage de Cantor entre 77 et 1073 K. Ils mettent en évidence un écrouissage et une ductilité importants et, de manière surprenante, une augmentation de la limite d'élasticité et de la contrainte maximale quand la température diminue [21]. En 2014, la ténacité de ce même alliage est également mesurée [22]. Sur une carte de propriétés « Ténacité - Limite élastique », les AHE se distinguent des autres familles de matériaux. Les premières mesures de propriétés mécaniques des AHE sont donc prometteuses.

3.1.3 Objectif de ce travail

Les premiers travaux sur les AHE ont suscité un grand intérêt et ont généré un nombre important d'hypothèses. En particulier, la définition historique des AHE s'appuie sur l'une d'entre elles (c'est-à-dire la stabilisation par l'entropie de configuration) et sur des bornes arbitraires. On peut aussi définir les AHE comme des solutions solides multi-composants pour lesquelles la distinction entre solvant et solutés n'est plus possible. Mais cette définition reste qualitative et donc peu précise. Mon premier objectif a donc été de chercher une définition physique des alliages à haute entropie, en identifiant une spécificité des AHE. Plus précisément, il s'agissait de trouver une propriété dont le comportement présente une rupture quand la composition chimique évolue des AHE vers les alliages conventionnels. Par alliages conventionnels, on entend ici les alliages binaires et/ou les solutions solides diluées. Cette approche a pour deuxième objectif d'identifier les atouts des AHE par rapport

aux alliages existants. J'ai choisi de me concentrer sur le système quinaire Co-Cr-Fe-Mn-Ni et j'ai étudié principalement la stabilité thermodynamique et le durcissement par solution solide.

3.2 Elaboration et microstructure

Quand ce travail a commencé à la fin de l'année 2013, la connaissance des AHE était encore très limitée, même pour l'alliage CoCrFeMnNi équimolaire, pourtant le plus étudié. En particulier, l'élaboration des AHE se limitait le plus souvent à des procédés de fusion et de coulée et les AHE n'avaient jamais été caractérisés en deçà de l'échelle micronique. La stabilité thermodynamique et la formation d'une solution solide "réelle", prévue par le concept des AHE, n'avaient donc jamais été démontrées expérimentalement. Par ailleurs, à l'ICMPE, des AHE réfractaires avaient déjà été élaborés mais aucune élaboration des AHE cfc n'avait été réalisée. L'objectif de cette étude était donc :

- de mettre en place un procédé d'élaboration pour l'AHE CoCrFeMnNi
- de déterminer si l'AHE CoCrFeMnNi est effectivement constitué d'une unique solution solide.

L'alliage équimolaire CoCrFeMnNi a donc été élaboré par fusion par induction des métaux purs, par coulée et par un recuit d'homogénéisation (Figure 3.3). La fusion par induction électromagnétique à haute fréquence permet un brassage du mélange liquide et limite les ségrégations macroscopiques. La coulée par gravité a pour but de mettre les lingots sous forme de cylindres, plus aisément utilisables. L'alliage brut de coulée présente une microstructure dendritique. Un recuit à 1100 °C, pendant 6 ou 12 h selon la dimension du cylindre, permet d'homogénéiser ces fluctuations de composition présentes à l'échelle micronique avec une amplitude de l'ordre de ± 5 % at. autour de la composition nominale. Par la suite, un laminage à froid et des traitements de recristallisation ont également été mis en place, en particulier pour préparer des éprouvettes de traction.

L'alliage a ensuite été caractérisé par diffraction des rayons X, microsonde de Castaing, calorimétrie différentielle à balayage et sonde atomique tomographique (SAT) (Figure 3.4). Ainsi, pour la première fois², un AHE a été caractérisé par sonde atomique tomographique. L'ensemble de ces caractérisations a mis en évidence une solution solide réelle, cubique à faces centrées, c'est-à-dire une répartition aléatoire des éléments, sans présence de nanoprécipités. En effet, les profils de concentration et les tests de distribution de fréquence réalisés sur le volume mesuré sont équivalents à une distribution aléatoire (Figure 3.4(b) et (c)). Cette solution solide constitue l'état stable à haute température. Depuis, il a été montré que la solution solide démixe pour des températures inférieures à 900°C [23]. La possibilité d'un ordre partiel à courte distance reste ouverte. En effet, cela n'a jamais été démontré expérimentalement mais un tel ordre dans une solution solide à cinq éléments est à la limite de détection de la plupart des techniques expérimentales (y compris la sonde atomique tomographique). Par ailleurs, il a été montré expérimentalement et prédit par des simulations à l'échelle atomique que Cr se lie préférentiellement à Ni et Co dans l'alliage CoCrNi [24, 25].

2. Depuis, de nombreuses autres caractérisations par SAT ont été réalisées sur des AHE monophasés.

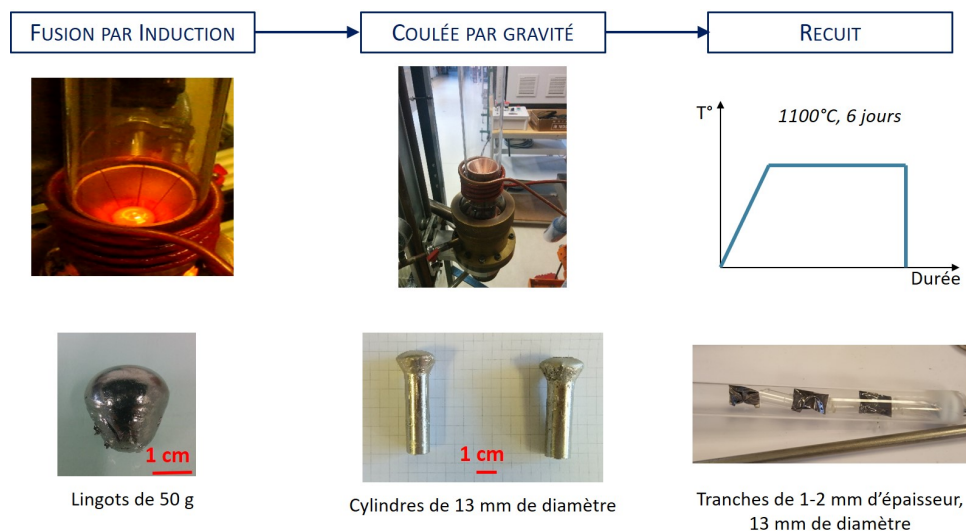


FIGURE 3.3 – Procédé d'élaboration des AHE par fusion, coulée et recuit

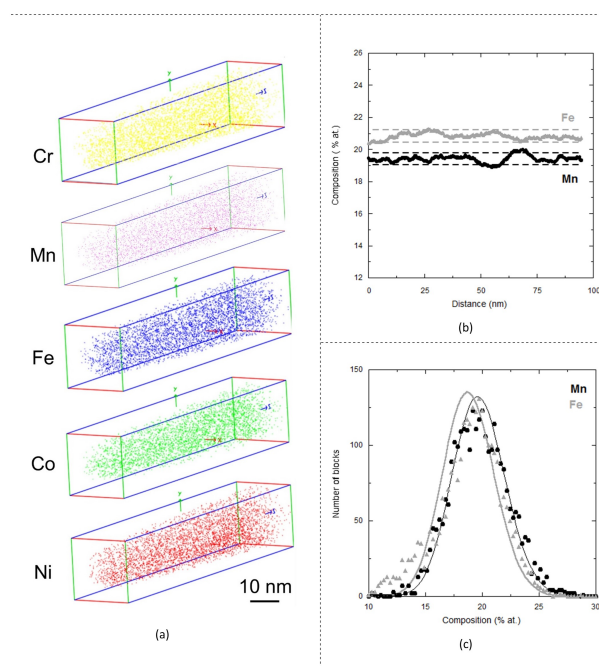


FIGURE 3.4 – Caractérisation par sonde atomique tomographique de l'AHE équimolaire CrMnFeCoNi après homogénéisation. (a) Reconstructions 3D. (b) Profils de concentration de Fe et Mn. Les lignes pointillées indiquent le domaine des fluctuations statistiques (c) Distributions de fréquence de Fe et Mn comparées à une distribution binomiale (lignes noire et grise).

3.3 Stabilité thermodynamique : domaine d'existence de la solution solide cubique à faces centrées

3.3.1 Contexte

Après la découverte de plusieurs alliages quinaires équimolaires monophasés, tels que CoCrFeMnNi ou VNbMoTaW, des microstructures multi-phasées ont également été mises en évidence, comme celles de l'alliage AlCrFeCoNiCu [26]. De manière plus systématique, Otto *et al.* ont élaboré et caractérisé des alliages en substituant un élément de l'alliage de Cantor par Ti, Cu, Mn ou encore V. Tous ces alliages, dont l'entropie de configuration théorique était pourtant la même que celle de l'alliage de Cantor, étaient multi-phasés [27]. Dans une autre approche, Wu *et al.* ont montré expérimentalement que, parmi tous les systèmes équimolaires binaires, ternaires et quaternaires du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni, certains étaient monophasés et d'autres multi-phasés, et ce sans corrélation avec la valeur de l'entropie de configuration [28]. L'effet de l'entropie de configuration sur la stabilité d'une unique solution solide est donc remise en cause. Par la suite, des modèles empiriques s'inspirant des règles d'Hume-Rothery ont considéré également la différence de rayon atomique, l'électronégativité, les enthalpies de mélange des systèmes binaires ... [29, 30]. En comparant les prédictions de ces modèles avec 37 alliages de la littérature dont les phases stables étaient clairement établies, j'en avais déduit un taux de succès des prédictions de 35 %³. Ces approches ne sont donc pas du tout prédictives. En 2015, des calculs thermodynamiques massifs, via la méthode Calphad, ont déterminé les compositions monophasées parmi tous les alliages équimolaires de 3 à 6 éléments d'un total de 26 éléments [31]. De manière inattendue par rapport aux hypothèses fondatrices des AHE, il a été montré que la probabilité de former une solution solide unique diminue quand le nombre d'éléments de l'alliage augmente car l'entropie de configuration augmente plus lentement que la probabilité de former des intermétalliques stables. Suite à ces nombreuses études sur les alliages équimolaires, j'ai décidé de me concentrer sur les alliages non équimolaires au sein du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni, en combinant approche expérimentale et calculs thermodynamiques.

3.3.2 Approche expérimentale : étude de l'isoplèthe $Ni_{100-4x}(CoCrFeMn)_{4x}$

L'objectif était de déterminer un potentiel changement de la stabilité thermodynamique de la solution solide quand la composition évolue d'une solution solide diluée vers un alliage à haute entropie. Comme Ni est le seul élément du système qui est cfc à température ambiante, comme l'AHE CoCrFeMnNi, il a été choisi comme solvant tandis que Cr, Mn, Fe et Co ont été considérés comme des solutés. Bien évidemment, quand la composition de l'alliage se rapproche des proportions équimolaires, la distinction solvant/solutés n'est plus pertinente. 13 alliages $Ni_{100-4x}(CoCrFeMn)_{4x}$ avec

3. Comparaison présentée lors de la journée thématique « Alliages à haute entropie », organisée à l'ICMPE le 11/05/2015

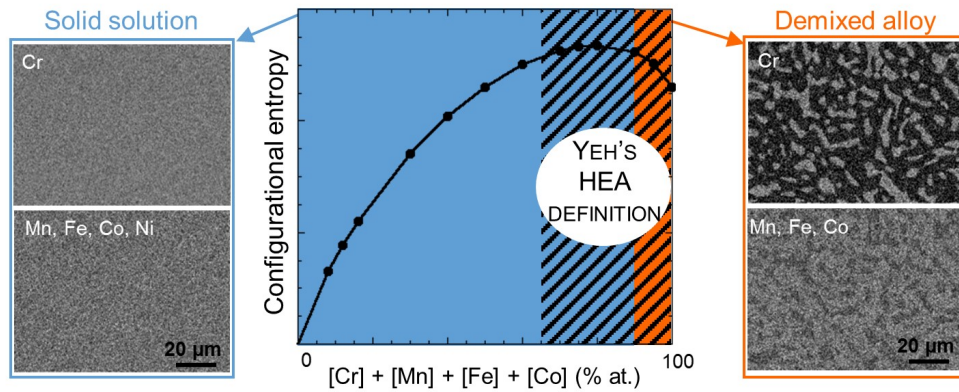


FIGURE 3.5 – Evolution de l'entropie de configuration avec la composition chimique pour les alliages $Ni_{100-4x}(CoCrFeMn)_{4x}$ et microstructures correspondantes (MEB-EDS). Les points noirs représentent les compositions étudiées expérimentalement. La zone hâchurée indique le domaine des AHE d'après la définition historique.

$2 \leq x \leq 25$, ont été élaborés selon la méthode développée pour l'alliage équimolaire (section 3.2). Ces alliages représentent l'état stable à hautes températures. Ils ont été caractérisés à l'échelle micronique. En effet, après avoir réalisé une caractérisation jusqu'à l'échelle atomique pour $CoCrFeMnNi$, on a raisonnablement considéré que les conditions d'élaboration précédemment définies étaient adaptées pour former l'état stable. Ces résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles proposés dans la littérature, basés sur des critères empiriques et/ou thermodynamiques et/ou sur des calculs *ab-initio* [29, 32, 30]. Les principales conclusions sont les suivantes :

- Le domaine d'existence de la solution solide cfc pour les alliages $Ni_{100-4x}(CoCrFeMn)_{4x}$ est très large ($0 \leq 4x \leq 90$ % at.) (Figure 3.5)
- Il n'y a pas de différence de microstructure entre les AHE et les alliages multi-composants dilués ni de transition entre les deux.
- Maximiser l'entropie de configuration n'est une condition ni nécessaire ni suffisante pour former une solution solide multi-composant. En effet, l'alliage $Ni_5(CoCrFeMn)_{95}$ est bi-phasé alors qu'il a une entropie de configuration élevée tandis que les alliages $Ni_{95}(CoCrFeMn)_5$ et $Ni_{60}(CoCrFeMn)_{40}$ sont monophasés alors qu'ils ont des entropies de configuration respectivement faible et intermédiaire. La définition historique des AHE, proposée par Yeh et al. [16] et basée sur la maximisation de l'entropie, n'est donc pas adaptée pour identifier le domaine d'existence d'une solution solide unique (Figure 3.5).
- Les modèles analytiques existants ne prédisent pas de manière fiable la formation d'une solution solide pour un alliage multi-composant. En particulier, tous ces modèles prédisent un alliage $CoCrFeMn$ monophasé, ce qui n'est pas le cas.

3.3.3 Calculs CALPHAD : généralisation à l'ensemble du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni

Cette section ainsi que la section 3.4 correspondent aux travaux de thèse de Guillaume Bracq (2015-2018). Après avoir défini son sujet de thèse, j'ai encadré ces travaux, qui étaient dirigés par Ivan Guillot et Jean-Marc Joubert.

Suite à ces résultats expérimentaux et afin de les généraliser à tout le système quinaire, on a appliqué la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram). Cette méthode semi-empirique permet de calculer l'enthalpie libre pour toutes les phases possibles, en s'appuyant sur des bases de paramètres, et d'en déduire les phases thermodynamiquement stables en fonction de la composition et de la température [33]. La base TCHEA1, développée par ThermoCalc pour les AHE, a été utilisée. L'état stable des alliages $Co_vCr_wFe_xMn_yNi_z$, avec v, w, x, y et z variant de 0 à 100 % at. par pas de 5 % at. ont été calculés à 1273 et 1373 K. Cela représente 10 626 compositions.

Etant donné la nouveauté de la base TCHEA1, dans un premier temps, des validations expérimentales ont été réalisées. Pour cela, 11 alliages ont été élaborés et caractérisés. Afin d'atteindre l'état stable, des recuits à 1273 ou 1373 K ont été réalisés pendant 6 jours. L'alliage CrFeMnNi a été étudié de manière plus approfondie. En effet, cet alliage est monophasé cfc brut de coulée; une phase cc puis une phase σ apparaissent respectivement après 2 et 6 jours de recuit à 1273 K. La précipitation de la phase σ est donc lente mais les conditions de recuit choisies ont permis de la mettre en évidence. On a comparé les prédictions avec ces résultats expérimentaux ainsi que 10 compositions décrites dans la littérature⁴. La base de données décrit très bien l'existence de la phase cfc. En revanche, pour les alliages multiphasés, les phases ne sont pas toujours bien prédites car la stabilité de la phase σ est sous-estimée. Etant donné que notre étude s'intéresse principalement à la phase cfc, la base TCHEA1 est donc adaptée.

Ensuite, on a mis en place une représentation graphique du système quinaire à partir de pseudo-diagramme ternaire (Figure 3.6). Dans un de ces pseudo-diagrammes, tel que celui représenté dans le rectangle de la Figure 3.6, les compositions en Cr et Mn sont fixées, elles varient quand on change de pseudo-diagrammes, comme indiqué sur les grands axes des abscisses et des ordonnées. Cette répartition des éléments sur les axes a été choisie pour mettre au mieux en évidence leur effet sur la stabilité thermodynamique.

Les principaux résultats que l'on peut déduire de ce diagramme quinaire sont les suivants :

- La solution solide cfc est l'unique phase stable pour un très vaste domaine de compositions. En effet, 68 % des compositions calculées sont monophasées cfc. Parmi elles, 2835 et 3246 sont respectivement des alliages quinaires et quaternaires.

4. Les références de ces compositions sont indiquées dans la publication de Bracq et al., Acta Materialia, 2017.

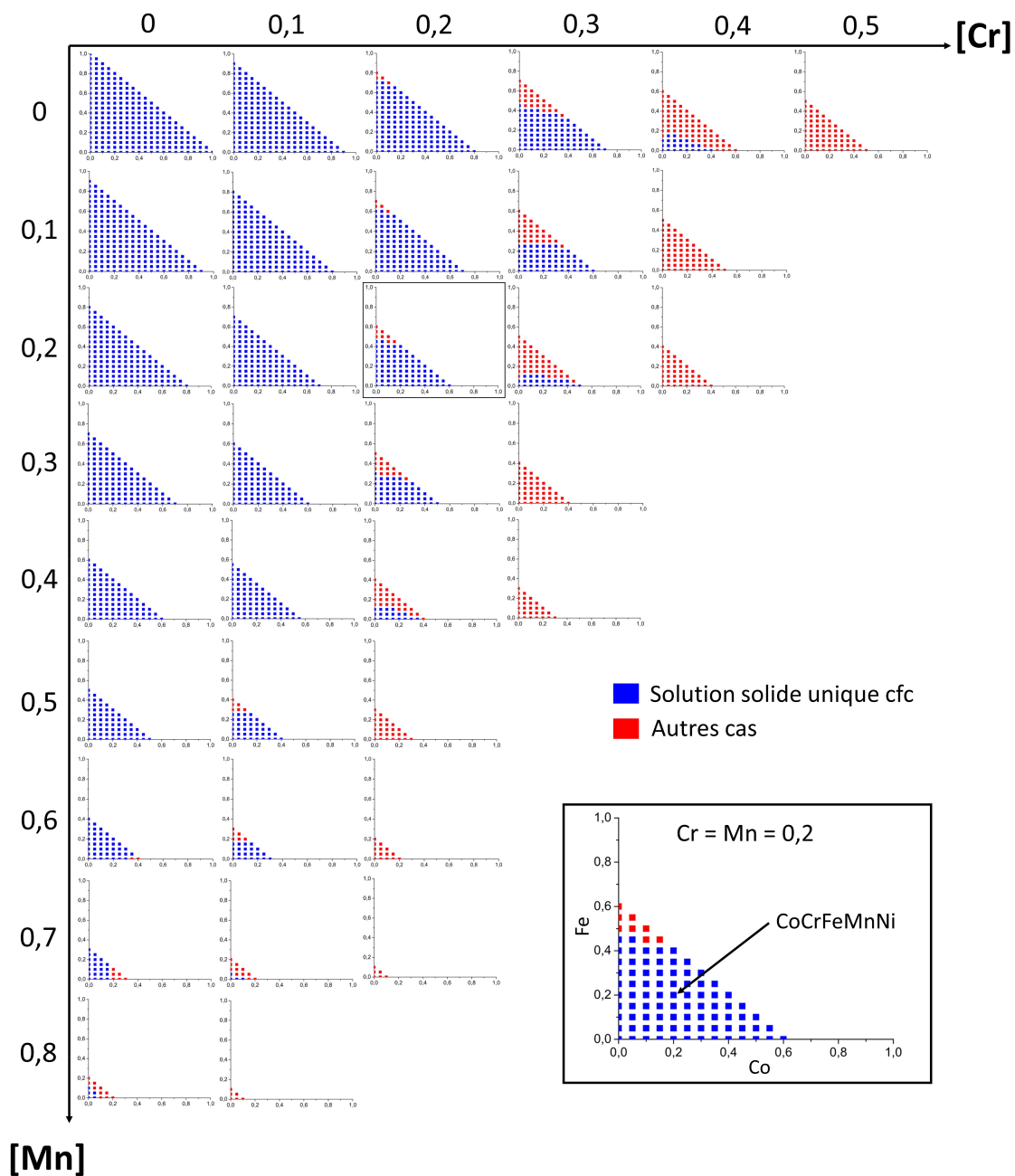


FIGURE 3.6 – Section quinaire du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni à 1273 K, représentant les phases stables des 10626 compositions calculées avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA1. Un pseudo-diagramme ternaire est agrandi dans le rectangle noir. Un carré bleu indique une phase cfc unique tandis qu'un carré rouge représente toute autre situation. L'absence de carré signifie que la composition n'existe pas. Les pseudo-diagrammes ternaires ne sont pas tracés quand ils ne contiennent aucune composition monophasée cfc.

— L'augmentation de la concentration en Cr et, dans une moindre mesure, de celle de Mn déstabilise la solution solide cfc. L'effet déstabilisateur de ces deux éléments s'additionne. Autrement dit, en présence de Mn, la concentration maximale de Cr dans une solution solide cfc diminue. On constate à nouveau que l'entropie de configuration n'a pas un rôle prépondérant sur la stabilité thermodynamique alors que la nature chimique des éléments a un effet critique. Le domaine de stabilité de la solution solide cfc étant très vaste et incluant des alliages conventionnels, on peut conclure que la stabilité thermodynamique n'est pas le critère que nous recherchons pour définir les AHE.

La méthode Calphad couplée à la base TCHEA1 est donc fiable et efficace pour décrire la stabilité thermodynamique du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Ce n'est pas le cas pour d'autres systèmes, tels que les alliages réfractaires⁵. Il est donc nécessaire d'enrichir les données expérimentales (ou de calculs) permettant d'optimiser les bases. C'est un travail réalisé de manière habituelle mais ici, les domaines de composition sont particulièrement étendus. De nouvelles stratégies de criblage⁶ se mettent en place. Expérimentalement, les couples ou multiples de diffusion permettent de tester de nombreuses compositions avec un seul échantillon. Le travail de caractérisation reste néanmoins important. Cette stratégie a été appliquée avec succès pour le système Ti-Nb-Al-Si-X avec X = Mo, Cr, V, Ta ou Zr [34]. Les préparations d'échantillons par pulvérisation plasma ou par impression 3D sont également testées mais il n'est pas certain que des états stables soient formés. Des simulations massives combinant des calculs *ab-initio* et des modèles en champ moyen ont également été réalisées [35]. D'autres approches utilisent des outils statistiques et le "machine learning" afin de tirer profit de tous les résultats existants (expérimentaux, critères empiriques, simulations thermodynamiques ...) [36, 37].

3.4 Durcissement par solution solide : modélisation et validation expérimentale

3.4.1 Contexte

Après avoir montré que la stabilisation par l'entropie de configuration et de manière plus générale les propriétés thermodynamiques ne sont pas caractéristiques des AHE, le deuxième point à considérer est la distorsion de la structure cristalline. On peut la définir comme le déplacement statique d'un atome par rapport à sa position idéale [38]. C'est donc un effet local et permanent. La diffraction des neutrons et l'analyse des fonctions de distributions de paires est une technique expérimentale permettant de mesurer cette distorsion. Cette méthode a été appliquée à l'alliage de Cantor [39]. Par comparaison au Ni pur et à des alliages binaire Ni-Cr et ternaire Ni-Co-Cr, il est conclu que l'alliage de Cantor présente une distorsion cristalline équivalente ou légèrement supérieure aux alliages

5. Par exemple, la phase orthorhombique (phase O) n'est pas correctement décrite dans le système Ti-Al-Nb [34]

6. On parle également d'approche combinatoire, ou de stratégie "high throughput".

conventionnels. Pour l'alliage CoCrNi, aucune distorsion cristalline n'a pu être mesurée [24]. Il faut noter que la mesure directe de distorsion cristalline est complexe, entre autre parce que la distorsion statique, c'est-à-dire celle que l'on souhaite mesurer, ne peut être distinguée de celle thermique.

La distorsion cristalline peut également être déterminée de manière indirecte via la variation de paramètre de maille qu'elle induit. En faisant l'hypothèse que les volumes atomiques sont constants, on peut définir la distorsion ϵ par :

$$\epsilon = \frac{1}{a_0} \cdot \frac{\partial a}{\partial c} \cdot c$$

Avec a_0 et a les paramètres de maille respectivement de référence (généralement du métal pur) et de l'alliage, c la concentration en soluté. Pour un alliage multi-composant, déterminer la distorsion par cette approche nécessite de mesurer le paramètre de maille pour un nombre important d'alliages, en faisant varier systématiquement la concentration de chaque élément. Cela n'avait pas été fait avant cette étude. Ainsi, dans un article de revue sur la distorsion cristalline dans les AHE, Owen *et al.* [38] concluent qu'une distorsion cristalline supérieure aux alliages conventionnels n'a jamais été mise en évidence dans les AHE mais que le faible nombre d'alliages caractérisés ne permet pas de conclure.

Dans une autre approche, on peut considérer l'effet de la distorsion cristalline sur le durcissement par solution solide (DSS). Sur la figure 3.7, on a reporté la limite d'élasticité et l'élongation à la rupture des alliages monophasés cfc du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni, issus d'essais de traction. Certains alliages, tels que $Co_6Cr_2Fe_{26}Mn_{38}Ni_{28}$, présentent une limite d'élasticité plus faible que l'alliage de Cantor tandis que pour d'autres, elle est équivalente voire supérieure, comme pour $CoCrNi$. Des alliages autres que $CoCrFeMnNi$ ont donc des propriétés mécaniques prometteuses. Néanmoins, ces premiers résultats ne permettent pas d'identifier l'influence de la composition sur le DSS car le nombre de compositions est trop faible et non systématique. De plus, d'autres paramètres tels que la taille de grains induisent également un durcissement qui doit être découplé de l'effet de DSS.

Dans ce contexte, nous avons mis en place une démarche expérimentale accélérée qui repose sur une élaboration métallurgique simplifiée, une mesure du paramètre de maille par diffraction des rayons X et de la dureté par nanoindentation. Un nombre important de compositions choisies de manière cohérente a ainsi été testé. Ensuite, ces résultats expérimentaux ont été confrontés à une modélisation du DSS.

3.4.2 Elaboration, caractérisations microstructurale et mécanique

La procédure expérimentale consiste à :

- Elaborer de petits échantillons massifs par fusion, coulée et traitement d'homogénéisation ;
- Mesurer la composition chimique par MEB couplé à de l'EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ainsi que le paramètre de maille par diffraction des rayons X ;

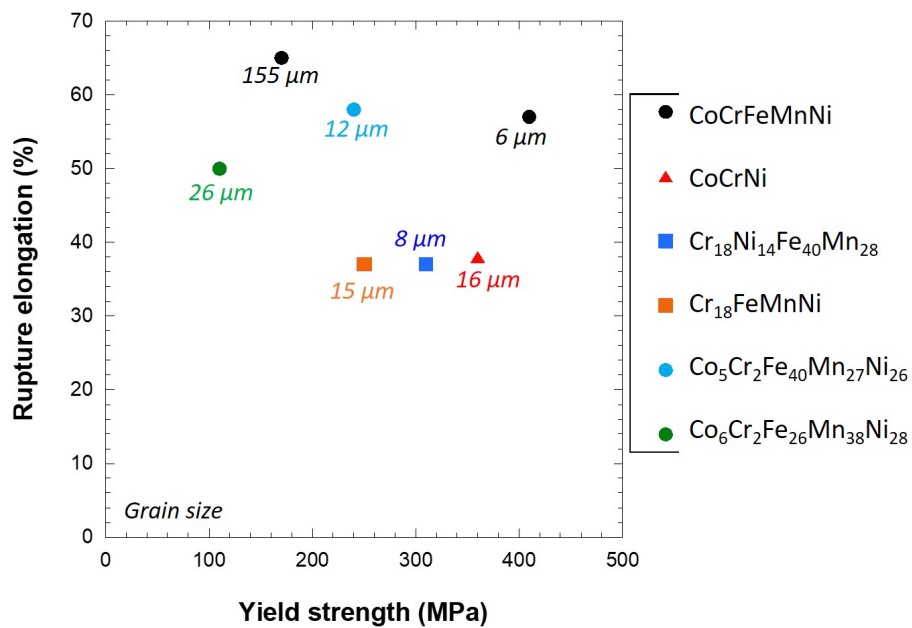


FIGURE 3.7 – Carte de propriétés "limite d'élasticité - élongation à la rupture" pour des alliages monophasés cfc du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Ces propriétés ont été mesurées en traction. Références : *CoCrFeMnNi* [21, 22], *CoCrNi* [40], *Cr₁₈Ni₁₄Fe₄₀Mn₂₈*[41], *Cr₁₈FeMnNi* [42], *Co₅Cr₂Fe₄₀Mn₂₇Ni₂₆*[43] et *Co₆Cr₂Fe₂₆Mn₃₈Ni₂₈*[44]

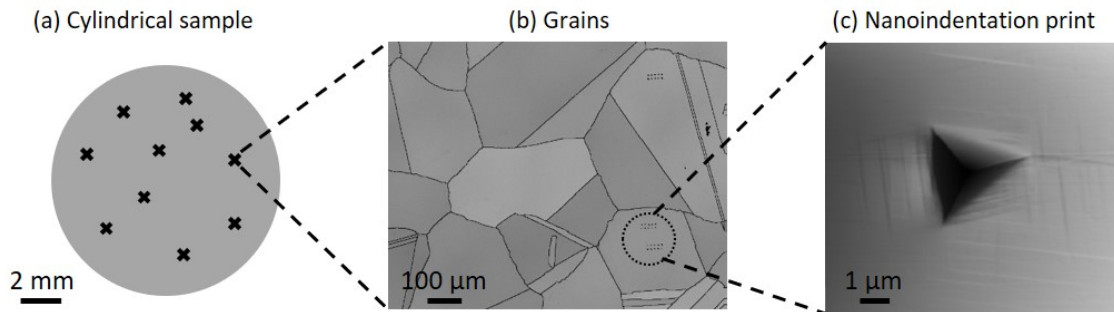


FIGURE 3.8 – Procédure de nanoindentation sur des échantillons massifs homogénéisés. (a) Schéma de l'échantillon cylindrique et des positions aléatoires de groupe d'indents (croix noires); (b) Carte EBSD (contraste de bandes et joints de grains). Trois groupes d'indents sont visibles. (c) Image topographique d'un indent obtenue par SPM (Scanning Probe Microscopy).

- Mesurer la dureté par nanoindentation. Cette méthode est (i) adaptée aux échantillons de petites dimensions, tels que ceux issus de l'élaboration simplifiée (Figure 3.8a); (ii) rapide, ce qui a permis de réaliser 100 mesures réparties aléatoirement pour chaque échantillon et donc de garantir la représentativité de la mesure (Figure 3.8a et b); et (iii) locale, ce qui permet de mesurer uniquement le DSS. En effet, la taille d'un indent est nettement inférieure à la taille des grains, permettant de négliger leur effet (Figure 3.8b et c).
- Réaliser des traitements thermomécaniques puis des essais de traction à l'échelle macroscopique sur un nombre limité d'alliages. On détermine ainsi l'incertitude de notre méthode par rapport à une détermination conventionnelle de la limite d'élasticité.

A partir des modélisations thermodynamiques, on choisit 24 compositions monophasées et appartenant aux isoplèthes de chaque élément (Figure 3.9 a). On peut ainsi étudier le rôle de chaque élément chimique sur le DSS.

Tout d'abord, certains alliages, tels que $(CrFeMnNi)_{30}Co_{70}$ ou $(CoCrMnNi)_{30}Fe_{70}$ étaient prédits monophasés cfc par les calculs thermodynamiques mais la phase cfc n'a pas pu être entièrement stabilisée à température ambiante (Figure 3.9 a). Le domaine de composition cfc exploitable est donc légèrement moins étendu que celui calculé à 1100 °C.

Ensuite, le paramètre de maille évolue linéairement sur les isoplèthes de Co, Fe et Mn tandis que sur celui de Ni, l'évolution est continue mais non linéaire et pour Cr, on observe un maximum (Figure 3.9b). Il faut noter que l'incertitude de mesure sur le volume atomique est de 0.02 \AA^3 . et que l'amplitude de variation des valeurs mesurées est supérieure à 1 \AA^3 . Les tendances observées sont donc tout à fait significatives.

L'évolution de la dureté dépend également très significativement de la composition (Figure 3.9c). Les alliages les plus durs sont $CoCrMnNi$ et $(CoCrFeMn)_{40}Ni_{60}$. L'alliage de Cantor ne présente donc pas la dureté maximale. Plus précisément, sur l'isoplèthe de Fe, la dureté décroît linéairement quand

la concentration en Fe augmente. Pour Co, elle augmente, avec probablement un plateau autour de la composition équimolaire. Enfin, les isoplèthes de Cr, Mn et Ni ont des formes en cloche. Les évolutions avec la composition du paramètre de maille et de la dureté sont donc complexes et fortement dépendantes de la nature chimique des éléments. Autrement dit, cela ne permet pas de définir un domaine d'existence en composition des AHE par rapport aux alliages conventionnels.⁷

Pour finir, des essais de traction ont été réalisés sur les alliages $CoCrFeMnNi$, $(CoCrFeMn)_{40}Ni_{60}$ et $(CoCrFeMn)_8Ni_{92}$ recristallisés. Comme pour l'étude expérimentale de la stabilité thermodynamique (section 3.3.2), on a choisi des alliages appartenant à l'isoplèthe de Ni car c'est celui qui présente le plus vaste domaine en composition d'existence de la solution solide cfc. Ensuite, on a sélectionné :

- un AHE équimolaire, l'alliage de Cantor $CoCrFeMnNi$,
- un alliage conventionnel, autrement dit une solution solide diluée, l'alliage $(CoCrFeMn)_8Ni_{92}$,
- un alliage de composition intermédiaire, $(CoCrFeMn)_{40}Ni_{60}$.

$CoCrFeMnNi$ et $(CoCrFeMn)_{40}Ni_{60}$ ont à la fois une limite d'élasticité et un écrouissage très proche tandis que $(CoCrFeMn)_8Ni_{92}$, c'est-à-dire la solution solide diluée, présente des valeurs plus faibles de ces deux propriétés (Figure 3.10). Les trois alliages ont une rupture ductile. Pour finir, on a déterminé une différence de 20 à 30 % entre la limite d'élasticité de ces alliages recristallisés et la nanodureté des échantillons homogénéisés⁸. Cette différence est considérée comme l'incertitude de notre démarche d'évaluation du DSS. La valeur étant relativement élevée, on peut raisonnablement étudier les grandes tendances mais pas les évolutions plus fines.

3.4.3 Modélisation du durcissement par solution solide

Pour cette section, j'ai travaillé en collaboration avec Céline Varvenne (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille) qui a développé le modèle de durcissement utilisé.

L'étude expérimentale a révélé une évolution complexe du DSS avec la composition chimique. Afin de généraliser les résultats expérimentaux à l'intégralité du système quinaire, une modélisation est nécessaire. On choisit d'utiliser un modèle développé par C. Varvenne *et al.* pour les alliages à haute entropie [45], à partir d'un modèle établi pour les solutions solides diluées. Ce modèle présente l'avantage d'être analytique, sans paramètre ajustable et d'avoir des données d'entrée physiques. Ce travail s'est concentré sur un enrichissement des données d'entrée nécessaires au modèle, une comparaison avec les données expérimentales de nanodureté puis une analyse des résultats.

7. Dans un premier temps, on avait étudié 10 compositions appartenant à l'isoplèthe de Ni. Une inflexion de l'évolution à la fois du paramètre de maille et de la dureté apparaît autour de la composition $Ni_{60}(CoCrFeMn)_{40}$. Ce point d'inflexion avait été proposé comme une indication de la transition entre les alliages conventionnels dilués et les AHE. Il apparaît maintenant que l'évolution non linéaire du paramètre de maille pourrait être induite par un changement de l'état magnétique et celle de la dureté par des effets combinés du DSS et de l'écrouissage.

8. On compare les ratios $X(\text{alliage})/X(\text{Cantor})$, X étant la limite d'élasticité ou la nanodureté

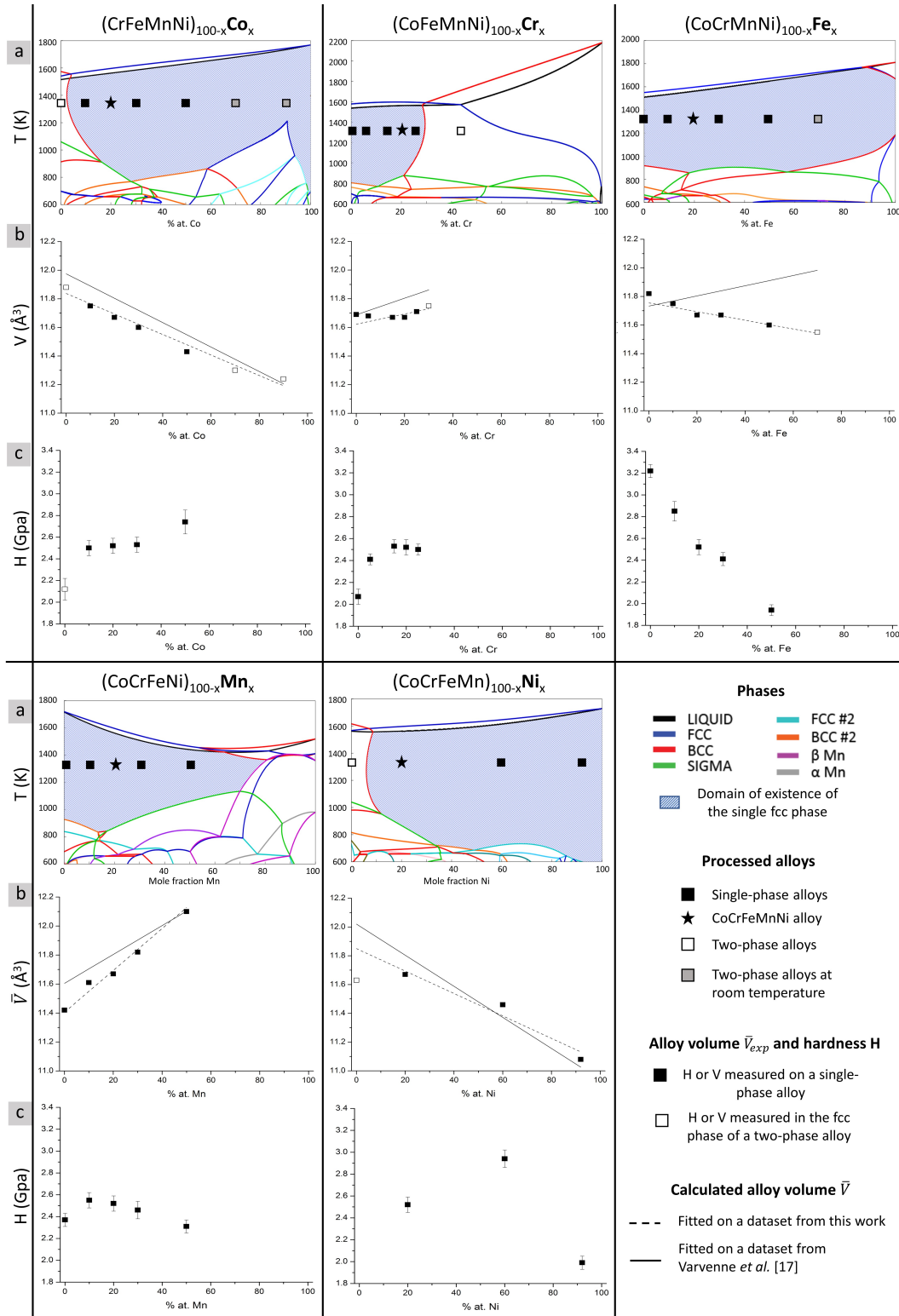


FIGURE 3.9 – Etude des 24 alliages élaborés. (a) Sections isoplèthes calculées avec la méthode CALPHAD et la base de données TCHEA1. (b) Volumes expérimentaux \bar{V}_{exp} mesurés par DRX et volumes moyens calculés \bar{V} . (c) Duretés mesurées par nanoindentation.

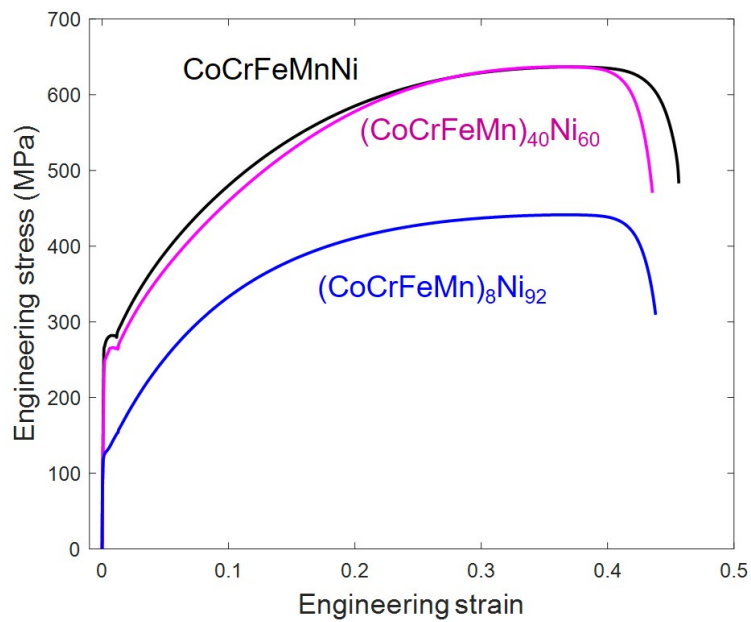


FIGURE 3.10 – Essais de traction sur trois échantillons recristallisés avec des tailles de grains de $12\text{--}14\ \mu\text{m}$ et dont la composition varie de l’alliage de Cantor CoCrFeMnNi jusqu’à un alliage dilué $(\text{CoCrFeMn})_8\text{Ni}_{92}$

Présentation du modèle

Le principe du modèle de Varvenne *et al.* est de considérer tour à tour chaque élément comme un soluté inclus dans un solvant effectif qui possède les propriétés moyennes de l'alliage. Autrement dit, chaque élément est considéré comme une variation de composition par rapport à un milieu moyen, dont l'interaction avec les dislocations induit un durcissement. En considérant uniquement la contribution élastique au durcissement, la contrainte d'écoulement à une température de 0 K τ_{y0} est définie par :

$$\tau_{y0} = 0.051 * \alpha^{1/3} * \bar{\mu} * \left(\frac{1+\bar{\nu}}{1-\bar{\nu}} \right)^{4/3} * f_{\tau} * \left(\frac{\sum_n c_n * \Delta V_n^2}{b^6} \right)^{2/3}$$

α et f_{τ} sont des constantes décrivant la dislocation et dont les valeurs ont été déterminées par des calculs atomistiques; $\bar{\mu}$ et $\bar{\nu}$ sont les constantes élastiques du milieu moyen (respectivement le module de cisaillement et le coefficient de Poisson); c_n est la concentration du soluté n ; ΔV_n est la distorsion induite par le soluté n et est défini par $\Delta V_n = V_n - \bar{V}$ avec \bar{V} le volume atomique du milieu moyen; b est le vecteur de Burgers. Le modèle permet également de calculer une énergie d'activation ΔE_b , une contrainte de cisaillement à température non nulle T puis une limite d'élasticité $\sigma(T)$ [45]. Il faut noter que l'écart-type de la distorsion ΔV_n , induit par d'éventuelles fluctuations locales de composition, est négligé, faute de données expérimentales permettant de définir les paramètres d'entrée correspondants.

Paramètres d'entrée

Les paramètres d'entrée nécessaires pour calculer τ_{y0} sont donc les constantes élastiques et le volume atomique du milieu moyen ainsi que les volumes atomiques de chaque élément. Afin de les déterminer, on fait l'hypothèse que les propriétés du milieu moyen évoluent linéairement avec la composition, autrement dit elles suivent une loi de Vegard. On a donc :

$$\bar{X} = \sum_n c_n * X_n$$

X étant le module de cisaillement, le coefficient de Poisson ou le volume atomique. Dans le système quinaire Co-Cr-Fe-Mn-Ni, il y a donc quinze paramètres d'entrées. On les a déterminés par régression linéaire sur des données expérimentales. Pour les volumes atomiques, on a utilisé les paramètres de maille déterminés expérimentalement sur les 24 alliages élaborés. On a également utilisé les volumes atomiques utilisés initialement par Varvenne *et al.* [45]. (Tableau 3.1). Les volumes moyens des 24 alliages étudiés calculés à partir de ces volumes atomiques sont tracés sur la Figure 3.9b. L'accord entre les deux jeux de paramètres est relativement bon, à l'exception de l'isoplèthe de Fe, pour lequel le jeu de données de Varvenne *et al.* induit une augmentation du volume moyen alors qu'expérimentalement une diminution est observée. Pour les constantes élastiques, on a testé les données de Wu

	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
$V_n(\text{\AA}^3)$, expérimental (cette étude)	11.12	11.98	11.45	12.85	11.07
$V_n(\text{\AA}^3)$, Varvenne <i>et al.</i> [45]	11.12	12.27	12.09	12.60	10.94
$\mu_n(\text{GPa})$, Laplanche <i>et al.</i> [47]	81.8	115.0	60.7	90.0	70.1
$\mu_n(\text{GPa})$, Wu <i>et al.</i> [46]	81.4	103.5	51.7	81.5	76.3

TABLE 3.1 – Volumes et modules de cisaillement atomiques du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni utilisés pour le modèle de DSS.

et al. [46]] et de Laplanche *et al.* [47], qui sont en relativement bon accord. On utilise ici uniquement les données issues de Laplanche *et al.*

Comparaison avec les résultats expérimentaux

On compare maintenant les mesures de dureté et les prédictions de durcissement par solution solide avec les deux jeux de volumes atomiques⁹ (Figure 3.11). L'incertitude de 20% induite par la comparaison entre limite d'élasticité d'un alliage recristallisé et dureté d'un échantillon homogénéisé est représentée par une zone bleutée. Cette incertitude relativement importante, due à notre démarche expérimentale, atténue les évolutions mais on peut néanmoins constater un bon accord entre résultats expérimentaux et prédictions pour la plupart des alliages. Les alliages $(\text{CoCrMnNi})_{50}\text{Fe}_{50}$ et $(\text{CoCrFeMn})_8\text{Ni}_{92}$ sont les deux seuls alliages pour lesquels il y a désaccord entre expérience et prédictions pour les deux jeux de données. On peut également constater que, toujours en considérant l'incertitude, seul l'alliage CoCrFeNi a une limite d'élasticité prédite nettement différente entre les deux jeux de données. De manière étonnante, malgré un volume atomique de Fe et une prédiction du volume moyen sur l'isoplethe de Fe très différents pour les deux jeux de paramètres, les prédictions de la limite d'élasticité sont en très bon accord. Cette comparaison confirme une bonne capacité prédictive du modèle de DSS, au moins en tendance, et ne permet pas de discriminer l'un des jeux de volumes atomiques utilisés.

Analyse de l'évolution du DSS avec la composition

Ce modèle de DSS étant entièrement analytique, on peut aussi l'utiliser pour interpréter l'évolution de la limite d'élasticité avec la composition, qui est complexe. D'après la définition de τ_{y0} , les paramètres qui évoluent avec la composition de l'alliage sont en premier lieu la distorsion totale induite par les solutés $\sum_n c_n * \Delta V_n^2$, qui dépend elle-même du volume moyen \bar{V} mais aussi les constantes élastiques du milieu moyen $\bar{\mu}$ et $\bar{\nu}$.

Ainsi, la forte décroissance de τ_{y0} quand la concentration en Fe augmente est due aux diminutions combinées :

9. Comme précédemment, on compare les ratios $X(\text{alliage})/X(\text{Cantor})$, X étant la limite d'élasticité ou la nanodureté

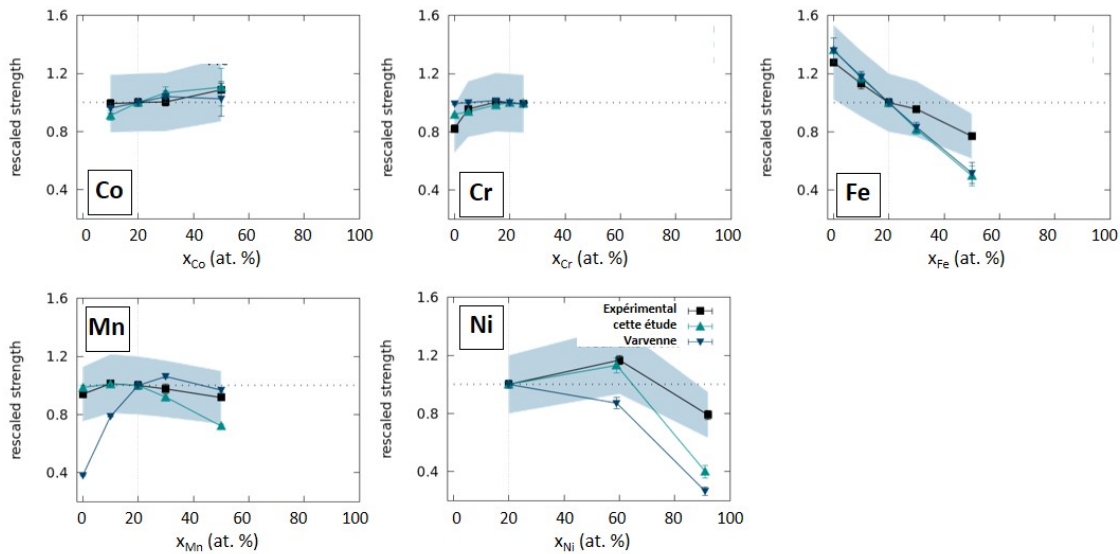


FIGURE 3.11 – Ratios des duretés mesurées $H(X)/H(Cantor)$ (carré noir) et des limites d'élasticité prédites $\sigma_y(X)/\sigma_y(Cantor)$ (triangles bleu et vert) pour les 5 isoplèthes du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Les prédictions utilisent les deux jeux de volumes atomiques (3.1). La zone bleutée matérialise l'incertitude de 20 % induite par la démarche expérimentale.

- de $\bar{\mu}$, qui s'explique par le fait que μ_{Fe} est nettement plus faible que les autres μ_n atomiques
- de la distorsion totale, car V_{Fe} est une valeur intermédiaire par rapport aux autres V_n , qui induit donc peu de distorsion

Au contraire, la très faible évolution de τ_{y0} quand la concentration en Cr augmente est due aux effets inverses de :

- l'augmentation de $\bar{\mu}$, induite par la valeur nettement supérieure de μ_{Cr} par rapport aux autres μ_n
- la diminution de la distorsion car, même si Cr possède le deuxième plus grand V_n , l'augmentation de la concentration de Cr induit également une augmentation du volume moyen \bar{V} qui atténue la distorsion induite par Cr.

Enfin, l'évolution en cloche de τ_{y0} quand la concentration en Mn augmente s'explique par :

- une valeur de $\bar{\mu}$ quasi constante,
- une évolution en cloche de la distorsion, qui s'explique là aussi par l'augmentation progressive de \bar{V} , qui se rapproche de V_{Mn} , limitant progressivement la distorsion induite par Mn.

Ces analyses¹⁰ montrent qu'il est beaucoup trop simplificateur d'identifier des éléments "durcisants" uniquement en fonction de leur volume atomique. En effet, il faut aussi considérer l'évolution

10. Les valeurs de $\bar{\mu}$, \bar{V} et de la distorsion pour les 24 alliages étudiés sont données dans Bracq_2019_ActaMat.

des constantes élastiques et du volume moyen avec la composition. De plus, quand on augmente la concentration d'un élément, il faut considérer quel(s) élément(s) est(sont) remplacé(s), en particulier hors des isoplèthes. Ces analyses montrent aussi le rôle prépondérant de la composition chimique sur le DSS, bien plus que le fait d'être un alliage dilué ou fortement concentré en solutés (c'est-à-dire un AHE). Là encore, le DSS n'est pas une propriété qui permet de définir les AHE par rapport aux alliages conventionnels.

3.5 Autres propriétés

Après les propriétés thermodynamiques et mécaniques, on s'est intéressé aux propriétés de diffusion et magnétiques. En effet, la "diffusion ralentie" est une des propriétés qui a été proposée comme étant caractéristique des AHE. De manière plus générale, c'est une propriété importante pour les applications à hautes températures. Ensuite, le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni contient trois éléments ferromagnétiques (Fe, Co, Ni) et un antiferromagnétique (Cr). Les mélanges ferro-antiferromagnétiques sont très bien étudiés dans le système binaire Fe-Cr [48, 49]. On peut donc s'attendre à des propriétés magnétiques inattendues des AHE de ce système. Dans la continuité de l'étude sur les propriétés thermodynamiques et mécaniques, on a étudié l'évolution de la diffusion et du magnétisme en fonction de la composition pour l'isoplèthe de Ni.

3.5.1 Diffusion

Cette section est issue d'une collaboration avec l'Institute of Materials Physics de l'université de Münster (Allemagne). Dans ce contexte, j'ai travaillé avec le doctorant Josua Kottke, en particulier lors de son séjour en France pendant deux semaines.

Les mesures de coefficient de diffusion étant longues à mettre en oeuvre, de même que pour les essais de traction (section 3.4.2), on a, de même que pour les essais de traction, réduit le domaine d'étude aux trois alliages représentatifs : $CoCrFeMnNi$, $(CoCrFeMn)_{40}Ni_{60}$ et $(CoCrFeMn)_8Ni_{92}$. On a ainsi pu mesurer les coefficients de diffusion des cinq éléments à plusieurs températures (comprises entre 1123 et 1373 K) grâce à des radio-traceurs.

Pour commencer, on a comparé les mesures réalisées sur l'alliage de Cantor aux études précédentes (Figure 3.12). On met ainsi en évidence l'effet de la technique (radio-traceurs ou couple de diffusion) par rapport à celui de l'état métallurgique (polycristallin ou monocristallin). En prenant en compte l'incertitude de mesure, tous les résultats sont en bon accord. En particulier, les mesures de cette étude sont en très bon accord avec celles de Tsai *et al.* [50], bien que des techniques différentes aient été utilisées. Or l'étude de Tsai *et al.* est intitulée "Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys" alors que Vaidya *et al.* remettent en cause cet effet. Ces différences de conclusion ne sont donc

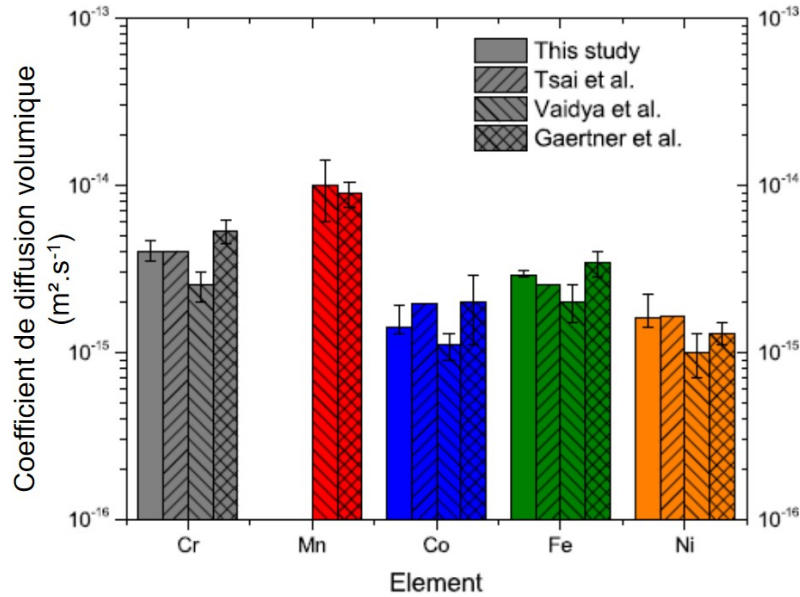


FIGURE 3.12 – Comparaison des coefficients de diffusion volumique D_v à 1373 K pour l’alliage de Cantor $CoCrFeMnNi$. D_v a été mesuré par diffusion de radio-traceur sur des échantillons polycristallins (cette étude, Vaidya *et al.* [51]) ou sur un mono-cristal (Gaertner *et al.* [52]) ou enfin par couples de diffusion (Tsai *et al.* [50]).

pas dues à des incohérences de résultats mais plutôt à des interprétations différentes. On peut également souligner que, dans toutes ces études, les modèles classiques de diffusion ont été utilisés pour interpréter les données. Des modèles spécifiques n’ont pas été nécessaires pour les AHE.

Ensuite, on peut comparer l’évolution des coefficients et des enthalpies d’activation de diffusion avec la composition (Figure 3.13). Pour Fe et Cr, le coefficient de diffusion augmente entre le métal pur et $(CoCrFeMn)_8Ni_{92}$ puis diminue quand la concentration en Ni continue à diminuer. Ainsi, la différence de coefficient de diffusion est quasi nulle entre l’alliage de Cantor et le métal pur. En revanche, la diffusion est nettement ralentie entre la solution solide diluée et l’alliage de Cantor. Pour Co et Ni, le coefficient diminue d’abord légèrement puis plus significativement avec la diminution de la concentration en Ni. Pour tous les éléments, l’enthalpie d’activation diminue entre le métal pur et $(CoCrFeMn)_8Ni_{92}$ puis augmente quand la concentration en Ni continue à diminuer.

On a également mesuré une diminution de la température de fusion quand la concentration en Ni diminue (Figure 3.13(a)). Une autre approche consiste donc à comparer les coefficients de diffusion à une température normalisée par la température de fusion (Figure 3.14). Ainsi, pour une température normalisée donnée, la diffusion dans l’alliage de Cantor apparaît plus lente que dans un métal pur de manière beaucoup plus significative, y compris pour Ni.

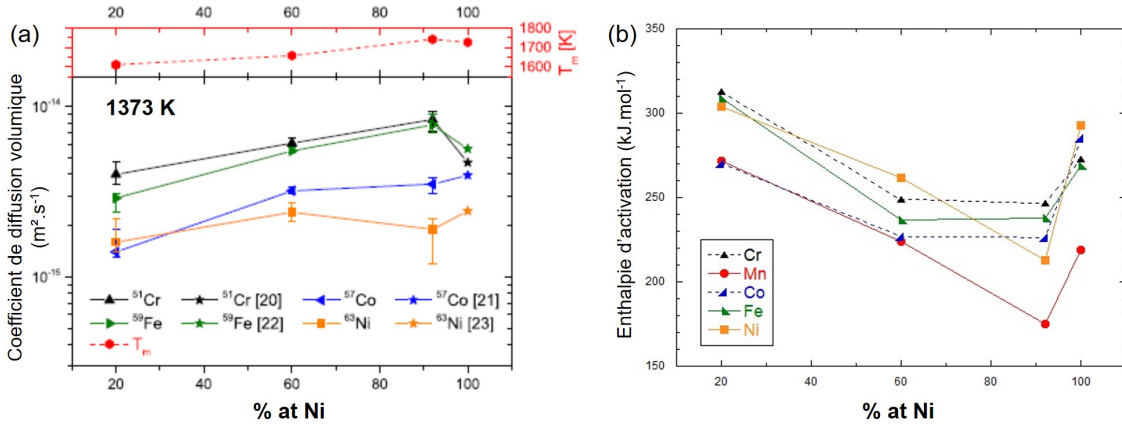


FIGURE 3.13 – (a) Coefficients de diffusion volumique à 1373 K, température de fusion T_m et (b) enthalpie d’activation de diffusion pour différentes compositions. Les valeurs pour les alliages CoCrFeMnNi , $(\text{CoCrFeMn})_{40}\text{Ni}_{60}$ et $(\text{CoCrFeMn})_8\text{Ni}_{92}$ ont été mesurées par diffusion de radio-traceurs tandis que celles pour les métaux purs sont issus de la littérature (les références sont données dans [53] et [54]). Les incertitudes sur l’enthalpie sont en moyenne de $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

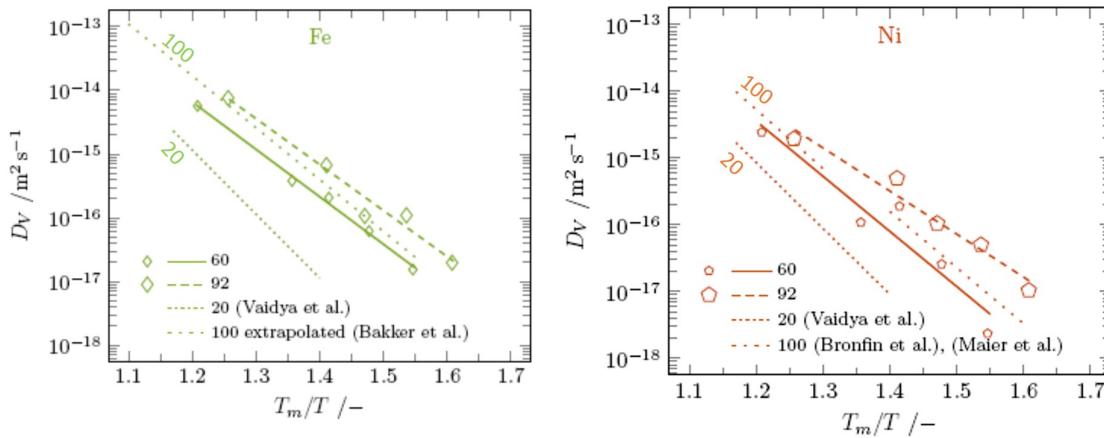


FIGURE 3.14 – Coefficients de diffusion volumique de Fe (gauche) et Ni (droite) en fonction de T_m/T , avec T_m la température de fusion de l’alliage. Les alliages CoCrFeMnNi , $(\text{CoCrFeMn})_{40}\text{Ni}_{60}$, $(\text{CoCrFeMn})_8\text{Ni}_{92}$ et les métaux purs sont notés respectivement 20, 60, 92 et 100. Les références pour CoCrFeMnNi et les métaux purs sont donnés dans [53].

Pour conclure, on peut dire que les phénomènes de diffusion dépendent fortement de la composition chimique. En effet, l'évolution des coefficients et de l'enthalpie d'activation de diffusion avec la composition des alliages est complexe et varie selon les éléments considérés. Ensuite, les effets sont plus ou moins marqués selon le type de comparaison choisie (en température absolue ou normalisée par la température de fusion). De plus, il faut souligner que l'on n'a pas observé de comportement de rupture entre les AHE et les solutions solides diluées pour la diffusion. Enfin, ces mesures de coefficient de diffusion ainsi que celles de la littérature sont fiables et cohérentes et peuvent donc être utilisées, par exemple pour des études cinétiques.

3.5.2 Magnétisme

Cette section est issue d'une collaboration avec le département de physique de l'université de Zagreb (Croatie).

Dans un premier temps, de manière préliminaire, l'aimantation a été testée à température ambiante pour les 24 compositions élaborées pour l'étude du DSS (section 3.4.2)¹¹. A l'exception des alliages $(\text{CoCrFeMn})_{40}\text{Ni}_{60}$ et $(\text{CoCrFeMn})_8\text{Ni}_{92}$, tous les autres alliages monophasés sont paramagnétiques. Pour aller plus loin, les courbes d'aimantation pour des températures variant entre 2 et 900 K ont été mesurées pour les alliages de l'isoplèthe de Ni. Ainsi, la température de Curie a été déterminée (Figure 3.15). Il apparaît que la température de Curie diminue avec la concentration en Ni et devient inférieure à la température ambiante quand la concentration en Ni est inférieure à 60 % at. De plus, ces résultats sont en accord avec les essais préliminaires réalisés sur tous les alliages. Pour l'isoplèthe de Ni, les propriétés magnétiques disparaissent donc quand la complexité chimique augmente, autrement dit dans le domaine de composition des AHE. Il semble donc peu probable que les AHE présentent des propriétés magnétiques inhabituelles. Afin de généraliser ces conclusions, des mesures similaires sont en cours pour les alliages de l'isoplèthe de Fe.

3.6 Bilan : les AHE, des alliages (presque) comme les autres

3.6.1 Synthèse des résultats

Pour étudier le système quinaire Co-Cr-Fe-Mn-Ni, ma démarche a consisté à :

- étudier expérimentalement 34 compositions réparties sur les cinq isoplèthes du système. Ces alliages ont été élaborés, les phases présentes ont été identifiées, le paramètre de maille et la dureté ont été mesurés respectivement par diffraction des rayons X et nanoindentation.

11. On a placé chaque échantillon proche d'un gros aimant et, en l'absence d'attraction, ils ont été considérés paramagnétiques.

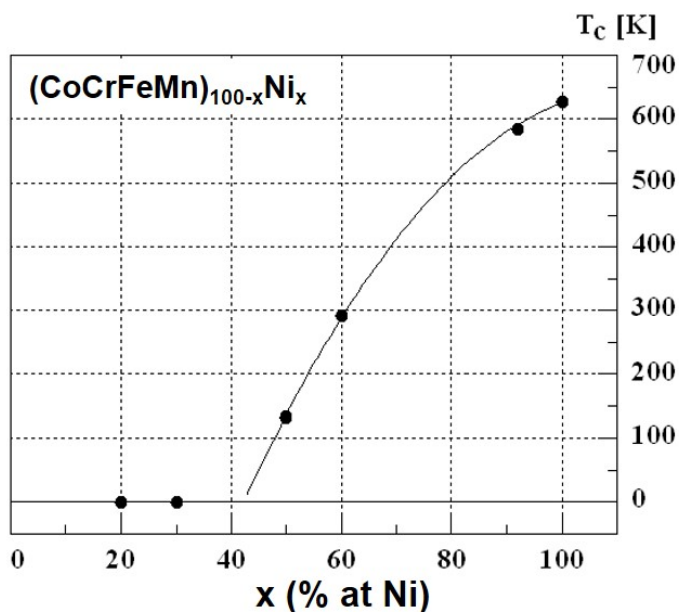


FIGURE 3.15 – Température de Curie mesurée pour les alliages $(\text{CoCrFeMn})_{100-x}\text{Ni}_x$

- généraliser ces mesures à l'intégralité du système quinaire par le calcul via la méthode CALPHAD pour la stabilité thermodynamique et via le modèle analytique de C. Varvenne *et al.* pour le durcissement par solution solide¹²
- sélectionner trois compositions d'intérêt (CoCrFeMnNi , $(\text{CoCrFeMn})_{40}\text{Ni}_{60}$, $(\text{CoCrFeMn})_8\text{Ni}_{92}$) à partir des résultats précédents et mesurer leurs propriétés de traction, de diffusion et de magnétisme, qui nécessitent un travail expérimental plus important.

Dans un premier temps, on a montré, par une caractérisation à l'échelle nanométrique (par sonde atomique tomographique), que l'alliage de Cantor CoCrFeMnNi ne contient ni précipités ni nano-amas et est donc bien une solution solide cubique à faces centrées (cfc). Ensuite, on a mis en évidence que l'entropie de configuration n'a pas un rôle prépondérant pour stabiliser la solution solide. En effet, certains alliages avec une entropie de configuration élevée, tels que l'alliage $\text{Ni}_5(\text{CoCrFeMn})_{95}$, sont biphasés alors que d'autres, tels que les alliages $\text{Ni}_{95}(\text{CoCrFeMn})_5$ et $\text{Ni}_{60}(\text{CoCrFeMn})_{40}$, ont des entropies de configuration faible ou intermédiaire et sont monophasés. Ainsi, comme nous venons de le démontrer, les paramètres basés sur l'entropie de configurations et proposés dans la littérature ne permettent pas de décrire la formation d'une solution solide et, finalement, les lois habituelles de thermodynamiques, c'est-à-dire comparer l'enthalpie libre de toutes les phases possibles, sont pertinentes pour décrire les alliages à haute entropie. En appliquant ces lois, on a pu montrer que le domaine de

12. Dans cette partie, l'analyse du DSS n'a été présentée que pour les isoplèthes.

stabilité de la solution solide cfc est très vaste dans le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. En effet, 68 % des compositions sont monophasées cfc à 1100 °C. Enfin, contrairement à l'entropie de configuration, les éléments chimiques ont une forte influence sur la stabilité thermodynamique. Plus précisément, l'augmentation de la concentration en Cr et, dans une moindre mesure de Mn, déstabilise la phase cfc.

Dans un deuxième temps, on a ajusté une loi de Vegard pour les paramètres de maille de la phase cfc et on en a déduit les volumes atomiques élémentaires correspondants. L'approximation d'évolution linéaire avec la composition (c'est-à-dire la loi de Vegard) est satisfaisante et on peut maintenant prédire le paramètre de maille toutes les solutions solides cfc du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Ensuite, on a montré que l'alliage de Cantor $CoCrFeMnNi$ n'est pas le plus dur. Parmi ceux étudiés, l'alliage le plus dur est $CoCrMnNi$. Maximiser l'entropie de configuration, autrement dit augmenter le nombre et la concentration en solutés, ne maximise pas le durcissement par solution solide (DSS). En revanche, la composition chimique a un effet important et complexe sur le DSS. En effet, l'évolution de la dureté varie d'un isoplèthe à l'autre et est souvent non linéaire. Il est important de souligner qu'il n'existe pas d'éléments durcissants ou adoucissants, que l'on identifierait en comparant les volumes atomiques élémentaires. L'effet des éléments chimiques sur le DSS dépend également de l'évolution des constantes élastiques et du volume atomique moyen avec la composition chimique.

Dans un troisième temps, on a identifié que la diffusion dans l'alliage de Cantor $CoCrFeMnNi$ est plutôt plus lente que dans les métaux purs du système et dans la solution solide diluée $(CoCrFeMn)_8Ni_{92}$. L'ampleur de la différence dépend des éléments chimiques et du type de comparaison réalisée (en température absolue ou normalisée). Cette diffusion qui peut être légèrement plus lente ne permet pas de distinguer clairement les AHE des autres alliages mais elle peut probablement avoir un intérêt d'un point de vue applicatif. Par ailleurs, on a mesuré que les alliages de l'isoplèthe de Ni ayant une concentration en Ni inférieure à 60 % at étaient paramagnétiques. Autrement dit, l'augmentation de la complexité chimique fait disparaître les propriétés magnétiques. Il faudra donc plutôt explorer les compositions diluées ou moyennement concentrées pour obtenir de telles propriétés.

Enfin, concernant les outils, cette étude a contribué à mettre en évidence que la méthode CALPHAD était adaptée pour décrire la stabilité thermodynamique des AHE et que la base TCHEA1 décrivait bien le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Plus précisément, en comparant les prédictions avec les phases caractérisées dans nos 34 compositions étudiées, on a conclu que le domaine de la phase cfc était bien décrit mais que des améliorations étaient nécessaires pour décrire les compositions bi ou multiphasées. Ensuite, la stratégie d'exploration expérimentale accélérée, basée sur une élaboration métallurgique simplifiée et des mesures par nano-indentation, a effectivement permis de tester un nombre important de compositions. Mais, elle induit des incertitudes sur la limite d'élasticité de 20-30 % par rapport à des mesures habituelles par essais de traction. On peut donc identifier des tendances d'évolution avec cette approche puis affiner les résultats avec d'autres techniques. De plus, le modèle de DSS de C. Varvenne nous a permis d'étudier rapidement un nombre important de compositions

et d'interpréter les résultats. Ce modèle est influencé par les données d'entrée et, pour le moment, parmi les 4 jeux de données testés, nous n'avons pas pu discriminer le plus fiable, ce qui induit des incertitudes, particulièrement pour les compositions éloignées de *CoCrFeMnNi*. Les outils de calculs nécessitent donc des données expérimentales, qui permettent de les valider, voire de les enrichir. Cette étude a contribué à en fournir pour un vaste domaine de compositions.

3.6.2 Discussion

Spécificité des AHE ?

Le premier objectif de cette étude était d'identifier une spécificité des AHE qui permette de les définir par rapport aux alliages conventionnels, c'est-à-dire les solutions solides diluées. Plus précisément, on a cherché une rupture de l'évolution d'une propriété quand la composition chimique évolue des systèmes dilués vers les systèmes concentrés, ou autrement dit quand l'entropie de configuration augmente. On a montré que, pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni, la stabilité thermodynamique, les caractéristiques structurales et microstructurales, le durcissement par solution solide et la diffusion suivent les mêmes lois que les alliages conventionnels. On notera que pour le DSS, les lois ont été adaptées pour prendre en compte le nombre important d'éléments mais elles s'appuient sur les mêmes principes. De plus, pour aucune propriété, on n'a identifié une rupture du comportement qui distinguerait les AHE des alliages conventionnels. L'évolution de ces propriétés n'est aucunement corrélée à l'entropie de configuration mais en revanche, elle dépend fortement de la composition chimique.

Pour les autres familles d'AHE, il n'existe pas d'études aussi systématiques mais des effets similaires ont néanmoins été observés. Par exemple, dans le système Al-Co-Cr-Fe-Ni, la solution solide cfc pour l'isoplèthe d'Al est stable entre 0 et environ 7% at. d'Al, au-delà une phase cubique centrée précipite [55]. Cela montre à nouveau qu'augmenter l'entropie de configuration, en se rapprochant des compositions équimolaires, ne suffit pas à stabiliser la solution solide. Dans le système Al-Cr-Mo-Nb-Ti, le DSS de plusieurs alliages monophasés cubiques centrés a été mesuré [56]. Là encore, la dureté n'est pas corrélée à l'entropie de configuration. Ainsi les alliages *NbMoTiAl* et *MoCrTiAl*, de même entropie de configuration, ont des limites d'élasticité différentes. Les tendances observées dans le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni sont donc compatibles avec les résultats plus partiels observés dans d'autres systèmes d'AHE. Il faut ajouter que, si une rupture dans l'évolution de la stabilité thermodynamique, du DSS ou de la diffusion avec l'entropie de configuration était observé pour une famille d'AHE, cela ne serait pas généralisable à tous les AHE, puisque cette rupture ne serait pas présente dans le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. On ne peut exclure qu'une autre propriété, non étudiée ici, pourrait être caractéristique des AHE mais cela reste peu probable.

La comparaison des différentes compositions d'AHE met aussi en évidence des propriétés qui sont caractéristiques d'un système voire d'une composition. Ainsi, les alliages de Cantor *CoCrFeMnNi*

[22, 57], le ternaire $CoCrNi$ [58, 40] et plus généralement les alliages du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni (Figure 3.10) présentent un écrouissage important contrairement à l'alliage $TiZrHfNbTa$ [59]. Cette différence est très probablement induite par la différence de structure cristalline, qui sont cfc pour les premiers et cc pour le deuxième. Par ailleurs, pour des compositions choisies de manière appropriée telles que $Fe_{35}Mn_{45}Co_{10}Cr_{10}$ [60] ou $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Nb_5Ta_5$ [61], des effets TRIP et/ou TWIP¹³ sont créés. Ainsi certains AHE présentent donc des propriétés spécifiques, qui ne sont pas caractéristiques des AHE mais qui dépendent plutôt de la structure cristalline et/ou de la composition chimique.

Atouts des AHE

Le deuxième objectif de cette étude était d'identifier les atouts des AHE. Ceux initialement proposés pour les AHE, tels que une stabilisation par l'entropie de configuration ou une diffusion ralentie, n'ont pas été confirmés mais les AHE présentent néanmoins plusieurs avantages. Le premier est leur simplicité microstructurale et leur facilité d'élaboration. En effet, malgré leur complexité chimique, les AHE sont monophasés et stables à hautes températures. Ils sont élaborés par fusion, coulée et traitements thermomécaniques, qui sont des procédés conventionnels en métallurgie et donc largement utilisés dans l'industrie. En comparaison, les verres métalliques, une autre famille d'alliages novatrice, sont métastables et nécessitent des procédés d'élaboration spécifiques qui limitent leur utilisation¹⁴ [62].

Le deuxième atout des AHE est leur vaste domaine de composition possible, au sein duquel on identifie sans cesse de nouvelles compositions ayant des propriétés plus performantes. Ainsi, depuis la découverte de l'alliage de Cantor $CoCrFeMnNi$ en 2004 [15, 16], on a identifié les alliages $CoCrNi$ en 2014 [63], puis $Cr_{45}Ni_{27.5}Co_{27.5}$ en 2018 [64] et enfin $CoNiV$ en 2019 [65], qui présentent des limites d'élasticité de plus en plus élevées. L'espace des compositions restant encore largement inexploité, on peut raisonnablement espérer continuer dans cette dynamique. Il semble également prometteur d'exploiter cet espace de compositions pour trouver des combinaisons de propriétés.

Au-delà du choix de la composition chimique, les propriétés peuvent être encore améliorées en s'appuyant sur les stratégies classiques de métallurgie, telles que le contrôle de la taille de grains [66, 67], de la texture [68, 69], le durcissement par des interstiels [70, 71] ou encore la précipitation de phases durcissantes¹⁵. En combinant ces approches, on peut ajuster les propriétés mécaniques sur de larges gammes de valeurs. Ainsi, pour la composition $Al_{0.3}CoCrFeNi$, la limite d'élasticité peut varier de 160 à 1800 MPa [72]. Des procédés d'élaboration plus complexes, tels que les méthodes de SPD (Severe Plastic Deformation) [73], sont parfois utilisés. Il faut noter que, pour certains de ces procédés, la

13. TRIP : transformation induced plasticity; TWIP : twinning induced plasticity.

14. Une trempe rapide est nécessaire pour former un verre métallique, ce qui limite l'épaisseur maximale que l'on peut obtenir.

15. Dans ce cas, on sort de la définition initiale des AHE et on parlera alors plutôt d'alliages multi-composants de composition complexe qui seront présentés dans la section 4.3.

simplicité microstructurale et la facilité d'élaboration sont remises en cause. On peut donc dire que le troisième atout des AHE est d'avoir généré un regain d'intérêt pour la métallurgie.

Définition des AHE

La principale caractéristique des AHE semble finalement être leur adaptabilité plutôt que leur spécificité¹⁶. A défaut d'en avoir trouvé une plus précise, je propose donc de conserver la définition qualitative des AHE : des solutions solides multi-composants pour lesquelles il n'y a ni solvant ni soluté. Il est important de souligner que la famille ainsi définie regroupe des alliages qui n'ont pas nécessairement des propriétés communes. Autrement dit, observer une propriété dans un AHE particulier ne permet absolument pas de la généraliser à tous les AHE. Par ailleurs, l'intérêt de cette famille d'alliages est d'induire une vaste démarche d'exploration des compositions chimiques et des mécanismes de durcissement. L'ampleur des possibilités nécessite de mettre en place des stratégies et outils adaptés. Il faut noter que l'on s'intéresse aux AHE parce que ce domaine de composition ayant été moins exploré, il est plus propice à la découverte de meilleures performances mais ce n'est pas un critère en soi.

16. Citation extraite de la thèse de T. Rieger, 2020, intitulée "Etude thermodynamique, microstructurale et mécanique d'alliages concentrés complexes renforcés par précipitation pour des applications à haute température".

Chapitre 4

Alliages multi-composants de composition complexe : vers une optimisation des propriétés mécaniques

4.1 Stratégie d'exploration des compositions

Dans le chapitre 3, on a vu que, dès les premières études sur les alliages à haute entropie, des propriétés mécaniques prometteuses ont été identifiées (section 3.1.2) et plusieurs compositions découvertes ces dernières années ont permis de les améliorer (section 3.6.2). Néanmoins, si on compare les AHE du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni aux alliages commerciaux actuels sur une carte de propriétés mécaniques, on constate que : (i) ils n'occupent pas une zone nouvelle, (ii) ils présentent une ductilité élevée mais une limite d'élasticité relativement faible (Figure 4.1). Il faut souligner que les alliages commerciaux ont été optimisés pendant de nombreuses années. Il est donc peu réaliste d'espérer qu'une nouvelle famille d'alliages, tels que les AHE, soit en mesure de surpasser leurs propriétés dès les premières années de recherche. Mais il est maintenant temps de convertir les propriétés prometteuses des AHE en une amélioration concrète. Pour cela, on souhaite explorer systématiquement le vaste domaine de compositions possibles pour les AHE, qui constitue un autre de leurs atouts. Plus précisément, on a suivi deux approches :

- chercher des combinaisons avantageuses des propriétés, avec en premier lieu la résistance mécanique, pour les solutions solides du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni

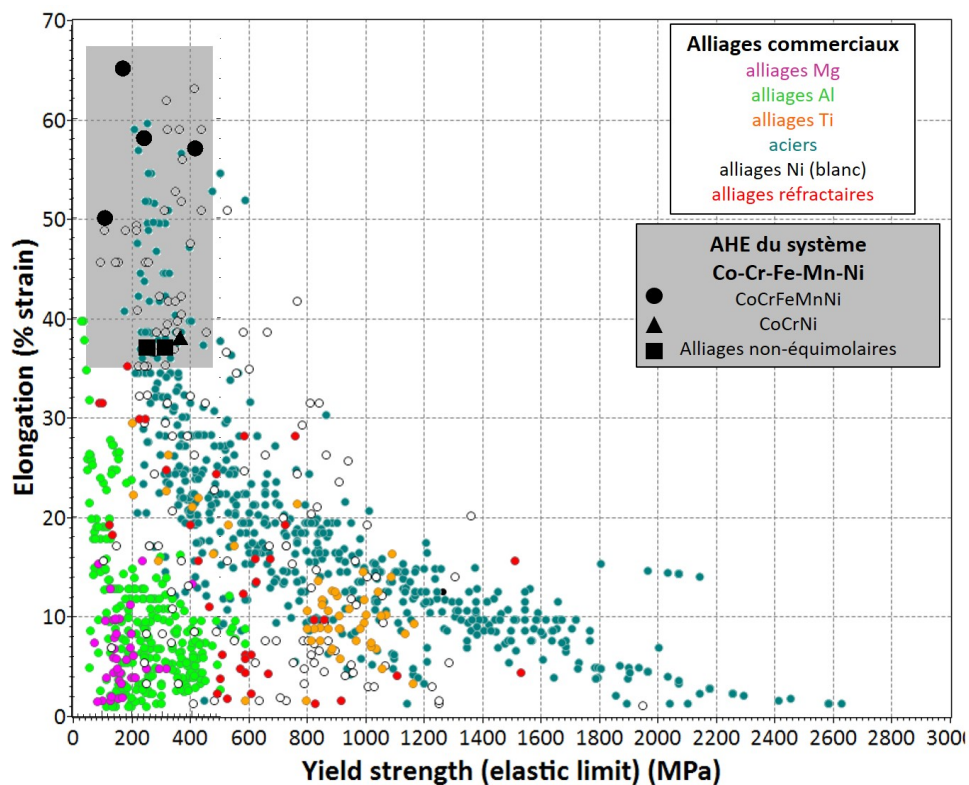


FIGURE 4.1 – Carte de propriétés représentant l'élongation à la rupture en fonction de la limite d'élasticité pour des alliages métalliques commerciaux (données issues du logiciel CES) et des AHE du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni (données issues de la Figure 3.7).

— considérer les AHE comme une matrice au sein de laquelle on induit un durcissement par précipitation.

Dans la première approche, des solutions solides conventionnelles, c'est-à-dire ayant un élément majoritaire, pourraient s'avérer d'intérêt. Dans la deuxième approche, les alliages seront bi-phasés. Dans les deux cas, cela ne répond plus à la définition, même qualitative des AHE. On parlera donc plutôt d'alliages multi-composants de composition complexe (ACC). Dans les deux cas, on mettra en place une stratégie d'exploration globale et systématique des domaines de composition en s'appuyant sur les outils de simulation testés et développés dans le chapitre 3, avec en particulier la méthode CALPHAD couplée à la base de données TCHEA et le modèle de durcissement par solution solide de Varvenne et al. [45]. L'étude expérimentale des compositions sélectionnées contribuera à renforcer la validation de ces outils.

4.2 Exploration des solutions solides du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni

Dans cette partie, on étudie le durcissement par solution solide de l'intégralité des solutions solides cfc du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. On généralise le travail effectué dans la section 3.4, pour lequel on s'était concentré sur les compositions des cinq isoplèthes, en utilisant les mêmes outils. L'analyse des résultats nous a conduit à prendre en compte d'autres propriétés, telles que le coût, la résistance à la corrosion et la densité.

4.2.1 Description des calculs et des conditions choisies

Pour commencer, les compositions cfc monophasées sont sélectionnées à partir des calculs thermodynamiques réalisés selon la méthode CALPHAD avec la base de données TCHEA-3¹ à 1100 °C. Ensuite, la limite d'élasticité de ces 6799 compositions monophasées est calculée avec le modèle de durcissement de Varvenne et al. présenté dans la section 3.1.2 et les jeux de paramètres d'entrée du tableau 3.1. La généralisation des calculs à l'ensemble du système quinaire a mis en évidence plusieurs points :

- Pour certaines compositions, la limite d'élasticité calculée est très faible, voire négative selon la formule retenue pour convertir la contrainte de cisaillement τ_{y0} en limite d'élasticité². Ces valeurs ne doivent pas être considérées car le modèle calcule uniquement le DSS et néglige la contrainte de Peierls, c'est-à-dire la friction de réseau. Cette approximation n'est plus valable pour les faibles valeurs de DSS. Dans cette étude, on s'intéresse aux alliages avec des limites d'élasticité élevées pour lesquels l'approximation est valable.
- Les différences sur les valeurs de limite d'élasticité calculées selon les paramètres d'entrée utilisés sont significatives : en moyenne, elles sont de l'ordre de 10 MPa mais elles peuvent atteindre 80 MPa. Les données expérimentales disponibles actuellement ne sont pas suffisantes pour identifier le jeu de paramètres d'entrée le plus pertinent³. Il est également possible qu'aucun jeu de paramètres ne décrive précisément l'intégralité du système quinaire. On a donc choisi de réaliser les calculs avec tous les jeux de paramètres et de considérer pour chaque composition quatre valeurs de limite d'élasticité.
- On considère qu'il y a une incertitude minimum de 10 MPa sur la prédiction de la limite d'élasticité due à la formule retenue pour calculer la limite d'élasticité et à l'influence du choix des paramètres d'entrée. Il faut souligner que, dans certains cas, l'incertitude due aux paramètres d'entrée est nettement supérieure.

1. Pour le domaine cfc du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni, les résultats obtenus avec la base TCHEA-1, utilisée dans le chapitre 3, et la base TCHEA-3, utilisée ici, sont très proches.

2. Varvenne et al. proposent deux formules (équations (11) et (12) dans [45]) pour calculer la limite d'élasticité à partir de la contrainte de cisaillement.

3. On a considéré les limites d'élasticité expérimentales de trois études différentes [Coury_2018, Ondicho_2019_JAllComp, Fang_2018_MSEA], ce qui correspond à 10 alliages, avec les limites d'élasticité calculées.

4.2.2 Représentation et analyse du DSS dans le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni

Pour une première analyse des limites d'élasticité des 6799 compositions, on effectue une corrélation linéaire entre la composition et la limite d'élasticité. Pour les 4 jeux de paramètres, les coefficients de Cr et de Fe sont respectivement positifs et négatifs. Autrement dit, augmenter la concentration en Cr est favorable à une augmentation de la limite d'élasticité et c'est l'inverse pour Fe. Les coefficients des autres éléments sont négatifs ou positifs selon le jeu de paramètres considéré. Il est important de souligner que le coefficient de corrélation est faible, ce qui traduit le fait que l'évolution de la limite d'élasticité avec la composition n'est pas linéaire. Cette corrélation indique donc uniquement une tendance.

On utilise la représentation graphique à partir de pseudo-diagramme ternaire développée dans la section 3.3.3 pour tracer les valeurs des limites d'élasticité calculées (Figure 4.2). Afin de mieux mettre en valeur les domaines de composition présentant des limites d'élasticité de valeur équivalente, on a tracé la concentration en Fe et Mn sur les grands axes. Ainsi, les limites d'élasticité les plus élevées apparaissent dans les pseudo-diagrammes ayant une concentration en Fe de 0 à 0.1 et de Mn entre 0.2 et 0.4. On peut également utiliser cette représentation graphique pour identifier les domaines de composition pour lesquels les jeux de paramètres d'entrée induisent le plus différence (Figure 4.3). Ainsi, on peut voir des différences importantes selon les paramètres de volumes atomiques (Varv. ou Exp) quand $[Mn] = 0$, particulièrement pour les faibles concentrations de Fe. On constate également que, pour les constantes élastiques issues de Wu et al. [46], la concentration en Co a une influence sur la limite d'élasticité, ce qui n'est pas le cas avec les paramètres de Laplanche et al. [47]. Cet effet est particulièrement visible sur les pseudo-diagrammes à faibles concentrations de Fe et Mn.

L'alliage de Cantor appartient au pseudo-diagramme encadré en noir sur la Figure 4.2. On peut constater que sa limite d'élasticité appartient aux valeurs intermédiaires du système. Plus précisément, 3043 alliages ont une limite d'élasticité calculée supérieure à celle de l'alliage de Cantor pour au moins un jeu de paramètres d'entrée. Cela représente 45 % des alliages monophasés. Cela montre que cet alliage n'est absolument pas la composition optimale pour maximiser le DSS. On constate également que la limite d'élasticité varie plutôt lentement avec la composition. Autrement dit, en considérant l'incertitude du modèle que l'on estime à environ 10 MPa (section 4.2.1), il existe des domaines de compositions d'une largeur de plusieurs pourcents voire dizaines de pourcents atomiques au sein desquels la limite d'élasticité est la même. C'est un atout d'avoir une flexibilité d'ajustement de la composition, en particulier du point de vue de l'élaboration. Enfin, l'alliage présentant la limite d'élasticité la plus élevée est de composition $Co_{70}Mn_{30}$.⁴ La limite d'élasticité calculée avec le jeu de paramètres "Exp - Lapl" est de 189 Mpa, ce qui représente une augmentation de 87 % par rapport à celle de l'alliage de Cantor. Mais cet alliage sera très coûteux car il présente une concentration très élevée en Co, un élément métallique très cher, et il est probable que sa résistance à la corrosion

4. C'est la limite d'élasticité la plus élevée pour le jeu de paramètres "Exp - Lapl" et parmi les plus élevées pour les autres jeux de paramètres.

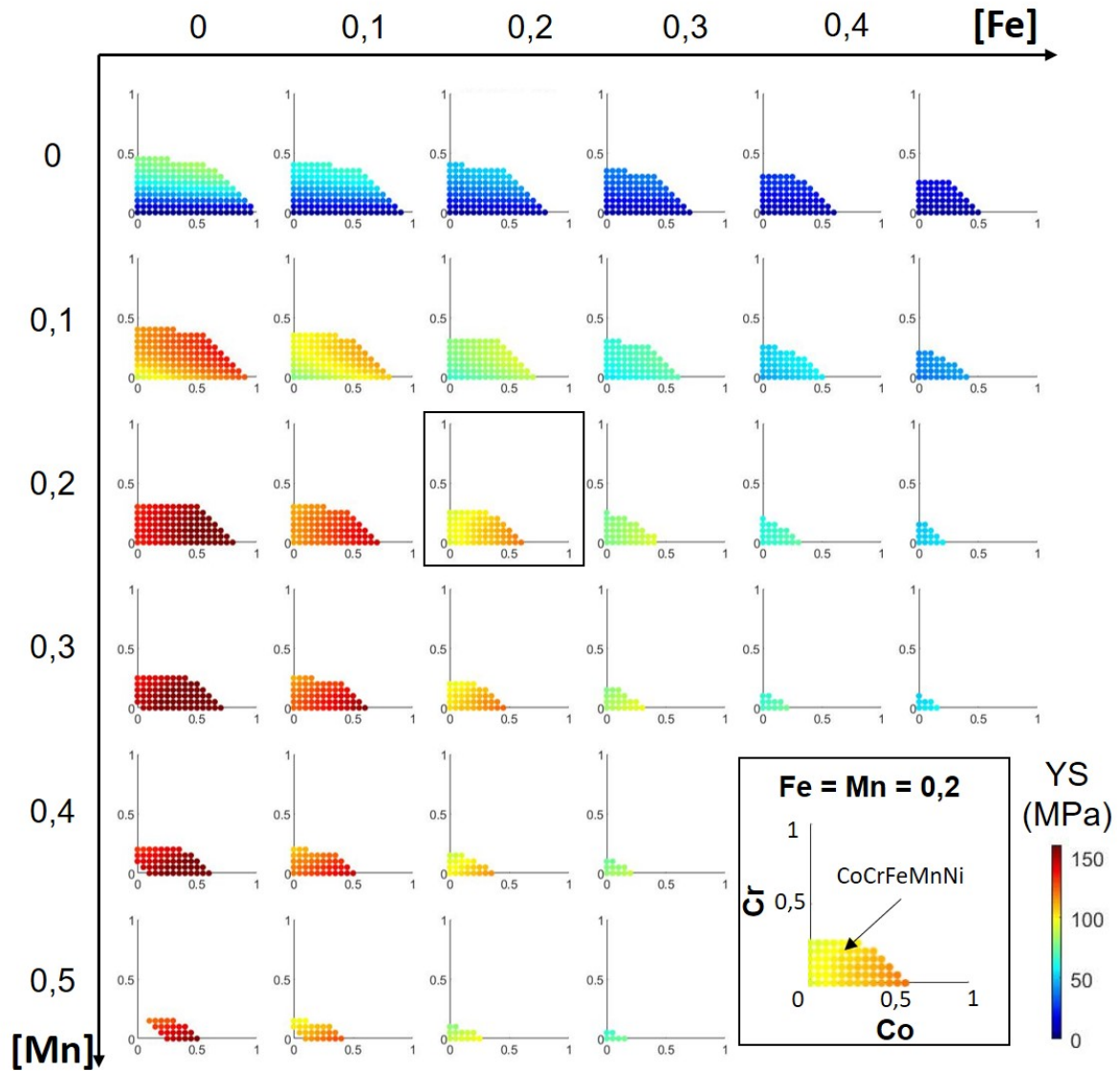


FIGURE 4.2 – Section quinaire du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni représentant la limite d'élasticité (YS) calculée avec le modèle de DSS de Varvenne et al. Les jeux de données pour les volumes atomiques et données élastiques sont ceux respectivement de cette étude et de Laplanche *et al* [47]. Seules les compositions monophasées cfc sont représentées. Un pseudo-diagramme ternaire est agrandi dans le rectangle noir.

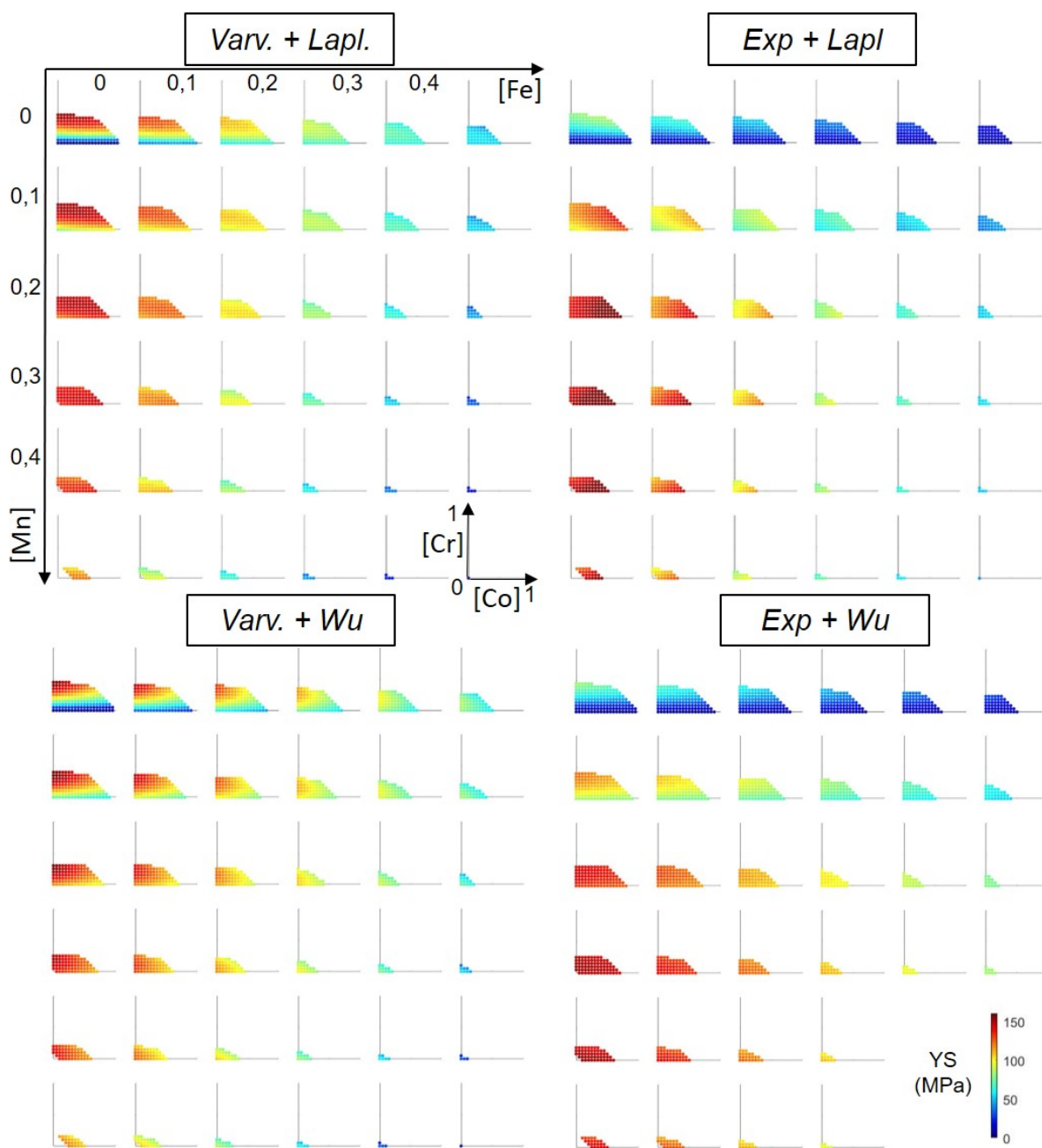


FIGURE 4.3 – Sections quinaires du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni représentant la limite d'élasticité (YS) calculée avec les différents jeux de paramètres d'entrée pour volumes atomiques (Varv. ou Exp) et les constantes élastiques (Lapl. ou Wu). Pour plus de clarté, les titres et graduations des axes sont indiqués sur une seule des sections.

Propriétés	Effet positif	Effet négatif
Monophasé cfc	Co, Ni	Cr (et Mn)
Limite élastique	Cr	Fe
Coût	Fe (et Mn)	Co (et Ni)
Résistance à la corrosion	Cr	-

TABLE 4.1 – Effet qualitatif positif ou négatif de chaque élément sur différentes propriétés pour les alliages du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Les éléments indiqués entre parenthèses ont un effet moins significatif. L'effet d'un élément est positif s'il induit une augmentation de la stabilité de la phase cfc, de la limite d'élasticité et de la résistance à la corrosion et une diminution du coût.

soit médiocre étant donné qu'il ne contient pas du tout de Cr. Il ne semble donc pas pertinent de se concentrer exclusivement sur la maximisation du DSS pour identifier des alliages d'intérêt. On s'oriente donc vers une optimisation multi-critères.

4.2.3 Optimisation multi-critères

L'objectif est d'identifier des compositions au sein du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni, qui sont monophasées cfc et qui présente la meilleure combinaison possible pour les propriétés de limite d'élasticité, coût, densité et résistance à la corrosion. Les alliages monophasés cfc et leur limite d'élasticité ont déjà été calculés (section 3.3.3 et 3.4.3 respectivement). Le coût est calculé à partir du prix des métaux purs, soit 0,3, 1,6, 7,1, 10,2 et 25,2 k\$/t respectivement pour Fe, Mn, Cr, Ni et Co. La densité est calculée à partir du volume atomique moyen issu du modèle de DSS (section 3.4.3) et des deux jeux de paramètres d'entrée pour les volumes atomiques (c'est-à-dire Varvenne et Expérimental, 3.1). Enfin, on fait l'approximation que la résistance à la corrosion augmente avec la concentration en Cr. Le paramètre retenu pour évaluer cette propriété est donc la concentration en Cr de l'alliage. On calcule ces trois propriétés supplémentaires pour tous les alliages monophasés cfc du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni.

Le tableau 4.1 récapitule les effets qualitatifs de chaque élément sur les propriétés étudiées. Les effets sur la densité ne sont pas indiqués car cette propriété varie très peu avec la composition, ce n'est donc pas un critère discriminant. De plus, on rappelle que l'évolution de la limite d'élasticité n'étant pas linéaire avec la composition, il s'agit pour cette propriété uniquement de tendance. Ce tableau met en évidence que tous les éléments ont des effets positifs et négatifs selon les propriétés considérées. Ainsi Co favorise la stabilité thermodynamique mais est très défavorable pour le coût. Cr a un effet positif sur la corrosion et la limite d'élasticité mais négatif sur la stabilité thermodynamique. Enfin, Fe est positif pour le coût mais négatif pour la limite d'élasticité. Il faut donc développer une stratégie de compromis.

On a également tracé, pour tous les alliages cfc, la limite d'élasticité en fonction du coût et de la concentration en Cr (Figure 4.4). Les solutions non dominées, c'est-à-dire telles que aucun autre alliage ne soit plus performant pour les deux propriétés considérées, sont matérialisées par des lignes

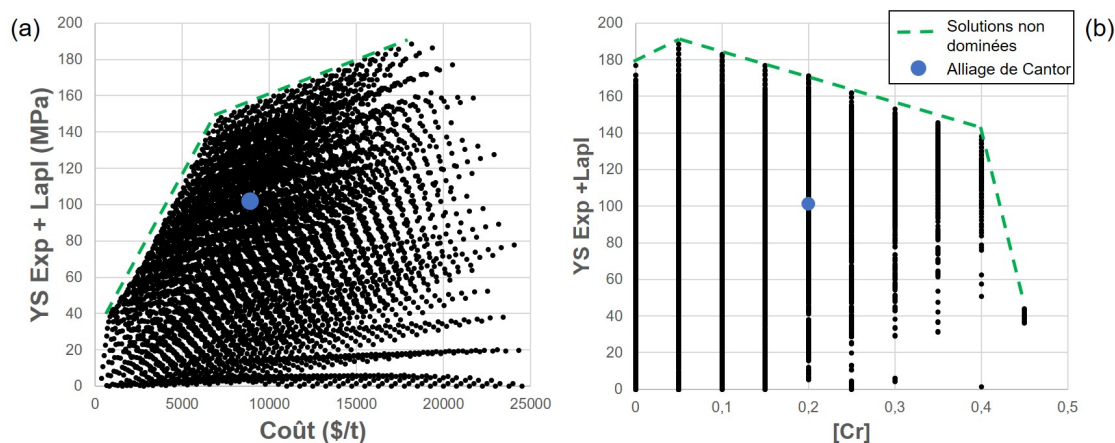


FIGURE 4.4 – Evolution de la limite d'élasticité YS en fonction du coût (a) et de la concentration en Cr (b). YS a été calculé avec le modèle de DSS de Varvenne et al. et les paramètres d'entrée "Expérimental" et "Laplanche" (tableau 3.1).

hâchurées vertes. On constate que, quand la limite d'élasticité des solutions non dominées augmente, le coût augmente et la résistance à la corrosion diminue. Une stratégie de compromis est donc nécessaire pour sélectionner des alliages parmi les solutions non dominées. Par ailleurs, l'alliage de Cantor $CoCrFeMnNi$ est également indiqué et il n'appartient pas aux solutions non dominées. Une fois encore, cet alliage n'est pas optimal.

L'approche choisie consiste à identifier les compositions ayant des valeurs satisfaisantes pour toutes les propriétés puis sélectionner les compositions maximisant l'une des propriétés, qui dépend de l'application visée. On a appliqué cette approche en trois étapes :

1. On sélectionne les compositions cfc telles que toutes leurs propriétés (soit la limite d'élasticité, le coût, la résistance à la corrosion et la densité) soient supérieures à la valeur médiane et à la valeur du premier quartile pour les alliages du système quinaire.
2. On choisit une propriété à optimiser et on sélectionne la ou les compositions maximisant cette propriété parmi celles retenues à l'étape 1.
3. Si besoin, on choisit une propriété secondaire à optimiser afin de restreindre le choix à une seule composition.

Parmi les 6799 compositions monophasées cfc du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni, 86 et 1577 compositions répondent aux critères de l'étape 1 si on considère respectivement la médiane ou le premier quartile. L'étape 1 est donc très restrictive, en particulier si on considère la valeur médiane. Pour illustrer cette approche, on sélectionne des compositions en vue d'une validation expérimentale.

Tout d'abord, parmi les 86 compositions ayant des propriétés supérieures aux valeurs médianes, on

Nom	Critères	Composition (% at.)					YS (MPa)				Coût (k\$/t)	Corrosion (% at. Cr)
		Co	Cr	Fe	Mn	Ni	V+W	V+L	E+W	E+L		
Med1	Coût	5	10	5	50	30	111	98	129	114	5,9	10
Med3m	Corrosion (coût)	15	30	20	15	20	110	96	104	91	8,3	30
Med5	YS	15	25	0	35	25	132	126	143	137	8,7	25
Q6	YS V+W	15	35	0	15	35	151	150	131	130	10,1	35
Q7	YS V+L	25	40	0	5	30	146	152	100	105	12,3	40
MC2	YS	70	0	0	30	0	110	145	144	189	18,2	0

TABLE 4.2 – Compositions d’intérêt sélectionnées. Les critères de sélection et leurs propriétés calculées sont également indiquées. La limite d’élasticité YS est calculée avec les 4 jeux de paramètres d’entrée (Varvenne, Expérimental, Wu et Laplanche notés respectivement V, E, W et L).

choisit trois compositions minimisant le coût (Med1), maximisant la concentration en Cr et, en propriété secondaire, le coût (Med3m) et enfin une dernière maximisant la limite d’élasticité (Med5) (Tableau 4.2). Il faut souligner qu’avec cette approche, les mêmes compositions sont sélectionnées quel que soit le jeu de paramètres d’entrée considéré pour le calcul de la limite d’élasticité. Ensuite, on considère les 1577 compositions ayant des propriétés supérieures aux valeurs du premier quartile et on maximise la limite d’élasticité avec les jeux de paramètres “Varvenne + Wu” et “Varvenne + Laplanche”. On considère également l’alliage maximisant la limite d’élasticité, sans considérer aucun autre critère (MC2). Ces trois derniers alliages ont des valeurs de limite d’élasticité fortement différentes selon le jeu de paramètres d’entrée utilisés. Ils ont donc un intérêt pour la validation du modèle. De plus, les compositions Q6 et Q7 ont des concentrations en Cr extrêmement élevées, ce qui est prometteur pour la résistance à la corrosion. Pour finir, il faut souligner que ces six alliages sélectionnés sont largement dispersés sur le domaine d’existence de la solution solide cfc. En effet, la concentration de chaque élément est très variable d’un alliage à l’autre. Par exemple, Cr et Co varient respectivement de 0 à 40 et 5 à 70 % at. De plus, on considère des alliages quinaires, quaternaires et binaire.

4.2.4 Perspective : validation expérimentale

La perspective directe de ce travail est l’élaboration ainsi que la caractérisation microstructurale et mécanique des 6 compositions sélectionnées (4.2). Les objectifs sont de vérifier la validité des prédictions thermodynamiques, autrement dit que les 6 alliages sont monophasés, et des prédictions de limite d’élasticité. On choisit de mesurer la limite d’élasticité par des essais de traction plutôt que

par nanoindentation comme précédemment (3.4.2). En effet, on avait établi que l'utilisation de la démarche expérimentale accélérée et donc de la nanoindentation, induisait une incertitude de 20 - 30 %, qui était adaptée pour identifier des tendances d'évolution (3.6.1) mais qui est trop importante pour cette étape de validation. Le deuxième intérêt des essais de traction est d'évaluer une propriété supplémentaire, la ductilité. Néanmoins, ce choix implique un travail d'élaboration plus important afin de préparer des éprouvettes de traction.

On utilisera tous les outils et conditions expérimentales mises en place dans le chapitre 3 pour l'élaboration par fusion, coulée et traitement thermomécanique puis pour la caractérisation microstructurale par MEB-EDS et DRX et enfin pour les essais de traction.

4.3 Précipitation de phase L_{12} dans une solution solide

Cette section présente les travaux de thèse de Thomas Rieger (2017-2020), que j'encadre avec Jean-Philippe Couzinié, qui est le directeur de thèse. Ces travaux font partis du projet ANR Turbo-AHEAD, dont Jean-Philippe Couzinié est le coordinateur.

4.3.1 Contexte : aubes de turbines pour les turbo-réacteurs

Afin de déterminer si les propriétés mécaniques prometteuses des AHE peuvent être converties en une amélioration concrète, une application nécessitant des matériaux de structure toujours plus performants a été identifiée : les moteurs d'avion. Plus précisément, on s'intéresse aux aubes de turbine basse pression pour les turboréacteurs. C'est une des parties du turboréacteur qui pose le plus de problème en terme de matériaux car elles doivent supporter non seulement des températures élevées et une atmosphère corrosive mais également des contraintes mécaniques importantes. Les superalliages base nickel ont été développés pour répondre à ces critères. Ces matériaux sont constitués d'une matrice cubique à faces centrées renforcée par une précipitation fine et dense de phase L_{12} , qui est ordonnée. Les premiers alliages avaient des compositions relativement simples, une matrice base nickel avec du chrome et des ajouts d'Al et Ti pour induire une précipitation, comme par exemple l'alliage Nimonic 80 de composition $Ni_{72.7}Cr_{21}Al_3Ti_3C_{0.3}$ [74]. Par la suite, de nombreux éléments d'alliages, tels que Fe, Nb, Hf ou encore Ta, ont été ajoutés [75]. Dans tous les cas, Ni reste l'élément principal de ces alliages. Après de nombreuses années d'amélioration incrémentale des superalliages base nickel, une autre stratégie consiste à s'orienter vers une nouvelle famille d'alliages.

C'est pourquoi la microstructure caractéristique des superalliages, c'est-à-dire une matrice cfc et des précipités L_{12} , a été transposée aux alliages multi-composants complexes. La plupart des compositions étudiées sont basées sur le système Al-Ti-Co-Cr-Fe-Ni. Souvent, le point de départ est un AHE

cfc bien connu, tel que $CoCrFeNi$ [76] ou $CoCrNi$ [77] auxquels on ajoute Al et Ti pour induire une précipitation. Les principaux résultats sont les suivants :

- Il est possible d'obtenir des ACC biphasés cfc - L_{12} mais néanmoins des précipitations secondaires non voulues sont souvent observées [78]. Les propriétés mécaniques sont alors souvent dégradées [79].
- Un comportement mécanique similaire aux superalliages base Ni a été observé pour plusieurs ACC biphasés cfc - L_{12} . Ainsi, les précipités sont cisailés ou contournés par les dislocations, selon la taille des précipités [80]. La limite d'élasticité augmente puis diminue quand la température augmente [81]. En revanche, le comportement en fluage n'a été testé que sur une seule composition, assez éloignée du domaine des ACC [81], il est donc difficile pour le moment d'en tirer des conclusions.
- La résistance à l'oxydation semble satisfaisante et fortement dépendante de la concentration en Cr [82]
- La cinétique de coalescence des précipités dans l'alliage $(CoCrFeNi)_{94}Al_4Ti_2$ est ralentie par rapport à certains superalliages base nickel.

Ce dernier point est très prometteur pour des applications à hautes températures car la résistance au fluage est fortement dépendante de la taille des précipités. Les propriétés mécaniques le sont également, sachant que les ACC, contrairement aux superalliages, ne sont pas optimisés pour de nombreux aspects. Pour aller plus loin, il est nécessaire de mettre en place une démarche systématique d'exploration des compositions pour non seulement éviter les précipitations indésirables, mais aussi contrôler les autres propriétés. L'objectif de cette étude est d'identifier des compositions novatrices et prometteuses pour une utilisation dans les aubes de turbine basse pression et de commencer à établir le lien entre la composition et les propriétés, en particulier mécaniques, en vue d'optimisations futures. On s'intéressera principalement au centre des diagrammes de phases, c'est-à-dire aux alliages multi-composants concentrés, qui a été moins exploré.

Une démarche en quatre étapes a donc été mise en place :

1. Calculs thermodynamiques systématiques pour décrire le système senaire Co-Cr-Fe-Ni-Al-Ti. On choisit la gamme de température 800 - 1000 °C qui correspond aux températures subies par les turbines à basse pression
2. Définition d'un cahier des charges et sélection de x compositions d'intérêt.
3. Etude expérimentale de la cinétique de coalescence de la phase L_{12} sur les x compositions puis sélection des 2 compositions les plus prometteuses
4. Mesures des propriétés mécaniques en traction et en fluage pour les deux compositions retenues.

Cette démarche a pour but de trouver un compromis entre une vaste exploration des compositions et un travail expérimental réaliste. En effet, on dispose d'un outil de simulation thermodynamique,

c'est-à-dire la méthode CALPHAD couplée à la base de données TCHEA, dont la fiabilité a été démontrée (section 3.3.3). Mais ce n'est pas le cas pour les aspects cinétiques et mécaniques. Une approche expérimentale est donc indispensable, ce qui amène à restreindre le champ de compositions explorées, en particulier pour les propriétés mécaniques pour la mesure desquelles des quantités de matière et donc un travail importants sont nécessaires.

4.3.2 Description thermodynamique du système Co-Cr-Fe-Ni-Al-Ti

Pour décrire entièrement le système Co-Cr-Fe-Ni-Al-Ti, des calculs thermodynamiques massifs ont été réalisés avec la méthode CALPHAD et la base de données TCHEA-3. En faisant varier la composition avec un pas de 5 % at. au sein du diagramme quaternaire Co-Cr-Fe-Ni et en ajoutant Al et Ti avec un pas de 2.5 % at. jusqu'à ce que $[Al] + [Ti] = 20\%$ at., l'état stable d'environ 80 000 compositions ont été calculées à 800 et 1000 °C. Les principales conclusions issues de l'analyse de ces calculs sont les suivantes :

- Le domaine d'existence des compositions biphasées $cfc + L_{12}$ est peu étendu. En effet, moins de 6 % des compositions du système sénaire sont biphasées à 800 et 1000°C.
- Le système quaternaire Co-Ni-Al-Ti est l'élément clé donnant naissance au domaine biphasé. En effet, un domaine continu de la phase L_{12} existe entre Ni_3Al et Co_3Ti de même qu'un domaine continu de la solution solide cfc existe entre les coins Co et Ni du tétraèdre. Cela engendre un domaine $cfc + L_{12}$ également continu entre les deux diagrammes ternaires Al-Co-Ti et Al-Ni-Ti (Figure 4.5). L'ajout de Fe et Cr réduit significativement l'étendue du domaine bi-phasé et stabilise d'autres phases telles que B2 ou Ni_3Ti . La concentration maximum en Cr permettant d'être bi-phasé $cfc + L_{12}$ est de 25 % at.
- En s'appuyant sur ces constats, une nouvelle méthode de visualisation est proposée. Il s'agit de représenter des sections du diagramme quaternaire Ni-Co-Al-Ti (Figure 4.6a) avec une concentration fixe en Fe et Cr (Figure 4.6b et c). Ainsi on considère les substitutions entre trois groupes d'éléments selon leur rôle : (Ni, Co) qui est favorable à la phase cfc , (Al, Ti) qui sont favorables à la phase L_{12} et (Cr, Fe) qui sont défavorables au moins à l'une des deux phases. Cette méthode permet de visualiser l'étendue du domaine biphasé mais également de sélectionner des compositions en fonction de la fraction molaire de phase L_{12} souhaitée.
- La solubilité du Fe dans la phase cfc est importante. Cet élément peut donc être substitué de manière significative à Ni et/ou Co, ce qui est très intéressant du point de vue de coût. L'effet sur les propriétés mécaniques est à explorer.

Pour évaluer la fiabilité de ces calculs thermodynamiques, on a choisi 5 compositions sénaires prédites comme appartenant au domaine biphasé $cfc + L_{12}$, c'est-à-dire dans le domaine d'intérêt de cette étude, et une composition quaternaire sans Al ni Ti et prédite comme étant monophasée à 1000 °C, soit à l'extrémité d'un domaine inattendu de forte concentration en L_{12} (4.6c). Ces compositions ont

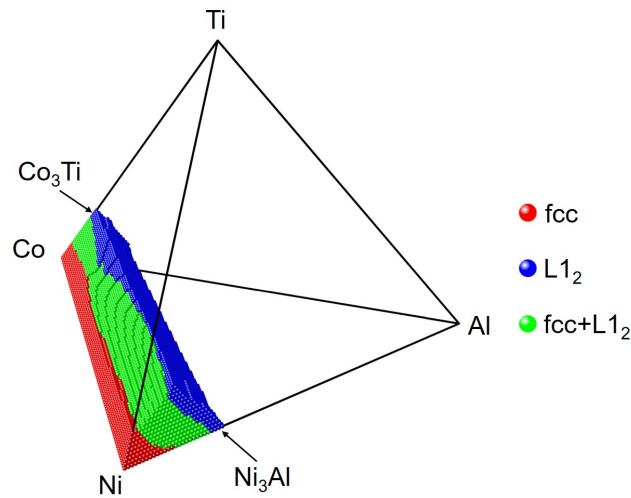


FIGURE 4.5 – Diagramme quaternaire Co-Ni-Al-Ti calculé à 800°C par la méthode CALPHAD couplée à la base de données TCHEA-3.

été élaborées par fusion, coulée et traitements thermiques de longue durée (entre 900 et 1150°C, > 100 h) afin d'atteindre un état représentatif de l'état thermodynamiquement stable à hautes températures⁵. Ensuite elles ont été caractérisées par DRX, MEB et DSC (Differential Scanning Calorimetry) afin de déterminer les phases présentes, de mesurer la fraction de phase L_{12} ainsi que les températures de solvus et liquidus. Pour les cinq compositions sénaires, les phases stables sont bien prédites et pour les autres caractéristiques, on a un relativement bon accord quantitatif entre calculs et résultats expérimentaux⁶. En revanche, la composition prévue monophasée L_{12} contient en fait au moins 3 phases (fcc, L_{12} et une phase ternaire hexagonale notée τ). Ce désaccord peut s'expliquer par une description incomplète du système Co-Ni-Ti dans la base de données TCHEA-3. Cette zone de compositions pour laquelle des fractions de L_{12} très élevée sont calculées ne sera pas considérée. Pour le reste, on considère les prédictions thermodynamiques satisfaisantes et on les utilise pour sélectionner des compositions à étudier expérimentalement d'un point de vue cinétique.

4.3.3 Sélection de compositions d'intérêt

Les critères de sélection de composition pour l'étude expérimentale de cinétique sont les suivants :

- Microstructure biphasée fcc + L_{12} à 800 et 1000 °C, afin d'obtenir une microstructure similaire aux superalliages base Ni aux températures d'utilisation,

5. Les techniques d'élaboration présentées sur la figure 2.3 ont été utilisées, en adaptant les conditions de traitements thermiques.

6. Par exemple, il y a une différence d'environ 10% entre les fractions volumiques de L_{12} prédites et mesurées pour 4 compositions mais cette différence est de 40% pour l'une d'entre elle.

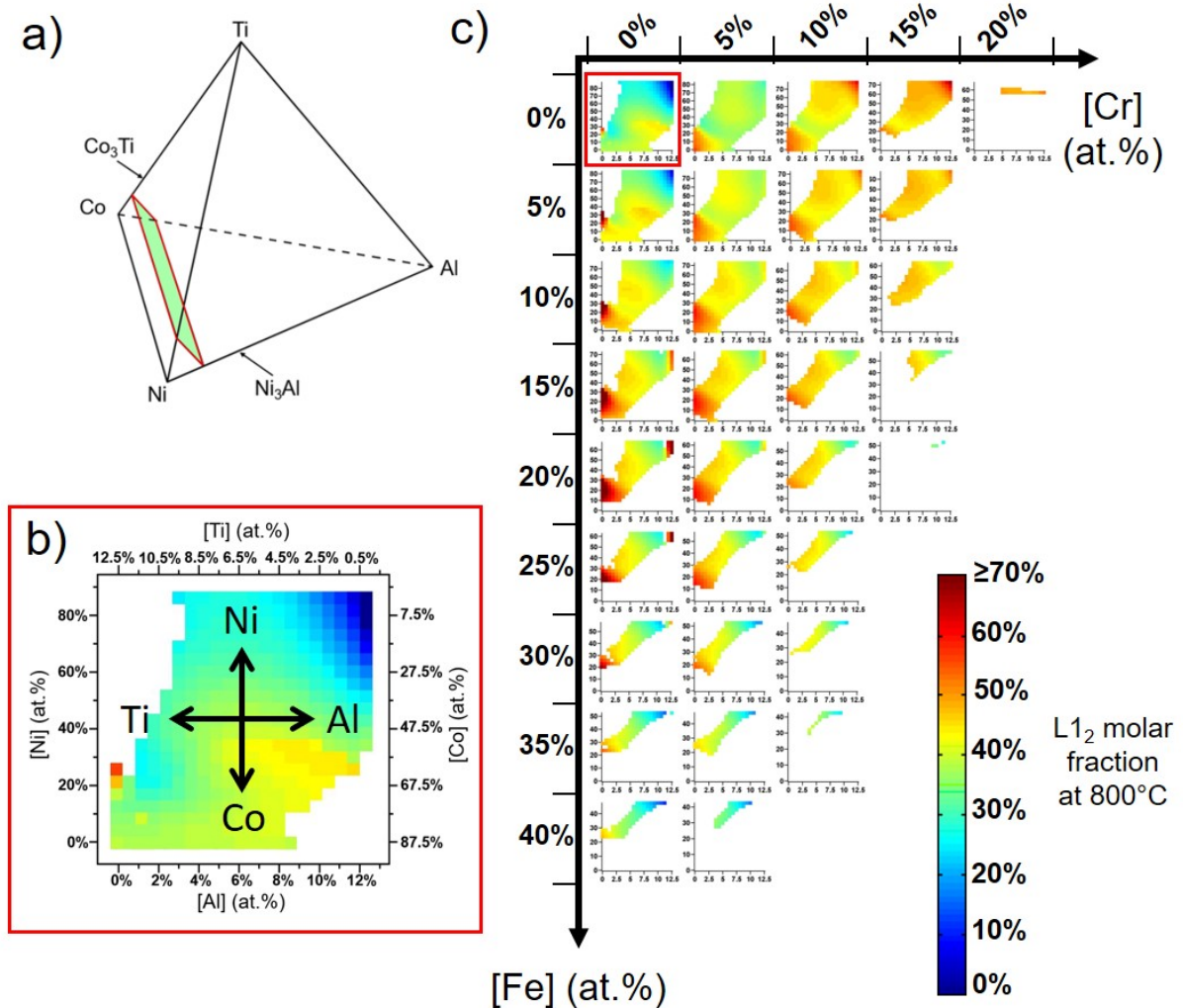


FIGURE 4.6 – a) Section (plan vert avec un contour rouge) telle que $[\text{Al}] + [\text{Ti}] = 12.5 \text{ at. } \%$ dans le diagramme quaternaire Ni-Co-Al-Ti. b) Evolution de la fraction molaire de phase L_{12} avec la composition de l’alliage pour la section représentée en a). Les calculs ont été réalisés à 800 °C avec la base TCHEA-3. Seules les compositions biphasées $\text{cfc} + L_{12}$ à 800, 900 et 1000 °C sont représentées. c) Même représentation telle que $[\text{Al}] + [\text{Ti}] = 12.5 \text{ at. } \%$ mais avec différentes concentrations de Fe et Cr. La section représentée en b) est encadrée en rouge.

Nom	Co	Cr	Fe	Ni	Al	Ti	Al+Ti
TA-4	4.4	13.1	17.5	52.5	7.5	5.0	12.5
TA-5	21.9	13.1	17.5	35	5.0	7.5	12.5
TA-6	25.2	13.1	8.8	40.4	5.5	7	12.5
TA-7	37.6	13.1	8.8	28	4.5	8	12.5

TABLE 4.3 – Compositions nominales (% at.) des compositions choisies pour l'étude cinétique expérimentale

- $[\text{Cr}] > 10$ % at. afin de garantir une résistance à l'oxydation suffisante,
- La présence d'un domaine de mise en solution (autrement dit une température de solvus suffisamment inférieure à celle du liquidus) afin de pouvoir contrôler la croissance des précipités,
- Une fraction de L_{12} équivalente pour toutes les compositions (entre 40 et 50%) afin que ce paramètre n'influence pas les propriétés mécaniques,
- Des compositions permettant d'explorer le plus largement possible le domaine d'existence des compositions biphasées cfc + L_{12}

Les deux derniers critères ont pour objectif de commencer à mettre en évidence l'influence de la composition chimique sur les propriétés cinétiques et de résistance au fluage. Comme il est largement établi que les propriétés en fluage dépendent fortement de la fraction volumique de ces précipités, on ne souhaite pas étudier l'influence de paramètre et on le garde donc constant.

Les quatre compositions retenues sont présentées dans le tableau 4.3. Toutes les compositions ont une même concentration en Cr de 13.1 % at. permettant de valider le premier critère. On souligne que, le Cr déstabilisant la phase cfc, une concentration en Cr plus élevée aurait drastiquement réduit le nombre de compositions cfc + L_{12} . La concentration totale en Al et Ti a également été fixée à 12.5 % at, ce qui permet, en première approximation, de garantir des fractions de phase L_{12} similaires. Ensuite, l'alliage TA-4 est fortement concentré en Ni (52.5 % at.). Le but de cet alliage ayant une composition proche de celles des superalliages est de servir de référence non optimisée. Dans les autres compositions, on fait varier la concentration en Fe (élevée dans TA-4 et TA-5, plus faible dans TA-6 et TA-7) et de faire des substitutions entre Co et Ni d'une part et Ti et Al d'autre part. Autrement dit, quand on augmente la concentration en Co, on diminue celle de Ni. Ainsi, on explore un vaste domaine de compositions. Par exemple, Co varie de 4.4 à 37 % at. et Ni de 28 à 52.5 % at.

4.3.4 Cinétique de coalescence des précipités de L_{12}

Pour des applications à haute température, la cinétique de coalescence des précipités a un fort impact sur la résistance mécanique. Sous l'influence de la température, les précipités vont avoir tendance à coalescer, ce qui va impacter, et le plus souvent dégrader, leur résistance mécanique. En effet, le renforcement induit par la précipitation dépend du rayon des précipités : tant que le mécanisme pré-

dominant est le cisaillement, il augmente avec le rayon puis, quand le mécanisme par contournement (ou mécanisme d'Orowan) devient plus favorable, il diminue quand le rayon augmente. Pour une fraction molaire de précipités donnée, comme c'est le cas pour les 4 compositions étudiées, la résistance au fluage sera fortement influencée par les caractéristiques de la cinétique de coalescence. L'objectif de l'étude est de comparer ces caractéristiques pour les différentes compositions.

Pour cela, chaque composition a été préparée par fusion, coulée et traitement de mise en solution à 1150 °C pendant 48 h suivi d'une trempe. Ensuite, des traitements de précipitation à 850, 900 et 950 °C ont été réalisés pour 5 durées comprises entre 30 min et 70 h. Au total, on a 60 états différents. Chacun a été caractérisé par microscopie électronique à transmission puis traitement d'images afin de déterminer le rayon moyen des précipités (figure 4.7). Des mesures de microdureté Vickers ont également été réalisées sur tous les échantillons (4.8). Cela représente donc un travail expérimental très important.

L'évolution du diamètre des précipités qui en est déduite a ensuite été tracée en fonction de la durée de vieillissement et comparée à des modèles de coalescence. Cette évolution est en bon accord avec les modèles de coalescence limitée par la diffusion dans la matrice. Les vitesses et énergie d'activation de coalescence ont également été calculées. Ensuite, la dureté a été tracée en fonction du diamètre des précipités, ce qui permet de déterminer le diamètre optimal, c'est-à-dire celui maximisant la dureté.

Les principales conclusions sont les suivantes :

- les alliages TA6 et TA7 ont des vitesses de coalescence similaires, les différences de concentrations en Co et Ni entre ces deux alliages n'influencent donc pas la cinétique. En revanche, les alliages TA4 et TA5 semblent avoir des vitesses plus élevées, ce qui indiquerait un effet de la concentration en Fe sur la cinétique.
- pour les 4 compositions, les énergies d'activation de coalescence sont élevées par rapport aux alliages standards. La composition n'a donc pas d'influence sur cette propriété, au moins dans la gamme testée.
- la morphologie des précipités de TA4 et TA5 devient moins cuboïdale que pour TA6 et TA7 au cours des traitements thermiques. La concentration en fer a donc également un effet sur la morphologie des précipités.
- bien qu'ils aient une cinétique de coalescence équivalente, TA6 a une dureté plus élevée que TA7. La composition, et plus particulièrement les concentrations en Co et Ni, ont donc une forte influence sur les propriétés mécaniques.

La composition chimique a donc globalement un effet important sur le comportement cinétique et sur les propriétés mécaniques et cet effet est complexe. Cela confirme donc la pertinence d'étudier cet aspect et ce, de manière approfondie.

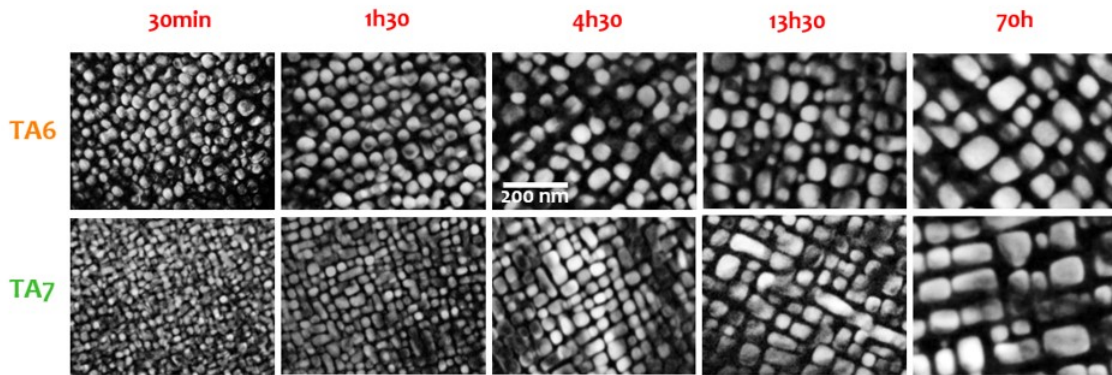


FIGURE 4.7 – Images de MET pour les états recuits à 850°C pour différentes durées des compositions TA6 et TA7. L'échelle est identique pour toutes les images.

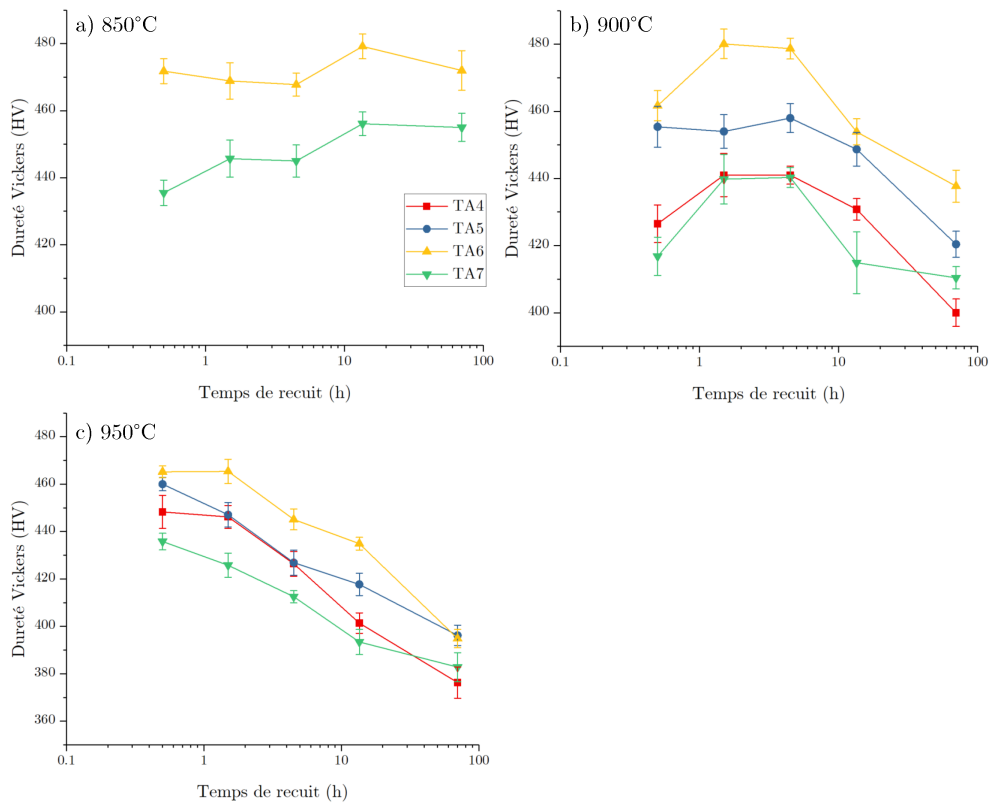


FIGURE 4.8 – Evolution de la dureté des quatre compositions étudiées en fonction de la température et durée du recuit.

4.3.5 Bilan et perspectives

Des calculs thermodynamiques massifs ont été réalisés afin d'identifier le domaine des compositions biphasées cfc + L_{12} , ce qui a permis d'y sélectionner quatre compositions d'intérêt. Grâce à une étude expérimentale de grande ampleur basée entre autre sur des élaborations et des caractérisations par MET, il a été mis en évidence que la cinétique de coalescence et la dureté sont influencées par la composition de l'alliage. Plus précisément, les compositions TA5 et TA6, soit des alliages multi-composants concentrés, ont une dureté globalement plus élevée et une cinétique de coalescence plus lente que la composition TA4, c'est-à-dire l'alliage de référence. Ces résultats sont donc prometteurs.

La première perspective est de réaliser des essais de fluage, comme initialement prévu dans notre démarche, afin de confirmer, ou non, l'effet de la composition de l'alliage. Ensuite, il sera nécessaire de mettre en place des outils pour guider la sélection de composition en amont de l'étude expérimentale. La première approche consiste à faire des simulations cinétiques, par exemple avec Prisma, le module de précipitation de ThermoCalc. Grâce à l'étude cinétique expérimentale (4.3.4), on dispose de données afin de valider cet outil et la base de données correspondante. En parallèle, il est également nécessaire de progresser dans la compréhension des mécanismes par lesquels la composition influence les propriétés cinétiques et mécaniques. Pour cela, il serait intéressant de considérer les compositions de chaque phase, plutôt que la composition nominale. La différence de paramètre de maille entre les deux phases est également à prendre en compte. L'objectif à terme est d'être en mesure de faire une deuxième sélection de compositions, plus performantes.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, on a exploré le domaine de composition des alliages multi-composants de composition complexe (ACC) monophasés cfc ou biphasés avec une matrice cfc et des précipités L_{12} . Plus précisément, on a étudié les systèmes Co-Cr-Fe-Mn-Ni et Co-Cr-Fe-Ni-Al-Ti. L'objectif principal était d'améliorer les propriétés de résistance mécanique mais on a aussi considéré d'autres propriétés telles que le coût, la résistance à la corrosion, la cinétique de coalescence et donc la stabilité thermique (3.6).

La première conclusion est que, comme pour les AHE, les ACC ne présentent pas de comportement en rupture, par rapport aux alliages métalliques déjà connus, pour les propriétés étudiées. Ainsi, ils suivent les lois de durcissement par solution solide classique, les lois de cinétique de coalescence ou encore les relations habituelles entre dureté et taille de précipités. Les paramètres dont dépendent ces lois sont influencés par la composition et on peut donc trouver des valeurs nouvelles pour certains ACC. On observe néanmoins des améliorations comme par exemple une augmentation de plus de 80 % du durcissement par solution solide par rapport à l'alliage de Cantor ou une cinétique ralentie de la coalescence de la phase L_{12} par rapport à un superalliage base nickel de référence.

L'intérêt de cette approche réside plutôt dans la recherche du meilleur compromis entre propriétés qui évoluent de manière opposée avec la composition mais qui sont néanmoins nécessaires. En effet, un alliage qui présenterait une résistance mécanique extrêmement élevée, trouvera malgré tout difficilement une application si son coût est très élevé ou si sa résistance à la corrosion est très limitée. Par définition, l'espace des compositions des ACC étant très vaste, cela augmente les possibilités de trouver ce compromis. Ainsi, on a identifié la solution solide $Co_5Cr_{10}Fe_5Mn_{50}Ni_{30}$ qui a un coût limité et de bonnes propriétés globales de résistance mécanique et de corrosion. De même, on a imposé un critère de concentration minimale en Cr pour le choix des compositions biphasées cfc + L_{12} afin de garantir une résistance à la corrosion satisfaisante. Bien que ce critère restreigne fortement les possibilités de compositions biphasées, on a malgré tout sélectionné plusieurs compositions d'intérêt grâce aux outils mis en place.

Pour tirer profit du vaste espace de compositions des ACC, des outils de calculs massifs sont nécessaires. On a illustré que la méthode CALPHAD couplée à des bases de données dédiées aux AHE était très performante pour la prédiction massive de la stabilité thermodynamique. Il faut néanmoins rappeler que, même pour des systèmes pour lesquels les bases de données sont largement documentées tels que Co-Cr-Fe-Ni-Al-Ti, il est fréquent d'avoir une zone de composition pour laquelle un désaccord entre résultats expérimentaux et prédiction est observé. C'était le cas pour certaines zones riches en Cr pour lesquelles la phase σ n'était pas prédite pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni (section 3.3.3). On l'a également observé dans le système Co-Cr-Fe-Ni-Al-Ti dans les zones riches en Fe, Co et Ti, pour lesquelles des compositions étaient, à tort, prédites monophasées L_{12} . Les validations expérimentales restent donc indispensables.

Ces calculs massifs génèrent de grande quantité de données. Il apparaît que des outils de visualisation spécifiques, selon le système et/ou la propriété étudiée, permettent de les exploiter au mieux. Ainsi, une représentation du domaine de composition Co-Cr-Fe-Mn-Ni avait été établie pour l'étude de la stabilité thermodynamique (Figure 3.6). Pour représenter le durcissement par solution solide du même système, le système d'axes a été modifié afin de mieux représenter les zones de DSS élevé (Figure 4.2). Pour la stabilité thermodynamique du système Co-Cr-Fe-Ni-Al-Ti, des sections du diagramme quaternaire Co-Ni-Al-Ti mettaient mieux en valeur le rôle de chaque élément.

De tels outils de calculs massifs sont à développer pour toutes les propriétés que l'on souhaite étudier. Il est simple de le faire pour le coût. Pour la corrosion, on peut utiliser la concentration en Cr comme premier indicateur. Pour les autres propriétés, la première étape consiste à collecter des données expérimentales. On peut alors valider le fait que les modèles existants sont utilisables, quitte à être adaptés comme cela a été fait pour le modèle de DSS de Varvenne et al. Ensuite on peut déterminer les valeurs des paramètres d'entrée souvent nécessaires. Cette première étape est en cours pour la cinétique de coalescence des précipités de L_{12} pour le système Co-Cr-Fe-Ni-Al-Ti. A terme, il sera nécessaire de faire de même pour les propriétés de fluage, de ductilité et de corrosion.

Enfin, dans ce chapitre, l'optimisation multi-propriétés des solutions solides et de la précipitation de

phase L_{12} dans une matrice cfc ont été étudiées en parallèle. Il s'avère maintenant que ces deux approches sont à combiner. En effet, même après optimisation, la résistance mécanique des solutions solides reste trop limitée pour de nombreuses applications. Il faut donc envisager un mécanisme de durcissement supplémentaire, tel que la précipitation (de phase L_{12} ou de carbures). Par ailleurs, la prochaine étape de sélection de compositions d'intérêt pour les alliages biphasés cfc + L_{12} du système Co-Cr-Fe-Ni-Al-Ti se fera en considérant les compositions de chacune des phases. Les résultats rassemblés sur les solutions solides cfc du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni seront donc un atout.

Chapitre 5

Architecturation chimique : vers un nouveau mécanisme de durcissement

Ces travaux sont issus du projet ANR Jeunes Chercheuses Jeunes Chercheuses, intitulé CAMEL et dont je suis la porteuse.

5.1 Concept d'architecturation chimique

5.1.1 Contexte

Les alliages métalliques sont indispensables pour de nombreuses applications industrielles, telles que la production d'énergie, l'aéronautique ou encore le secteur automobile. Les propriétés mécaniques des familles d'alliages existantes, tels que les aciers ou les super-alliages, ont été largement améliorées grâce au contrôle de la microstructure et à des ajustements de la composition chimique. Mais ces stratégies semblent atteindre leur limite alors qu'il existe encore des zones vides dans les cartes de propriétés d'Ashby, en particulier sur la carte "Résistance mécanique - ductilité" (Figure 4.1). Augmenter la résistance mécanique se fait le plus souvent au détriment de la ductilité pour deux raisons principales [19]. Tout d'abord, la plupart des stratégies conventionnelles de durcissement reposent sur la formation de phases dures mais fragiles et/ou d'interfaces fragilisantes (c'est-à-dire au niveau desquelles les contraintes sont localisées). Ensuite, selon le critère de Considère¹, quand la contrainte devient égale au taux d'érouissage, la contrainte se localise, ce qui entraîne ensuite la rupture du

1. Conférence "Filling gaps in materials space : challenges and methods", par Yves Bréchet, Collège de France, 2013.

matériau. Autrement dit, pour un taux d'écroutissage constant, augmenter la limite d'élasticité va inévitablement diminuer la ductilité.

Pour dépasser ce compromis entre résistance mécanique et ductilité, de nouvelles familles d'alliages, telles que les aciers "dual-phase" [83], les aciers TRIP et/ou TWIP [84] ou encore les structures harmoniques [85] sont basées sur des nouvelles stratégies de durcissement, visant à augmenter l'écroutissage. Dans la lignée de ces nouveaux développements, je propose les fluctuations de composition chimique comme un potentiel mécanisme de durcissement innovant. Cette idée est inspirée des premiers stades de la décomposition spinodale, dans lesquels des gradients chimiques sont présents entre les deux phases en formation et ce, à une échelle nanométrique. Les microstructures spinodales peuvent induire une augmentation de la limite d'élasticité, qui pourrait être due à des déformations locales et cohérentes de la structure cristalline [86]. Mais cette augmentation est très sensible aux conditions d'élaboration et n'existe que pour des compositions spécifiques et limitées [87]. De plus, les microstructures spinodales peuvent parfois induire une fragilisation [88]. Pour éviter ces inconvénients, les fluctuations de composition sont incluses dans un nouveau type de microstructure, nommée "alliages chimiquement architecturés". La première différence est la longueur caractéristique des fluctuations, qui sera micronique au lieu de nanométrique. Ces distances plus grandes devraient permettre un empilement et une multiplication des dislocations pendant la déformation, ce qui est en faveur de l'écroutissage [85] et donc, comme on l'a vu, de la ductilité. La deuxième différence est le procédé d'élaboration, qui reposera non pas sur les coulées et traitements thermomécaniques mais sur la métallurgie des poudres. Cela devrait faciliter le contrôle de la microstructure.

Les alliages à haute entropie ou, plus largement, les alliages multi-composants de composition complexe ont été sélectionnés comme premier candidat pour mettre en oeuvre ce nouveau mécanisme de durcissement. Plus précisément, on a choisi le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. En effet, nos études approfondies sur ce système ont montré que :

- il existe un vaste domaine de stabilité en composition pour la solution solide cfc (section 3.3), ce qui est favorable à la formation de gradients chimiques,
- le durcissement par solution solide varie avec la composition (section 3.4), ce qui devrait être favorable au durcissement

On pourra également s'appuyer sur l'expertise développée en terme d'élaboration, de préparation d'échantillons, de caractérisations.

5.1.2 Description de la microstructure visée

La microstructure visée pour les alliages chimiquement architecturés est représenté sur la Figure 5.1. Le point principal est le gradient chimique de composition à l'échelle micronique (Figure 5.1c). L'idée est de créer une variation continue entre les deux compositions A et B ayant la même structure cristallographique mais des paramètres de maille suffisamment différents afin d'induire des déformations

locales de cohérence et ainsi, comme dans la décomposition spinodale, de générer un durcissement. A l'échelle mésoscopique (Figure 5.1d), les gradients chimiques vont former un réseau non continu en 3D et ils seront entourés par des domaines de composition A ou B d'une dimension de l'ordre de la dizaine de micromètre, afin de favoriser l'empilement et la multiplication des dislocations. A l'échelle micronique ou submicronique, les domaines de composition A et B contiendront également des joints de grains. Enfin, à l'échelle atomique, on aura une solution solide multi-composants, caractéristique des alliages AHE.

La microstructure des alliages chimiquement architecturés est caractérisée par de nombreux paramètres : les compositions A et B ainsi que les dimensions caractéristiques de leurs domaines, la largeur du gradient, la fraction volumique de chaque phase, la taille de grains ... A terme, ces paramètres permettront avantageusement de contrôler finement les caractéristiques mécaniques. Mais ils rendent également l'étude plus complexe : en effet, il n'est pas réaliste de tester expérimentalement tous ces paramètres. On a donc choisi de combiner une démarche expérimentale et de simulation mécanique.

Pour mettre en oeuvre la démarche expérimentale, on fixe, dans un premier temps, les paramètres suivants : les compositions A et B, les dimensions de leur domaine et leur fraction volumique. L'idée est de se concentrer, dans un premier temps, sur les caractéristiques du gradient chimique qui est la principale nouveauté de cette microstructure. Pour la composition A, on a choisi l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi car il présente déjà des propriétés mécaniques prometteuses à l'état massif. Néanmoins, sa limite d'élasticité étant limitée, lui ajouter un mécanisme de durcissement lui serait bénéfique. Pour la composition B, on a choisi le nickel pur. Ainsi, les compositions A et B ont la même structure cristalline (cubiques à faces centrées) et appartiennent au même domaine sur un diagramme de phase (Figure 3.2), ce qui est favorable à la formation d'un gradient chimique continu et cohérent entre les deux. Par ailleurs, Ni a la différence de paramètre de maille avec l'alliage CoCrFeMnNi la plus importante de tout le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Avec des paramètres de 0.360 et 0.352 nm respectivement pour CoCrFeMnNi et Ni [89], la différence paramétrique est de 2 %. Pour des raisons de simplicité, on choisit des proportions équivolumiques pour A et B. Enfin, concernant les dimensions des domaines, on vise une valeur de l'ordre de la dizaine de micromètres, qui est affinée en fonction des contraintes techniques (section 5.2.1).

5.1.3 Objectifs

L'objectif général de ce projet sur les alliages chimiquement architecturés est de déterminer si l'architecturation chimique est effectivement un mécanisme de durcissement et, le cas échéant, quelles sont les caractéristiques microstructurales qui la contrôlent. Si la réponse est positive, on pourra, à terme, appliquer et adapter l'architecturation chimique à de nombreuses familles d'alliages pour répondre à différents cahiers des charges. Pour établir la preuve de concept de l'architecturation chimique, on l'applique tout d'abord à une famille d'alliages (i.e. : les AHE, ou plus généralement les alliages

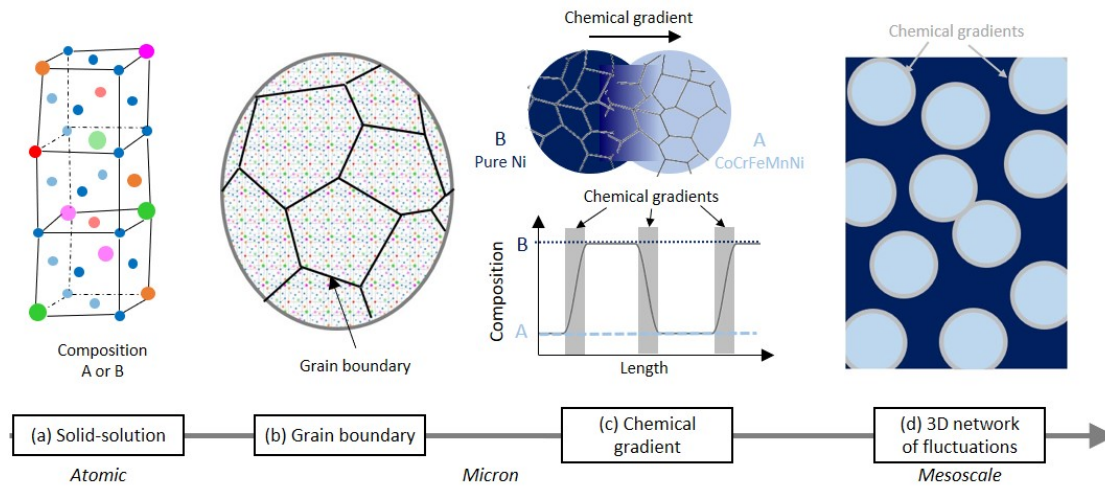


FIGURE 5.1 – Schéma de principe de la microstructure des alliages chimiquement architecturés. La microstructure est représentée à différentes échelles.

multi-composants de composition complexe) et on combine une approche expérimentale et de simulation mécanique. L'approche expérimentale a pour but d'identifier les paramètres microstructuraux critiques et leurs mécanismes d'action sur les propriétés mécaniques. On se concentre principalement sur les paramètres influençant le gradient chimique, c'est-à-dire l'aspect le plus novateur de cette microstructure. La simulation mécanique a pour but de compléter la compréhension des mécanismes et d'optimiser tous les paramètres microstructuraux. A noter que les résultats expérimentaux seront un support pour établir et valider des modèles de simulation mécanique. La démarche de simulation, qui n'a pas encore été mise en oeuvre, est décrite dans la section 6.2.3. Dans ce chapitre, on présente la première phase de la démarche expérimentale avec les deux objectifs suivants :

- mettre en place un procédé d'élaboration des alliages chimiquement architecturés,
- établir l'effet de l'archituration chimique sur les propriétés mécaniques de durcissement et d'écrouissage.

Pour le premier objectif, on a retenu la métallurgie des poudres car c'est une technique adaptée aux matériaux composites et qui possède un nombre important de paramètres ajustables, qui sont autant de leviers de contrôle de la microstructure. Le choix du procédé de fabrication de la poudre a fait l'objet d'une étude (section 5.2.1). Pour la densification de la poudre, on a sélectionné le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) car il permet un chauffage et un refroidissement rapide [90, 91], ce qui devrait être favorable au contrôle de la formation du gradient chimique, qui est métastable par définition.

Pour le deuxième objectif, on a choisi d'étudier non seulement des AHE architecturés mais également l'AHE pur et du Ni pur élaborés avec le même procédé. Ces matériaux de référence seront eux aussi caractérisés et comparés avec les AHE architecturés.

5.2 Mise en place du procédé d'élaboration

Pour cette partie, j'ai encadré deux stages de niveau M2 : Pierre-André Goujon (2017) et Glwadys Garcin (2018).

5.2.1 Préparation de la poudre : broyage ou atomisation ?

La métallurgie des poudres a été retenue comme procédé pour élaborer les alliages chimiquement architecturés. La première étape est donc d'obtenir des poudres. On peut trouver sans difficulté des poudres de Ni commerciales mais ce n'est pas le cas pour l'AHE CoCrFeMnNi. Notre première idée a donc été de produire une poudre de CoCrFeMnNi par broyage, en utilisant ainsi les équipements de l'ICMPE. Pour cela, on a d'abord produit un alliage massif sous forme de ruban, en combinant fusion et trempe rapide sur roue (i.e. : melt-spinning) puis on a testé différents types de broyage (planétaire ou cryogénique) et différentes durées. On a ainsi montré que, au-delà de 0.5 h de broyage planétaire, la poudre colle au creuset du broyage, endommageant l'équipement sans pour autant diminuer la granulométrie. Le broyage cryogénique diminue la granulométrie tout en induisant une forte anisotropie (Figure 5.2a et a'). Cela s'explique par les propriétés mécaniques intrinsèques de l'alliage CoCrFeMnNi, dont la ductilité est connue pour augmenter, de manière inhabituelle, à température cryogénique [57]. En s'appuyant sur ces résultats, on a mis en place un procédé en deux étapes : un broyage cryogénique d'1 h suivi d'un broyage planétaire de 0.5 h (Figure 5.2b et b'). On obtient ainsi une poudre approximativement sphérique, d'une taille d'environ 80 μm et monophasée cfc, que l'on considère satisfaisante. Cette poudre a ensuite pu être densifiée avec succès.

Néanmoins, ce procédé en deux étapes présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, étant en deux étapes et impliquant un broyage cryogénique, il est complexe. Ensuite, le rendement est faible. Enfin, les conditions de broyage ayant été optimisées pour limiter le collage au creuset, on ne peut contrôler la granulométrie de la poudre. En particulier, il sera difficile d'obtenir une poudre plus fine. Le broyage n'a donc pas été retenu.

On s'est alors orienté vers l'atomisation par voie gazeuse via une prestation externe. Ce procédé, certes plus coûteux, permet d'obtenir une poudre sphérique et avec une distribution de taille satisfaisante (Figure 5.3a). Il s'est avéré que la surface était fortement oxydée (Figure 5.3b), ce qui est problématique étant donné que c'est l'emplacement où le gradient chimique va se former. Un traitement chimique de désoxydation a donc été mis en place et s'est révélé efficace (Figure 5.3c). Cette poudre a ensuite été densifiée par frittage.

5.2.2 Densification par frittage

L'étape de frittage a deux principaux objectifs :

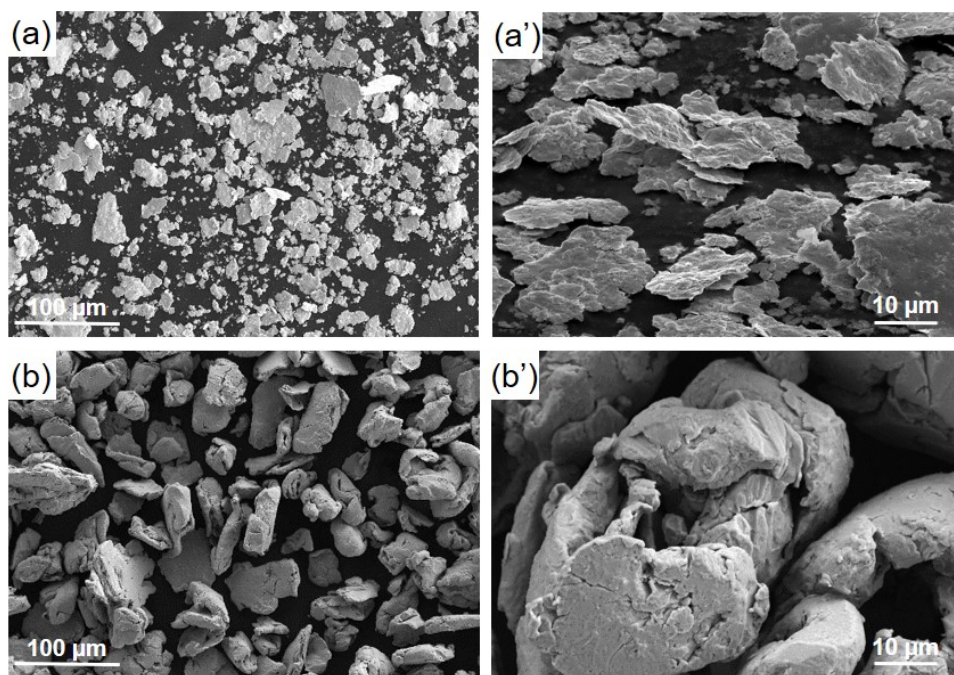


FIGURE 5.2 – Images MEB de la poudre CoCrFeMnNi obtenue par broyage cryogénique de 2 h (a et a') ou par le procédé en deux étapes (1h de broyage cryogénique suivie de 0.5 h de broyage planétaire) (b et b') [92].

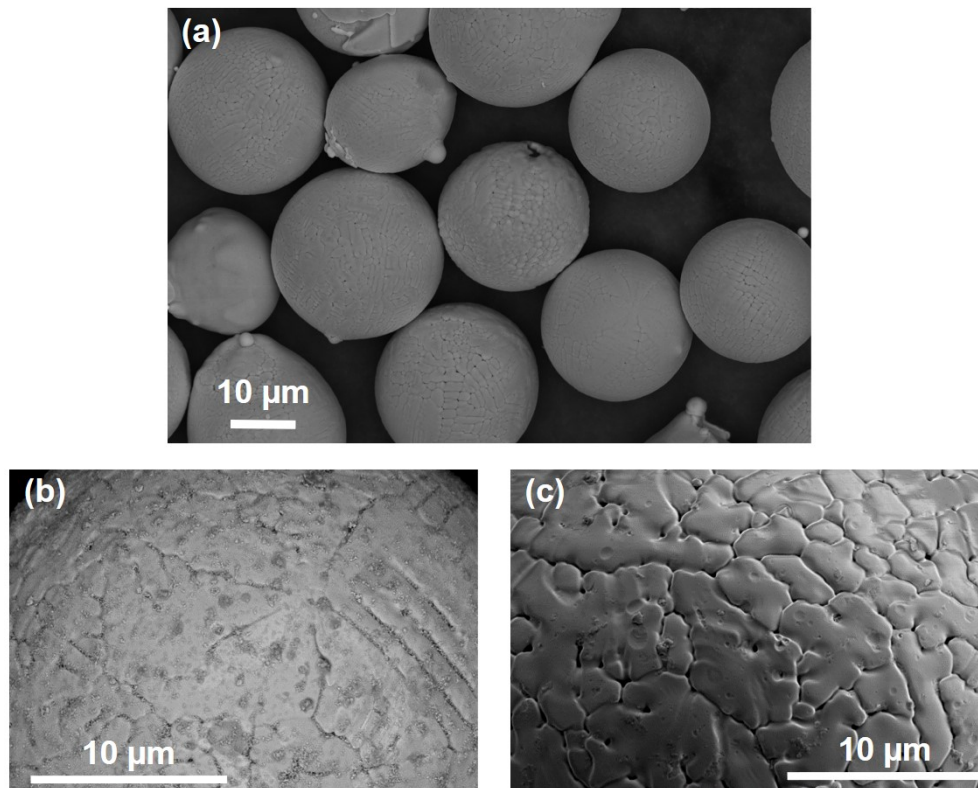


FIGURE 5.3 – Images MEB en mode BSE (BackScattered Electron) de la poudre atomisée CoCrFeMnNi. (a) Poudre tamisée entre 20 et 36 μm . Zoom sur la surface avant (b) et après (c) le traitement de désoxydation.

- densifier les poudres afin d'obtenir un matériau massif,
- former le gradient chimique entre les poudres d'AHE d'une part et de Ni d'autre part.

Cette étape pourrait également induire la formation de phases secondaires non désirées, ce qui sera à vérifier lors de la caractérisation microstructurale. Enfin, une croissance des grains (i.e. : des zones de même orientation cristallographique) est très probable.

On a utilisé le Fuji 515S SPS de la plateforme Ile de France de frittage, qui se trouve à l'ICMPE. On a choisi un moule dont le diamètre est de 10 mm. En frittant environ 2 g de poudre, on obtient ainsi des pastilles d'une épaisseur d'environ 3 mm. Ces dimensions relativement faibles rendent complexes la préparation des échantillons, en particulier pour les essais mécaniques (section 5.3.2) mais on peut ainsi appliquer des pressions suffisamment importantes, tout en restant dans les capacités de la machine. Des essais préliminaires sur la poudre AHE seule ont d'abord été réalisés. En particulier, on a enregistré les courbes de retrait (i.e. : diminution de l'épaisseur de la pastille) en fonction de la température et en l'absence de pression. La température de 850 °C a ainsi été identifiée comme suffisamment élevée pour induire le frittage. Il faut souligner que le frittage dépend fortement du matériau et des conditions d'application de la pression. On est donc amené à ajuster les paramètres de frittage tout au long de l'étude.

Les conditions suivantes ont été retenues : le frittage est réalisé sous vide, on augmente la température jusqu'à 850 °C avec une vitesse de 100 °C.min⁻¹. Une fois que la température de palier est atteinte, on applique une pression de 100 MPa et on maintient pendant 5 ou 15 minutes. Ces conditions ont permis d'obtenir une porosité satisfaisante, c'est-à-dire inférieure à 1 % pour l'AHE pur et le mélange AHE + Ni, autrement dit l'AHE architecturé. Mais pour densifier totalement la poudre de Ni pur, il a fallu augmenter la pression jusqu'à 200 MPa. Cela est probablement dû au fait que la température de fusion de Ni est plus élevée que celle du AHE (1455 °C et 1340 °C respectivement pour Ni et CoCr-FeMnNi). Pour les pastilles contenant du AHE, des carbures, principalement de Cr, ont été observés en surface. Une contamination par le moule en graphite a donc eu lieu. Par la suite, les échantillons ont été préparés de telle sorte que l'on utilise uniquement le coeur des pastilles, qui n'est pas contaminé.

5.3 Caractérisation microstructurale et mécanique des premiers AHE architecturés

Ces travaux sont en partie issus du post-doctorat de Diaa Mereib (2019 - 2020) que j'encadre.

5.3.1 Description de la microstructure

Les premiers AHE architecturés, soit le mélange de poudres de AHE et de Ni frittés à 850°C avec un palier de 5 ou 15 min, ont été caractérisés en détail du point de vue de leur microstructure par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage couplée à de l'EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) et de l'EBSD (Electron BackScattered Diffraction) (Figures 5.4 et 5.5). Les principales conclusions sont les suivantes :

- les matériaux sont complètement densifiés. En accord avec les mesures de densité, aucune porosité n'est observée,
- la distribution des deux phases AHE et Ni est relativement homogène. Plus précisément, les particules sphériques de AHE, qui sont parfois légèrement agglomérées, sont entourées par une matrice de Ni percolante,
- aucune phase non désirée, tels que des composés intermétalliques, n'a précipité pendant le frittage. On observe néanmoins quelques oxydes dus à la contamination en oxygène,
- les domaines de AHE et de Ni sont sous-divisés en grains² et de taille moyenne d'environ 8 μm ,
- un réseau 3D de gradients chimiques a effectivement été formé entre les domaines de AHE et de Ni. Sa largeur est de l'ordre de 10 μm .

On a donc réussi à élaborer la microstructure visée pour les AHE architecturés (section 5.1.2). On a néanmoins relevé trois points inattendus. Tout d'abord, la largeur du gradient, de l'ordre de 10 μm , est relativement grande par rapport à celle des domaines de AHE et Ni pur (environ 30 μm). Leur croissance, qui a eu lieu en seulement 5 ou 15 min de frittage, est donc rapide. Cela confirme le fait que le choix du SPS, qui permet un chauffage rapide, était pertinent. Cela montre également que diminuer cette largeur sera complexe. Ensuite, les caractéristiques microstructurales sont identiques pour les échantillons frittés 5 ou 15 min. La formation de la microstructure est donc rapide et la durée du palier ne sera pas un paramètre pertinent pour contrôler la microstructure et en particulier la largeur du gradient. Enfin, Mn a diffusé dans la quasi-totalité de la phase Ni, contrairement aux autres éléments. Cela s'explique par son coefficient de diffusion dans CoCrFeMnNi, qui est supérieur à celui des autres éléments (section 3.5.1). Comme cela tend à diminuer la différence de paramètre de maille entre la phase AHE et la phase Ni et donc probablement l'effet durcissant du gradient, il s'agit d'un effet qui pourrait être défavorable et que l'on espère limiter conjointement avec la largeur du gradient.

De plus, cette microstructure sans précédent nécessite de clarifier certains termes afin de mieux qualifier les gradients chimiques. En effet, comme les interfaces, ces gradients chimiques sont localisés à la séparation entre deux phases (i.e. : Ni et AHE). Cependant, ayant une largeur de 10 μm , ils ne sont pas, de toute évidence, bi-dimensionnels et ils ont une fraction volumique significative, comme

2. Il ne s'agit pas ici de grains de poudre mais bien de zones de même orientation cristallographique.

une phase. De plus, ils ne semblent induire aucune incohérence cristallographique et ils sont très certainement eux aussi cristallins, de structure cfc. Mais, de manière intrinsèque, leur composition n'est pas constante spatialement. Pour illustrer leur nature hybride, on propose de nommer "interphase" le réseau de gradients chimiques.

Pour finir, les pastilles de AHE purs et de Ni purs ont des microstructures comparables en terme de porosité, contamination par des oxydes et taille de grains. Elles seront donc effectivement adaptées pour servir de référence pour l'étude des propriétés mécaniques.

5.3.2 Propriétés mécaniques

Grâce au succès de l'élaboration des AHE architecturés, on peut mettre en oeuvre des mesures des propriétés mécaniques. Pour s'adapter aux dimensions des pastilles, on a préparé des éprouvettes de forme parallélépipédique d'une hauteur d'environ 4 mm et d'une section de 2,5*2,5 mm² et on a choisi les essais de compression. La préparation des éprouvettes est une étape longue et complexe. Leur faible hauteur ne permet pas d'utiliser un extensomètre lors des essais, rendant la mesure du déplacement peu précise. Les faibles dimensions des pastilles sont donc un point limitant pour mesurer les propriétés mécaniques.

Les courbes de compression sont représentées sur la figure 5.6 pour les AHE architecturés ainsi que pour les matériaux de référence AHE pur et Ni pur. Les limites d'élasticité sont de 370, 331 et 120 MPa respectivement pour les AHE purs, AHE architecturés et Ni purs. Par ailleurs, les taux d'écroutissage sont équivalents pour tous les matériaux. L'architecture n'a donc pas permis d'améliorer cette propriété mais l'a au moins maintenue.

L'AHE architecturé ne permet pas de surpasser les propriétés du AHE pur mais, sachant qu'il est composé pour moitié de Ni, soit un matériau avec une limite d'élasticité faible, il est plus pertinent de comparer la limite d'élasticité de l'AHE architecturé à celle prédite par une loi de mélange, comme dans les matériaux composites [94]. Dans cette loi, on considère que la contribution de chaque phase dépend de sa fraction volumique et de sa résistance mécanique à l'état monphasé. Dans notre cas, on ajoute un troisième terme qui rend compte de l'effet de l'interphase mais aussi d'une éventuelle interaction mécanique entre les phases, qui est observée pour certains matériaux composites [95]. On appelle ce terme la contribution de l'architecture chimique et on le note σ_{chem} .

$$\sigma_{y,(AHE+Ni)} = f_{AHE} * \sigma_{y,AHE} + f_{Ni} * \sigma_{y,Ni} + \sigma_{chem}$$

Avec $\sigma_{y,i}$ et f_i respectivement la limite d'élasticité et la fraction volumique de la phase i. En utilisant les limites d'élasticité mesurées expérimentalement pour les AHE architecturés et les matériaux de référence, on en déduit que la contribution de l'architecture est de 86 MPa, soit 26 % de la limite d'élasticité du AHE architecturé (Figure 5.6). On peut également analyser la contribution de chaque

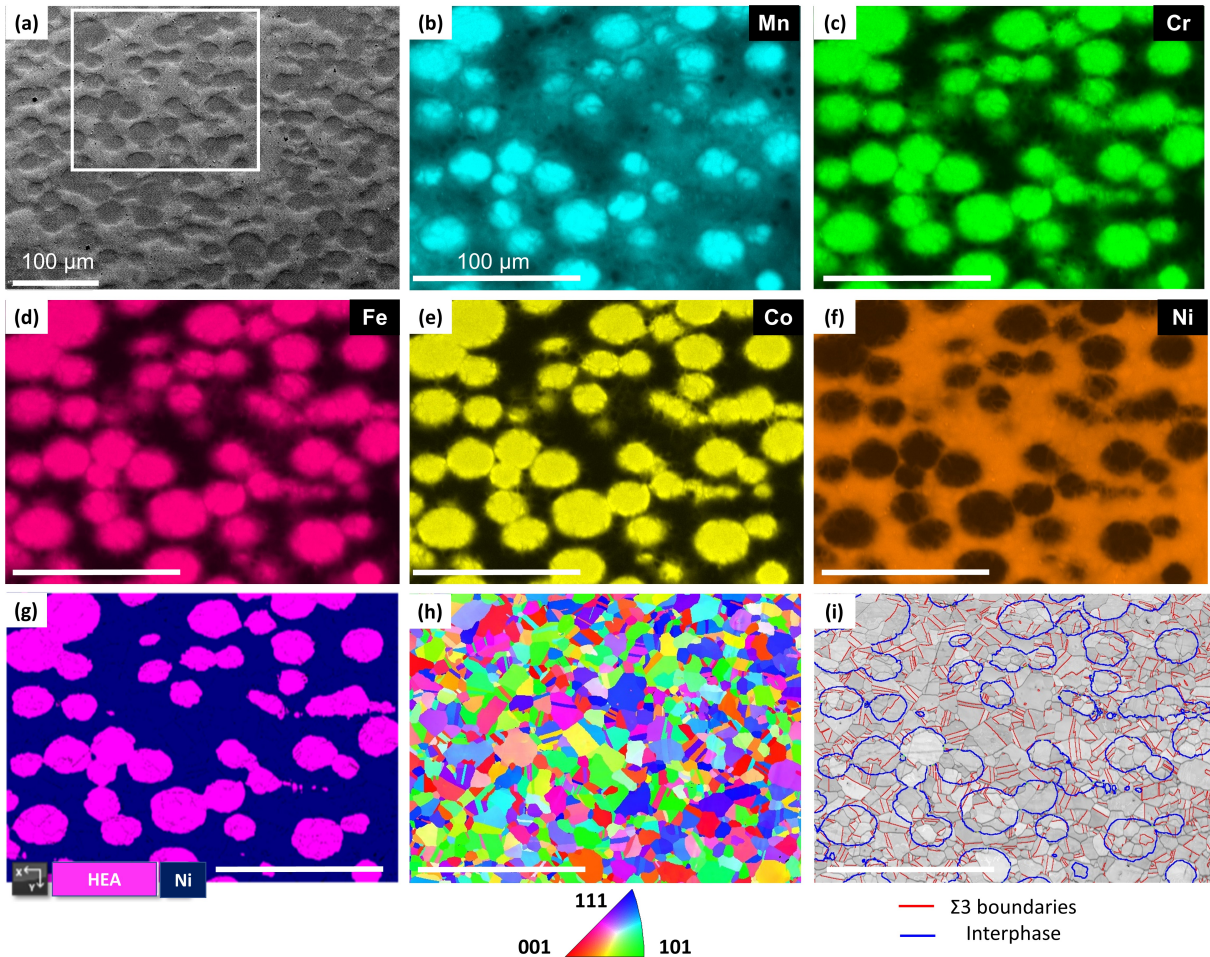


FIGURE 5.4 – Caractérisation EDS couplée à de l'EBSd d'un AHE architecturé (mélange HEA + Ni) fritté pendant 5 min. (a) Image MEB (mode BSE). Le rectangle blanc indique la zone de la cartographie EDS-EBSd. (b, c, d, e et f) Cartographies EDS de Mn, Cr, Fe, Co et Ni respectivement. (g) Répartition des phases AHE et Ni, (h) Carte d'orientation cristallographique. Le triangle stéréographique correspondant est indiqué en bas, (i) Image de contrastes de bandes sur laquelle sont superposés les joints $\Sigma 3$ et les interphases (c'est-à-dire la limite entre les phases AHE et Ni). L'échelle est identique de (b) à (i) [93].

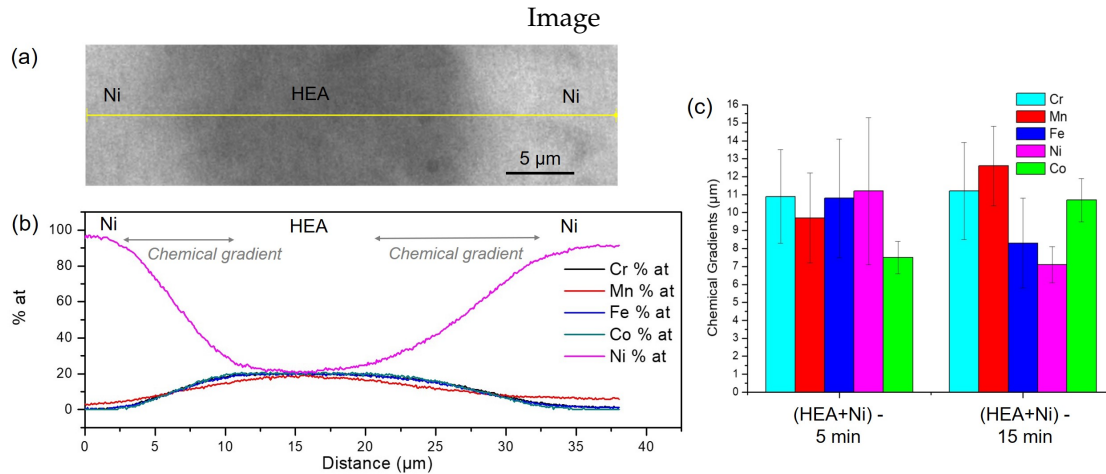


FIGURE 5.5 – Caractérisation du gradient chimique dans les AHE architecturés. (a) Image MEB de (HEA+Ni)-15min. La ligne jaune localise le profil EDS qui est tracé en (b). (c) Largeurs moyennes du gradient chimique pour 5 ou 15 minutes de frittage [93].

mécanisme de durcissement. On utilise les coefficients de Hall & Petch de la littérature [96, 21], qui sont en bon accord avec les tailles de grains et les limites d'élasticité mesurées sur nos matériaux de référence. On calcule ainsi des contributions de 56, 26 et 23 % respectivement pour les joints de grains, l'architecture chimique et la solution solide (Figure 5.6). L'effet durcissant de l'architecture n'est donc pas le principal mais il est néanmoins significatif.

5.4 Bilan

Par frittage SPS de poudres du AHE CoCrFeMnNi et de Ni, on a élaboré pour la première fois un alliage métallique chimiquement architecturé. On a identifié les paramètres d'élaboration permettant d'obtenir un matériau complètement densifié avec la microstructure recherchée. Plus précisément, ce matériau est composé de domaines sphériques d'AHE, entourés par une matrice de Ni et d'un réseau de gradients chimiques qui se localise à leur interface. Ce gradient est une variation chimique continue tout en conservant la même structure cristallographique et ce, sur une largeur de l'ordre de 10 μm. Sa fraction volumique étant donc conséquente, on l'appelle interphase. Des essais mécaniques ont montré que l'architecture chimique induisait un durcissement supplémentaire. Par rapport à un mélange de AHE et de Ni sans interaction mécanique ni gradient chimique, cette contribution est de l'ordre de 25 %.

On a donc mis en place avec succès un procédé d'élaboration pour les AHE chimiquement architecturés mais l'effet de l'architecture chimique sur les propriétés mécaniques n'est que partiellement

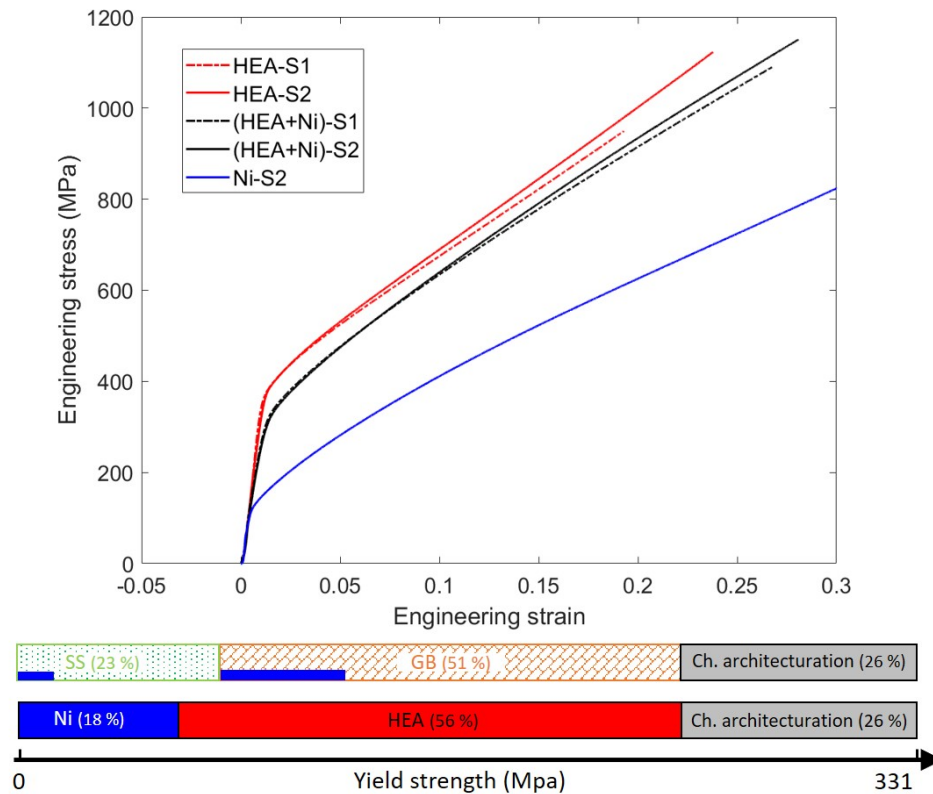


FIGURE 5.6 – Essais de compression sur les AHE architecturés et sur les matériaux de référence AHE et Ni pur (S1 et S2 : frittés 5 ou 15 min respectivement). La première ligne indique la contribution au durcissement de la solution solide (SS, la contribution de Peierls y est également incluse), des joints de grains (GB) et de l'architecture chimique (Ch. architecture). Sur la deuxième ligne, les contributions au durcissement sont indiquées en fonction des phases [93].

établi. En effet, pour le moment, on ne peut distinguer l'effet de l'interphase de celui d'une potentielle interaction mécanique entre les deux phases AHE et Ni. Or, seul le premier effet est novateur. En effet, le deuxième a déjà été observé dans des matériaux composites [95]. De plus, l'effet de l'architecture mesuré ici est significatif mais néanmoins limité. On peut se demander si cela justifie de mettre en oeuvre un procédé d'élaboration relativement complexe (i.e. : la métallurgie des poudres) et de former un matériau métastable. Néanmoins, les alliages chimiquement architecturés ont l'avantage d'avoir un nombre important de caractéristiques qui génèrent donc une grande richesse microstructurale. L'effet de l'architecture pourrait être amplifié.

Pour conclure, ces premiers résultats sont encourageants. Mais une étude plus approfondie est nécessaire pour valider le potentiel prometteur, ou non, des alliages chimiquement architecturés. Ces perspectives sont détaillées dans la section 6.2.

Chapitre 6

Orientations pour le futur

Ce chapitre présente mes trois principaux axes de recherche pour les années à venir. Les deux premiers, qui portent sur l'optimisation multi-propriétés des alliages multi-composants de composition complexe (ACC) et l'architecturation chimique, font suite aux travaux présentés dans les chapitres 4 et 5 respectivement. Pour le troisième, il s'agit de la définition d'une nouvelle thématique, qui a pour finalité de contribuer à diminuer l'impact écologique des alliages métalliques. Ce troisième axe implique, entre autre, de participer à la création d'une communauté autour de ces enjeux, et ce au moins à l'échelle nationale. Il est encore en cours de développement.

6.1 Optimisation multi-propriétés des alliages multi-composants de composition complexe (ACC)

Dans le chapitre 3, on a mis en place des outils permettant de simuler la stabilité thermodynamique et le durcissement par solution solide au sein du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Ensuite, dans le chapitre 4, on a utilisé ses outils pour choisir des compositions d'intérêts au sein du vaste domaine de composition chimique des alliages multi-composants de composition complexe (ACC). On a été amené à prendre en compte d'autres propriétés, telles que le coût et la résistance à la corrosion, pour affiner et rendre plus pertinente cette sélection. L'objectif est maintenant d'appliquer cette même démarche pour des cas industriels, qui engendrent un cahier des charges concret. De plus, les applications industrielles nécessitent de prendre en compte des propriétés telles que la résistance au fluage ou à la corrosion, qui ne sont pas modélisées, ou de manière simplifiée, par notre démarche actuelle. Le deuxième objectif est donc de rassembler des données expérimentales concernant l'évolution de ces propriétés avec la composition pour les ACC. A terme, on mettra en place des outils de simulation massive pour ces propriétés plus complexes.

6.1.1 Identification d'ACC pour l'industrie pétrochimique

Pour ces travaux, j'ai encadré le stage de fin d'études d'ingénieur de Clément Vary (2020).

Contexte et démarche

Manoir Pîtres, un site du groupe Manoir Industries, est spécialisé dans la production de pièces métalliques complexes. Un de ses cœurs de métier est la réalisation de tubes en aciers réfractaires (haute teneur en Ni et Cr) par fonderie en centrifugation pour des applications en conditions extrêmes. Ces pièces sont majoritairement destinées à la constitution de fours pour l'industrie pétrochimique. Par exemple, dans les fours de vapocraquage, de l'éthylène est produit en continu. Les tubes y sont soumis à des températures élevées et à un environnement corrosif. Un arrêt de production, pour l'entretien ou le remplacement des tubes, engendre des pertes de l'ordre de 100 k€ par jour. Augmenter la durée de vie des tubes représente donc un fort enjeu économique. Les matériaux actuellement utilisés sont des aciers spéciaux à forte teneur en Ni et Cr. Leur microstructure est composée d'une matrice austénitique (c'est-à-dire cubique à faces centrées) renforcée par des carbures. La précipitation de ces carbures a déjà été largement optimisée. Une nouvelle solution potentielle d'amélioration consiste maintenant à faire évoluer la composition de la matrice, en s'éloignant éventuellement fortement du domaine de composition classique. Autrement dit, il s'agit d'explorer le domaine de composition des ACC monophasés afin d'optimiser la résistance au fluage, à la corrosion et le coût. Si des compositions prometteuses sont identifiées, dans un deuxième temps, elles seront renforcées par des carbures, dont la précipitation devra à nouveau être optimisée. C'est dans ce contexte que s'inscrit ma collaboration avec Manoir Pîtres.

Cette étude s'appuie sur les résultats obtenus lors d'une précédente collaboration avec Manoir Pîtres en 2017. Le potentiel en fluage à hautes températures de deux AHE monophasés, l'alliage de Cantor $CoCrFeMnNi$ et l'alliage $(CoCrFeMn)_{40}Ni_{60}$, avait été testé expérimentalement. On avait également étudié l'alliage $Cr_{24.5}Fe_{38.6}Mn_1Ni_{33.9}Si_2$, qui correspond à la matrice austénitique de l'alliage XMR, un alliage produit et commercialisé par Manoir. On a ainsi un comportement de référence d'un alliage monophasé, dont la résistance en fluage est nécessairement beaucoup plus faible que les alliages commerciaux renforcés par des carbures. Une procédure d'élaboration d'éprouvettes et d'essais de fluage avait été mise en place. Les deux AHE testés avaient une mauvaise résistance à l'oxydation et un comportement en fluage qui semblait équivalent ou plus faible que celui de l'alliage de référence¹. Pour cette deuxième étude, l'accent est mis sur le choix des compositions, en s'appuyant sur les outils de simulation thermodynamique et de DSS développés depuis 2017 et en prenant en compte comme critère prédominant la résistance à l'oxydation. Par ailleurs, on conserve la procédure expérimentale et l'alliage de référence définis en 2017.

1. L'oxydation importante des éprouvettes ainsi que la dispersion des résultats de fluage ne permettaient pas de conclure définitivement quant à la résistance au fluage de ces deux AHE.

La démarche retenue est la suivante :

- Définition d'un cahier des charges (qualitatif ou quantitatif) correspondant à l'application visée
- Utilisation des simulations thermodynamique et mécanique pour sélectionner environ 5 compositions prometteuses répondant au cahier des charges au sein du système quinaire Co-Cr-Fe-Mn-Ni
- Elaboration par fusion, coulée et traitements thermomécaniques puis caractérisation microstructurale pour vérifier en particulier que les phases formées sont bien celles prédites
- Essais de fluage et d'oxydation
- Comparaison des résultats des nouvelles compositions avec ceux de l'alliage de référence

Premiers résultats

Les aspects principaux du cahier des charges ont été répertoriés et convertis en critères de sélection de composition :

- La résistance au fluage : c'est le critère de dimensionnement principal, qui contribue le plus à la ruine après un certain temps d'utilisation.
 - Critère 1 : solution solide monophasée cfc
 - Critère 2 : limite d'élasticité supérieure ou égale à celle de l'alliage de référence
- La résistance à l'environnement : la température des pièces varie entre 900 et 1200 °C en service. La température d'utilisation visée est de 1000 °C. Les pièces sont également soumises au cokage, à la carburation, l'oxydation et la nitruration.
 - Critère 3 : phase cfc stable entre 900 et 1200 °C
 - Critère 4 : concentration en Cr supérieure ou égale à 25 % at.
- Le coût : les matières premières utilisées comme le nickel ou le cobalt sont chères. Certaines étapes de mise en forme peuvent engendrer un surcoût. Néanmoins, si les propriétés sont améliorées, un surcoût peut être envisagé.
 - Critère 5 : limiter la concentration en Co.

D'autres critères, tels que la coulabilité, l'usinabilité ou encore la soudabilité, ne sont pas considérés pour le moment. En effet, ils sont habituellement améliorés par des micro-additions, par exemple de Si ou Hf, ce qui pourra être fait dans un deuxième temps.

Grâce aux outils de simulation thermodynamiques et de DSS, on a appliqué ces critères aux compositions du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. La figure 6.1 représente leur sélectivité. Le nombre de compositions cfc au sein de système est important (critère 1), c'est d'ailleurs l'intérêt de ce système. En revanche, le critère sur la concentration en Cr (critère 4) est très restrictif. Ce résultat était attendu puisqu'il a été établi que Cr déstabilise la solution solide cfc. Si on combine les quatre premiers critères, il reste uniquement 718 compositions sur les 10 626 initiales. Enfin, si on supprime les compositions contenant du Co, il n'en reste plus que 72. Le cahier des charges défini est donc très contraint.

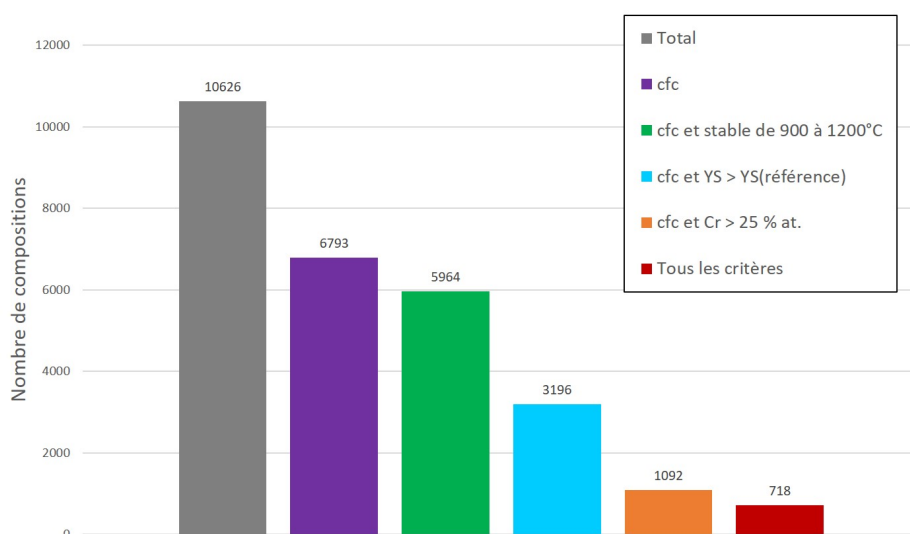


FIGURE 6.1 – Nombre de compositions au sein du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni en fonction des critères de sélection. La stabilité thermodynamique et la limite d'élasticité sont calculés.

Défis

Dans cette étude, deux points pourraient être problématiques et nécessiter des travaux supplémentaires importants. Le premier est d'ordre technique et concerne la préparation des éprouvettes de fluage. En effet, les essais de fluage requièrent des éprouvettes en nombre et dimension importants. Les équipements de l'ICMPE sont conçus pour élaborer de petites quantités d'alliages, avec une grande adaptabilité afin d'explorer des compositions très variées. La préparation des éprouvettes de fluage est donc à la limite des possibilités de nos équipements, cela génère un travail expérimental important et une difficulté à contrôler les défauts macroscopiques, tels que les retassures. Pour pallier ce problème, une augmentation de la capacité d'élaboration est en cours via le développement de nouveaux équipements.

Le deuxième point est d'ordre théorique et concerne la prédiction de la résistance au fluage. Pour le moment, on utilise le calcul de la limite d'élasticité induite par la solution solide à haute température. Il s'agit d'une approximation importante. Ces premiers résultats expérimentaux montreront si cette approche est valable au moins qualitativement. Le cas échéant, on pourra envisager d'affiner le modèle. Sinon, un outil de simulation différent sera nécessaire.

6.1.2 Amélioration de la résistance à la corrosion des ACC

Ces travaux sont réalisés dans le cadre de la thèse de Xueying Wang, qui est dirigée par Vincent Maurice et co-encadré par Dimitri Mercier. J'ai participé à la définition du sujet de thèse, je co-encadre Mme Wang et je fais partie du comité de suivi de thèse.

Contexte

On a vu que la résistance à la corrosion est un critère important du cahier des charges pour les aubes de turbines des avions (section 4.3) et pour les tubes des usines pétrochimiques (section 6.1.1). C'est également le cas pour de nombreuses applications industrielles. Or la résistance à la corrosion des AHE et des ACC a pour le moment été peu étudiée et ce, sur un nombre restreint de compositions [97, 98, 99]. L'alliage de Cantor semble ainsi avoir une résistance à la corrosion limitée [100, 101]. Afin d'approfondir l'étude de cette propriété et d'améliorer la résistance à la corrosion des ACC, j'ai donc démarré une collaboration avec l'équipe de Physico-Chimie des Surfaces (PCS) de Chimie ParisTech, qui est spécialiste de l'étude des propriétés des interfaces métal/gaz et métal/liquide ainsi que de leurs relations avec la structure et la composition chimique.

Le chrome est un élément habituellement choisi pour améliorer la résistance à la corrosion, par exemple dans les aciers inoxydables. Mais on a vu qu'il déstabilise la phase cfc dans le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni (section 3.3.3). Le molybdène est également utilisé, entre autre dans les alliages à base de nickel, avec ce même objectif [102]. Mo a déjà été ajouté au HEA CoCrFeNi pour améliorer les propriétés de corrosion [103] mais sa concentration doit rester très limitée pour éviter la formation de phases secondaires. En effet, une phase σ apparaît quand la concentration en Mo ajouté à CoCr-FeNi est supérieure ou égale à 7 % at. d'après Liu *et al.* [104] ou 3 % at. d'après Wang *et al.* [103]². Par ailleurs, le manganèse semble avoir un effet négatif sur la résistance à la corrosion [105]. Explorer tout le domaine de composition du système Co-Cr-Fe-Mo-Ni devrait permettre de trouver le meilleur compromis entre résistance à la corrosion et stabilité de la phase cfc. Il faut souligner que les mesures expérimentales pour étudier les mécanismes de corrosion sont longues. Ainsi, lors de notre étude préparatoire sur l'alliage de Cantor, une nouvelle méthode de traitement des données d'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) a dû être développée [101]. Afin de limiter le travail expérimental, il est donc préférable de s'appuyer sur des outils de simulation afin de sélectionner les compositions d'intérêt.

La finalité de notre étude est donc d'améliorer la résistance à la corrosion des ACC monophasés cfc. Pour cela, nos deux premiers objectifs sont : (1) identifier des compositions monophasées cfc pour lesquelles les concentrations en Cr et/ou Mo sont maximisées et évaluer leur résistance à la

2. Dans Liu *et al.* [104], les alliages sont caractérisés bruts de coulée tandis que dans Wang *et al.* [103], ils le sont après un traitement thermique. Cela pourrait éventuellement expliquer les différences de résultats observés.

% at.	Co	Cr	Fe	Mo	Ni
Alliage A	5	-	10	15	70
Alliage B	5	35	20	-	40
Alliage C	5	15	10	10	60
Alliage D	5	25	25	5	40

TABLE 6.1 – Compositions sélectionnées pour étudier l’effet de Cr et Mo sur la résistance à la corrosion.

corrosion; (2) déterminer le rôle de chaque élément dans les mécanismes de formation des couches d’oxydes natifs et passifs.

Premiers résultats

Comme pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni, on a calculé les phases stables à hautes températures avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA-3 pour l’intégralité du système quinaire Co-Cr-Fe-Mo-Ni. Avec un pas de 5 % at. et pour deux températures (1173 et 1273 K), cela représente plus de 22 000 calculs d’équilibre. On constate que Cr et Mo déstabilisent très fortement la phase cfc (Figure 6.2). Seulement 13 et 16 % des compositions de ce système sont monophasées cfc à 1173 et 1273 K respectivement. Pour augmenter les possibilités de choix de compositions, on considère les calculs effectués à 1273 K, tout en sachant qu’il faudra vérifier si la phase stable à hautes températures a été conservée lors du refroidissement. Sur la figure 6.2, quatre zones d’intérêt ont été identifiées. Dans les zones A et B, les concentrations respectivement en Mo et Cr dans des alliages monophasés sont maximisées. Dans les zones C et D, on maximise simultanément la concentration de ces deux éléments. On pourra ainsi étudier les effets séparés puis combinés de Cr et Mo sur la résistance à la corrosion. Ensuite, on a fixé la concentration de Co à 5 % at. puis, quand c’était possible, on a maximisé la concentration en Fe. Ces deux critères ont pour but de limiter le coût des alliages. Les quatre compositions ainsi sélectionnées sont données dans le tableau 6.1. Grâce à cette démarche systématique d’exploration des compositions, on a augmenté la concentration en Cr et Mo jusqu’à 35 et 25 % at. respectivement. Les alliages sont en cours d’élaboration et de caractérisation microstructurale.

Perspectives

La suite directe de cette approche est l’étude des propriétés de corrosion sur les alliages A à D, qui sera menée par l’équipe PCS de Chimie ParisTech. En parallèle, en s’inspirant du travail mené pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni (section 3.4), on évaluera par nanoindentation le durcissement par solution solide de ces alliages qui pourrait être amélioré par la présence de Mo. On étendra notre jeu de données d’entrée pour le modèle de DSS pour le Mo puis on comparera valeurs calculées et mesurées pour les quatre alliages.

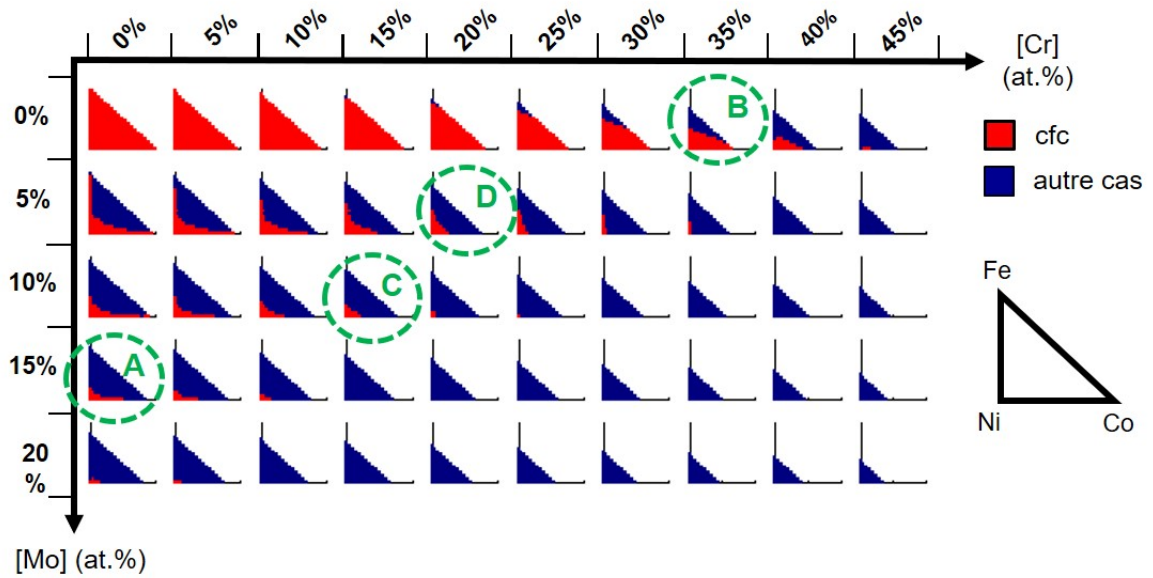


FIGURE 6.2 – Section quinaire du système Co-Cr-Fe-Mo-Ni à 1273 K, représentant les phases stables calculées avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA3. Le triangle à droite représente les pseudo-ternaires du diagramme. L'absence de carré, bleu ou rouge, signifie que la composition n'existe pas. Les quatre zones d'intérêt sont entourées en vert.

A plus long terme, en fonction de l'influence de chaque élément sur la résistance à la corrosion qui aura été déterminée, on pourra optimiser la sélection de compositions en prenant en compte la résistance à la corrosion et le DSS. Ensuite, on pourra aussi considérer des alliages biphasés, par exemple une matrice cfc avec une précipitation de phase σ , avec la même démarche expérimentale et de simulation.

6.2 Architecturation chimique : comportement mécanique et modélisation

Dans le chapitre 5, on a vu qu'il était possible d'élaborer des AHE architecturés par métallurgie des poudres. Plus précisément, par frittage flash (SPS) d'un mélange de poudres d'AHE et de Ni pur, on a formé un matériau complètement densifié, composé de deux phases (le AHE CoCrFeMnNi et Ni pur) qui sont séparées l'une de l'autre par une zone de gradient chimique. Les propriétés mécaniques en compression des AHE architecturés sont améliorées par rapport à un mélange idéal de CoCrFeMnNi et de Ni pur. Cependant, il est à ce stade difficile de décorrélérer les différentes contributions (gradient chimique, mélange non idéal, joints de grains ...) engendrant un durcissement. C'est la principale perspective de ce travail, qui sera abordée à la fois expérimentalement et par la modélisation. Par ailleurs, la caractérisation microstructurale a mis en évidence une localisation inattendue des joints de grains par rapport aux gradients chimiques. Une deuxième perspective consiste donc à caractériser de manière plus approfondie ces joints de grains, leur migration pendant l'élaboration et leur effet sur le durcissement.

La plupart des perspectives présentées ici correspondent à la poursuite du projet ANR CAMEL. D'autres, en particulier la caractérisation par MEB in-situ et l'étude plus approfondie des joints de grains, correspondent à une nouvelle approche qui découlent des premiers résultats obtenus.

6.2.1 Elaboration et caractérisation microstructurale de gradients chimiques de différentes largeurs

La première série d'AHE architecturés a été frittée par SPS à 850°C et un gradient chimique d'une largeur d'environ 10 μm a été obtenu (section 5.3) [93]. Il s'agit maintenant d'élaborer et de caractériser des AHE architecturés avec différentes largeurs de gradients, inférieures à 10 μm , y compris, si possible, de l'ordre d'1 μm . En effet, l'objectif de départ était plutôt de tendre vers des gradients submicroniques mais la croissance de ce gradient pendant le frittage SPS a été plus rapide qu'attendue. Par ailleurs, on pourra ensuite mesurer la limite d'élasticité d'AHE architecturés avec différentes caractéristiques microstructurales, en particulier différentes largeurs de gradient, ce qui devrait nous

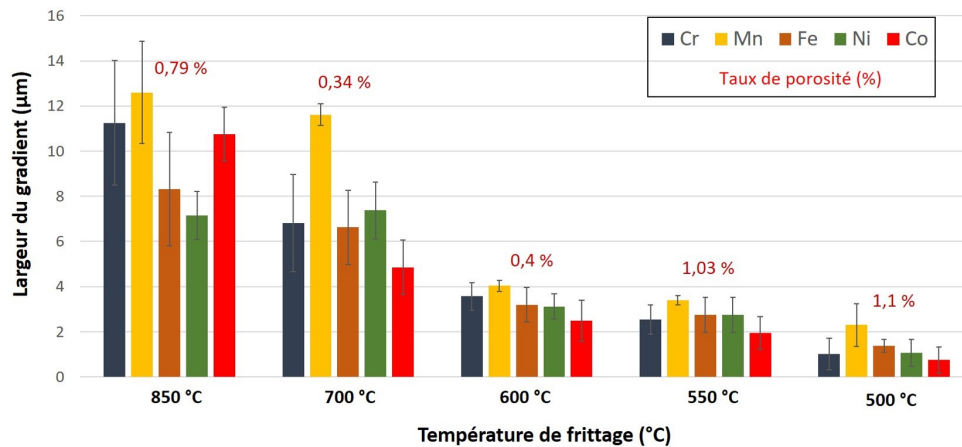


FIGURE 6.3 – Evolution de la largeur du gradient chimique pour chaque élément en fonction de la température de frittage. Ces mesures ont été réalisées par MEB-EDS. La porosité est également indiquée.

aider à clarifier le rôle dans le durcissement de chaque élément de la microstructure. Ce sera également une première étape vers l'identification des meilleures caractéristiques microstructurales pour optimiser les propriétés mécaniques.

Afin de diminuer la largeur de gradient chimique, on a donc choisi de diminuer la température de frittage. Mais malheureusement, cela s'est accompagné d'une augmentation de la porosité, jusqu'à des valeurs inacceptables pour envisager par la suite des essais mécaniques. Un travail d'ajustement des conditions de frittage, en particulier la pression et le type de moule, a donc été mené. On a ainsi pu obtenir 5 AHE architecturés avec des gradients chimiques dont la largeur varie d'environ 10 à 1 µm avec des porosités inférieures ou égales à 1 % (figure 6.3). Il s'agit de la deuxième série d'échantillons. Le travail d'ajustement des conditions pour les échantillons frittés à des températures inférieures à 600 °C est toujours en cours afin de diminuer encore légèrement le taux de porosité et d'améliorer la reproductibilité de ces élaborations.

La suite de cette étude va consister à approfondir la caractérisation microstructurale grâce à :

- un traitement quantitatif des caractérisations par diffraction des rayons X. Pour la première série d'AHE architecturés, on avait considéré que le système comprenait trois phases (le AHE, l'interphase et le Ni pur) et on n'avait pas pris en compte l'intensité relative des pics de diffraction. Maintenant, on souhaite décrire chaque échantillon avec 10 phases dont les paramètres de maille varient entre celui du AHE et celui de Ni pur. Cela revient à discrétiser le gradient chimique. Une étude préalable sur des mélanges de poudre AHE et Ni non frittés en différentes proportions sera également menée afin de déterminer les coefficients de diffraction

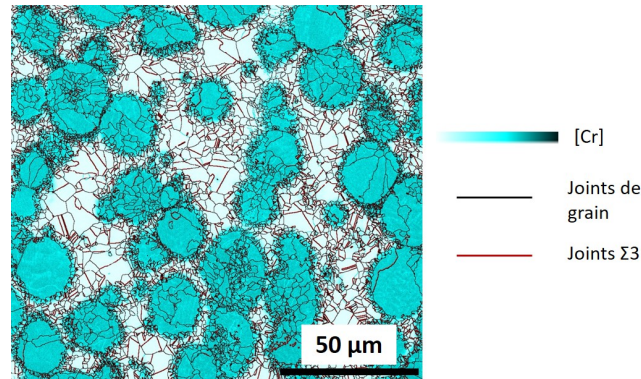


FIGURE 6.4 – Caractérisation EBSD et EDS d'un AHE architecturé fritté à 600 °C.

(probablement via le coefficient de Brindley) et ainsi pouvoir exploiter les intensités des pics de diffraction. Cette étude se fait en collaboration avec Jean-Marc Joubert (ICMPE).

- des caractérisations EBSD en se focalisant sur l'interphase. Les premières analyses (figure 6.4) semblent montrer que la croissance des grains est hétérogène et qu'elle est ralentie au niveau de l'interphase.
- des caractérisations à l'échelle submicronique pour les gradients chimiques ayant une largeur de l'ordre d'1 μm , c'est-à-dire pour les échantillons frittés à 500 °C. En effet, ces échantillons sont d'intérêt car ils représentent les premiers stades de formation du gradient chimique. Or la caractérisation par MEB-EDS réalisée jusqu'ici devient limitée à cette échelle. Des caractérisations par MET-EDS sont donc envisagées. Un protocole de préparation de lames minces avec pré-identification des zones d'intérêt est actuellement à l'étude.

6.2.2 Caractérisations mécaniques macroscopique et locale

L'objectif de l'architecturation chimique étant d'améliorer la résistance mécanique tout en préservant la ductilité, les caractérisations mécaniques sont un point central du projet. La première perspective consiste à réaliser des essais de compression macroscopique sur la deuxième série d'échantillons (section 6.2.1). Lors des essais réalisés sur la première série d'échantillons, la mesure de la déformation a semblé insuffisamment précise. En effet, celle-ci était déduite du déplacement de la traverse car la faible hauteur des échantillons (4 mm) ne permettait pas d'utiliser un extensomètre. Pour pallier ce problème, on mesure cette fois-ci la déformation par corrélation d'images. Ces essais sont réalisés en collaboration avec le Laboratoire de Mécanique des Solides (LMS) de Polytechnique (Hakim Gharbi). Ils permettront de déduire la limite d'élasticité et le taux d'érouissage, soit des propriétés mécaniques globales.

On souhaite également s'intéresser aux propriétés mécaniques locales, afin d'identifier le rôle des

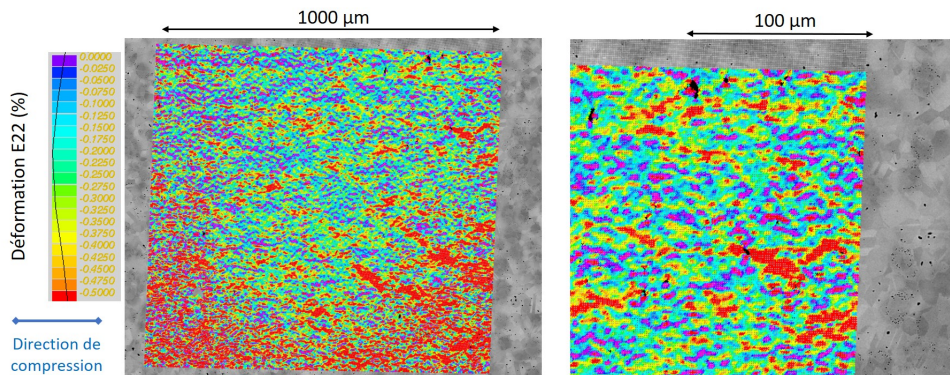


FIGURE 6.5 – Cartographie de déformation d'un AHE architecturé fritté à 850°C, obtenue par MEB in-situ. La contrainte globale appliquée est de 270 MPa. L'image de droite est un agrandissement de celle de gauche.

différents éléments de la microstructure, et en particulier celui de l'interphase. On utilisera pour cela deux outils : la nanoindentation et le MEB in-situ. La deuxième perspective est donc de mesurer l'évolution de la dureté lorsque l'on traverse une interphase, grâce à la nanoindentation. La difficulté réside dans la préparation de l'échantillon. En effet, les mesures de nanoindentation sont précises sur des surfaces très peu rugueuses et planes or le polissage a tendance à induire des différences de topographie entre les phases, soit au niveau de notre zone d'intérêt. On pourra s'inspirer des protocoles mis en place pour préparer les lames minces (section 6.2.1).

Enfin la troisième perspective est de réaliser des essais de compression au sein d'un MEB et de suivre la déformation à une échelle locale par corrélation d'images. Ces expériences se font également en collaboration avec le LMS (Simon Allais, Alexandre Tanguy). Un premier essai a déjà été réalisé sur un AHE architecturé fritté à 850°C et les données sont en cours de traitement. Sur la figure 6.5, on constate que la résolution spatiale est inférieure aux dimensions caractéristiques des deux phases. Il va ainsi être possible de déterminer qualitativement et quantitativement la répartition de la déformation dans chacune des phases. Ensuite, on pourra analyser un autre AHE architecturé fritté à une température inférieure. On peut également diminuer la dimension de la zone d'analyse et augmenter la résolution afin d'étudier la déformation au niveau de l'interphase.

6.2.3 Modélisation mécanique

Ces travaux seront menés dans le cadre du post-doctorat d'Hiba Ben Khala (2020 - 2021) que j'encadre.

L'objectif final de cette modélisation mécanique des AHE chimiquement architecturés est d'optimiser leur résistance mécanique. En effet, la microstructure de ces matériaux dépend de nombreux paramètres, qui ne peuvent pas tous être mesurés expérimentalement. Ce travail se fait en collaboration

avec le Centre des Matériaux de Mines ParisTech (Samuel Forest, Kais Amar). Pour commencer, une approche en champ moyen sera utilisée en s'appuyant sur le « modèle à trois phases » (dans lequel une inclusion avec un revêtement est au sein d'une matrice) [106]. Les lois constitutives des deux phases et de l'interphase seront identifiées à partir des essais mécaniques de compression sur des AHE architecturés avec des gradients de différentes largeurs (sections 5.3.2 et 6.2.2). Une telle approche a déjà été réalisée avec succès sur l'AHE CoCrFeMnNi massif, ce qui valide l'utilisation de telles lois pour des AHE.

Ensuite, une approche en champ complet, basée sur l'identification d'un modèle morphologique, sera testée. Les caractérisations microstructurales, en particulier les images MEB, serviront de point de départ pour la mise en place du modèle morphologique. Des lois constitutives élasto-plastiques, incluant la plasticité cristalline, seront utilisées pour décrire le comportement des phases individuelles [107]. Pour valider ce deuxième modèle, on pourra le comparer avec les essais de compression in-situ.

Enfin, la dernière étape consistera à utiliser l'un ou l'autre de ces deux modèles mécaniques, pour optimiser les AHE architecturés. Autrement dit, on cherchera à déterminer les paramètres microstructuraux permettant de maximiser la limite d'élasticité, tout en conservant la ductilité. En particulier, on testera l'effet de la proportion des deux phases AHE et Ni pur et de leurs dimensions caractéristiques. En effet, dans l'étude expérimentale, ces deux aspects ont été fixés. Pour finir, on élaborera l'AHE architecturé optimisé en quantité plus importante afin de réaliser des essais de traction et de ténacité. On validera ainsi expérimentalement l'AHE architecturé optimisé.

6.3 Alliages métalliques et développement durable

6.3.1 Contexte : enjeux environnementaux

Afin de limiter le réchauffement climatique, il est nécessaire de diminuer les émissions globales de gaz à effet de serre (GES) anthropiques. Dans son rapport de synthèse de 2014, le Groupe Intergouvernemental d'Etude du Climat (GIEC) montre que, afin de limiter l'augmentation moyenne de température, par rapport à l'ère pré-industrielle, à environ 2 °C, les émissions de GES devront être inférieures de l'ordre de 50 % par rapport à leur niveau en 2010³. Dans la même optique, l'Union Européenne s'est fixée un objectif de réduction des émissions de GES d'au moins 40 % en 2030 (par rapport aux niveaux de 1990)⁴ Les émissions de CO₂ anthropiques se répartissent entre les différents secteurs d'activités humaines (Figure 6.6) : déforestation et agriculture, transport, production industrielle ... Celles induites par la production de l'acier représente environ 5 % du total. Afin d'atteindre l'objectif global de réduction, tout comme les autres secteurs, celui de la production de l'acier et des

3. Figure SPM.10 (<https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/summary-for-policymakers/>)

4. https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_fr, consulté en 09/2020

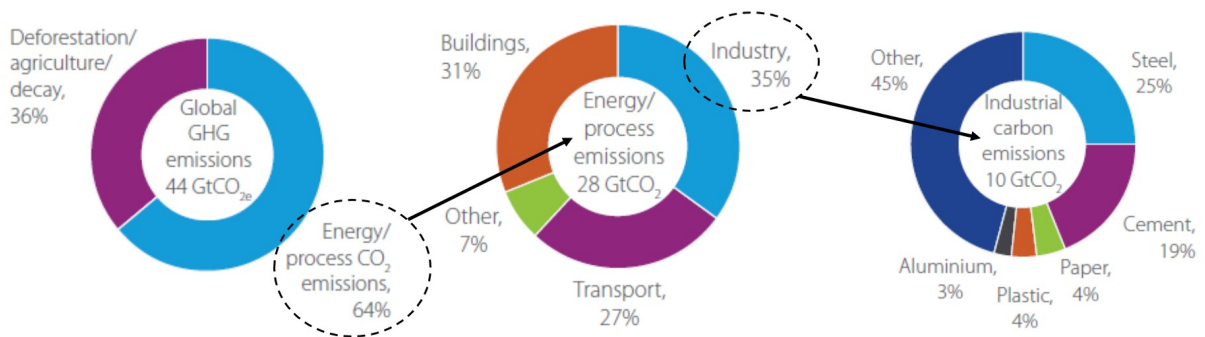


FIGURE 6.6 – Répartition des émissions mondiales de gaz à effet de serre (GHG, GreenHouse Gas) selon les différents secteurs d'activités. Cette figure est adaptée du livre "Sustainable materials, with both eyes opened" de J. M. Allwood et J. Cullen (Fig 2.1, p. 13) [108]

alliages métalliques doit diviser par deux ses émissions de GES. En considérant l'augmentation de la population mondiale et l'évolution des pays en voie de développement, on peut estimer que les besoins en acier vont doubler d'ici 2050⁵. Il s'agit donc d'un défi de grande ampleur. Pour l'atteindre, un ensemble de mesures doit être développé [108, 109]. Certaines sont industrielles : remplacer le coke par du charbon pulvérisé pour la production d'acier, utiliser les sous-produits, améliorer l'efficacité des fours ... La plupart de ces solutions sont déjà utilisées dans certaines usines, il s'agit de généraliser leur utilisation. D'autres mesures relèvent plutôt d'une évolution des modes de consommation qui permettraient de ré-utiliser des produits métalliques en fin de vie, par exemple dans le bâtiment, ou d'augmenter la durée de vie des produits. Enfin, la recherche a un rôle à jouer pour proposer de nouveaux procédés de production, comme l'électrolyse ou la réduction directe du fer, de nouveaux combustibles, comme des déchets plastiques, ou encore des méthodes de stockage du CO₂. Mon objectif est d'identifier puis de développer des projets dans le domaine de la métallurgie qui pourront eux aussi contribuer à diminuer les émissions de CO₂ induites par les métaux et alliages.

6.3.2 Vers une métallurgie durable

Axes de recherche possibles

Le premier axe de recherche en métallurgie permettant de prendre en compte les enjeux environnementaux est l'amélioration des performances des métaux et alliages. Par exemple, en augmentant la stabilité thermique des matériaux de structure, on peut augmenter les températures d'utilisation et donc l'efficacité énergétique des moteurs⁶. En augmentant les propriétés mécaniques spécifiques,

5. Cette estimation est présentée dans le chapitre 4 du livre "Sustainable materials : with both eyes open" de J. M. Allwood et J. Cullen[108]

6. Le projet ANR Turbo-AHEAD (section 4.3) s'inscrit dans cette démarche

par exemple la limite d'élasticité normalisée par la densité, on peut diminuer la masse des matériaux de structure. L'objectif final est de diminuer la consommation en carburant des véhicules. Cet axe est déjà exploré depuis de nombreuses années. Il faut souligner que ces améliorations de propriétés ont souvent été obtenues en augmentant la complexité chimique des alliages, comme par exemple pour les superalliages (section 4.3.1). Cela engendre des problèmes de recyclabilité et de disponibilité des matières premières. De plus, la diminution de la masse totale des véhicules n'est pas toujours au rendez-vous à cause, entre autre, de l'ajout de nouveaux éléments.

C'est un deuxième axe possible de recherche : améliorer la recyclabilité des alliages métalliques par le design chimique [110]. En effet, si les métaux purs sont recyclables à l'infini sans perte de propriétés, ce n'est pas le cas des alliages. Après la collecte, le broyage et le tri, les déchets métalliques sont finalement fondus pour ré-intégrer le cycle de production classique [111]. Un tri par familles d'alliages (aciers, aciers inoxydables, alliages d'aluminium ...) est effectué, mais il n'est en revanche pas possible de séparer, au sein d'une famille donnée, les nombreuses nuances d'alliages. Des nuances différentes sont donc refondues ensemble. Or certains éléments d'additions ne peuvent être séparés lors des étapes de fusion et de métallurgie secondaire, tels que Cu ou Ni, et deviennent des impuretés dans les alliages recyclés [111]. Leur effet peut être neutre pour les propriétés de l'alliage recyclé. Dans ce cas, malgré tout, l'élément d'addition perd sa fonctionnalité, on parle alors de recyclage non fonctionnel [112]. Pour d'autres éléments, l'effet est négatif sur les propriétés, en particulier mécaniques, de l'alliage recyclé [111]. Cela impose donc de limiter la proportion de déchets métalliques utilisés pour fabriquer l'alliage recyclé ou de produire un alliage avec des propriétés dégradées. Une première approche consiste à tendre vers une diminution du nombre de nuances d'alliages. Néanmoins, cela pourrait engendrer une diminution des propriétés d'usage. Une deuxième approche s'oriente elle vers le design de nouvelles compositions, plus tolérantes aux impuretés et aux variations de composition [109]. Le risque ici est de contribuer à augmenter le nombre de nuances d'alliages.

Le troisième axe de recherche consiste à développer des méthodes de recyclage par voie solide, autrement dit qui évite l'étape de re-fusion. Certes, le recyclage via la re-fusion diminue nettement les émissions de CO_2 . Ainsi, l'acier produit à partir de minerai induit des émissions de $2,2 t.CO_{2,eq}/t$ contre $0,9 t.CO_{2,eq}/t$ pour l'acier recyclé tandis que pour l'aluminium, on passe de $7,8$ à $0,56 t.CO_{2,eq}/t$ grâce au recyclage⁷. Néanmoins, les émissions induites par les alliages recyclés ne sont pas négligeables et, l'étape de fusion étant largement la plus consommatrice en énergie, il serait utile de l'éviter. Cet axe est présenté plus en détails dans la section 6.3.3. D'ores et déjà, on peut souligner qu'une diminution des propriétés d'usage peut être à craindre avec cette approche.

Pour conclure, on peut dire que tous ces axes ont leurs atouts et leurs limites et que ces dernières sont différentes. Il semble donc pertinent de combiner ou mener en parallèle ces trois axes. Il faut également souligner que ces axes sont ambitieux et à l'interface entre mondes industriel et académique.

7. Données issues de <https://www.bilans-ges.ademe.fr>, consulté en 08/2020.

Fédérer la communauté scientifique académique et industrielle

La mise en oeuvre des axes proposés ci-dessus requiert un travail de grande ampleur et l'implication de partenaires de différents horizons. Je souhaite donc initier ou participer à une dynamique de fédération de la communauté scientifique académique et industrielle sur ce thème. Au niveau académique, j'ai d'ores et déjà discuté avec l'équipe de Métallurgie Structurale de Chimie ParisTech (Frédéric Prima, Lola Lilensten) et, au niveau industriel, avec Timet (Yvon Millet) ainsi qu'avec MetaFensch, un centre public de R&D (Neill McDonald). Les thèmes abordés ont été d'une part les apports potentiels de la conception d'alliages pour développer une métallurgie plus durable, les intérêts et les contraintes industrielles.

Pour l'année 2020, la SF2M organise la rédaction d'un livre blanc sur les enjeux futurs dans le domaine des matériaux à destination des pouvoirs publics. Je vais contribuer à ce livre blanc, en particulier pour les axes "Le rôle des matériaux dans la transition énergétique" et "L'environnement au travers des économies de matières premières et de l'économie circulaire". La SF2M prévoit également la création d'une commission sur l'économie circulaire à laquelle je vais participer. Ces différentes actions ont pour objectif d'engendrer des projets de recherche collaboratifs, tels que celui présenté dans la section 6.3.3.

6.3.3 Recyclage par voie solide des chutes d'alliages métalliques

Contexte et travaux existants

Le recyclage direct par extrusion à chaud des copeaux issus de l'usinage a été breveté en 1945⁸. Il a été appliqué avec succès au milieu des années 90 pour les alliages d'aluminium [113]. En effet, après découpe, pré-compactage et extrusion à chaud, des produits finis avec une densité élevée et des propriétés mécaniques satisfaisantes ont été obtenus. Ce procédé semble prometteur d'un point de vue environnemental car il évite l'étape de re-fusion, qui est actuellement utilisée pour le recyclage des chutes d'usinage et des métaux de manière plus générale et qui consomme beaucoup d'énergie. De plus, il limite les pertes de matière par rapport à la re-fusion. Plus précisément, Duflou *et al.* [114] ont mis en évidence une diminution significative de l'impact environnemental de la production d'alliages d'aluminium par voie solide par rapport au recyclage par re-fusion⁹.

Depuis, l'influence sur les propriétés mécaniques des paramètres du procédé, tels que la géométrie du moule, le taux d'extrusion ou encore les caractéristiques des copeaux, a été étudiée [115]. D'autres techniques par voie solide comme le SPS (Spark Plasma Sintering) [116] ou l'ECAP (Equal Channel Angular Pressing)[117] ont été appliquées aux copeaux d'alliages d'Al. Des propriétés mécaniques

8. US patent, 2, 391, 752, déposé en 1945 par M. Stern.

9. La diminution estimée est comprise entre 40 et 85 % selon la technique utilisée pour la voie solide (extrusion, Spark Plasma Sintering ...).

équivalentes à celles des alliages obtenus par la voie classique ont été reportées plusieurs fois [117, 118]. L'extrusion des copeaux peut également permettre de produire des matériaux composites en ajoutant des renforts [119, 120] avec pour objectif d'augmenter la résistance mécanique. Malgré ces résultats prometteurs, pour le moment, le recyclage des chutes d'alliages d'Al par voie solide n'a pas été mis en oeuvre à une échelle industrielle. Le principal frein semble être le manque de connaissance sur l'effet de l'oxygène contenu dans les alliages obtenus par recyclage direct. En effet, les copeaux issus de l'usinage sont significativement oxydés et cet oxygène n'est pas éliminé par le compactage par voie solide, contrairement à la re-fusion. Or la présence d'oxygène pourrait avoir un effet néfaste sur les propriétés d'usage, comme la ténacité ou la résistance au fluage. Ces dernières n'ont pas été testées pour les alliages obtenus par recyclage direct et la microstructure, en particulier la présence de l'oxygène, a peu été caractérisée.

Des études similaires, en nombre beaucoup plus limité, ont également été réalisées pour recycler le titane pur [121, 122, 123] et l'alliage TA6V [124, 125, 126] par ECAP. Les premières évaluations de propriétés mécaniques semblent prometteuses, avec néanmoins une légère diminution de ductilité pour les matériaux obtenus par extrusion de copeaux par rapport aux matériaux massifs classiques [122]. Des traitements thermiques post-extrusion ont aussi été testés [126]. De même que pour les alliages d'aluminium, la production de Ti et de ses alliages génère une grande quantité de chutes. Comme le coût de Ti est élevé, il y a un intérêt économique à valoriser ses chutes, qui sont, pour le moment, recyclées par re-fusion. La présence résiduelle d'O dans les produits obtenus par recyclage direct et son effet sur les propriétés mécaniques est un point crucial, pour le moment bloquant pour une industrialisation¹⁰

Caractérisations microstructurale et mécanique d'alliages d'aluminium obtenus par extrusion de copeaux

Ces travaux seront réalisés en collaboration avec l'université de Dortmund (Allemagne) et Chimie ParisTech.

Le recyclage direct des copeaux d'alliages d'aluminium, issus en particulier de l'usinage, par extrusion a un impact environnemental plus faible que le recyclage par re-fusion qui est actuellement utilisé. La finalité de ce projet est donc de déterminer si le recyclage direct permet d'obtenir des propriétés équivalentes à celles obtenues par re-fusion et, si ce n'est pas le cas, d'évaluer la différence. Dans un premier temps, l'idée est de s'intégrer à cette thématique et d'identifier si des aspects de métallurgie, en particulier la caractérisation microstructurale, l'étude du comportement mécanique ou encore le design d'alliages, sont pertinents. En effet, pour le moment, le recyclage direct des copeaux a été étudié principalement du point de vue des procédés. Pour cela, une collaboration avec l'université de Dortmund (E. Tekkaya, A. Schulze, O. Hering) ainsi qu'avec l'équipe de Métallurgie Structurale de Chimie ParisTech (L. Lilensten) a débutée. L'université de Dortmund étudie le recyclage direct des

10. Discussion avec Yvon Millet (TIMET), 05/2020.

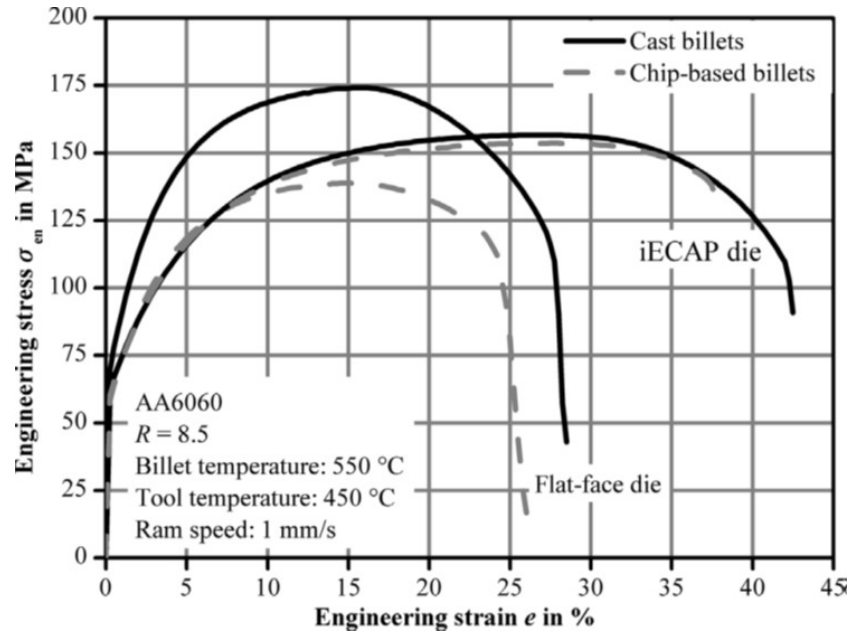


FIGURE 6.7 – Essais de traction comparant des lingots de l’alliage d’aluminium AA6060 brut de coulée (cast billets) ou obtenus par compaction de copeaux (chip-based billets) et ayant été soumis à de l’extrusion dans des moules ECAP ou dans des moules rectilignes (flat-face) [117].

copeaux d’alliages d’aluminium depuis 2009 [118, 127, 117] et a contribué à l’obtention des résultats décrits dans le paragraphe précédent. En particulier, pour l’alliage AA6060, ils ont mesuré des propriétés de traction équivalentes entre un lingot brut de coulée et un lingot obtenu par compaction de copeaux ayant tous les deux été soumis à de l’extrusion par ECAP (Figure 6.7).

Les points bloquants identifiés par l’université Dortmund sont les suivants¹¹ :

- les copeaux issus de l’usinage sont oxydés et cela génère un manque de confiance par les industriels pour les matériaux issus de leur recyclage direct,
- malgré des propriétés mécaniques en traction similaires observées (Figure 6.7), les matériaux issus de l’extrusion de copeaux ont un moins bon comportement que les matériaux issus de la voie classique pour la mise en forme à chaud,
- les propriétés mécaniques mesurées sont parfois dispersées.

Pour lever ou au moins expliquer ces points bloquants, il apparaît nécessaire de déterminer l’effet de l’O sur les propriétés mécaniques des matériaux issus de l’extrusion de copeaux. Pour cela, on propose de réaliser une caractérisation microstructurale axée sur l’oxygène (localisation, concentration ...) et de mesurer les propriétés mécaniques locales. On menera une approche comparative, autrement dit on étudiera non seulement les matériaux obtenus par extrusion de copeaux mais aussi le matériau

11. Communication personnelle, 16/07/2020

brut de coulée (soumis ou non à l'extrusion). L'université de Dortmund se chargera de la partie élaboration tandis que l'ICMPE et Chimie ParisTech réaliseront les caractérisations microstructurale et mécanique. Les outils envisagés sont le MEB couplé à l'EDS et l'EBSD, la nano-indentation et le MEB in-situ. La nano-indentation pourrait permettre de mesurer indirectement la concentration locale en O [125].

Bibliographie

- [1] Steven J. Zinkle and Jeremy T. Busby. Structural materials for fission & fusion energy. *Materials Today*, 12(11) :12, 2009.
- [2] G. R. Odette, M. J. Alinger, and B. D. Wirth. Recent developments in irradiation-resistant steels. *Annual Review Of Materials Research*, 38 :471–503, 2008.
- [3] S. Ukai, T. Okuda, M. Fujiwara, T. Kobayashi, S. Mizuta, and H. Nakashima. Characterization of high temperature creep properties in recrystallized 12cr-ods ferritic steel claddings. *Journal Of Nuclear Science And Technology*, 39(8) :872–879, 2002.
- [4] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq, and Y. de Carlan. Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the ma957 ods ferritic alloy. *Journal Of Nuclear Materials*, 384(2) :115–118, 2009.
- [5] M. Loyer-Prost, J. S. Merot, J. Ribis, Y. Le Bouar, L. Chaffron, and F. Legendre. High resolution transmission electron microscopy characterization of a milled oxide dispersion strengthened steel powder. *Journal of Nuclear Materials*, 479 :76–84, 2016.
- [6] E. Simondon, P. F. Giroux, L. Chaffron, A. Fitch, P. Castany, and T. Gloriant. Mechanical synthesis of nanostructured $\gamma\text{-Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore oxides. *Solid State Sciences*, 85 :54–59, 2018.
- [7] G. W. Crabtree and M. S. Dresselhaus. The hydrogen fuel alternative. *MRS Bulletin*, 33(4) :421–428, 2008.
- [8] Hubert A. Gasteiger, Shyam S. Kocha, Bhaskar Sompalli, and Frederick T. Wagner. Activity benchmarks and requirements for pt, pt-alloy, and non-pt oxygen reduction catalysts for pemfcs. *Applied Catalysis B : Environmental*, 56(1) :9–35, 2005.
- [9] E. Haye, Y. Busby, M. D. Pires, F. Bocchese, N. Job, L. Houssiau, and J. J. Pireaux. Low-pressure plasma synthesis of ni/c nanocatalysts from solid precursors : Influence of the plasma chemistry on the morphology and chemical state. *Acs Applied Nano Materials*, 1(1) :265–273, 2018.
- [10] M. D. Pires, E. Haye, A. Zubiaur, N. Job, J. J. Pireaux, L. Houssiau, and Y. Busby. Defective pt-ni/graphene nanomaterials by simultaneous or sequential treatments of organometallic precursors by low-pressure oxygen plasma. *Plasma Processes and Polymers*, 16(5) :8, 2019.

- [11] D. B. Miracle and O. N. Senkov. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122 :448–511, 2017.
- [12] E. J. Pickering and N. G. Jones. High-entropy alloys : a critical assessment of their founding principles and future prospects. *International Materials Reviews*, 61(3) :183–202, 2016.
- [13] M. Laurent-Brocq and J. P. Couzinié. Alliages multi-composants à haute entropie : concepts, microstructures et propriétés mécaniques. *Techniques de l'ingénieur*, RE269 V1, 2017.
- [14] O. N. Senkov, D. B. Miracle, K. J. Chaput, and J. P. Couzinié. Development and exploration of refractory high entropy alloys-a review. *Journal of Materials Research*, 33(19) :3092–3128, 2018.
- [15] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 375 :213–218, 2004.
- [16] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements : Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5) :299–303, 2004.
- [17] J. W. Yeh. Recent progress in high-entropy alloys. *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, 31(6) :633–648, 2006.
- [18] Y. Brechet. Filling gaps in materials space : challenges and methods. *Chaire d'Innovation technologique Liliane Bettencourt*, Collège de France, 2013.
- [19] Robert O. Ritchie. The conflicts between strength and toughness. *Nat Mater*, 10(11) :817–822, 2011.
- [20] O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott, and D. B. Miracle. Mechanical properties of nb25mo25ta25w25 and v20nb20mo20ta20w20 refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 19(5) :698–706, 2011.
- [21] F. Otto, A. Dlouhy, Ch Somsen, H. Bei, G. Eggeler, and E. P. George. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 61(15) :5743–5755, 2013.
- [22] Bernd Gludovatz, Anton Hohenwarter, Dhiraj Catoor, Edwin H. Chang, Easo P. George, and Robert O. Ritchie. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 345(6201) :1153–1158, 2014.
- [23] F. Otto, A. Dlouhy, K. G. Pradeep, M. Kubenova, D. Raabe, G. Eggeler, and E. P. George. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Materialia*, 112 :40–52, 2016.
- [24] F. X. Zhang, S. J. Zhao, K. Jin, H. Xue, G. Velisa, H. Bei, R. Huang, J. Y. P. Ko, D. C. Pagan, J. C. Neuefeind, W. J. Weber, and Y. W. Zhang. Local structure and short-range order in a nickel solid solution alloy. *Physical Review Letters*, 118(20), 2017.

- [25] Artur Tamm, Alvo Aabloo, Mattias Klintonberg, Malcolm Stocks, and Alfredo Caro. Atomic-scale properties of ni-based fcc ternary, and quaternary alloys. *Acta Materialia*, 99 :307–312, 2015.
- [26] S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel, and J. Banhart. Decomposition in multi-component alccrcufeni high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 59(1) :182–190, 2011.
- [27] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, and E. P. George. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(7) :2628–2638, 2013.
- [28] Z. Wu, H. Bei, F. Otto, G. M. Pharr, and E. P. George. Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of fcc-structured multi-component equiatomic solid solution alloys. *Intermetallics*, 46(0) :131–140, 2014.
- [29] N. N. Guo, L. Wang, L. S. Luo, X. Z. Li, Y. Q. Su, J. J. Guo, and H. Z. Fu. Microstructure and mechanical properties of refractory monbhczrti high-entropy alloy. *Materials Design*, 81(0) :87–94, 2015.
- [30] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials*, 10(6) :534–538, 2008.
- [31] O. N. Senkov, J. D. Miller, D. B. Miracle, and C. Woodward. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases. *Nature Communication*, 6 :1–10, 2015.
- [32] M. Claudia Troparevsky, James R. Morris, Paul R. Kent, Andrew R. Lupini, and G. Malcolm Stocks. Criteria for predicting the formation of single-phase high-entropy alloys. *Physical Review X*, 5(1) :011041, 2015.
- [33] M. Perrut. Thermodynamic modeling by the calphad method and its applications to innovative materials. *Journal of Aerospace Lab*, 9(10) :1–1, 2015.
- [34] A. Lacour-Gogny-Goubert, Z. Huvelin, M. Perrut, D. Boivin, N. Horezan, I. Guillot, Ph Vermaut, and J. P. Couzinie. Effect of mo, ta, v and zr on a duplex bcc+orthorhombic refractory complex concentrated alloy using diffusion couples. *Intermetallics*, 124 :106836, 2020.
- [35] Y. Lederer, C. Toher, K. S. Vecchio, and S. Curtarolo. The search for high entropy alloys : A high-throughput ab-initio approach. *Acta Materialia*, 159 :364–383, 2018.
- [36] Franck Tancret, Isaac Toda-Caraballo, Edern Menou, and Pedro Eduardo Jose Rivera Diaz-Del-Castillo. Designing high entropy alloys employing thermodynamics and gaussian process statistical analysis. *Materials Design*, 115 :486–497, 2017.
- [37] Yan Zhang, Cheng Wen, Changxin Wang, Stoichko Antonov, Dezhen Xue, Yang Bai, and Yanjing Su. Phase prediction in high entropy alloys with a rational selection of materials descriptors and machine learning models. *Acta Materialia*, 185 :528–539, 2020.
- [38] Lewis Robert Owen and Nicholas Gwilym Jones. Lattice distortions in high-entropy alloys. *Journal of Materials Research*, 33(19) :2954–2969, 2018.

- [39] L. R. Owen, E. J. Pickering, H. Y. Playford, H. J. Stone, M. G. Tucker, and N. G. Jones. An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 122 :11–18, 2017.
- [40] G. Laplanche, A. Kostka, C. Reinhart, J. Hunfeld, G. Eggeler, and E. P. George. Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi. *Acta Materialia*, 128 :292–303, 2017.
- [41] N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, M. A. Tikhonovsky, and G. A. Salishchev. Tensile properties of the CrFeNiMn non-equiatomic multicomponent alloys with different Cr contents. *Materials Design*, 87 :60–65, 2015.
- [42] Z. Wu and H. Bei. Microstructures and mechanical properties of compositionally complex co-free fcc solid solution alloy. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 640 :217–224, 2015.
- [43] M. J. Yao, K. G. Pradeep, C. C. Tasan, and D. Raabe. A novel, single phase, non-equiatomic fcc high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility. *Scripta Materialia*, 72 :5–8, 2014.
- [44] K. G. Pradeep, C. C. Tasan, M. J. Yao, Y. Deng, H. Springer, and D. Raabe. Non-equiatomic high entropy alloys : Approach towards rapid alloy screening and property-oriented design. *Materials Science and Engineering : A*, 648 :183–192, 2015.
- [45] Céline Varvenne and William A. Curtin. Strengthening of high entropy alloys by dilute solute additions : CrMnFeNiCo and CrMnFeNiCoNi alloys. *Scripta Materialia*, 138 :92–95, 2017.
- [46] Zhenggang Wu, Yanfei Gao, and Hongbin Bei. Thermal activation mechanisms and Labusch-type strengthening analysis for a family of high-entropy and equiatomic solid-solution alloys. *Acta Materialia*, 120 :108–119, 2016.
- [47] G. Laplanche, P. Gadaud, C. Barsch, K. Demtroder, C. Reinhart, J. Schreuer, and E. P. George. Elastic moduli and thermal expansion coefficients of medium-entropy subsystems of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 746 :244–255, 2018.
- [48] Maximilien Levesque, Enrique Martinez, Chu-Chun Fu, Maylise Nastar, and Frédéric Soisson. Simple concentration-dependent pair interaction model for large-scale simulations of Fe-Cr alloys. *Physical Review B*, 84(18) :184205, 2011.
- [49] I. Mirebeau and G. Parette. Neutron study of the short range order inversion in $Fe_{1-x}Cr_x$. *Physical Review B*, 82(10) :104203, 2010.
- [50] K. Y. Tsai, M. H. Tsai, and J. W. Yeh. Sluggish diffusion in CrMnFeNiCoNi high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(13) :4887–4897, 2013.
- [51] M. Vaidya, K. G. Pradeep, B. S. Murty, G. Wilde, and S. V. Divinski. Bulk tracer diffusion in CrMnFeNi and CrMnFeNiCoNi high entropy alloys. *Acta Materialia*, 146 :211–224, 2018.

- [52] Daniel Gaertner, Katrin Abrahams, Josua Kottke, Vladimir A. Esin, Ingo Steinbach, Gerhard Wilde, and Sergiy V. Divinski. Concentration-dependent atomic mobilities in fcc CoCrFeMnNi high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 166 :357–370, 2019.
- [53] Josua Kottke, Mathilde Laurent-Brocq, Adnan Fareed, Daniel Gaertner, Loic Perrière, Lukasz Rogal, Sergiy V. Divinski, and Gerhard Wilde. Tracer diffusion in the niâcocrfemn system : Transition from a dilute solid solution to a high entropy alloy. *Scripta Materialia*, 159 :94–98, 2019.
- [54] Josua Kottke, Daniel Utt, Mathilde Laurent-Brocq, Adnan Fareed, Daniel Gaertner, Loïc Perrière, Łukasz Rogal, Alexander Stukowski, Karsten Albe, Sergiy V. Divinski, and Gerhard Wilde. Experimental and theoretical study of tracer diffusion in a series of (cocrfemn)₁₀₀âxnix alloys. *Acta Materialia*, 194 :236–248, 2020.
- [55] J. C. Rao, H. Y. Diao, V. Ocelák, D. Vainchtein, C. Zhang, C. Kuo, Z. Tang, W. Guo, J. D. Poplawsky, Y. Zhou, P. K. Liaw, and J. Th M. De Hosson. Secondary phases in alxcocrfeni high-entropy alloys : An in-situ tem heating study and thermodynamic appraisal. *Acta Materialia*, 131 :206–220, 2017.
- [56] H. Chen, A. Kauffmann, S. Laube, I. C. Choi, R. Schwaiger, Y. Huang, K. Lichtenberg, F. Müller, B. Gorr, H. J. Christ, and M. Heilmaier. Contribution of lattice distortion to solid solution strengthening in a series of refractory high entropy alloys. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 49A(3) :772–781, 2018.
- [57] G. Laplanche, A. Kostka, O. M. Horst, G. Eggeler, and E. P. George. Microstructure evolution and critical stress for twinning in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 118 :152–163, 2016.
- [58] Bernd Gludovatz, Anton Hohenwarter, Keli V. S. Thurston, Hongbin Bei, Zhenggang Wu, Easo P. George, and Robert O. Ritchie. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures. *Nature Communication*, 7 :1–8, 2016.
- [59] L. Lilensten, J. P. Couzinié, L. Perrière, A. Hocini, C. Keller, G. Dirras, and I. Guillot. Study of a bcc multi-principal element alloy : Tensile and simple shear properties and underlying deformation mechanisms. *Acta Materialia*, 142(Supplement C) :131–141, 2018.
- [60] Z. M. Li, K. G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, and C. C. Tasan. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off. *Nature*, 534(7606) :227, 2016.
- [61] Lola Lilensten, Jean-Philippe Couzinié, Julie Bourgon, Loic Perrière, Guy Dirras, Frédéric Prima, and Ivan Guillot. Design and tensile properties of a bcc ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity. *Materials Research Letters*, pages 1–7, 2016.
- [62] Y. Champion. Alliages métalliques amorphes. *Techniques de l'ingénieur*, base documentaire : TIB345DUO(m4025), 2011.

- [63] Z. Wu, H. Bei, G. M. Pharr, and E. P. George. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures. *Acta Materialia*, 81(0) :428–441, 2014.
- [64] Francisco G. Coury, Kester D. Clarke, Claudio S. Kiminami, Michael J. Kaufman, and Amy J. Clarke. High throughput discovery and design of strong multicomponent metallic solid solutions. *Scientific Reports*, 8(1) :8600, 2018.
- [65] Seok Su Sohn, Alisson Kwiatkowski da Silva, Yuji Ikeda, Fritz Koermann, Wenjun Lu, Won Seok Choi, Baptiste Gault, Dirk Ponge, Joerg Neugebauer, and Dierk Raabe. Ultrastrong medium-entropy single-phase alloys designed via severe lattice distortion. *Advanced Materials*, 31(8), 2019.
- [66] S. J. Sun, Y. Z. Tian, H. R. Lin, X. G. Dong, Y. H. Wang, Z. J. Zhang, and Z. F. Zhang. Enhanced strength and ductility of bulk CoCrFeMnNi high entropy alloy having fully recrystallized ultrafine-grained structure. *Materials Design*, 133(Supplement C) :122–127, 2017.
- [67] M. Schneider, E. P. George, T. J. Manescau, T. Zalezak, J. Hunfeld, A. Dlouhy, G. Eggeler, and G. Laplanche. Analysis of strengthening due to grain boundaries and annealing twin boundaries in the CrCoNi medium-entropy alloy. *International Journal of Plasticity*, 124 :155–169, 2020.
- [68] O. N. Senkov and S. L. Semiatin. Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working. *Journal of Alloys and Compounds*, 649 :1110–1123, 2015.
- [69] P. P. Bhattacharjee, G. D. Sathiaraj, M. Zaid, J. R. Gatti, Chi Lee, Che-Wei Tsai, and Jien-Wei Yeh. Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 587(0) :544–552, 2014.
- [70] Z. M. Li, C. C. Tasan, H. Springer, B. Gault, and D. Raabe. Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys. *Scientific Reports*, 7, 2017.
- [71] Zhangwei Wang, Ian Baker, Zhonghou Cai, Si Chen, Jonathan D. Poplawsky, and Wei Guo. The effect of interstitial carbon on the mechanical properties and dislocation substructure evolution in fe40.4ni11.3mn34.8al7.5cr6 high entropy alloys. *Acta Materialia*, 120 :228–239, 2016.
- [72] Bharat Gwalani, Stephane Gorsse, Deep Choudhuri, Yufeng Zheng, Rajiv S. Mishra, and Rajarshi Banerjee. Tensile yield strength of a single bulk al0.3cocrfeni high entropy alloy can be tuned from 160 MPa to 1800 MPa. *Scripta Materialia*, 162 :18–23, 2019.
- [73] B. Schuh, B. Volker, J. Todt, N. Schell, L. Perrière, J. Li, J. P. Couzinié, and A. Hohenwarter. Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase tizrnbhfta alloy and its impact on the mechanical properties. *Acta Materialia*, 142(Supplement C) :201–212, 2018.
- [74] Eckhard Nembach and Gunter Neite. Precipitation hardening of superalloys by ordered gamma particles. *Progress in Materials Science*, 29(3) :177–319, 1985.

- [75] M. J. Donachie and S. J. Donachie. *Superalloys : a technical guide*. ASM International, 2nd edition edition, 2002.
- [76] J. Y. He, H. Wang, H. L. Huang, X. D. Xu, M. W. Chen, Y. Wu, X. J. Liu, T. G. Nieh, K. An, and Z. P. Lu. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties. *Acta Materialia*, 102 :187–196, 2016.
- [77] Y. L. Zhao, T. Yang, Y. Tong, J. Wang, J. H. Luan, Z. B. Jiao, D. Chen, Y. Yang, A. Hu, C. T. Liu, and J. J. Kai. Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a coCrNi-based medium-entropy alloy. *Acta Materialia*, 138(Supplement C) :72–82, 2017.
- [78] B. Gwalani, V. Soni, D. Choudhuri, M. Lee, J. Y. Hwang, S. J. Nam, H. Ryu, S. H. Hong, and R. Banerjee. Stability of ordered L12 and b2 precipitates in face centered cubic based high entropy alloys - Al_{0.3}CoFeCrNi and Al_{0.3}CoFeCrNi₂. *Scripta Materialia*, 123 :130–134, 2016.
- [79] J. Y. He, H. Wang, Y. Wu, X. J. Liu, H. H. Mao, T. G. Nieh, and Z. P. Lu. Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys. *Intermetallics*, 79 :41–52, 2016.
- [80] Kaisheng Ming, Xiaofang Bi, and Jian Wang. Realizing strength-ductility combination of coarse-grained Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3} alloy via nano-sized, coherent precipitates. *International Journal of Plasticity*, 100(Supplement C) :177–191, 2018.
- [81] T. K. Tsao, A. C. Yeh, C. M. Kuo, K. Kakehi, H. Murakami, J. W. Yeh, and S. R. Jian. The high temperature tensile and creep behaviors of high entropy superalloy. *Scientific Reports*, 7, 2017.
- [82] K. A. Christofidou, N. G. Jones, M. C. Hardy, and H. J. Stone. The oxidation behaviour of alloys based on the Ni-Co-Al-Ti-Cr system. *Oxidation of Metals*, 85(3-4) :443–458, 2016.
- [83] C. C. Tasan, M. Diehl, D. Yan, M. Bechtold, F. Roters, L. Schemmann, C. Zheng, N. Peranio, D. Ponge, M. Koyama, K. Tsuzaki, and D. Raabe. *An Overview of Dual-Phase Steels : Advances in Microstructure-Oriented Processing and Micromechanically Guided Design*, volume 45 of *Annual Review of Materials Research*, pages 391–431. 2015. Tasan, C. C. Diehl, M. Yan, D. Bechtold, M. Roters, F. Schemmann, L. Zheng, C. Peranio, N. Ponge, D. Koyama, M. Tsuzaki, K. Raabe, D. Diehl, Martin/A-2831-2016; koyama, motomichi/T-7044-2017; Koyama, Motomichi/N-3368-2018 Diehl, Martin/0000-0002-3738-7363; koyama, motomichi/0000-0002-5006-9976; Koyama, Motomichi/0000-0002-5006-9976; Yan, Dingshun/0000-0002-6307-7879 1531-7331.
- [84] O. Grassel, L. Kruger, G. Frommeyer, and L. W. Meyer. High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development - properties - application. *International Journal of Plasticity*, 16(10-11) :1391–1409, 2000.
- [85] Evan Ma and Ting Zhu. Towards strength - ductility synergy through the design of heterogeneous nanostructures in metals. *Materials Today*, 20(6) :323–331, 2017.
- [86] J. W. Cahn. Hardening by spinodal decomposition. *Acta Metallurgica*, 11(12) :1275, 1963.

- [87] James A. Hanna, Ian Baker, Markus W. Wittmann, and Paul R. Munroe. A new high-strength spinodal alloy. *Journal of Materials Research*, 20(4) :791–795, 2005.
- [88] Orlando Soriano-Vargas, Erika O. Avila-Davila, Victor M. Lopez-Hirata, Nicolas Cayetano-Castro, and Jorge L. Gonzalez-Velazquez. Effect of spinodal decomposition on the mechanical behavior of feâcr alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 527(12) :2910–2914, 2010.
- [89] Mathilde Laurent-Brocq, Loic Perrière, Rémy Pirès, Frédéric Prima, Philippe Vermaut, and Yannick Champion. From diluted solid solutions to high entropy alloys : On the evolution of properties with composition of multi-components alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 696 :228–235, 2017.
- [90] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Rathel, and M. Herrmann. Field-assisted sintering technology /spark plasma sintering : Mechanisms, materials, and technology developments. *Advanced Engineering Materials*, 16(7) :830–849, 2014.
- [91] L. Perrière, Y. Champion, and F. Bernard. *Spark Plasma Sintering of Metallic Glasses*. Springer, 2019.
- [92] M. Laurent-Brocq, P. A. Goujon, J. Monnier, B. Villeroy, L. Perrière, R. Pirès, and G. Garcin. Microstructure and mechanical properties of a CoCrFeMnNi high entropy alloy processed by milling and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 780 :856–865, 2019.
- [93] Mathilde Laurent-Brocq, Diaa Mereib, Glwadys Garcin, Judith Monnier, Loic Perrière, and Benjamin Villeroy. Chemical architecturation of high entropy alloys through powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds*, 835 :155279, 2020.
- [94] S. Suresh and A. Mortensen. Functionally graded metals and metal-ceramic composites : Part 2 thermomechanical behaviour. *International Materials Reviews*, 42(3) :85–116, 1997.
- [95] Sreeramamurthy Ankem, Harold Margolin, Charles A. Greene, Brett W. Neuberger, and P. Gregory Oberson. Mechanical properties of alloys consisting of two ductile phases. *Progress in Materials Science*, 51(5) :632–709, 2006.
- [96] Clément Keller and Eric Hug. Hall patch behaviour of ni polycrystals with a few grains per thickness. *Materials Letters*, 62(10) :1718–1720, 2008.
- [97] Yunzhu Shi, Bin Yang, Xie Xie, Jamieson Brechtel, Karin A. Dahmen, and Peter K. Liaw. Corrosion of al xcoCrFeNi high-entropy alloys : Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior. *Corrosion Science*, 119 :33–45, 2017.
- [98] S. S. Nene, M. Frank, K. Liu, S. Sinha, R. S. Mishra, B. A. McWilliams, and K. C. Cho. Corrosion-resistant high entropy alloy with high strength and ductility. *Scripta Materialia*, 166 :168–172, 2019.
- [99] Kathleen F. Quiambao, Stephen J. McDonnell, Daniel K. Schreiber, Angela Y. Gerard, Keren M. Freedy, Pin Lu, James E. Saal, Gerald S. Frankel, and John R. Scully. Passivation of a corrosion

- resistant high entropy alloy in non-oxidizing sulfate solutions. *Acta Materialia*, 164 :362–376, 2019.
- [100] G. Laplanche, U. F. Volkert, G. Eggeler, and E. P. George. Oxidation behavior of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Oxidation of Metals*, 85(5-6) :629–645, 2016.
- [101] Luntao Wang, Dimitri Mercier, Sandrine Zanna, Antoine Seyeux, Mathilde Laurent-Brocq, Loic Perrière, Ivan Guillot, and Philippe Marcus. Study of the surface oxides and corrosion behaviour of an equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy by XPS and tof-SIMS. *Corrosion Science*, page 108507, 2020.
- [102] A. C. Lloyd, J. J. Noel, S. McIntyre, and D. W. Shoesmith. Cr, mo and w alloying additions in ni and their effect on passivity. *Electrochimica Acta*, 49(17-18) :3015–3027, 2004.
- [103] Wenrui Wang, Jieqian Wang, Honggang Yi, Wu Qi, and Qing Peng. Effect of molybdenum additives on corrosion behavior of (cocrfeni)₁₀₀ - xmox high-entropy alloys. *Entropy*, 20(12) :908, 2018.
- [104] W. H. Liu, Z. P. Lu, J. Y. He, J. H. Luan, Z. J. Wang, B. Liu, Yong Liu, M. W. Chen, and C. T. Liu. Ductile cocrfenimox high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases. *Acta Materialia*, 116 :332–342, 2016.
- [105] Wu Kai, C. C. Li, F. P. Cheng, K. P. Chu, R. T. Huang, L. W. Tsay, and J. J. Kai. Air-oxidation of feconicr-based quinary high-entropy alloys at 700 - 900C. *Corrosion Science*, 121 :116–125, 2017.
- [106] Eveline Herve-Luanco. Elastic behavior of composites containing multi-layer coated particles with imperfect interface bonding conditions and application to size effects and mismatch in these composites. *International Journal of Solids and Structures*, 51(15) :2865–2877, 2014.
- [107] A. Jean, F. Willot, S. Cantournet, S. Forest, and D. Jeulin. Large-scale computations of effective elastic properties of rubber with carbon black fillers. *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, 9(3) :271–303, 2011.
- [108] J. M. Allwood and J. M. Cullen. *Sustainable Materials - with Both Eyes Open*. Future Buildings, Vehicles, Products and Equipment - Made Efficiently and Made with Less New Material (without the hot air). 2011.
- [109] Dierk Raabe, C. Cem Tasan, and Elsa A. Olivetti. Strategies for improving the sustainability of structural metals. *Nature*, 575(7781) :64–74, 2019.
- [110] G. Gaustad, E. Olivetti, and R. Kirchain. Design for recycling. *Journal of Industrial Ecology*, 14(2) :286–308, 2010.
- [111] P. Russo. Recyclage des biens d'équipement contenant du fer- aspects technologiques. *Techniques de l'Ingénieur*, Matériaux | élaboration et recyclage des métaux(M7060 V4) :1–22, 2017.
- [112] T. E. Graedel, J. Allwood, J. P. Birat, M. Buchert, C. Hageluken, B. K. Reck, S. F. Sibley, and G. Sonnemann. What do we know about metal recycling rates? *Journal of Industrial Ecology*, 15(3) :355–366, 2011.

- [113] J. Z. Gronostajski, J. W. Kaczmar, H. Marciniak, and A. Matuszak. Direct recycling of aluminium chips into extruded products. *Journal of Materials Processing Technology*, 64(1) :149–156, 1997.
- [114] Joost R. Duflou, A. Erman Tekkaya, Matthias Haase, Torgeir Welo, Kim Vanmeensel, Karel Kelens, Wim Dewulf, and Dimos Paraskevas. Environmental assessment of solid state recycling routes for aluminium alloys : Can solid state processes significantly reduce the environmental impact of aluminium recycling? *CIRP Annals*, 64(1) :37–40, 2015.
- [115] V. Guley, A. Guzel, A. Jager, N. Ben Khalifa, A. E. Tekkaya, and W. Z. Misiolek. Effect of die design on the welding quality during solid state recycling of aa6060 chips by hot extrusion. *Materials Science and Engineering : A*, 574 :163–175, 2013.
- [116] D. Paraskevas, K. Vanmeensel, J. Vleugels, W. Dewulf, Y. L. Deng, and J. R. Duflou. Spark plasma sintering as a solid-state recycling technique : The case of aluminum alloy scrap consolidation. *Materials*, 7(8) :5664–5687, 2014.
- [117] Matthias Haase and A. Erman Tekkaya. Cold extrusion of hot extruded aluminum chips. *Journal of Materials Processing Technology*, 217 :356–367, 2015.
- [118] A. E. Tekkaya, M. Schikorra, D. Becker, D. Biermann, N. Hammer, and K. Pantke. Hot profile extrusion of aa-6060 aluminum chips. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(7) :3343–3350, 2009.
- [119] J. Z. Gronostajski, H. Marciniak, and A. Matuszak. Production of composites on the base of alcu4 alloy chips. *Journal of Materials Processing Technology*, 60(1) :719–722, 1996.
- [120] Bingbing Wan, Weiping Chen, Tiwen Lu, Fangfang Liu, Zhenfei Jiang, and Mengdi Mao. Review of solid state recycling of aluminum chips. *Resources, Conservation and Recycling*, 125 :37–47, 2017.
- [121] P. Luo, D. T. McDonald, W. Xu, S. Palanisamy, M. S. Dargusch, and K. Xia. A modified hallâ-etch relationship in ultrafine-grained titanium recycled from chips by equal channel angular pressing. *Scripta Materialia*, 66(10) :785–788, 2012.
- [122] P. Luo, D. T. McDonald, S. Palanisamy, M. S. Dargusch, and K. Xia. Ultrafine-grained pure ti recycled by equal channel angular pressing with high strength and good ductility. *Journal of Materials Processing Technology*, 213(3) :469–476, 2013.
- [123] Krzysztof Topolski, Włodzimierz Bochniak, Marek Lagoda, Pawel Ostachowski, and Halina Garbacz. Structure and properties of titanium produced by a new method of chip recycling. *Journal of Materials Processing Technology*, 248 :80–91, 2017.
- [124] E. W. Lui, S. Palanisamy, M. S. Dargusch, and K. Xia. Effects of chip conditions on the solid state recycling of ti-6al-4v machining chips. *Journal of Materials Processing Technology*, 238 :297–304, 2016.

- [125] E. W. Lui, S. Palanisamy, M. S. Dargusch, and K. Xia. Oxide dissolution and oxygen diffusion in solid-state recycled ti-6al-4v : Numerical modeling, verification by nanoindentation, and effects on grain growth and recrystallization. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 48A(12) :5978–5989, 2017.
- [126] Yuanshen Qi, Ilana B. Timokhina, Alexandra Shekhter, Khan Sharp, and Rimma Lapovok. Optimization of upcycling of ti-6al-4v swarf. *Journal of Materials Processing Technology*, 255 :853–864, 2018.
- [127] Felix Kolpak, André Schulze, Christoph Dahnke, and A. Erman Tekkaya. Predicting weld-quality in direct hot extrusion of aluminium chips. *Journal of Materials Processing Technology*, 274 :116294, 2019.