



HAL
open science

Etude thermodynamique et mécanique d'alliages à haute entropie

Guillaume Bracq

► **To cite this version:**

Guillaume Bracq. Etude thermodynamique et mécanique d'alliages à haute entropie. Matériaux. Paris Est, 2018. Français. NNT: . tel-01923075

HAL Id: tel-01923075

<https://theses.hal.science/tel-01923075v1>

Submitted on 14 Nov 2018

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.

École doctorale "Sciences, Ingénierie et Environnement"

Doctorat de l'Université Paris-Est

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'Université Paris-Est

Spécialité Science des Matériaux

Étude thermodynamique et mécanique d'alliages à haute entropie

Guillaume BRACQ

Soutenue le 27 Septembre 2018

Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est - UPEC

Mme. Clara Desgranges,	Ingénieur Matériaux Avancés, Safran-Tech	Examineur
M. Stéphane Gorsse,	Maitre de Conférences HDR, ICMCB	Rapporteur
M. Ivan Guillot,	Professeur, ICMPE	Directeur de thèse
M. Alain Hazotte,	Professeur, LEM3	Président
M. Jean-Marc Joubert,	Directeur de recherche, ICMPE	Co-directeur de thèse
M. Guillaume Kermouche,	Professeur, École des Mines de Saint-Étienne	Rapporteur
M. Guillaume Laplanche,	Professeur, Université de la Ruhr	Examineur
Mme Mathilde Laurent-Brocq,	Chargé de recherche, ICMPE	Encadrante de thèse

Remerciements

Le moment des remerciements est finalement arrivé, au terme de ces trois années qui sont passées à une vitesse vertigineuse. Tout d'abord, je souhaite remercier chaleureusement mes deux directeurs de thèse Ivan Guillot et Jean-Marc Joubert, pour leur confiance, leur soutien et leur aide tout au long de ces trois années. Je voudrais également remercier Mathilde Laurent-Brocq, qui a été extrêmement présente dans le déroulement de ces travaux et qui m'a permis d'apporter une rigueur de travail tout au long de ces trois années.

J'adresse également mes remerciements à Stéphane Gorsse et Guillaume Kermouche pour avoir rapporté et examiné mon travail et également à Alain Hazotte pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide financière du labex MMC.

Mes recherches ont été faites à l'ICMPE, au sein des équipes MCMC et CMTR. Ces deux équipes partagent de fortes qualités humaines et scientifiques qui en font un excellent cadre de travail. Je souhaite remercier tous les membres de ces deux équipes pour m'avoir accueilli si chaleureusement et avoir été disponibles à chacune de mes interrogations. Ces travaux de thèse n'auraient pu être réalisés sans les 24 élaborations. Je souhaite donc, à ce sujet, remercier Loïc Perrière pour le temps pris pour effectuer ces compositions. Merci à Valérie Lalanne pour la réalisation des ampoules scellées permettant la réalisation des différents recuits longue durée. Je souhaite également remercier Jean-Claude Crivello pour la grande aide apportée dans l'élaboration des calculs DFT-SQS. Mes remerciements vont également à Jean Philippe Couzinié, pour nos échanges sur de nombreux sujets.

Merci également aux footballeurs du mercredi midi, vous formez une belle équipe. Yvan Cotreuil, ta bonne humeur et ta joie de vivre compensent allégrement tes pieds carrés. Je profite de ce moment pour souhaiter une belle continuation à Thomas dans la poursuite de sa thèse.

J'ai une pensée toute particulière pour tous ceux qui m'ont permis de me changer les idées, de m'évader. Je pense bien sûr à mes amis, à ma famille, ma belle famille, ceux qui sont venus à ma soutenance et ceux qui n'ont pu être présents mais l'ont été par la pensée.

Par ailleurs, j'ai reçu un soutien sans faille de mes parents et mon frère, depuis toujours. Merci pour votre bienveillance tout au long de ces années, je n'oublie pas.

Enfin, je voudrais remercier mon épouse qui croit en moi depuis le début. Tu as toujours montré de l'intérêt pour mon travail et su trouver les mots pour m'encourager. Je n'oublierais pas les heures passées à lire et corriger mon manuscrit, les répétitions pour la soutenance, tu fais partie intégrante de la réussite de cette thèse. Merci pour tout.

13 novembre 2018

Guillaume BRACQ

Table des matières

Remerciements	ii
Table des matières	iii
Introduction générale	1
1 Alliages à haute entropie de mélange : un état de l'art	5
1.1 Contexte de l'étude	6
1.2 Définitions et propriétés	8
1.2.1 Plusieurs définitions en évolution	8
1.2.2 Effets de cœur	10
1.3 Thermodynamique des alliages à haute entropie	15
1.3.1 Critères semi-empiriques	15
1.3.2 Méthodes prédictives	20
1.3.2.1 La méthode Calphad	20
1.3.2.2 Autres méthodes	23
1.3.3 Solution solide désordonnée ?	24
1.4 Propriétés mécaniques	26
1.4.1 Propriétés mécaniques de l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi	26
1.4.2 Durcissement par solution solide désordonnée	28
1.4.2.1 Approche expérimentale	28
1.4.2.2 Approche numérique	30
1.5 Conclusion et cadre de l'étude	31
2 Méthodes d'analyse	33
2.1 Méthodes numériques	34
2.1.1 Méthode CALPHAD	34
2.1.1.1 Modèles thermodynamiques	35
2.1.1.2 Méthodologie de calculs et traitement des données	38
2.1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	41

2.1.2.1	Principes de base de la méthode DFT	41
2.1.2.2	Procédure de calculs et traitement des données	47
2.2	Méthodes expérimentales	48
2.2.1	Élaboration des alliages	48
2.2.2	Techniques de caractérisation	50
2.2.2.1	Caractérisation de la structure cristalline par DRX	50
2.2.2.2	Caractérisation de la micro structure par MEB-EDS et EBSD	52
2.2.3	Caractérisation mécanique par nano-indentation	54
2.2.3.1	Mesures obtenues par nano-indentation	54
2.2.3.2	Expression des propriétés mécaniques mesurées par nano-indentation	56
2.2.3.3	Détermination de la raideur de contact et de l'aire de contact projetée	57
2.2.3.4	Utilisation de la nano indentation	63
2.3	Conclusion	66
3	Étude thermodynamique	67
3.1	Cartographie du domaine de stabilité de la solution solide CFC	68
3.1.1	Choix de la base de données	68
3.1.2	Représentation par isoplèthes	70
3.1.3	Validation expérimentale de la base de données	72
3.1.3.1	Validation de la durée de recuit	72
3.1.3.2	Alliages prédits biphasés	73
3.1.3.3	Alliages prédits monophasés	75
3.1.4	Discussion sur la validité de la base de données	79
3.1.5	Diagramme de phases quinaire	84
3.1.5.1	Étude statistique	84
3.1.5.2	Représentation graphique	85
3.1.6	Discussion concernant le comportement thermodynamique du système	93
3.2	Bilan énergétique du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni	95
3.2.1	Étude systématique des systèmes binaires	95
3.2.1.1	Analyse bibliographique des modélisations binaires	95
3.2.1.2	Comparaison des résultats DFT et Calphad	97
3.2.1.3	Discussion sur la modélisation des systèmes binaires	102
3.2.2	Étude systématique des systèmes ternaires	103
3.2.2.1	Comparaison des résultats DFT et Calphad	103
3.2.2.2	Discussion sur la modélisation des systèmes ternaires	106
3.2.3	L'enthalpie de mélange pour le système quinaire	108
3.2.3.1	Présence d'interactions d'ordre supérieur ?	108
3.2.3.2	Influence de chaque élément sur l'enthalpie de mélange	109

3.2.3.3	Compétition entre l'enthalpie et l'entropie	110
3.3	Résumé et conclusion	111
4	Étude des propriétés mécaniques du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni	113
4.1	Stratégie de l'étude	114
4.2	Évolution du volume de la maille cfc en fonction de la composition	119
4.2.1	Étude de la reproductibilité des résultats	119
4.2.2	Influence des éléments	121
4.3	Étude de l'évolution des propriétés mécaniques	128
4.3.1	Mise en place de la procédure expérimentale	128
4.3.1.1	Influence de la procédure de polissage	128
4.3.1.2	Choix des paramètres d'indentation	130
4.3.1.3	Influence du choix du modèle : Oliver et Pharr ou Loubet	133
4.3.1.4	Extrapolation de Nix-Gao	135
4.3.1.5	Méthode d'analyse pour les alliages biphasés	137
4.3.2	Analyse des résultats obtenus par nano-indentation	139
4.3.2.1	Dureté	139
4.3.2.2	Module d'élasticité	140
4.3.2.3	Comparaison avec la littérature et discussion	143
4.4	Modélisation du durcissement par solution solide : vers une optimisation des alliages à haute entropie	147
4.4.1	Description du modèle	148
4.4.2	Choix des paramètres d'entrée	150
4.4.3	Calcul de la limite d'élasticité	157
4.5	Résumé et conclusion	161
	Conclusion générale et perspectives	163
	Liste des productions scientifiques	169
	Table des figures	171
	Liste des tableaux	179
	Liste des acronymes	181
	A Résultats des calculs SQS binaires	183
	B Résultats des calculs SQS ternaires	189

Bibliographie	201
Résumé et abstract	212

Introduction générale

En ajoutant des éléments d'alliage à un métal, certaines propriétés peuvent être grandement améliorées. Par exemple, en ajoutant du carbone au fer, des aciers avec une meilleure résistance mécanique sont obtenus. Grâce à l'ajout de chrome, les aciers inoxydables sont produits, avec une grande résistance à la corrosion. Ainsi, de nombreux systèmes, basés sur un élément de référence (solvant) avec des ajouts mineurs d'éléments d'alliage (solutés), ou sur la base d'un petit nombre d'éléments concentrés (généralement pas plus que 2) avec des diagrammes de phases bien décrits, ont été étudiés avec succès et utilisés. Le bon équilibre de concentrations n'est cependant pas facile à trouver. Plus généralement, l'augmentation de la limite élastique conduit souvent à une diminution de l'allongement à la rupture. En effet, le mélange de plusieurs éléments peut également conduire à la formation de phases fragiles, affaiblissant les propriétés mécaniques des matériaux.

Lors du mélange de plusieurs éléments en forte concentration, un système multi-composants est obtenu, dont la description est difficile. En effet, si pour les alliages binaires les diagrammes de phases sont bien décrits pour tout le domaine de compositions, les diagrammes de phases ternaires sont généralement de bonne qualité seulement autour des bords, c'est-à-dire pour des quantités élevées d'un élément et de petites quantités des deux autres. Au centre des diagrammes ternaires, lorsqu'ils sont connus, des microstructures complexes sont souvent obtenues. Pour les alliages concentrés à 4 ou 5 éléments, peu de données thermodynamiques existent. Il était donc envisagé la grande complexité de ces systèmes et notamment au vu de certains systèmes avec des microstructures complexes pouvant être obtenues avec moins d'éléments. Les alliages concentrés avec plusieurs composants principaux n'ont ainsi pas été étudiés pendant une longue période.

En 2004, un nouveau concept d'alliage a été introduit simultanément par deux groupes de recherche de Taiwan et d'Oxford - Birmingham [1, 2]. Ce nouveau concept repose sur le mélange d'au moins cinq éléments concentrés. Pour certaines compositions, les alliages présentent une phase unique avec une structure cristalline simple, basée sur une solution solide désordonnée des éléments. Une grande entropie de mélange définie comme $\Delta_m S_{conf} = -R \sum_i x_i \ln x_i$, avec x_i la fraction molaire du i ème

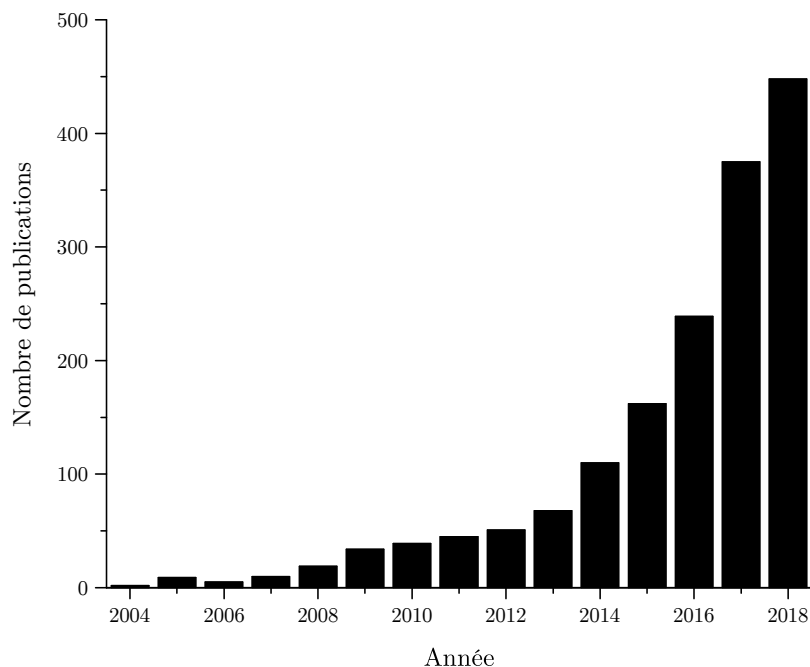


FIGURE 1: Nombre de publications utilisant le mot "high entropy alloys" depuis 2004.

élément a été suggérée comme concept clé, expliquant la formation de phases simples. Le nom "alliages à haute entropie" (AHE) a été proposé par Yeh [1], et est depuis le plus employé.

Les premières études ont mis en évidence un grand potentiel pour cette nouvelle famille de matériaux. En raison du mélange de plusieurs éléments avec des rayons atomiques différents dans un même réseau, la solution solide obtenue devrait afficher des propriétés inhabituelles, telles qu'une haute résistance mécanique ainsi qu'une grande stabilité thermique. De plus, ce concept d'alliages permet d'explorer un champ de compositions quasi infini. Parce qu'elle ouvre un nouveau champ d'exploration, cette famille de matériaux a suscité un intérêt croissant ces dernières années, comme l'illustre l'évolution du nombre d'articles publiés sur les AHE depuis leurs introduction en 2004 (figure 1).

De nouvelles compositions ont été sondées, et la plupart d'entre elles appartiennent directement ou indirectement à deux sous-groupes : le premier est basé sur les métaux de transition de la quatrième ligne du tableau périodique (Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Al), et le second sur des éléments réfractaires (Ti, Hf, Nb, W, Zr, Ta). Jusqu'au début de cette thèse en 2015, les alliages équimolaires étaient principalement étudiés. Des études visant à comprendre l'évolution des propriétés, en particulier, thermodynamiques et mécaniques, ainsi que le rôle de chaque élément faisaient cependant toujours défaut. Les avantages potentiels découlant du choix de la composition ainsi que l'amélioration des propriétés mécaniques étaient donc fortement restreints. Le présent projet de recherche vise donc à décrire dans son intégralité le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni (premier système découvert en 2004) d'un point de vue thermodynamique et mécanique, dans une approche multi-échelle combinant simulation et expérimentation.

Afin de répondre à cette problématique, cette thèse s'organise en quatre chapitres. Premièrement, un état de l'art sur les alliages à haute entropie est présenté. En raison de la bibliographie étendue qui a été réalisée depuis 2004 sur ces alliages, pour des applications variées, cet aperçu se concentre sur la caractérisation du rôle de l'entropie au sein de ce système, ainsi que d'une analyse de l'effet du durcissement par solution solide. Les techniques expérimentales et numériques utilisées afin d'étudier ce système seront ensuite explicitées. Le troisième chapitre est dédié, quant à lui, à l'étude thermodynamique du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Pour cela, les résultats obtenus par les calculs Calphad (*Calculation of PHAse Diagram*) et DFT (*Density Functional Theory*) seront présentés. Finalement, le dernier chapitre de ce mémoire présente le rôle de chaque élément sur l'évolution des propriétés structurales et mécaniques. Une approche d'optimisation du durcissement par solution solide complète ce chapitre. Enfin, une conclusion propose une réponse globale au sujet de cette thèse, ainsi que de nouvelles perspectives d'étude.

Chapitre 1

Alliages à haute entropie de mélange : un état de l'art

Sommaire

1.1	Contexte de l'étude	6
1.2	Définitions et propriétés	8
1.2.1	Plusieurs définitions en évolution	8
1.2.2	Effets de cœur	10
1.3	Thermodynamique des alliages à haute entropie	15
1.3.1	Critères semi-empiriques	15
1.3.2	Méthodes prédictives	20
1.3.3	Solution solide désordonnée ?	24
1.4	Propriétés mécaniques	26
1.4.1	Propriétés mécaniques de l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi	26
1.4.2	Durcissement par solution solide désordonnée	28
1.5	Conclusion et cadre de l'étude	31

Ce chapitre est consacré à la description des alliages dits "à haute entropie de mélange". Dans un premier temps, la genèse de ce concept sera abordée afin de décrire le contexte de l'étude. Ensuite, une définition de ces alliages sera explicitée ainsi que les propriétés qui les rendent intéressants. Enfin, une description du point de vue thermodynamique sera réalisée, suivie d'une analyse détaillée des propriétés mécaniques de ces alliages, tout en mettant en avant les moyens de prédictions de ces caractères et les limites de ce concept, amenant ainsi au cadre de l'étude.

1.1 Contexte de l'étude

Traditionnellement en métallurgie, la stratégie de développement d'alliages consiste à sélectionner un élément majoritaire, pour répondre à la contrainte principale du cahier des charges, puis à ajouter des éléments minoritaires, parfois en nombre important, afin notamment d'améliorer les propriétés chimiques, physiques, mécaniques de l'alliage. Les grandes catégories d'alliages métalliques utilisées à ce jour dans l'industrie sont les aciers, c'est-à-dire des alliages dont l'élément principal est le fer, les super-alliages, dont l'élément principal est le nickel, mais aussi les alliages à base d'aluminium, de titane ou de cuivre par exemple.

Un grand nombre de diagrammes de phases binaires montrent que l'ajout en forte concentration d'éléments d'alliages à un élément principal conduit généralement à la formation de phases intermétalliques ou intermédiaires. Reposant sur la règle des phases de Gibbs, le nombre de phases P ou variance augmente avec le nombre de constituants C suivant l'égalité $P = C + 1 - F$ où F représente le nombre de degrés de liberté d'un point de vue thermodynamique. Ainsi, l'ajout de plusieurs éléments d'alliages, donc d'un nombre important de constituants, peut avoir pour conséquence l'obtention d'une microstructure multiphasée complexe. La formation d'une seconde phase peut être bénéfique pour certaines propriétés, comme par exemple la cémentite pour les aciers au carbone, mais elle peut aussi avoir un effet fragilisant ou limiter la capacité de déformation du matériau. C'est le cas par exemple de la précipitation aux joints de grain de carbures Cr_{23}C_6 dans les zones affectées thermiquement lors de la soudure des aciers inoxydables, favorisant la corrossion intergranulaire [3]. Ainsi, l'ajout de plusieurs éléments en concentration élevée devrait conduire dans la plupart des cas à une microstructure complexe ce qui peut expliquer le peu d'études sur les alliages multi-composants fortement concentrés avant les années 2000. Même si, par exemple, Charles-Edouard Guillaume [4] proposa l'invar (64 at.% Fe, 36 at.% Ni) au tournant du 20ème siècle et fut récompensé par le prix Nobel de physique en 1920.

En 2004, Yeh *et al.* [1] et Cantor *et al.* [2] montrèrent indépendamment que des alliages multi-composants principaux de compositions $\text{Al}_x\text{CrFeCoNiCu}$ et CoCrFeMnNi forment une solution solide.

Ce nouveau type de matériau qui a été nommé "Alliages à Haute Entropie" par Yeh [1], repose sur la constitution d'une solution solide avec plusieurs éléments en proportion quasi équi-atomiques. L'hypothèse de ce nouveau concept repose sur le fait que l'entropie de configuration, qui augmente avec le nombre de constituants, prend le pas sur l'enthalpie de mélange lorsqu'elle est proche de zéro dans l'équation de Gibbs, même à température ambiante.

L'essor important que connaissent les études relatives à ces alliages peut s'expliquer par le fait qu'au cours des dernières décennies l'ajustement des compositions et le contrôle de la microstructure ont permis une amélioration des différentes propriétés des matériaux. Néanmoins, les évolutions sont de moins en moins spectaculaires, l'approche classique semble atteindre ses limites. Cependant, pour certaines combinaisons de propriétés telles que résistance mécanique et ductilité, les cartes de Ashby présentent des lacunes, qui ne sont pour l'instant comblés par aucun matériau. De plus, dans presque tous les domaines industriels, comme l'automobile, l'aéronautique, l'aérospatial ou encore la production d'énergie, les matériaux sont placés dans des environnements de plus en plus sévères, ou à environnement comparable mais utilisés dans des conditions de plus en plus pénalisantes, ce qui nécessite le développement de nouveaux matériaux issus de concepts innovants. La promesse d'obtenir des gains significatifs en termes de propriétés, en particulier mécanique, rend le concept des AHE très attrayant.

La prochaine partie de ce chapitre sera consacrée à la définition de ce nouveau concept de matériaux en rupture avec les matériaux existants.

1.2 Définitions et propriétés

1.2.1 Plusieurs définitions en évolution

Lorsque des solutions solides multi-composées très concentrées sont formés dont la composition diffère donc de celle des alliages classiques, la distinction traditionnelle entre éléments majoritaires et minoritaires n'existe plus. La première définition permettant de délimiter le concept des "alliages à haute entropie" repose sur le nombre d'éléments et la composition de l'alliage. Yeh *et al.* ont défini ces alliages comme ayant au moins 5 éléments métalliques dont la concentration de chaque constituant varie entre 5 et 35 at.% [1]. En utilisant l'expression de Boltzmann, la variation d'entropie de configuration rapportée à une mole $\Delta_m S_{conf}$ peut s'écrire lors de la formation d'une solution solide composée de N éléments :

$$\Delta_m S_{conf} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i) \geq 0 \quad (1.1)$$

où,

c_i correspond à la concentration de l'élément i ,

R est la constante des gaz parfaits.

L'entropie de configuration augmente avec le nombre d'éléments i et devient maximale pour les compositions équimolaires (figure 1.1). Cependant, une phase est stable lorsque la variation de l'enthalpie libre de mélange ΔG est minimisée, ΔG étant définie par $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, avec ΔH la variation de l'enthalpie de mélange, T la température et ΔS la variation de l'entropie. Ainsi, la maximisation de l'entropie de mélange est à priori favorable à la stabilisation de la solution solide si ΔH est proche de zéro.

Cependant, le choix des limites proposées par Yeh [1] est totalement arbitraire, étant donné qu'aucune rupture de pente n'est visible lorsque le nombre d'éléments ou la composition varie. Ces bornes sont généralement considérées comme des guides, mais ne peuvent définir un concept.

Une deuxième définition se fondant, non plus sur la composition de l'alliage, mais uniquement sur l'entropie de configuration peut être donnée. Sont alors considérés comme "alliages à haute entropie" les alliages dont l'entropie de configuration théorique est supérieure à $1.5R \approx 12.5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ [5], qu'ils forment une solution solide ou non.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\Delta_m S_{conf}$	0	0.69R	1.1R	1.39R	1.61R	1.79R	1.95R	2.08R	2.2R

TABLEAU 1.1: Entropie de configuration pour des alliages équimolaires ayant n éléments [5].

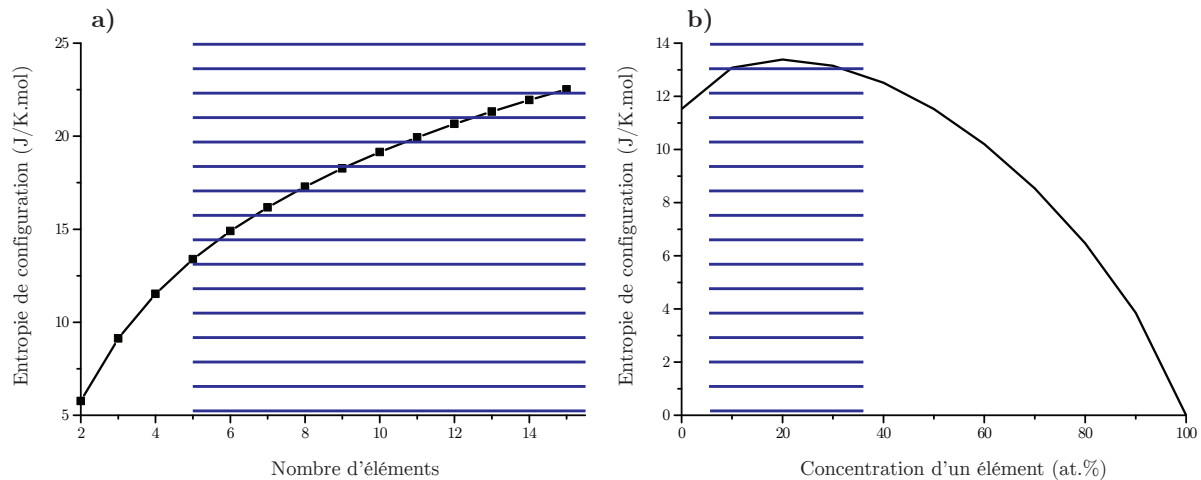


FIGURE 1.1: Évolution de l'entropie de configuration, a) pour des alliages équimolaires en fonction du nombre d'éléments, b) pour un alliage quinaire en fonction de la concentration d'un élément dont la concentration des autres éléments reste en proportions équimolaires [6]. La zone hachurée représente dans les deux cas le domaine d'existence des AHE selon Yeh [1].

Pour un alliage ternaire équimolaire, l'entropie de configuration est supérieure à $1R$, alors que pour un alliage quinaire elle correspond à plus de 61% de R (tableau 1.1). Yeh *et al.* proposèrent donc la limite de $1.5R$ pour caractériser les AHE pensant que cette valeur d'entropie serait suffisamment élevée pour permettre la formation d'une solution solide lorsque $\Delta_m H$ n'est ni trop positif, ni trop négatif [5].

Ces deux définitions [1, 5] restent relativement vagues et incomplètes pour établir clairement le concept d'alliages à haute entropie. Elles sont fondées sur un raisonnement simple dont les limites sont données de façon souvent arbitraire. Dans la littérature, peu ou pas de concepts régissent la dénomination des "alliages à haute entropie". De nouvelles appellations sont apparues, telles que "alliages multi-composants" ou "alliages à multi-éléments principaux". En revanche, aucune règle basée sur la composition chimique des alliages ne permet de distinguer de façon évidente les AHE des alliages standards. Dans l'attente de l'identification d'un paramètre (chimique, physique, structural, mécanique, ...) marquant une rupture nette entre les AHE et les alliages conventionnels, il peut être retenu que ces alliages sont :

Des alliages multi-composants dont chaque élément est très concentré et pour lesquels la distinction entre éléments majoritaires et minoritaires n'est plus pertinente.

Cette définition permet d'obtenir des alliages monophasés ou multi-phasés, dont l'entropie de configuration reste élevée.

1.2.2 Effets de cœur

L'intérêt que porte la communauté à ce nouveau concept provient des propriétés spécifiques supposées de ces alliages. Les caractéristiques des alliages à haute entropie ont été rassemblées par Yeh en quatre catégories, nommé "les effets de cœur" [7] :

Effet d'une entropie de configuration élevée : ces alliages étant composés d'au moins cinq éléments différents en proportions quasi équi-atomiques, leur entropie de configuration est élevée et supposée être le terme dominant de l'enthalpie libre, ce qui engendre une diminution de l'énergie de Gibbs du système et favorise ainsi l'apparition de solutions solides au détriment des composés intermétalliques si l'enthalpie de formation n'est pas trop élevée en valeur absolue.

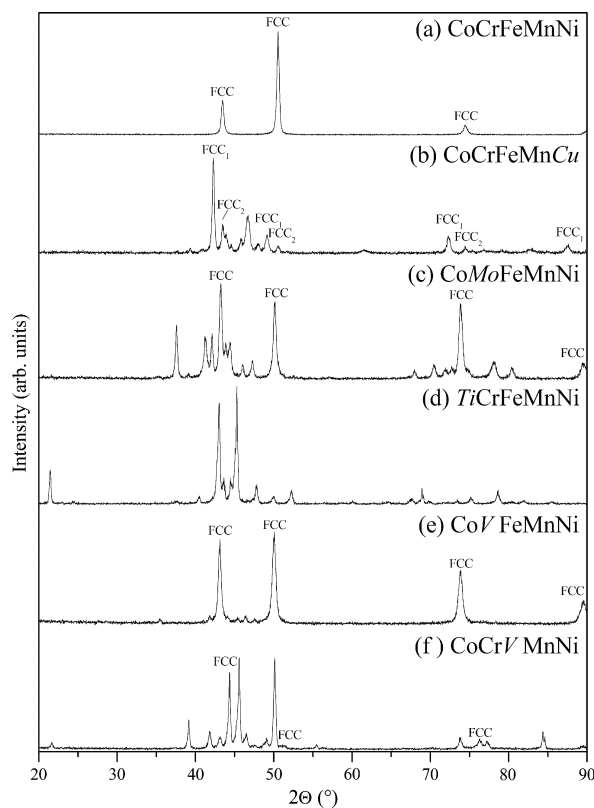


FIGURE 1.2: Diffractogrammes de rayons X des compositions équimolaires étudiées après recuit à 1273 K pendant 3 jours (sauf CoCrFeMnNi, recuit à 1123 K pendant 3 jours) [8].

Cependant, cette idée a été remise en cause par plusieurs études. Par exemple, Otto *et al.* démontrèrent que maximiser l'entropie de configuration n'est pas une condition suffisante pour obtenir une solution solide [8]. Partant de l'alliage CoCrFeMnNi et en substituant un par un les éléments par un autre élément ayant des propriétés similaires (rayon atomique et VEC : Valence Electron Concentration). Otto *et al.* n'ont obtenu aucune solution solide monophasée (figure 1.2). Enfin, l'étude des alliages $\text{Co}_x\text{Cr}_x\text{Fe}_x\text{Mn}_x\text{Ni}_{100-4x}$, avec x variant entre 2 et 25 at.%, a permis de comparer les alliages multi-composants dilués et concentrés [9]. Les alliages dilués, qui

ont donc une entropie de configuration théorique faible, forment dans ce cas une solution solide unique, alors que certains des alliages fortement concentrés, ayant une entropie de configuration théorique élevée, sont constitués de plusieurs phases. De plus, la contribution entropique de l'énergie de Gibbs n'est importante qu'à haute température et la contribution de l'enthalpie de mélange $\Delta_m H$ peut lui être supérieure en valeur absolue pour les faibles températures, et ainsi entraîner une décomposition de la solution solide pour des recuits de longues durées à des températures intermédiaires, comme cela a été observé par Otto *et al.* pour l'alliage CoCrFeMnNi [10]. Maximiser l'entropie n'est donc pas une condition suffisante, ni par ailleurs nécessaire, pour obtenir une solution solide. D'autres composantes de l'enthalpie et de l'entropie doivent être prises en considération.

Le concept "d'alliages à haute entropie" repose sur le fait que l'entropie de configuration est le terme dominant de l'entropie totale et que les contributions vibrationnelles, électroniques et magnétiques peuvent être négligées. Les diverses contributions ont été étudiées par Ma *et al.* pour le système CoCrFeMnNi [11]. Utilisant des calculs *ab-initio*, la part de chaque terme entropique a été calculée pour différentes structures (fcc, bcc et hcp) et états magnétiques.

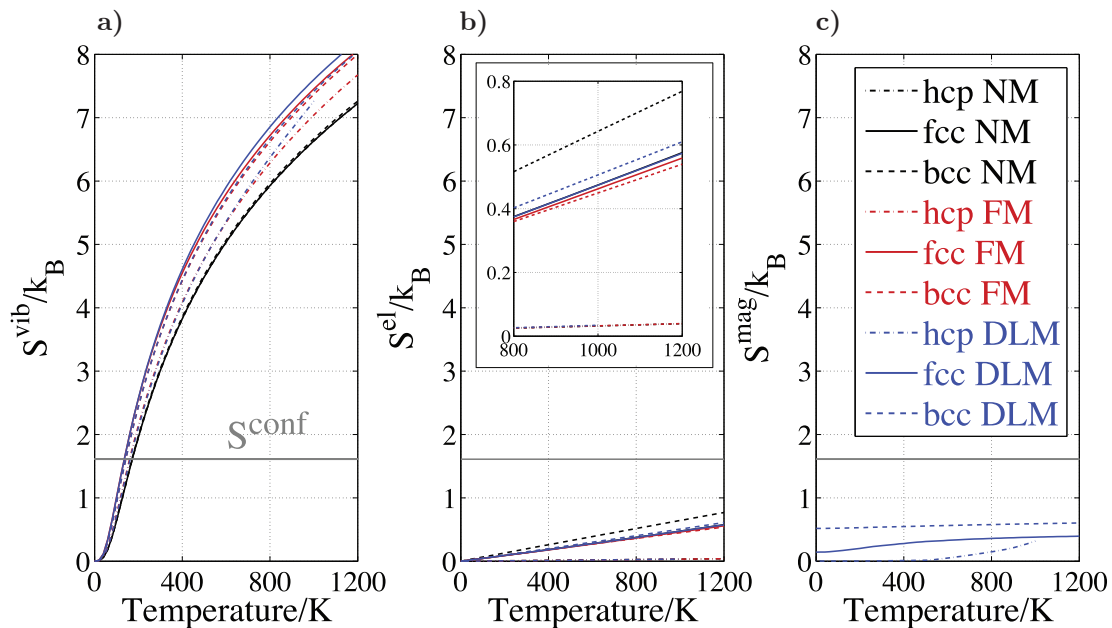


FIGURE 1.3: Evolution des contributions a) vibrationnelles, b) électroniques et c) magnétiques à l'entropie de mélange totale, en fonction de la température pour des états non magnétiques (NM), ferromagnétiques (FM), ou pour des moments magnétiques locaux désordonnés (DLM). La ligne grise correspondant à l'entropie configurationnelle de mélange, pour comparaison [11].

La figure 1.3 indique l'évolution des différentes contributions en fonction de la contribution configurationnelle (ligne grise), supposée constante quelle que soit la température ($\Delta_m S_{conf} = -R \sum_i x_i \ln x_i$). Les termes magnétique et électronique peuvent représenter quasiment la moitié du terme configurationnel à haute température, tandis que la contribution vibrationnelle peut

être jusqu'à cinq fois supérieure à la contribution configurationnelle. Cependant, l'augmentation importante du terme vibrationnel est observée pour chaque structure (c'est un effet normal de la température), seul l'écart entre les configurations extrêmes, représentant un peu moins de la moitié de l'entropie de configuration, est significatif. Ainsi, les différentes contributions entropiques ne sont pas négligeables dans le calcul de l'énergie de Gibbs, l'entropie de configuration représentant tout de même la contribution principale.

Effet de la diffusion ralentie : la diffusion au sein des alliages à haute entropie est supposée être ralentie comparée aux alliages conventionnels, ce qui serait dû aux fluctuations de liaisons chimiques au sein de la maille cristalline. Cet effet a été confirmé par Tsai *et al.* [12] pour l'alliage CoCrFeMnNi et par Dabrova *et al.* [13] pour l'alliage AlCoCrFeNi. Comme cela est illustré par la figure 1.4, pour le système CoCrFeMnNi, les coefficients de diffusion mesurés sont plus faibles pour l'alliage quinaire que ceux des éléments purs fcc et des alliages basés sur le système CrFeNi(Si). Cela a été récemment confirmé par Beke *et al.* pour l'alliage CoCrFeMnNi [14].

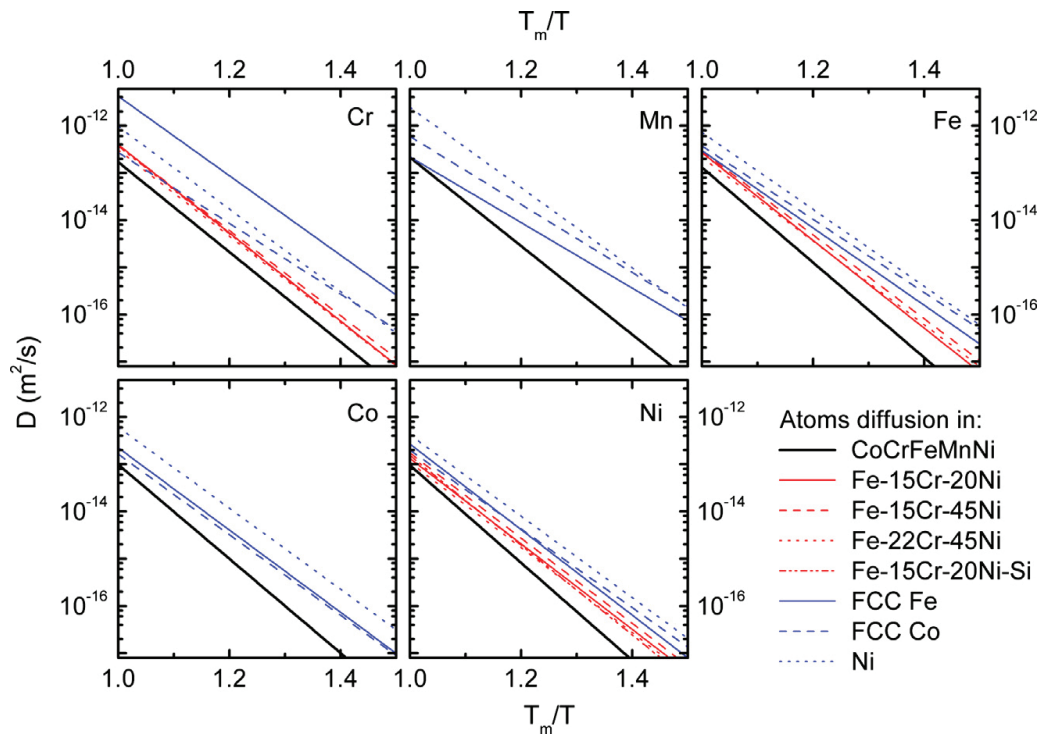


FIGURE 1.4: Évolution du coefficient de diffusion de Cr, Mn, Fe, Co et Ni en fonction de la température et pour différentes matrices [12].

Cependant, d'autres études tendent à relativiser ce comportement. En 2016, Vaidya *et al* réalisèrent des essais de diffusion sur les alliages CoCrFeNi et CoCrFeMnNi [15]. En utilisant un traceur de diffusion pour le nickel, l'étude a démontré qu'en augmentant le nombre d'éléments (c'est-à-dire l'entropie de configuration) la diffusion n'est pas ralentie. En 2018, une seconde

étude, plus complète, sur les mêmes alliages démontre que le ralentissement de la diffusion au sein des AHE n'est pas lié à l'augmentation du nombre d'éléments [16]. En effet, le choix des éléments joue un rôle plus important pour ce phénomène. Ces résultats sont renforcés par l'étude réalisée par Jones *et al.* sur la diffusion au sein de l'alliage $\text{Al}_{0.5}\text{CrFeCoNiCu}$ [17].

Ainsi, la diffusion au sein de certains AHE semble ralentie mais cela est davantage dû au choix des éléments composant le système qu'à l'augmentation de l'entropie. Il est donc impossible de généraliser le fait que la diffusion au sein des AHE soit ralentie.

Effet de la distorsion du réseau : une distorsion importante de la maille cristalline, illustrée sur la figure 1.5, serait due aux différences de volume atomique et de module entre les différents éléments et aurait des conséquences sur les propriétés physiques et mécaniques. Par exemple, l'augmentation de la limite d'élasticité des AHE pourrait être due à la présence d'obstacles à très courte distance qui s'opposent au déplacement des dislocations et qui rendraient plus difficile toutes déformations plastiques ultérieures [18].

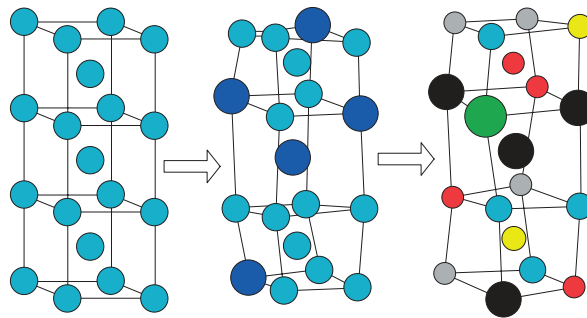


FIGURE 1.5: Schéma illustrant la distorsion de la maille cubique centrée lors de l'ajout d'éléments d'alliages formant une solution solide de substitution [19].

Cependant, cette distorsion n'a jamais été réellement mesurée. Owen *et al.* ont utilisé la diffraction des neutrons sur l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi afin de confirmer ou non cette hypothèse [20]. Une comparaison des résultats a été effectuée avec les données obtenues pour le nickel pur, trois alliages binaires provenant du système Cr-Ni et un ternaire du système Co-Cr-Ni. La distorsion du réseau de l'alliage CoCrFeMnNi est similaire à celle des alliages binaires $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{67}$ et ternaire $\text{Co}_{37.5}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{37.5}$. Récemment, Tong *et al.* ont étudié la distorsion du réseau des alliages CoCrNi , CoCrFeNi et CoCrFeMnNi en utilisant la diffraction des rayons X sur le synchrotron [21]. Ils ont montré que la distorsion du réseau des alliages CoCrNi et CoCrFeMnNi est comparable (0.23 et 0.24 %), alors que pour le quaternaire CoCrFeNi elle n'est que de 0.04 %. Ainsi, une forte distorsion de réseau n'est pas uniquement liée à une augmentation du nombre d'éléments.

Effet cocktail : on doit ce nom à Ranganathan [22], le premier à avoir mentionné le terme "alliages à haute entropie" en 2003 sans définir réellement le concept des AHE. Cet effet caractérise

la possibilité de modifier les propriétés de l'alliage en modifiant légèrement la composition, néanmoins, l'effet cocktail n'est pas précisément défini. Évidemment, modifier la composition d'un alliage pour atteindre les propriétés voulues n'est pas spécifique aux AHE, mais cet effet est supposé renforcé pour ces alliages, le domaine de composition étant beaucoup plus étendu que celui des alliages classiques. L'exemple du changement de structure de l'alliage $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ par l'addition d'aluminium et la variation correspondante de la dureté est illustré figure 1.6 [23].

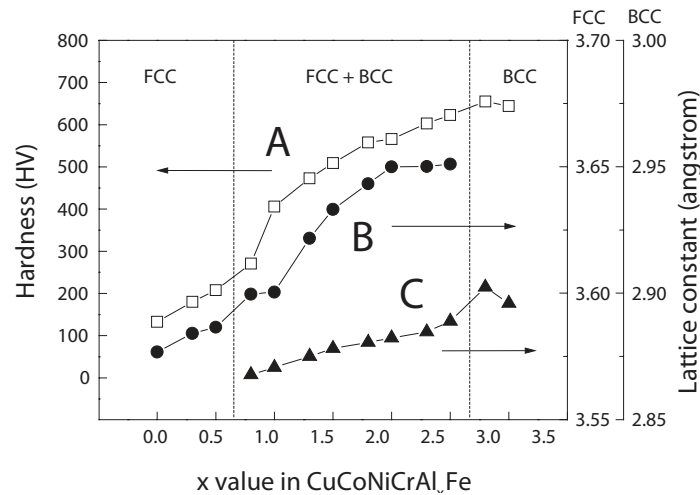


FIGURE 1.6: Évolution de la dureté (A, cubes vides) et des paramètres de maille de la phase fcc (B, ronds pleins) et cc (C, triangles pleins) avec la concentration en Al dans l'alliage à haute entropie de mélange CoCrCuFeNi [23].

On peut remarquer que l'ajout progressif d'aluminium au système CoCrCuFeNi induit une augmentation de la dureté, tout d'abord due à une amplification du durcissement par solution solide puis à l'apparition d'une structure duplex fcc + cc et enfin à la précipitation d'une phase ordonnée B2. D'autres études ont analysé l'influence d'un élément sur un alliage à haute entropie, comme par exemple l'effet du vanadium sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage CoCrFeMnNi [24]. Ainsi, en modifiant la composition de ces alliages les propriétés mécaniques varient, laissant un domaine de composition étendu permettant d'obtenir une gamme de propriétés assez large.

1.3 Thermodynamique des alliages à haute entropie

La formation d'une solution solide monophasée au détriment d'un mélange de phases peut s'expliquer par une énergie de Gibbs plus faible, G incluant les contributions de l'entropie et de l'enthalpie de mélange. Il faut donc développer des outils de prédiction de la microstructure d'un alliage en fonction des éléments eux-mêmes mais aussi de leurs concentrations. Les différentes approches publiées se sont tout d'abord fondées sur des connaissances provenant des alliages classiques et ont proposé des critères semi-empiriques.

1.3.1 Critères semi-empiriques

Afin de prédire la formation d'une solution solide monophasée, plusieurs paramètres semi-empiriques ont été proposés. Certains critères proviennent de considérations thermodynamiques, tandis que d'autres sont inspirés des règles d'Hume-Rothery. Souvent utilisés dans le cas des solutions solides binaires ou pseudo-binaires, ces critères ont été étendus aux alliages à haute entropie. Ils reposent sur la variation d'enthalpie, ou sur la concentration en électrons de valence, par exemple. Ce paragraphe présente uniquement les paramètres les plus couramment utilisés.

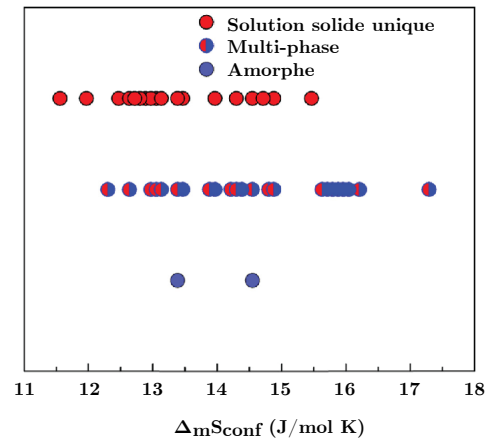
Évidemment, le premier paramètre employé est l'entropie de configuration $\Delta_m S_{conf}$ (défini par l'équation 1.1). Cependant, comme cela est illustré par la figure 1.7, ce paramètre ne sépare pas le domaine de solution solide monophasée des autres. Les alliages formant une solution solide monophasée ont une entropie de configuration comprise entre 11.5 et 15.5 J.mol⁻¹.K⁻¹, tandis que l'entropie correspondant à l'apparition d'une microstructure multiphasée et à une phase amorphe est comprise entre 12 et 17.5 et 13.5 à 15.4 J.mol⁻¹.K⁻¹, respectivement. $\Delta_m S_{conf}$ est donc insuffisant pour prédire la microstructure d'un alliage, d'autres paramètres doivent donc être définis.

Comme le terme entropique est contrebalancé par l'enthalpie dans l'énergie de Gibbs, il est intéressant de caractériser la contribution enthalpique, d'autant plus qu'une valeur de ΔH trop positive ou trop négative conduit respectivement à une démixion du système ou à la formation de composés intermétalliques. Zhang *et al.* proposent la définition de l'enthalpie de mélange suivante [19] :

$$\Delta_m H = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n 4 \cdot c_i \cdot c_j \cdot \Delta_m H^{ij} \quad (1.2)$$

où,

n est le nombre d'éléments de l'alliage,

FIGURE 1.7: $\Delta_m S_{conf}$ pour des alliages bruts de coulée [7].

c_i, c_j sont la concentration des éléments i et j , respectivement,

$\Delta_m H^{ij}$ représente l'enthalpie de mélange du liquide binaire $i - j$, correspond à l'enthalpie de mélange de paire.

L'enthalpie de mélange de paires utilisée dans la plupart des calculs provient du modèle de Miedema [25].

La contribution de l'entropie devant excéder le terme enthalpique, le paramètre Ω a été introduit tel que [19] :

$$\Omega = \frac{T_m \cdot \Delta_m S_{conf}}{|\Delta_m H|} \quad (1.3)$$

où T_m est la température de fusion calculée grâce à une loi de mélange [26]. Si $\Omega > 1$, la contribution de $T_m \cdot \Delta_m S_{conf}$ dépasse celle de $\Delta_m H$ et devrait permettre la formation d'une solution solide.

Cependant, le fait que l'expression utilise une loi de mélange pour calculer la température de fusion est discutable, étant donné les écarts constatés pour certaines compositions. Par exemple pour l'alliage CoCrFeMnNi équimolaire, Laurent-Brocq *et al.* ont mesuré une température de fusion de 1613 K alors que la loi de mélange prédit 1792 K [27]. De plus, utiliser la température de fusion pour caractériser une solution solide brute de solidification à la température ambiante ne garantit pas la stabilité de la solution solide à des températures intermédiaires.

Finalement, afin d'améliorer la capacité de prédiction du paramètre Ω , Ye *et al.* ont introduit le paramètre Φ , défini par l'équation suivante [28] :

$$\Phi = \frac{S_C - S_H}{S_E} \quad (1.4)$$

où,

$S_C = \Delta_m S_{conf} = -k_b \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$ est le terme configurationnel pour une solution idéale,
 $S_H = \frac{|\Delta_m H|}{T_m}$ avec T_m la température de fusion approximée par une loi de mélange,
 S_E représente le terme d'excès.

Afin de calculer le terme S_E , un modèle de sphères dures est utilisé par Ye *et al.* [29] et S_E s'exprime en fonction de la concentration des atomes mais aussi de leur taille. Ainsi, le critère Φ prend en compte la taille des atomes dans la description de l'entropie configurationnelle qui ne dépend plus uniquement de la composition [28].

Dans un deuxième temps, des critères impliquant des restrictions sur les rayons atomiques, lesquels ne pouvant être trop différents les uns des autres, ont vu le jour. Le paramètre permettant de calculer cette différence de taille est nommé δ , basé sur les règles d'Hume-Rothery [30] il est défini par :

$$\delta = 100 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \cdot \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (1.5)$$

où,

r_i est le rayon atomique de l'élément i ,

\bar{r} représente le rayon moyen des atomes constituant l'alliage.

Un deuxième paramètre nommé γ a aussi été proposé afin de quantifier cette différence. Il prend en compte la différence de rayon entre le plus grand et le plus petit atome, ce qui peut jouer un rôle important dans la formation de la solution solide, et a été sous-estimé dans le paramètre δ .

$$\gamma = \frac{1 - \sqrt{\frac{(r_s + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_s + \bar{r})^2}}}{1 - \sqrt{\frac{(r_l + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_l + \bar{r})^2}}} \quad (1.6)$$

où,

r_s est le rayon atomique du plus petit élément,

r_l est le rayon atomique du plus grand élément,

\bar{r} représente le rayon moyen des atomes constituant l'alliage.

L'approche permettant de définir les bornes des critères précédents repose sur les résultats expérimentaux de la littérature. Une représentation des paramètres δ et ΔH_m permet de définir le domaine de solution solide par $\delta \leq 6,6$ et $-15 \leq \Delta H_m \leq 5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (zone grisé de la figure 1.8-a) [19]. Reposant sur la cartographie des différentes structures en fonction de Ω et δ (figure 1.8-b), les alliages formant une solution solide sont concentrés dans le rectangle orange. Ce domaine correspond à une valeur de Ω supérieure ou égale à 1,1 ; tout en conservant le critère $\delta \leq 6,6$ [26]. Cependant, on peut remarquer

que ce paramètre n'est pas univoque, plusieurs chevauchements de domaines sont observés. Ce critère ne permet pas de décrire de façon certaine le domaine de solution solide, alors que le paramètre Φ semble plus discriminant comme la figure 1.9 le souligne. Pour $\Phi \gtrsim 20$, seuls les alliages formant une solution solide sont présents, alors que pour $\Phi \lesssim 2, 5$, seules des phases amorphes sont obtenues. Entre ces deux valeurs, les alliages forment plusieurs phases [31].

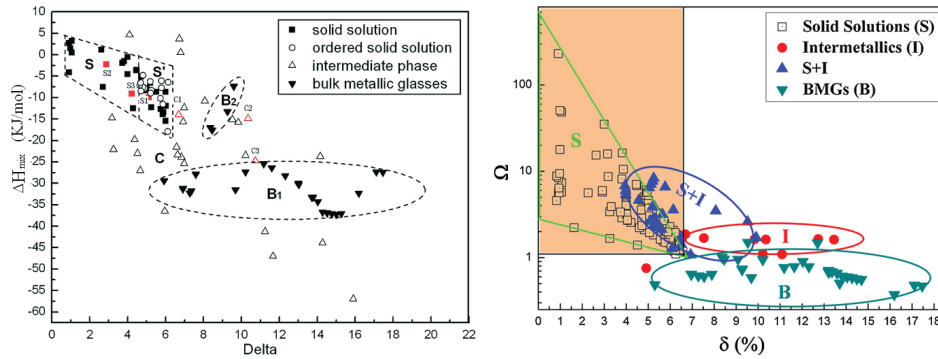


FIGURE 1.8: (a) Cartographie représentant la formation de différentes phases en fonction de leur enthalpie de mélange et de leur paramètre δ [19]. (b) Domaines d'existence des solutions solides, intermétalliques et verre métalliques en fonction de la valeur de leurs paramètres Ω et δ [26].

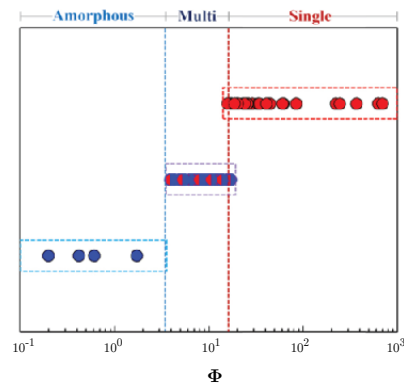


FIGURE 1.9: Structures d'alliages à haute entropie de mélange en fonction du paramètre Φ [31].

La figure 1.10, représentant le paramètre γ en fonction de δ , permet elle aussi une assez bonne délimitation du domaine de solution solide.

Cependant, même si tous ces paramètres aident à la prédiction de la formation d'une solution solide, c'est le VEC, défini par l'équation 1.7, qui semble être le paramètre le plus pertinent pour prédire la microstructure [32]. Un alliage avec un $VEC < 6,87$ devrait être monophasé cubique centré, alors qu'un alliage avec un $VEC \geq 8$ serait monophasé cubique à faces centrées. Pour les valeurs situées entre ces deux données, l'apparition de deux phases a été observée.

$$VEC = \sum_{i=1}^N c_i \cdot VEC_i \quad (1.7)$$

où,

VEC_i est la concentration en électrons de valence de l'élément i .

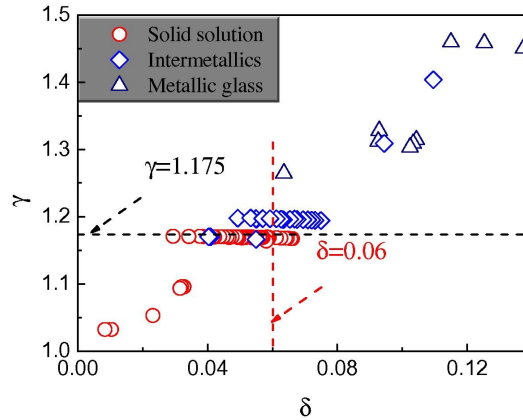


FIGURE 1.10: Valeurs des paramètres γ et δ pour différents matériaux [33].

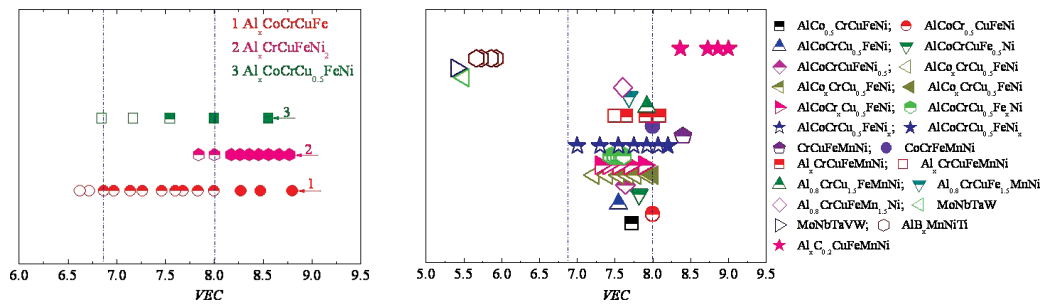


FIGURE 1.11: Structures cristallines d'alliages en fonction de leur concentration en électrons de valence. Les symboles ouverts représentent une structure purement cc, les symboles pleins, une structure purement cfc, et les symboles à moitié pleins une structure mixte [32].

Ainsi, tous ces paramètres ont été proposés afin d'aider le *design* de nouvelles compositions susceptibles de former une solution solide. Certains critères semblent plus pertinents que d'autres, comme celui reposant sur la concentration en électrons de valence. Cependant, tous ces critères restent empiriques et ne permettent pas toujours une prédiction fiable de la microstructure en fonction de la composition. De plus, il est impossible de connaître la stabilité thermique des alliages, ni même les concentrations optimales des différentes phases. Afin de pouvoir prédire la formation d'une solution solide pour un système donné, il est souhaitable d'avoir recours à un autre type d'analyse comme par exemple l'utilisation de la méthode Calphad si de bonnes bases de données existent pour les fortes concentrations.

1.3.2 Méthodes prédictives

1.3.2.1 La méthode Calphad

La méthode CALPHAD (*Calculation of PHAse Diagram*) est une approche centrée sur la description thermodynamique de systèmes multi-élémentaires et qui a montré une bonne efficacité dans la prédiction des phases stables jusqu'au systèmes ternaires à condition d'avoir à sa disposition une base de données pertinente. Dans le cadre des AHE, cette méthode a pour l'instant été utilisée suivant deux stratégies différentes.

Pour déterminer l'état d'équilibre, la méthode Calphad procède à une minimisation de l'énergie de Gibbs de la totalité des phases possibles pour le système. Elle utilise pour cela des méthodes puissantes d'extrapolation de l'énergie de Gibbs des phases multi-constituées à partir des descriptions de ces mêmes phases dans les systèmes simples (binaires ou ternaires). Les capacités prédictives de l'équilibre dans les systèmes multi-constitués sont donc très bonnes si les sous-systèmes sont correctement décrits. Par rapport aux approches décrites précédemment, la méthode Calphad a pour avantage de décrire complètement l'énergie de Gibbs de toutes les phases en prenant en compte non seulement l'entropie configurationnelle mais aussi l'enthalpie de mélange et l'enthalpie d'excès. La première stratégie consiste à identifier des systèmes ou des compositions susceptibles de former une solution solide. Par exemple Senkov *et al.* ont réalisé un scan des microstructures stables à 873 K et à la température de fusion de cent mille compositions équimolaires [34]. Cette étude a pour but de pré-sélectionner les compositions avec de potentielles propriétés pour des alliages composés de 3 à 6 éléments parmi 27 constituants pré-sélectionnés. Ainsi, l'analyse des prédictions permet d'identifier des tendances notamment en fonction du nombre d'éléments, du choix des éléments ou même de la température sur la nature des phases stables. La figure 1.12 résume quant à elle la fraction d'alliages formant une solution solide ou une phase intermétallique en fonction du nombre d'éléments. On peut noter que la proportion d'alliages formant une phase intermétallique est plus importante que celle formant une solution solide, quels que soient le nombre d'éléments et la température. De plus, à la température de fusion, le nombre d'alliages formant une solution solide unique est plus important par rapport à 873 K. Cette tendance est inversée pour les composés intermétalliques seuls, suggérant que la composante entropique est renforcée à haute température. Finalement, le pourcentage d'alliages formant une unique solution solide ou une unique phase intermétallique diminue lorsque le nombre de constituants augmente, tout en étant compensé par l'augmentation du nombre d'alliages biphasés constitués d'une solution solide et d'une phase intermétallique. Cela met une fois de plus en évidence que le rôle de l'entropie

de configuration, qui augmente lorsque le nombre de constituants s'accroît, n'est ni prédominant ni prédictif.

Ce type d'approche permet ainsi de définir un système d'étude, mais aussi un nombre de compositions relativement limité, permettant de répondre à certains critères. Cependant, pour la prédiction de certaines autres propriétés telles que la masse volumique, le module de Young, etc., l'utilisation d'une loi de mélange peut fausser les résultats.

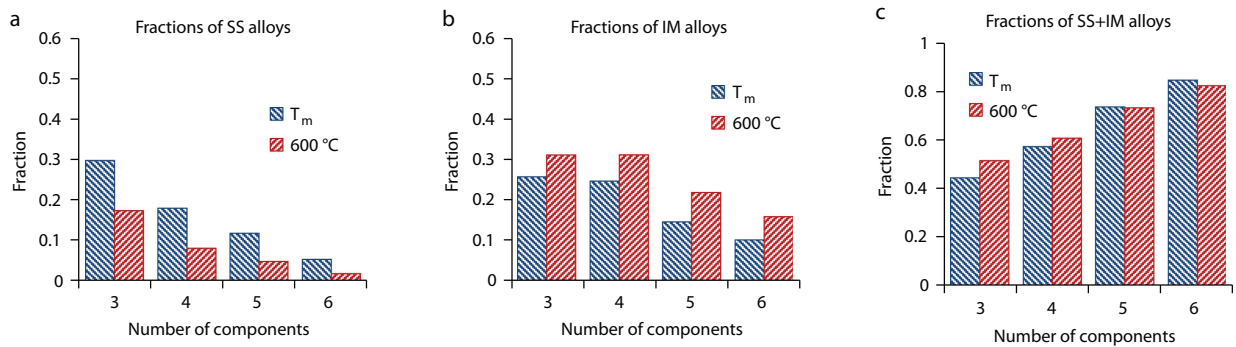


FIGURE 1.12: Influence du nombre d'éléments d'alliages sur la proportion d'alliages formant (a) une ou des solution solides, (b) des phases intermétalliques ou (c) un mélange des deux [34].

La seconde stratégie couramment utilisée consiste à s'intéresser à un système donné et d'investiguer en détails la stabilité thermodynamique en fonction de la composition et de la température. Par exemple, Ma *et al.* [35], en examinant le diagramme de phase du système $\text{Co}_6\text{Cr}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{62-x}\text{Ni}_{30}$ (avec x variant de 22 à 42 at.%) trouvèrent un bon accord entre les prédictions effectuées avec la méthode CALPHAD et les résultats expérimentaux. L'étude réalisée par Otto *et al.* [36] sur la stabilité de la solution solide cfc pour six alliages après des recuits à 1273 et 1073 K a pu être comparée aux prédictions faites par la méthode Calphad et la base de données TCNI-7 [37]. Les observations expérimentales sont correctement reproduites par les calculs Calphad comme l'illustre la figure 1.13. D'autres systèmes ont aussi été étudiés, à l'image du système $\text{VCr}_x\text{NbMoTaW}$ avec $x = 0.5, 1$ ou 2 [38].

Pour comparer les prédictions Calphad et des alliages réels, il faut que ceux-ci soient à l'équilibre thermodynamique ce qui n'est pas toujours le cas, en particulier lorsque les alliages étudiés sont bruts de solidification. Or, les calculs prédisent les phases stables thermodynamiquement. Afin d'atteindre cet état, des recuits de longues durées doivent intervenir. Comme pour l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi , pour lequel Otto effectua un recuit de 500 jours à 973 K et 773 K avant de considérer le système à l'équilibre [10]. Les résultats qu'il obtient sont alors en accord avec ceux obtenus par la méthode CALPHAD.

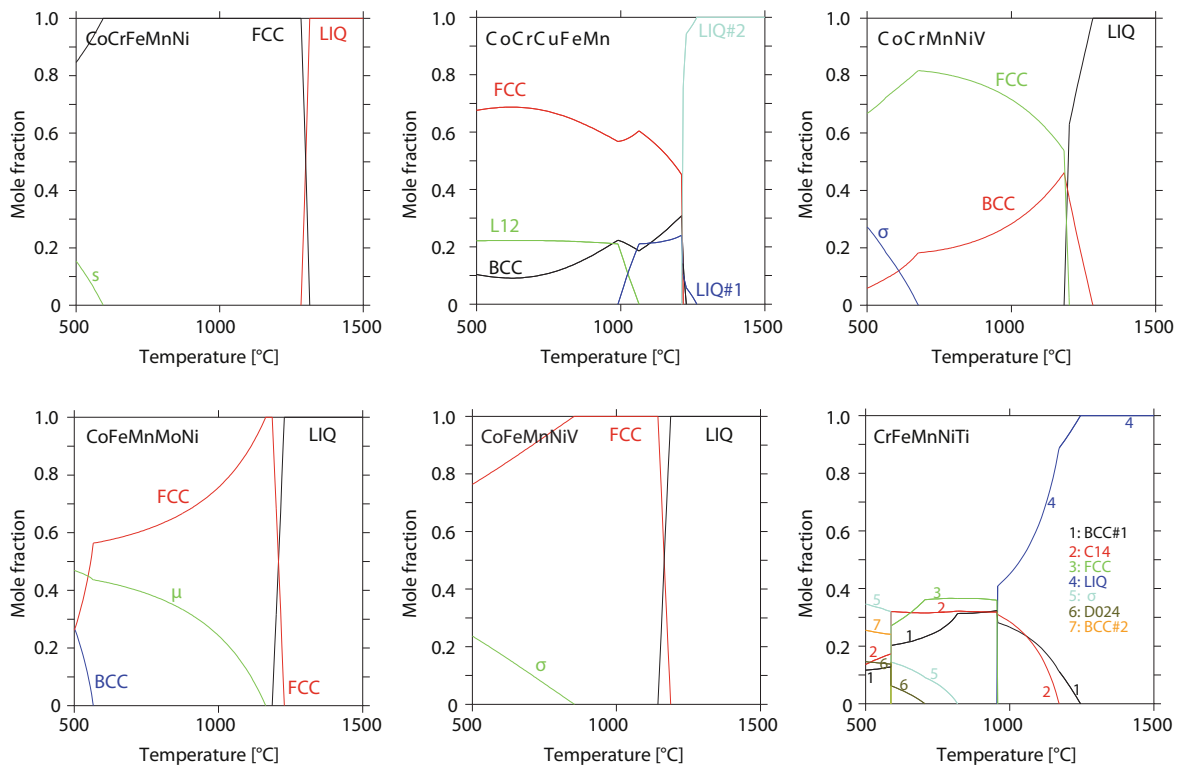


FIGURE 1.13: Prédications des fractions molaires des phases stables en fonction de la température pour les systèmes CoCrFeMnNi, CoCrCuFeMn, CoCrMnNiV, CoFeMnMoNi, CoFeMnNiV et CrFeMnNiTi utilisant la méthode Calphad et la base de données TCNI-7 [37].

Malgré l'efficacité de cette méthode, certaines erreurs peuvent apparaître, souvent liées au manque de données et à la qualité de la base de données. En effet, les bases de données ont été développées pour les alliages conventionnels, c'est-à-dire pour les extrémités des diagrammes ternaires (figure 1.14). Cependant, les compositions formant des AHE se situent plutôt au centre de ces diagrammes. Ainsi, cette méthode est adaptée à l'étude des alliages à haute entropie, et l'ajout de points expérimentaux dans ce domaine permettra l'amélioration continue des bases de données.

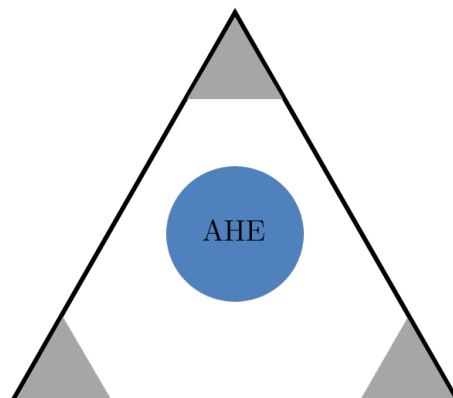


FIGURE 1.14: Représentation schématique d'un diagramme ternaire. La zone bleue représente les alliages à haute entropie, tandis que les zones grises correspondent aux alliages conventionnels.

La méthode Calphad a donc un grand potentiel dans la prédiction des phases stables et est une méthode très efficace et rapide, en particulier au regard du nombre important de compositions rendues possibles avec le concept des AHE.

1.3.2.2 Autres méthodes

D'autres méthodes sont aujourd'hui aussi utilisées afin d'essayer de prédire la microstructure en fonction de la composition. Par exemple, Tancret [39] et Menou [40] utilisent des algorithmes génétiques afin de déterminer les compositions formant une solution solide mais aussi d'estimer la limite d'élasticité et la masse volumique. Cependant les critères utilisés pour prédire la formation d'une solution solide sont semi-empiriques et fondés sur la distorsion de la maille δ , l'électronégativité $\Delta\chi$ ou la concentration en électrons de valence. De plus, la concentration atomique de chaque élément est limitée, fixée entre 5 et 35 % suivant la définition des AHE effectuée par Yeh [1]. Ces calculs permettent de proposer des compositions potentiellement intéressantes, ayant une limite d'élasticité théorique élevée avec une masse volumique faible. Cependant, l'estimation des propriétés mécaniques n'est pas avérée, et le choix des différents critères exclut de potentielles compositions pouvant s'avérer intéressantes.

Récemment, Abu-Odeh *et al.* ont utilisé des algorithmes permettant de répondre à des problèmes multi-contraintes (CCSP : Continuous Constraint Satisfaction Problem) [41]. L'exploration rapide des domaines de compositions étendus, en faisant varier les concentrations et le choix des éléments, est possible grâce à ce type d'outils. Pour prédire la microstructure des alliages lors de cette étude, Abu-Odeh *et al.* ont analysé les zones favorables à l'apparition d'une solution solide par une méthode inverse (IPSP : Inverse Phase Stability Problem). Les résultats obtenus ont montré un bon accord avec les prédictions effectuées par la méthode Calphad utilisant la base de données TCHEA-1, cependant une étude expérimentale est nécessaire afin de confirmer ces résultats.

Une approche numérique, telle que la DFT peut être également utilisée afin de prédire la formation de phases au sein des AHE. Ces calculs *ab-initio* permettent de calculer les enthalpies de mélange et de formation pour des systèmes binaires, ternaires mais aussi pour des systèmes quinaires [37]. Cependant, ces calculs sont assez coûteux en temps de calcul, et l'étude complète d'un système multi-composants ne semble, pour l'instant, pas envisageable.

1.3.3 Solution solide désordonnée ?

La formation d'une solution solide cfc pour l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi a été le point de départ de ce concept des AHE. Cependant, cette solution solide est-elle réellement désordonnée, c'est à dire qu'un atome i s'entoure aléatoirement de n'importe lequel des autres atomes de la solution solide et réciproquement ? En effet, aucune justification de la présence de désordre ou d'ailleurs d'ordre au sein de cette structure n'a été avancée lors de la genèse de ce concept.

En 2015, Laurent-Brocq *et al.* ont étudié pour la première fois à l'échelle atomique l'alliage CoCrFeMnNi par APT (Atom Probe Tomography) [27]. Ils ont mis en évidence, à l'aide de cette méthode, la présence d'une solution solide désordonnée, c'est-à-dire où chaque élément est aléatoirement distribué, pour cet alliage (figure 1.15-b). Néanmoins, la technique APT ne détecte qu'un atome sur deux. L'existence d'un ordre à courte distance ne peut donc être complètement exclu suite à cette caractérisation.

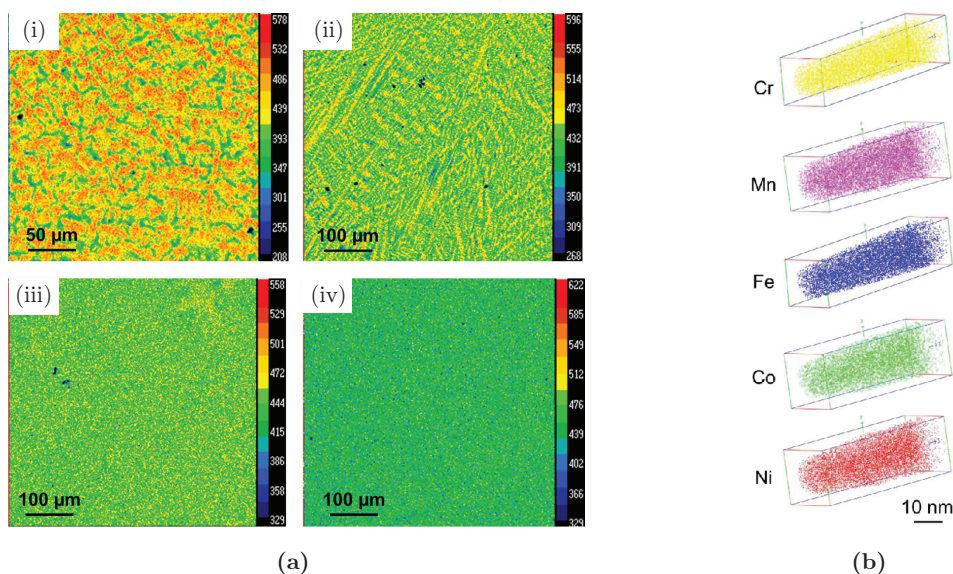


FIGURE 1.15: Caractérisation de CoCrFeMnNi : (a) Cartographie du fer par microsonde de Castaing, (i) pour un échantillon préparé par induction, (ii) après induction et mise en forme par aspiration, et après un recuit additionnel à 1373 K pendant 1h (iii), ou pendant 6h (iv). (b) Cartographie 3D par sonde atomique tomographique de l'échantillon (a-iv) [27].

Yao *et al.* ont réalisé le même type d'étude sur l'alliage $\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}$ [42]. Une analyse binomiale a été entreprise afin de quantifier la distribution de chaque élément. La déviation par rapport à une structure complètement désordonnée est quantifiée par le paramètre μ ($\mu = 0$ représentant une distribution aléatoire et $\mu = 1$ une association complète avec des solutés du même type). Lors des deux analyses, les valeurs de μ sont très proches de 0 (figure 1.16). Pour toutes les études par APT, on ne peut pas garantir l'absence d'ordre.

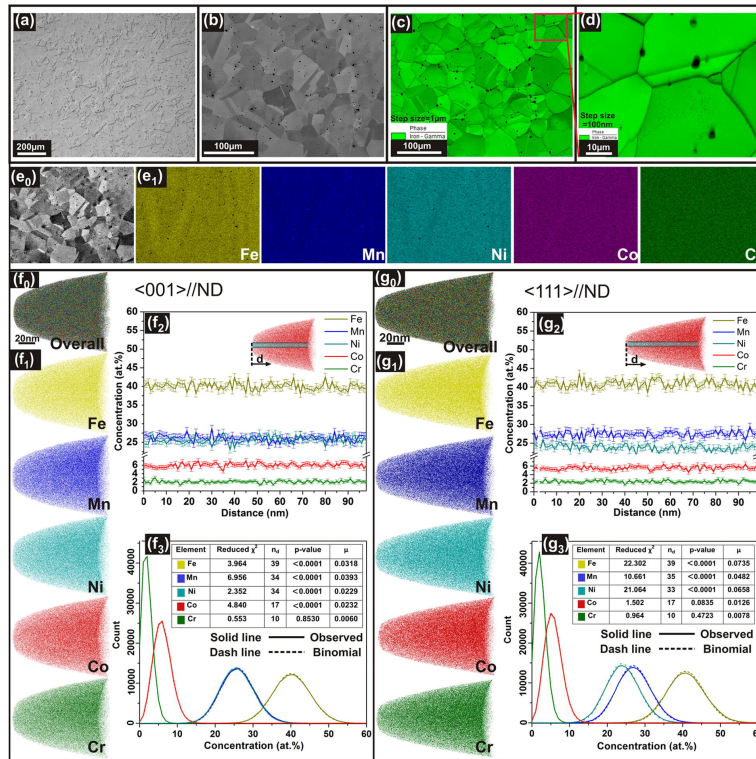


FIGURE 1.16: (a) Image OM; (b) image SE; (c,d) images EBSD; (e) images EDS de la même zone; (f,g) analyse de la distribution des éléments par deux APT. [42].

Récemment, l'étude réalisée par Liliensten sur le système TaTiHfNbZr a semblé confirmer la présence d'une solution solide idéale [43]. Les analyses EXAFS des différents composés binaires, ternaires, quaternaires et quinaires n'ont pas permis d'observer d'ordre, ni de précipitations ou de ségrégations. Même si aucune étude ne montre clairement qu'il existe ou non un ordre à courte distance pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni, il semble cependant que la solution solide cfc soit désordonnée.

Récapitulatif :

- Une entropie de configuration élevée n'est une condition ni nécessaire, ni suffisante afin de former une solution solide multi-composant,
- L'entropie de configuration est le terme majoritaire, mais les autres contributions entropiques ne sont pas à négliger,
- Les critères semi-empiriques se sont montrés assez limités dans la prédiction de la formation d'une solution solide,
- La méthode Calphad s'est distinguée, quand à elle, par de bonnes prédictions tout en étant rapide,
- La validité des effets de cœur reste discutable.

1.4 Propriétés mécaniques

L'intérêt porté aux alliages à haute entropie est principalement dû à leurs propriétés mécaniques, renforcées le plus souvent par une stabilité structurale sur une plage importante de températures. Le durcissement par solution solide supposé plus important pour les AHE que pour les alliages conventionnels, l'absence de phases fragilisantes, sont autant de points permettant d'atteindre un niveau élevé de déformation homogène. Malgré d'excellentes propriétés mentionnées pour certains alliages réfractaires, l'analyse proposée s'intéressera uniquement aux alliages cfc, objet central de ce travail.

L'alliage équimolaire monophasé CoCrFeMnNi a été étudié de manière approfondie en traction monotone [36]. Il présente une limite d'élasticité assez modeste (entre 150 et 410 MPa selon la taille de grains) et une elongation à la rupture très importante (jusqu'à 60%). Cependant, l'évolution du comportement de cet alliage avec la température est inhabituelle.

1.4.1 Propriétés mécaniques de l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi

Les premiers essais de traction sur l'alliage CoCrFeMnNi ont été réalisés par Gali et George [44]. Ceux-ci montrent que la résistance à la rupture et la limite d'élasticité sont fortement dépendantes de la température, pour des vitesses de déformation de 10^{-3}s^{-1} et 10^{-1}s^{-1} (figure 1.17). En revanche, ce qui est relativement inhabituel, Otto *et al.* ont montré que l'élongation à la rupture augmente lorsque la température décroît [36].

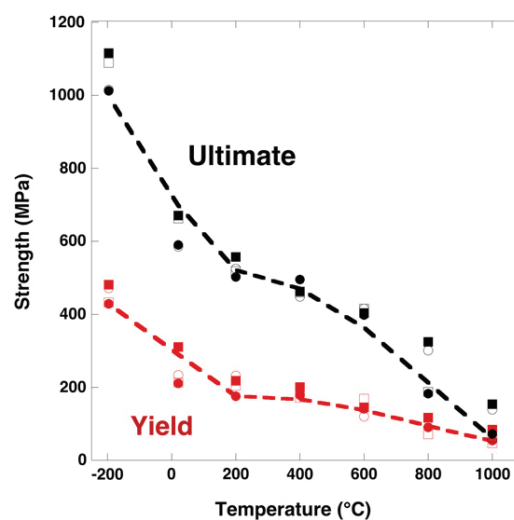


FIGURE 1.17: Evolution de la limite d'élasticité et de la résistance maximale de CoCrFeMnNi (ronds) et de CoCrFeNi (carrés) pour des vitesses de traction de 10^{-3}s^{-1} (symboles pleins) ou de 10^{-1}s^{-1} (symboles vides) [44].

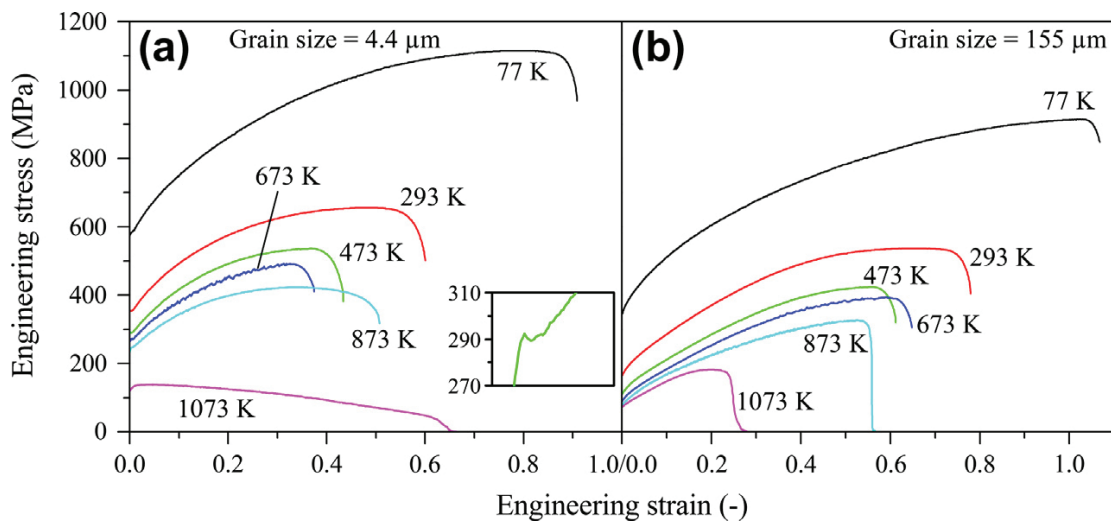


FIGURE 1.18: Courbes contrainte-déformation (conventionnelles) de CoCrFeMnNi à différentes températures et pour deux tailles de grains différentes (vitesse de traction de 10^{-3}s^{-1} [36]).

Les propriétés mécaniques aux températures cryogéniques ont par ailleurs été étudiées en détail par Gludovatz *et al.* [45]. En accord avec les travaux de Otto *et al.* [36], la résistance à la rupture et la limite d'élasticité de l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi dépendent de la température (figure 1.19). Une ténacité à la rupture de 217, 221 et 219 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$ a été mesurée à 293, 200 et 77 K pour cet alliage. Ainsi, la ténacité à la rupture ne diminue pas avec la température, ce qui est assez exceptionnel. Ce comportement s'explique par la présence de nano-maclage à 77 K, augmentant ainsi le taux d'écroutissage et donc la contrainte maximale (figure 1.19). Cependant, l'origine physique de ce phénomène reste mal connu, et l'hypothèse d'une transition $\text{cfc} \rightarrow \text{hc}$ à basses températures est envisagée. En revanche, à des températures supérieures à 1073 K, les propriétés mécaniques de l'alliage se dégradent (figure 1.18).

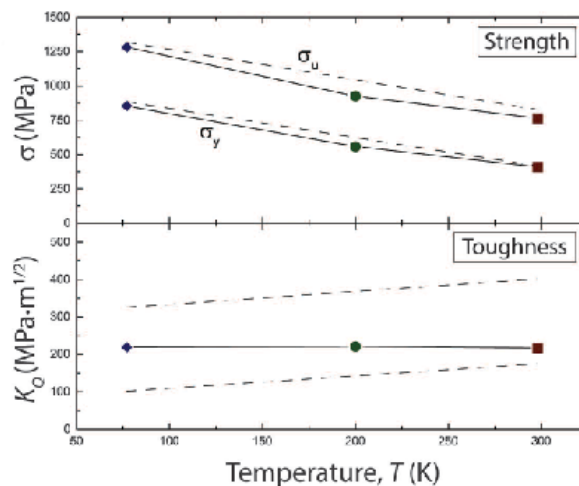


FIGURE 1.19: Evolution de la résistance maximale, de la limite d'élasticité et de la résistance à la fracture de CoCrFeMnNi en fonction de la température. Les traits tiretés correspondent aux limites hautes et basses des données de la littérature [45].

1.4.2 Durcissement par solution solide désordonnée

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques de ces alliages, il est nécessaire d'avoir une réflexion sur les stratégies de durcissement. La principale approche consiste à augmenter le nombre d'obstacles au mouvement des dislocations et d'accroître la capacité d'écrouissage du matériau. En se fondant sur les méthodes issues de la métallurgie traditionnelle, plusieurs pistes sont envisageables, comme l'affinement de la taille des grains [36], la précipitation d'une ou plusieurs phases [46], ou l'ajout d'éléments en soluté [23]. Cependant, l'intérêt porté à ces alliages provient de la formation d'une solution solide désordonnée. L'effet du durcissement par solution solide devient un atout majeur pour les AHE. En effet, en faisant varier le choix des éléments, le nombre d'éléments ou même la composition, l'interaction entre les dislocations et les atomes de tailles différentes aura une influence directe sur les propriétés mécaniques.

1.4.2.1 Approche expérimentale

Gali et Georges [44] se sont intéressés au nombre d'éléments en comparant l'évolution des propriétés mécaniques en traction en fonction de la température de l'alliage quinaire équimolaire CoCrFeMnNi et du quaternaire CoCrFeNi. Comme cela est illustré à la figure 1.17, les deux alliages ont un comportement identique, malgré la différence du nombre d'éléments. Pour le même système, Wu *et al.* [47] ont étudié en traction l'alliage CoCrFeMnNi et ses sous-systèmes avec 1,2,3 ou 4 éléments en concentration équimolaire. Tous ces alliages forment une solution solide cfc et ont une taille de grains similaire (exception faite pour le nickel pur, qui a une taille de grains plus importante). La figure 1.20 résume l'évolution du module d'élasticité, de la résistance maximale et de la ductilité en fonction de la température pour chaque composition [47]. Bien que l'effet de durcissement par solution solide soit supposé plus important pour un alliage comportant cinq éléments, l'alliage ayant la plus haute limite d'élasticité, la plus haute résistance maximale mais aussi la meilleure ductilité est le composé ternaire CoCrNi. Différentes études se sont depuis intéressées à ce composé ternaire [48, 49] et ont confirmé la supériorité de ses propriétés mécaniques par rapport à l'alliage quinaire.

Cette analyse indique que l'ajout d'éléments n'augmente pas nécessairement les propriétés de l'alliage. Une étude de l'influence de chaque élément est donc nécessaire afin de comprendre ce phénomène.

L'autre solution permettant d'augmenter les propriétés par durcissement par solution solide consiste à changer la composition chimique. Laurent-Brocq *et al.* ont fait varier la composition de l'alliage CoCrFeMnNi [50], afin de mettre en avant l'influence de la concentration en nickel sur les propriétés mécaniques du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Les auteurs ont montré que l'alliage de composition

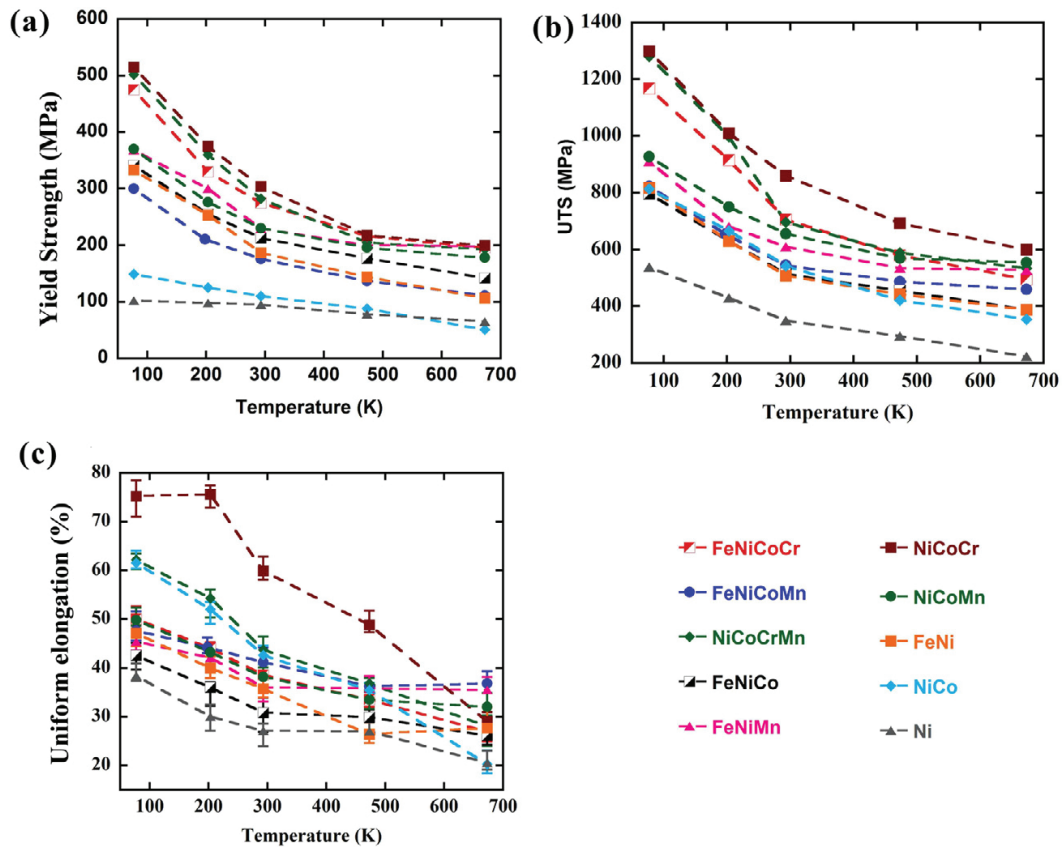


FIGURE 1.20: Evolution de la limite d'élasticité (a), de la résistance maximale (b) et de l'élongation (c) de différents alliages équimolaires appartenant au système de composition Co-Cr-Fe-Mn-Ni, en fonction de la température [47].

$\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Ni}_{60}$ a une dureté supérieure à l'alliage équimolaire. Récemment, Fang *et al.* ont réalisé une étude similaire afin d'analyser l'influence du cobalt sur les propriétés mécaniques [51]. L'alliage contenant 35 at.% de cobalt possède une meilleure ductilité mais aussi une limite d'élasticité plus élevée que celles de l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi .

Ainsi, des alliages de composition non équimolaire peuvent avoir des propriétés mécaniques intéressantes et supérieures à celles des alliages équimolaires, comme c'est le cas de l'alliage $\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}$, étudié par Yao *et al.* [42].

Cependant, ces études n'ont jamais permis de comprendre précisément le rôle de chaque élément au sein d'un système et ainsi obtenir la composition chimique permettant d'acquérir les meilleures propriétés mécaniques. Plusieurs auteurs se sont alors penchés sur la modélisation du durcissement par solution solide afin de prédire les caractéristiques mécaniques en fonction de la composition pour ces alliages.

1.4.2.2 Approche numérique

Ces dernières années, plusieurs modèles basés sur l'approche de Labusch [52] ont été proposés afin d'estimer la limite d'élasticité des AHE [53–55]. Les prédictions effectuées par ces modélisations semblent fidèles aux résultats expérimentaux. Par exemple, Varvenne *et al.* ont prédit efficacement la limite d'élasticité des six alliages équimolaires provenant du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni (figure 1.21). De plus, l'évolution de la limite d'élasticité pour les alliages CoCrFeNi et CoCrFeMnNi en fonction de la température a pu être correctement décrite (figure 1.21).

Cependant, pour prédire l'effet du durcissement par solution solide, ces modèles estiment la distorsion de la maille cristalline en fonction de la composition. Ainsi, la compréhension de la distorsion de cette maille est un enjeu important. En première approximation, la distorsion des AHE peut être définie par le paramètre δ (chapitre 1.3.1). Toutefois, cette définition implique que ce paramètre suive une loi de Vegard [56], ce qui n'est pas le cas, du moins pour les alliages du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni [50]. Une estimation correcte du volume de la maille en fonction de la composition est primordiale. Avec l'ajustement des paramètres du modèle il est donc possible de suivre à certaines données expérimentales, mais la question de la fiabilité de ces modèles et de la nature physique des paramètres employés pour tout le domaine de compositions des AHE reste ouverte.

Finalement, ces divers résultats ne confirment pas réellement l'hypothèse initiale supposant que l'augmentation du nombre d'éléments et de leur concentration rendrait plus résistant les AHE monophasés. L'influence de la composition chimique des solutions solides concentrées sur les propriétés mécaniques est plus complexe et reste à approfondir.

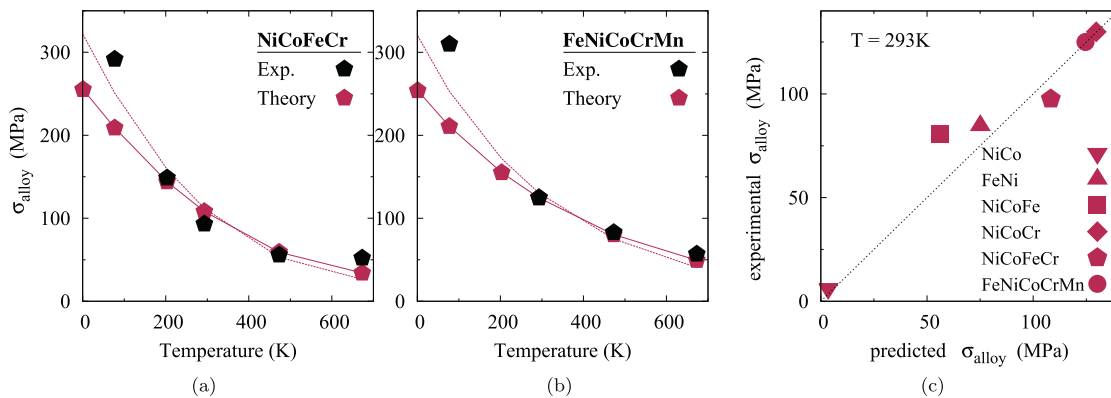


FIGURE 1.21: Comparaison entre la limite d'élasticité expérimentale et prédite en fonction de la température pour l'alliage (a) CoCrFeNi et (b) CoCrFeMnNi. Comparaison de la limite d'élasticité prédite et expérimentale pour différents alliages à haute entropie basés sur le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni à $T = 293$ K [56].

Recapitulation :

- L'alliage CoCrFeMnNi présente de bonnes propriétés mécaniques, spécifiquement à basse température,
- L'augmentation du nombre d'éléments ne garantit pas l'augmentation des propriétés mécaniques,
- L'alliage équimolaire n'est pas forcément le plus résistant,
- L'estimation du durcissement par solution solide semble pertinent par certains modèles,
- L'influence du nombre d'éléments et leur concentration sur les propriétés mécaniques n'est à ce jour pas vraiment explicitée.

1.5 Conclusion et cadre de l'étude

Au cours de cette revue bibliographique, un nouveau concept de matériaux a pu être explicité. Plusieurs définitions et effets proposés lors de la découverte de ces alliages ont été par la suite minimisés. Ces alliages présentent aussi des avantages non négligeables, et surtout, ont permis de renverser les barrières de la métallurgie qui, jusqu'ici, ne s'intéressait pas à de telles compositions. Cependant, l'étude des alliages multi-composants ne doit pas se limiter aux alliages d'au moins 5 éléments aux concentrations comprises entre 5 et 35 at.%, car certains alliages ternaires ont des caractéristiques supérieures à l'alliage quinaire équimolaire [49].

Par ailleurs, la plupart des AHE monophasés combinent avantageusement une résistance mécanique élevée et une bonne ductilité. En effet, en observant la carte d'Ashby représentant l'élongation à la rupture en fonction de la résistance en traction, les AHE monophasés sortent du compromis habituel entre ces deux propriétés (figure 1.22). Cependant, il est nécessaire de remarquer que les propriétés mécaniques des AHE varient fortement avec la composition chimique. Ces premiers résultats sont donc prometteurs mais ne peuvent en aucun cas masquer les points limitant.

De plus, par définition, ce nouveau concept de matériaux rend possible l'exploration d'un champ quasi infini de compositions chimiques, ce qui devrait permettre de contrôler les propriétés physiques, le coût, etc. Mais, pour le moment, la stabilité thermodynamique de ces systèmes est mal connue, ce qui limite fortement le choix des compositions d'alliages. Ainsi, les avantages potentiels découlant

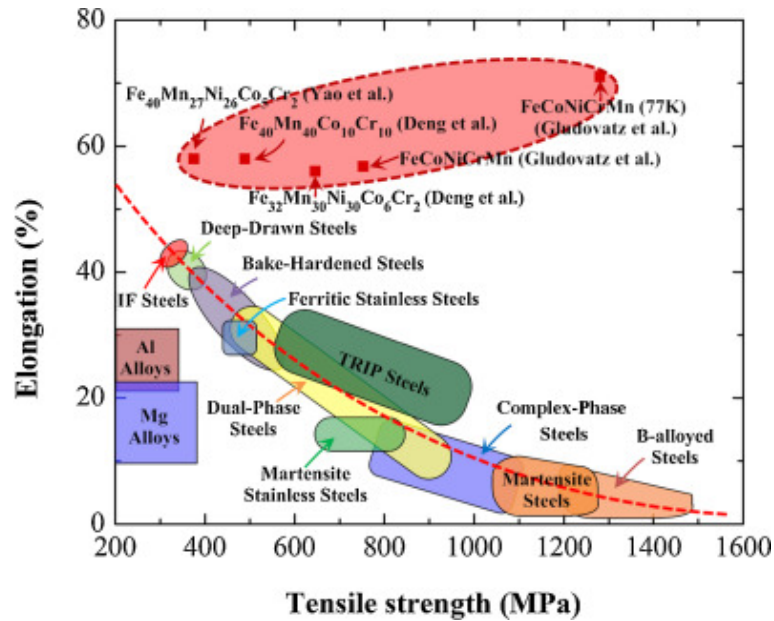


FIGURE 1.22: Carte d'Ashby incluant les alliages à haute entropie, pour comparaison avec d'autres matériaux [57].

du choix de la composition ainsi que l'amélioration des propriétés mécaniques sont donc fortement restreints.

L'objectif de ce travail tend à avoir une meilleure compréhension du rôle de chaque élément d'un point de vue thermodynamique mais aussi mécanique au sein des AHE. Pour cela, une approche multi-échelle combinant simulation et expérimentation est nécessaire et devrait permettre d'établir une cartographie du domaine de stabilité de la solution solide cfc et du comportement mécanique du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni en fonction de la composition chimique.

Dans un premier temps, une étude thermodynamique sera réalisée sur le système d'étude, à partir de la méthode Calphad et des calculs *ab-initio*, permettant ainsi de prédire les phases stables en fonction de la composition mais aussi d'étudier l'influence du nombre d'éléments. Dans un second temps, l'étude du comportement mécanique de la solution solide cfc sera abordée grâce à des essais de nano-indentation. Un modèle numérique sera également utilisé afin d'analyser l'évolution du durcissement par solution solide et de prédire la composition ayant la meilleure limite d'élasticité.

Chapitre 2

Méthodes d'analyse

Sommaire

2.1	Méthodes numériques	34
2.1.1	Méthode CALPHAD	34
2.1.2	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	41
2.2	Méthodes expérimentales	48
2.2.1	Élaboration des alliages	48
2.2.2	Techniques de caractérisation	50
2.2.3	Caractérisation mécanique par nano-indentation	54
2.3	Conclusion	66

2.1 Méthodes numériques

Cette partie est dédiée à la description de la méthodologie utilisée lors des calculs thermodynamiques durant ces travaux de thèse. Dans un premier temps, la méthode Calphad sera brièvement décrite ainsi que les moyens utilisés lors de cette étude afin de modéliser le diagramme de phases quinaire du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Puis, la seconde partie sera consacrée à la présentation des calculs systématiques DFT-SQS pour les binaires et ternaires du système d'étude.

2.1.1 Méthode CALPHAD

La méthode CALPHAD repose sur la modélisation des propriétés thermodynamiques d'un système. En décrivant l'énergie de Gibbs de toutes les phases appartenant à un système (par exemple, corps purs, phases binaires, phases ternaires), il est possible de calculer le diagramme de phases correspondant. Il est également possible de combiner les descriptions de systèmes simples pour prévoir les équilibres de phases de systèmes complexes. L'énergie de Gibbs de chaque phase est décrite par un modèle mathématique. Les coefficients entrant dans ces expressions sont ajustés à partir de données expérimentales (et parfois de calculs *ab initio*) telles que des températures de transformation, des limites de solubilité, des enthalpies de formation ou des capacités calorifiques. La méthode CALPHAD est par conséquent semi-empirique. Elle offre de nombreux avantages, tels que la rationalisation d'un plan d'expériences (limitation du nombre d'expériences et de leurs coûts), l'étude de systèmes multiconstitués par extrapolation des sous-systèmes simples, mais aussi la facilité de calcul de sections isothermes ou isoplèthes.

Il est possible de distinguer deux types d'utilisations de la méthode CALPHAD. La première consiste à créer des bases de données thermodynamiques à partir de données expérimentales, la seconde à utiliser les bases de données afin de calculer les équilibres qui prennent place au sein d'un système. C'est cette dernière qui a été employée lors des travaux présentés ci-après.

Cette section n'ayant pas pour visée de décrire de façon exhaustive la méthode CALPHAD, seuls les points essentiels à la compréhension des calculs et analyses effectués seront présentés. Le lecteur pourra se référencer aux différents livres présentant en détail cette méthode, tel que celui rédigé par Lukas *et al* en 2007 [58].

2.1.1.1 Modèles thermodynamiques

Cette partie a pour but de décrire le formalisme mathématique utilisé pour la description des phases mais aussi l'extrapolation à des systèmes d'ordres supérieurs. Cette étude portant sur l'étendue de la phase CFC, ainsi les modèles décrits dans la suite se limiteront aux solutions solides de substitution désordonnées¹. Ces modèles sont aussi valables pour la description des phases liquides.

Dans un système, chaque phase est représentée par une fonction mathématique. Ainsi pour décrire une solution de substitution, il est utile d'exprimer l'enthalpie libre molaire sous la forme de la somme de quatre termes. Dans le cas d'un système binaire A-B, l'enthalpie libre molaire d'une solution solide φ , fonction de la fraction molaire x_i^φ de l'élément i , s'exprime ainsi :

$$G_m^\varphi = {}^{ref}G_m^\varphi + {}^{id}G_m^\varphi + {}^{ex}G_m^\varphi + {}^{phy}G_m^\varphi \quad (2.1)$$

où,

$${}^{ref}G_m^\varphi = \sum_{i=A,B} x_i^\varphi G_i^\varphi \quad (2.2)$$

$${}^{id}G_m^\varphi = RT \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \ln(x_i^\varphi) \quad (2.3)$$

$${}^{ex}G_m^\varphi = x_A^\varphi x_B^\varphi L_{A,B}^\varphi \quad (2.4)$$

d'où,

- ${}^{ref}G_m^\varphi$, défini par l'équation 2.2, est le terme de référence. Sa valeur est égale à la moyenne des enthalpies libres molaires des éléments purs en structure φ , pondérée par leurs fractions molaires. Lorsque les constituants sont métastables dans la phase φ , leurs enthalpies ont été estimées par extrapolation sur des systèmes binaires, et compilées dans la base SGTE. Les calculs DFT constituent un outil pertinent pour déterminer les enthalpies associées,
- ${}^{id}G_m^\varphi$, défini par l'équation 2.3, est l'enthalpie libre de mélange idéal. Elle est liée à l'entropie configurationnelle de la distribution de Boltzmann des éléments A et B,
- ${}^{ex}G_m^\varphi$, défini par l'équation 2.4, est l'enthalpie libre d'excès qui dépend du terme d'interaction $L_{A,B}^\varphi$. Le terme d'interaction est souvent modélisé par un polynôme de Redlich-Kister (défini par l'équation 2.5),
- ${}^{phy}G_m^\varphi$ est le terme permettant de tenir compte des contributions particulières, telles que celles liées au magnétisme.

1. Une solution solide de substitution est désordonnée lorsque les sites de la structure ont les mêmes taux d'occupations.

$$L_{A,B}^{\varphi} = \sum_{\nu} \nu L_{A,B}^{\varphi} (x_A^{\varphi} - x_B^{\varphi})^{\nu} \quad (2.5)$$

Ainsi, pour un terme d'interaction nul, le modèle est équivalent à un modèle idéal. Au cours de ce travail, $\nu L_{A,B}^{\varphi}$ a été modélisé sous la forme suivante :

$$\nu L_{A,B}^{\varphi} = a^{\nu} + b^{\nu}T \quad (2.6)$$

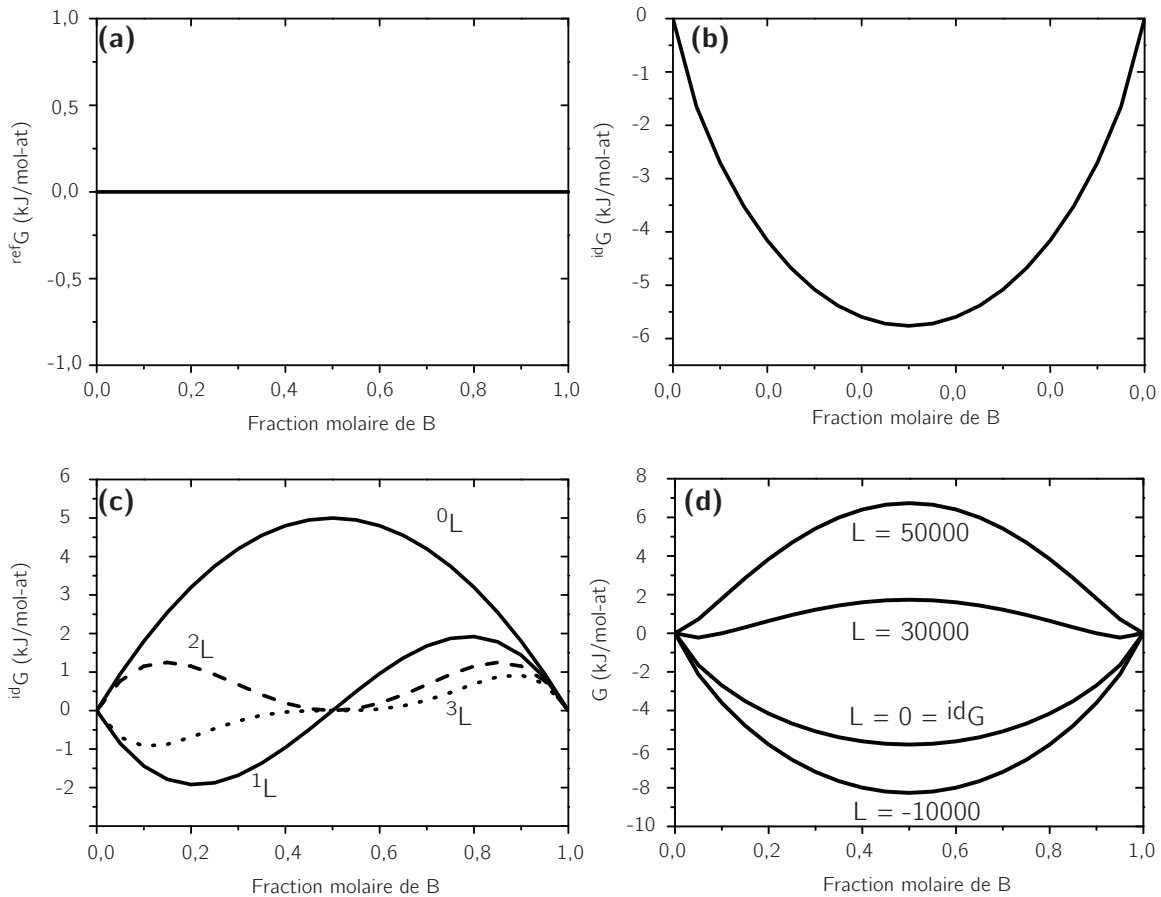


FIGURE 2.1: Graphiques représentant, pour un système A-B, l'énergie de référence (a), l'énergie de Gibbs idéale (b). Le graphique (c) trace l'énergie d'excès générée par les paramètres L^0 à L^3 alors que (d) présente l'influence de la valeur d'un paramètre d'excès régulier sur la courbe d'énergie de G totale. A et B ont le même état SER.

Sur la figure 2.1 sont reportées les différentes contributions à l'enthalpie libre molaire G_m^{φ} définie aux équations 2.2 à 2.4. Le graphique 2.1-a est le tracé de l'énergie de référence. L'enthalpie libre de chacun des éléments A et B est définie comme étant égale à zéro. Si l'élément B cristallise dans un autre état que celui de A à l'état SER (*Stable Element Reference*), par exemple CC, alors l'énergie libre de B en structure CFC sera plus élevée. La différence entre cette énergie et celle dans l'état SER est appelée énergie de stabilité de réseau (on parle de *lattice stability* en anglais).

Le graphique 2.1-c représente différentes courbes d'énergie d'excès, qui sont fonction de l'ordre des termes d'interactions. On constate alors qu'en sommant ces différentes contributions, il est possible

d'obtenir des formes d'enthalpie libre très diverses. La modélisation de systèmes thermodynamiques passe par l'optimisation des coefficients du polynôme de Redlich-Kister, c'est à dire des termes d'interactions. La valeur absolue de ceux-ci, ainsi que leur signe, influent sur l'énergie d'excès (cf. figure 2.1-d). La valeur de L modélise la façon dont les atomes interagissent à courte distance au sein de la microstructure (cf. figure 2.2)

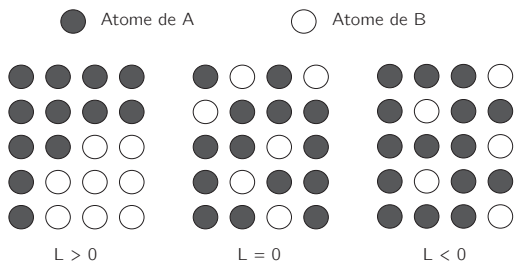


FIGURE 2.2: Illustration de la relation entre le paramètre L et l'ordre à courte distance.

Ainsi, un terme d'interaction positif traduit la répulsion des atomes de natures différentes et, par conséquent, la tendance à regrouper les atomes de même nature. Cela peut se traduire, pour certains systèmes et dans un certain intervalle de températures, par la présence d'une lacune de miscibilité². Un terme d'interaction nul reflète un placement aléatoire des atomes (aucune interaction entre atomes) alors qu'un terme négatif va traduire une tendance attractive entre atomes de

natures différentes. Dans ce cas, les deux types d'atomes auront tendance à s'entourer mutuellement.

Calcul du diagramme de phases

La construction du diagramme de phases d'un système multiconstitué s'obtient en minimisant, pour chaque composition et température, l'enthalpie libre totale du système. Cette dernière est égale à la somme des enthalpies libres de chacune des phases constitutives du système, pondérées par leur fraction molaire :

$$\sum_{i=1}^{n_p} n_i G_i^\varphi \quad (2.7)$$

où

n_p représente le nombre total de phases du système,

n_i est le nombre de moles de la phase φ ,

G_i^φ l'enthalpie libre de la phase φ .

Les calculs thermodynamiques permettent donc de prédire les équilibres stables dans un système, mais également des équilibres métastables en suspendant certaines phases stables. La méthode permet aussi d'extrapoler des calculs d'équilibre pour des systèmes multi-constitués, par combinaison de descriptions de sous-systèmes.

2. Dans un système binaire (ou d'ordre supérieur), il est possible que deux phases de même structure mais de compositions différentes soient en équilibre. Le domaine biphasé contenant ces phases est appelé "lacune de miscibilité"

Méthode d'extrapolation

Lorsque plusieurs systèmes ont été optimisés, on peut combiner leurs descriptions thermodynamiques afin de réaliser des prédictions dans des systèmes d'ordre supérieur. Ainsi, la combinaison des systèmes binaires A-B, A-C et B-C autorise des calculs dans le système ternaire A-B-C, par extrapolation des trois sous-systèmes binaires. Plusieurs méthodes d'extrapolation des énergies de Gibbs des solutions ternaires à partir des énergies de Gibbs binaires existent. Trois sont symétriques, il s'agit des modèles de Muggianu [59], Kohler [60] et Colinet [61]. Le modèle de Toop [62] est asymétrique puisque l'un des éléments a une pondération différente des deux autres, comme reporté en figure 2.3.

A noter enfin qu'il est généralement considéré que les calculs effectués à partir des extrapolations des systèmes binaires et ternaires sont suffisants pour décrire n'importe quel système multiconstitué (les interactions d'ordre quatre devenant négligeables).

Le modèle le plus utilisé est celui de Muggianu et peut s'écrire sous la forme suivante :

$$G = \frac{4x_A x_B}{(2x_A + x_C)(2x_B + x_C)} G_{AB} \left(x_A + \frac{x_C}{2}, x_B + \frac{x_C}{2} \right) + \frac{4x_A x_C}{(2x_A + x_B)(2x_C + x_B)} G_{AC} \left(x_A + \frac{x_B}{2}, x_C + \frac{x_B}{2} \right) + \frac{4x_B x_C}{(2x_B + x_A)(2x_C + x_A)} G_{BC} \left(x_B + \frac{x_A}{2}, x_C + \frac{x_A}{2} \right) \quad (2.8)$$

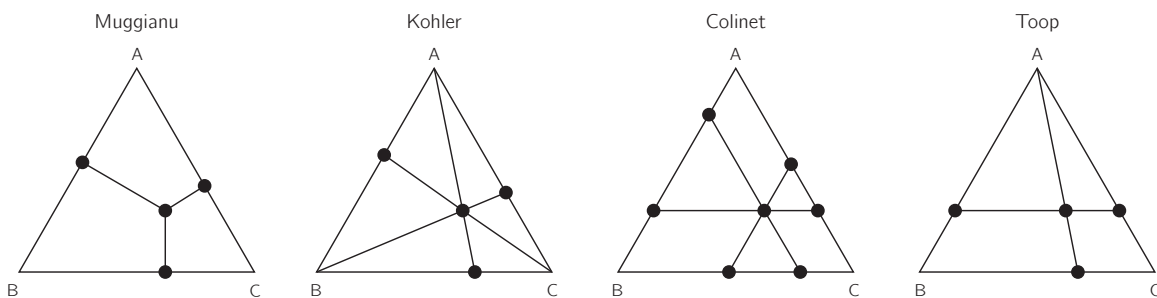


FIGURE 2.3: Représentation des différents modèles d'extrapolation

2.1.1.2 Méthodologie de calculs et traitement des données

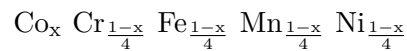
Logiciel et bases de données

Au cours de ce travail, le logiciel *Thermo-Calc* a été utilisé pour tous les calculs thermodynamiques. En 2015, *Thermo-Calc* a fourni une nouvelle base de donnée dédiée aux AHEs, la TCHEA-1 [63]. Contrairement aux autres bases de données centrées sur un élément pour lesquelles les calculs devraient

se limiter à une certaine quantité d'éléments d'alliage, cette base de données peut, en principe, être utilisée pour n'importe quelle composition. La base de données TCHEA-1 comprend 15 éléments, dont le système d'étude Co-Cr-Fe-Mn-Ni, et 163 phases. Certains résultats ont pu être comparés avec ceux obtenus avec les bases TCNI8 [64] et TCFE7 [65].

Calculs des isoplèthes

Premièrement, l'objectif était d'analyser quantitativement l'influence de chaque élément (c'est à dire : Co, Cr, Fe, Mn et Ni). Pour cela, cinq isoplèthes ont pu être représentées, utilisant la base de données TCHEA-1. Le principe étant de faire varier la concentration d'un élément (de 0 à 100 at.%) tout en gardant les autres en proportion équimolaire. Par exemple, l'équation contrôlant la composition de l'alliage pour l'isoplèthe du cobalt peut s'écrire de la façon suivante :



Calculs et traitement des 10 626 compositions

La deuxième partie consiste à décrire l'ensemble du diagramme de phases quinaire, les phases stables à 1000 et 1100 °C ont pu être calculées en variant la composition de chaque élément par un pas de 5 at.%. Cela représente ainsi 10 626 compositions pour chaque température, parmi lesquelles 3876 quinaires, 4845 quaternaires, 1710 ternaires et 190 binaires.

La réalisation de ces calculs s'est faite en plusieurs étapes. Tout d'abord, la réalisation d'une macro VBA permettant de créer les lignes de commandes pour chaque composition afin de réaliser les calculs avec *Thermo-Calc*. La deuxième étape a consisté en une récupération et un tri des données. Pour cela, les données ont été importées dans un fichier *Excel* et triées avec une macro VBA. Ces étapes ont ainsi permis de réaliser différentes représentations et d'étudier l'influence de la composition sur la microstructure.

Calcul de la densité

L'allègement des structures est de nos jours est un sujet important, ainsi pouvoir estimer la densité d'un alliage est intéressant dans le processus du choix de composition. Ainsi, ce calcul a été réalisé grâce à la base de données TCHEA-1 où les volumes des différents éléments, ainsi que d'alliages binaires ont été insérés. Pour cela, l'état de référence cfc est fixé pour chaque composition, et le calcul est réalisé à température ambiante ($T = 293 \text{ K}$).

Détermination de l'enthalpie de mélange

Le calcul de l'enthalpie de mélange pour différentes compositions a été réalisé avec la base de données TCHEA-1. Pour cela, l'état de référence de chaque élément pur est défini comme étant cfc, puis le calcul est effectué à 1 K afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus en DFT. La méthode Calphad ne permet pas d'effectuer des calculs à 0 K. Plusieurs essais ont indiqué qu'à température ambiante les résultats fournis par la base de données sont quasi-identique à ceux à 1 K.

2.1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Dans cette partie, des solides cristallins seront considérés, à l'échelle atomique. Il s'agira de déterminer l'état fondamental³ d'un système composé d'atomes entourés d'électrons ; l'énergie totale correspondante ainsi que les propriétés physiques et cristallographiques associées. Les propriétés physiques des matériaux et plus généralement de la matière condensée peuvent, en principe, être prédites par la détermination de leur structure électronique, celle-ci pouvant être déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger. Toutefois, pour des systèmes comportant plusieurs particules, les solutions analytiques de cette équation ne sont pas connues. Ceci est la conséquence de l'incapacité d'exprimer l'énergie cinétique de particules en interactions. C'est pourquoi ont été développées des méthodes de calcul dites de premiers principes, qui consistent à résoudre de manière approchée les équations de la mécanique quantique en utilisant le moins de paramètres empiriques possible.

Dans les années 1930, Hartree propose d'exprimer la fonction d'onde d'un système à N électrons, comme un produit de N fonctions d'ondes monoélectroniques. Fock et Slater [66] raffineront cette approche en y apportant la notion d'antisymétrie de la fonction d'onde. Ce type d'approche ne prend toutefois pas en compte l'énergie de corrélation, issue des interactions entre électrons. Ces premières méthodes sont dites de Hartree-Fock et ont introduit le principe variationnel.

Une autre approche se distingue dans les années 1960 : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*Density Functional Theory*, DFT), qui s'affranchit du problème de la fonction d'onde multi-électronique, en introduisant une unique variable indépendante du nombre d'électrons : la densité électronique. En 1964, Kohn et Hohenberg [67] en donnent les bases mathématiques, démontrant l'unicité de la correspondance entre densité électronique et énergie d'un système d'atomes.

Ce chapitre ne tend pas à expliquer en détail les différents aspects des calculs premiers principes. Ainsi, une description brève du principe de la DFT sera explicitée afin de justifier les différents choix effectués pour les approximations.

2.1.2.1 Principes de base de la méthode DFT

Les solides cristallins se composent d'atomes : noyaux entourés d'électrons. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [68], les noyaux sont considérés comme fixes et sont ainsi à l'origine d'un potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$. Cette approximation permet de réduire l'étude à celle de l'ensemble des électrons entourant les noyaux. Son énergie totale E est exprimée en DFT comme une fonctionnelle

3. L'état fondamental est l'état quantique ayant la plus faible énergie

de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Celle-ci représente la probabilité $dP = n(\mathbf{r})dV$ de trouver un électron dans un élément de volume infinitésimal dV . La formulation mathématique de la DFT selon Kohn et Hohenberg [69] repose sur deux théorèmes :

Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné.

Théorème 2 : Il existe une fonctionnelle exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{ext}(\mathbf{r})$, particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle. La densité $n(\mathbf{r})$ qui lui est associée correspond à la densité de l'état fondamental.

Les trois contributions à l'énergie totale $E[n(\mathbf{r})]$ peuvent donc s'écrire en fonction de $n(\mathbf{r})$:

$$E[n(r)] = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dr + E_{cin}[n(\mathbf{r})] + E_{el,el}[n(\mathbf{r})] \quad (2.9)$$

où

$\int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dr$ est le terme issu de l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux,

E_{cin} est l'énergie cinétique des électrons en interaction,

$E_{el,el}$ est l'énergie issue des interactions entre les électrons.

Le terme $\int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dr$ peut être calculé, mais E_{cin} et $E_{el,el}$ sont inconnus pour un système multi-électronique. Ainsi d'autres approximations sont nécessaires pour calculer l'énergie totale.

Approximation de la densité locale

L'approximation locale (*Local-density approximation*, LDA) permet d'estimer la fonctionnelle $F[n(\mathbf{r})] = E_{cin} + E_{el,el}$. Initialement introduite par Kohn et Sham [70], cette approximation consiste à décomposer $F[n(r)]$ en trois termes :

$$F[n(r)] = E_{coul}[n(\mathbf{r})] + E_{cin}^{indep}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

où

Le terme $E_{coul}[n(\mathbf{r})]$, connu analytiquement, inclut les interactions coulombiennes entre électrons,

L'énergie cinétique E_{cin}^{indep} est ici celle d'un système d'électrons indépendants, de densité $n(\mathbf{r})$, terme également connu analytiquement,

Le terme correctif $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, dit terme d'échange et de corrélation, contient tous les effets liés aux interactions entre électrons non inclus dans les termes d'Hartree.

Ce terme correctif est estimé à l'aide de la LDA. Dans ce cadre, le système est subdivisé en petits volumes dans lesquelles la densité de $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ est constante, égale à celle d'un gaz d'électrons de densité homogène $\varepsilon_{xc}(n)$ dont l'expression analytique est connue. Cette théorie s'applique le mieux aux systèmes présentant des variations douces de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Il existe des méthodes comme la *Gradient Generalized Approximation* (GGA) qui permettent de mieux tenir compte des variations de $n(\mathbf{r})$, en exprimant l'énergie d'échange et de corrélation également en fonction du gradient de densité électronique.

Lorsque le système est à l'état d'équilibre, la dérivée de l'énergie interne E par rapport à $n(\mathbf{r})$ s'annule. Il en résulte l'équation différentielle 2.11, avec μ le paramètre de Lagrange :

$$\int (V_{eff} - \mu) \delta n(\mathbf{r}) dr + \delta E_{cin} = 0 \quad (2.11)$$

Cette équation représente la condition d'équilibre stable du système d'électrons indépendants, soumis à un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{coul}[n(\mathbf{r})] + V_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (2.12)$$

où V_{eff} est la somme de trois potentiels associés aux contributions suivantes :

$V_{ext}(\mathbf{r})$ représente les interactions coulombiennes noyaux/électrons,

$V_{coul}[n(\mathbf{r})]$ représente les interactions coulombiennes électrons/électrons,

$V_{XC}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]dr$ représente le terme d'échange et de corrélation qui permet dans le cadre de la LDA de tenir compte du fait que les électrons ne sont pas indépendants.

Équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham [67] ci-dessous réintroduisent la dimension ondulatoire des particules via l'équation de Schrödinger, dans laquelle les fonctions d'onde Φ_i sont des fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

Il s'agit de déterminer les fonctions d'ondes Φ_i qui minimisent l'énergie. Le système d'équations de Kohn-Sham associées à chaque électron est résolu pour des valeurs discrètes de vecteurs de l'espace réciproque contenus dans la première zone de Brillouin.

Les fonctions d'ondes compatibles avec la densité électronique $n(\mathbf{r})$ satisfont par définition la relation suivante, la somme portant sur les états occupés de vecteurs d'onde k dans la bande ν :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k,\nu} |\Phi_{k,\mu}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.14)$$

Ondes planes et pseudo-potentiels

Les fonctions d'ondes sont couramment décrites comme une somme d'ondes planes. La périodicité du réseau d'atomes permet en outre de décrire les fonctions d'ondes comme une superposition d'un nombre fini d'ondes planes, périodiques dans l'espace réciproque appelées ondes de Bloch. La description sous forme d'ondes planes s'applique de manière optimale lorsque le comportement des électrons est proche de celui de l'électron libre, ce qui n'est pas le cas à proximité du coeur des atomes. Afin d'adapter le modèle aussi bien aux zones de coeur qu'à celles plus éloignées, différents raffinements sont possibles. Ceux basés sur une modification de l'onde près des noyaux (*Linearized Augmented Plane Waves*, LAPW) [71] et ceux basés sur la modification du potentiel vu par les électrons de valence dans la région proche des noyaux. Cette dernière approximation dite des pseudo-potentiels, développée dans les années 1990, permet de diminuer le nombre d'onde planes nécessaires pour décrire les régions proches des noyaux. Cette technique est adaptée à l'utilisation de la méthode des projecteurs d'ondes planes (*Projector Augmented Wave method*, PAW) [72] qui contourne le problème de singularité des fonctions d'ondes au voisinage des noyaux par un remplacement en fonctions plus régulières. Ainsi, la méthode PAW apporte la précision des méthodes "tout électron", avec la rapidité et la facilité d'utilisation des pseudopotentiels [73].

Boucles de calcul

Les trois équations 2.11, 2.13 et 2.14 forment un système qui peut être résolu de manière auto-cohérente, comme illustré figure 2.5. Connaissant la structure cristallographique et la nature des atomes, une densité électronique initiale est construite. Celle-ci permet de calculer le potentiel V_{eff} , puis une procédure de minimisation est effectuée, afin de déterminer les fonctions d'ondes mono-électronique qui minimisent l'énergie (équation 2.13). Une nouvelle densité électronique en est ensuite déduite (équation 2.14, permettant de ré-initier une nouvelle boucle de minimisation. Le calcul se termine lorsque la différence d'énergie entre deux cycles est inférieure à un critère donné. Cette boucle s'intègre elle-même dans une boucle d'optimisation des paramètres cristallographiques (paramètres de mailles, position des atomes) dans laquelle les forces résiduelles sont minimisées.

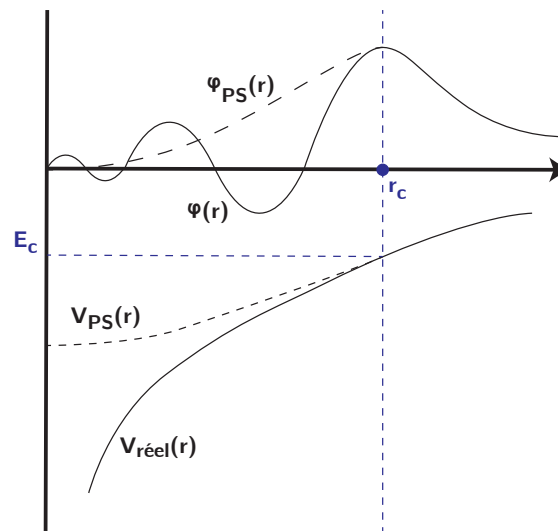


FIGURE 2.4: Représentation schématique de la fonction d'onde électronique (haut) et du potentiel perçu par l'électron (bas) en fonction de la distance r au noyau [71]. La nouvelle fonction d'onde ϕ_{PS} est représentée en pointillée. Sa variation aux abords du noyau est atténué par l'utilisation du pseudo-potential V_{PS} jusqu'au rayon de coupure r_c .

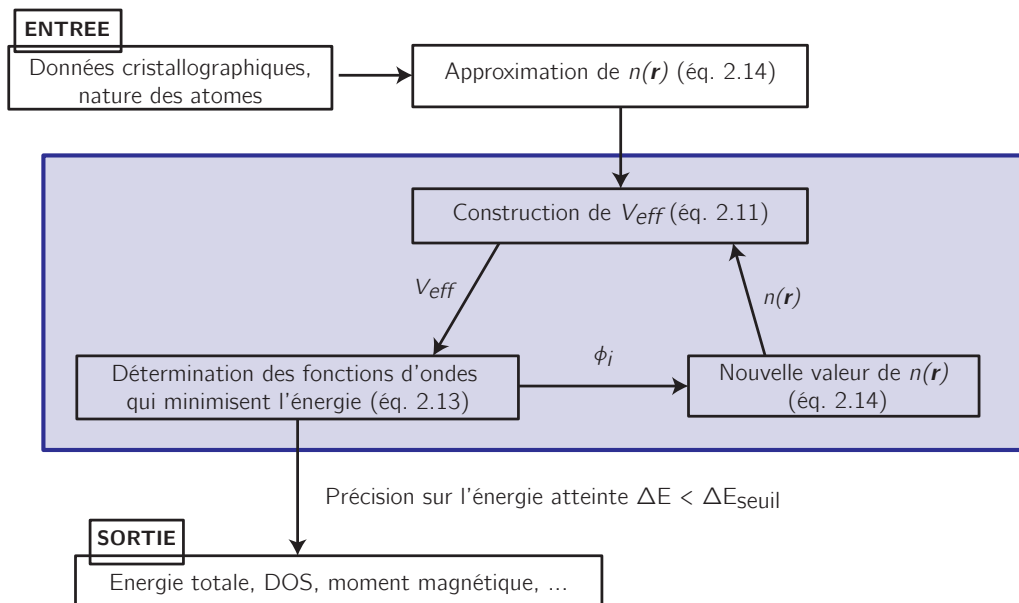


FIGURE 2.5: Schéma auto-cohérent de calculs de DFT

SQS

Les structures désordonnées d'un alliage $A_{1-x}B_x$ sont généralement générées par tirage aléatoire. Chaque site du réseau a la probabilité $1 - x$ d'être occupé par un atome de A et x d'être occupé par un atome B. Pour analyser le désordre d'un alliage, il faut une super-cellule incluant la statistique de

l'alliage aléatoire. Cependant, la taille requise pour une telle cellule ne rend pas envisageable un traitement DFT *ab-initio*. Pour éviter cela, Zunger *et al.* [74] ont proposé une méthode de détermination de super-cellules simulant les caractéristiques statistiques d'un alliage aléatoire avec un nombre d'atomes contrôlable. Cette méthode est désignée par l'acronyme SQS (*Special Quasirandom Structure*).

Pour cette méthode, il est défini des figures géométriques reliant entre eux les sites d'occupation des atomes. Les figures sont associées aux sites d'occupation selon leur symétrie allant des figures les plus simples formées par un seul site, une paire d'atomes, une figure à trois corps jusqu'aux polyèdres. Les figures sont ainsi définies par deux indices : un indice k représentant le nombre de sites de la figure et un indice m précisant la distance entre les sites. A chaque site i est affecté une variable d'occupation S_i égale à -1 ou +1 si le site est occupé par l'espèce A ou B , respectivement. Un type de figure $F(k, m)$ est caractérisé par sa fonction de corrélation $\bar{\Pi}_{k,m}$ obtenue en prenant le produit des variables d'occupation sur tous les sites de la figure et en réalisant la moyenne sur toutes les figures de symétrie équivalente. Pour un alliage $A_{1-x}B_x$ parfaitement aléatoire, la fonction de corrélation vérifie la relation suivante :

$$\langle \bar{\Pi}_{k,m} \rangle_{aléatoire} = \langle S_i \rangle^k \quad (2.15)$$

$$= [(+1)(x) + (-1)(1-x)]^k \quad (2.16)$$

$$= (2x - 1)^k \quad (2.17)$$

Le principe de la SQS est de construire une configuration telle que sa fonction de corrélation $\langle \bar{\Pi}_{k,m} \rangle_{SQS}$ tende vers la fonction de corrélation de la solution solide parfaitement aléatoire $\langle \bar{\Pi}_{k,m} \rangle_{aléatoire}$ pour le maximum de figure $F(k, m)$. Pratiquement, un grand nombre de structures de concentration x sont générées dont on calcule les fonctions de corrélations $\bar{\Pi}_{k,m}$. Ensuite, la structure ayant les fonctions de corrélations les plus proches de la fonction de corrélation d'une solution solide parfaitement aléatoire est sélectionnée. En décrivant un alliage par des super-cellules de taille finie se répétant périodiquement, il est introduit des corrélations inexistantes ou erronées au-delà d'une certaine distance. Cependant, les interactions entre proches voisins sont généralement plus importantes que celles entre des voisins plus éloignés, ainsi des structures SQS peuvent être construites reproduisant exactement les fonctions d'un alliage aléatoire entre les voisins les plus proches. Il peut être remarqué que plus le nombre d'atomes est petit moins il y aura de fonctions de corrélation correspondant à l'alliage parfait.

2.1.2.2 Procédure de calculs et traitement des données

Dans la présente thèse, le code de calcul VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) [75] est utilisé. Celui-ci est basé sur l'utilisation de la méthode des pseudo-potentiels avec l'approche PAW. L'approximation GGA avec la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) a été choisie pour estimer l'énergie d'échange et de corrélation. La base d'ondes planes a été définie avec une énergie de coupure de 400 eV. De plus, toutes les mailles ont été relaxées en position et en volume avec un critère sur les forces impliquant une différence d'énergie entre deux cycles inférieure à $\Delta E = 10^{-4}$ eV.

Durant cette étude, la principale contribution des calculs DFT est la détermination des énergies totales des métaux, dont sont extraites les énergies de formation et de mélange. En outre, les volumes de maille à l'équilibre et les moments magnétiques sont également déterminés. Pour ce faire, l'utilisation de la méthode SQS en complément de la DFT a permis de couvrir tout le domaine de composition.

L'enthalpie de mélange à 0 K de la solution solide s'obtient alors à partir de l'énergie totale de la solution comme suit :

$$\Delta H_{A_x B_{1-x}}^{mix,\varphi} = E_{A_x B_{1-x}}^{\varphi} - x E_A^{\varphi} - (1-x) E_B^{\varphi} \quad (2.18)$$

où

$E_{A_x B_{1-x}}^{\varphi}$ est l'énergie totale de la solution A-B en structure φ ,

x représente la fraction molaire de l'élément A dans la solution A-B,

E_A^{φ} est l'énergie de l'élément A dans la structure φ ,

E_B^{φ} est l'énergie de l'élément B dans la structure φ .

Les calculs SQS qui ont été effectués durant cette thèse ont été réalisés sur des mailles cfc de 16 atomes aux compositions 1/4, 1/2 et 3/4 pour les dix binaires du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Afin de simuler une dilution faible, des mailles de composition 1/16 et 15/16 at.% ont également été considérées. Concernant les calculs ternaires, quatre compositions ont été analysées pour les dix systèmes. Tout d'abord, la composition équimolaire avec une maille de 24 atomes. Puis, trois compositions diluées où $x_A = 1/2$ et $x_B = x_C = 1/4$, puis $x_B = 1/2$ et $x_A = x_C = 1/4$ et enfin $x_C = 1/2$ et $x_A = x_B = 1/4$. Le calcul à ces quatre compositions permet une représentation plus globale du système ternaire, comme illustré par Shin [76]. Enfin, les compositions équimolaires pour les alliages quaternaires et l'alliage quinaire ont pu être étudiées avec des mailles respectivement de 64 et 125 atomes.

De plus, remarquons que les éléments Co, Fe, Ni et Cr présentent des états magnétiques de référence ferromagnétique et antiferromagnétique respectivement. Par conséquent, la polarisation de spin sera

prise en compte pour chaque calcul DFT. Les calculs en polarisation de spin consistent à autoriser la structure à discriminer la population de spin *up* et *down*, ce qui peut conduire *in fine* à l'apparition d'un moment magnétique.

Il est essentiel de préciser ici que ces résultats supposent un réseau d'atomes statiques. Les calculs DFT bruts sont donc valables pour une température de 0 K.

2.2 Méthodes expérimentales

Dans cette partie, une description des méthodes expérimentales utilisées lors de ces travaux sera présentée, de la préparation et du traitement des alliages à leur caractérisation, en s'appuyant sur des méthodes classiques telles que la DRX ou bien le MEB, et des méthodes moins conventionnelles telles que la nano-indentation.

2.2.1 Élaboration des alliages

Fusion et coulée des alliages

Dans le cadre de cette étude, la procédure d'élaboration est identique pour tous les alliages. Les échantillons sont préparés à partir de métaux de haute pureté (supérieure à 99.9 wt%), ceux-ci pouvant être sous différentes formes (barreau, lopin, tige, ...). Les métaux sont limés afin de les débarrasser au maximum de traces d'oxydes, puis pesés pour obtenir la nuance d'alliage choisie. Ensuite, 50 grammes d'alliage sont obtenus par fusion dans un four à induction haute fréquence. Pour cela, les différents éléments sont placés dans un creuset segmenté en cuivre non inductif, le tout étant recouvert d'un tube en silice. L'élément présentant le plus haut point de fusion est placé sous les autres éléments (le chrome pour notre cas). Avant la fusion, le système est mis sous vide secondaire dynamique. La fusion a lieu par effet inductif : un courant alternatif circule dans la bobine entourant le creuset, créant ainsi un fort champ magnétique en son centre. Les éléments sont alors parcourus par un courant induit qui, par effet Joule, provoque leur fusion. Le creuset, quand à lui, est refroidi par circulation d'eau afin d'éviter toute contamination de l'échantillon. Trois fusions sont réalisées afin d'éviter la présence d'infondu et d'homogénéiser les éléments en phase liquide. Ainsi 50 grammes d'alliage sont obtenus sous forme d'un lingot (figure 2.6-a).

Ensuite les lingots de chaque composition sont mis en forme par coulée permettant ainsi une collecte d'échantillons. Pour cela, l'alliage est refondu par induction dans un creuset, puis lorsque celui-ci est fondu et homogène, la mise en forme est obtenue par coulée par gravité en abaissant le doigt de coulée

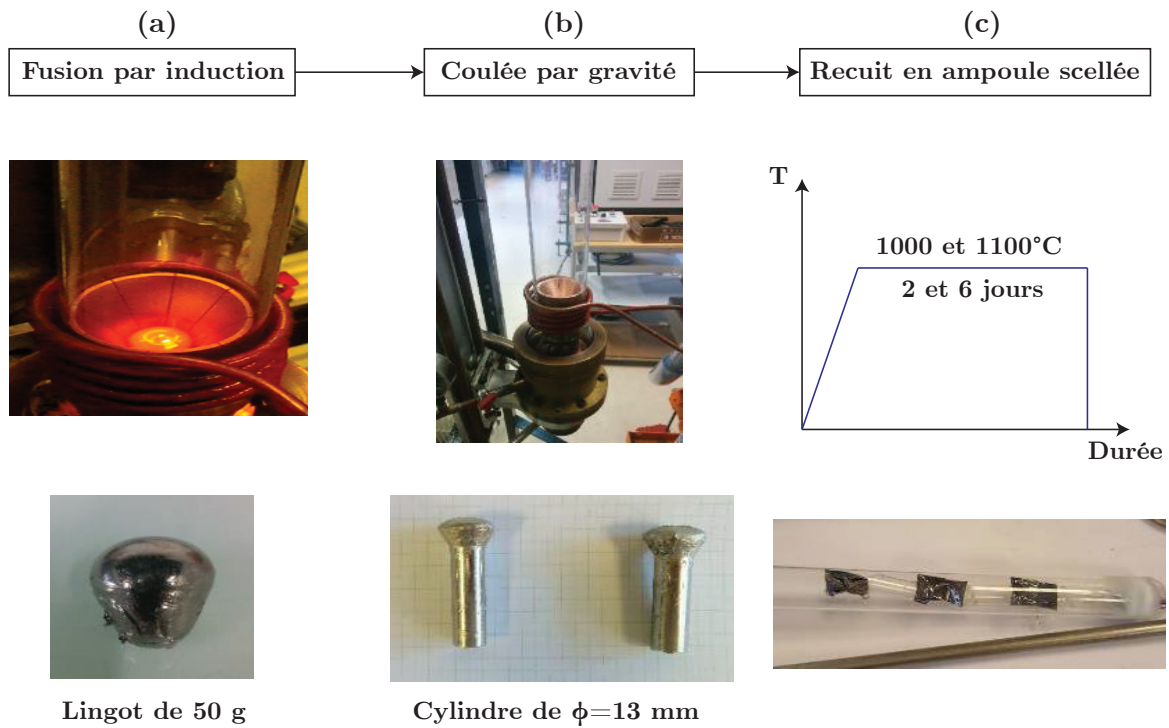


FIGURE 2.6: Photos des équipements et des échantillons en fonction des différentes étapes du processus d'élaboration et de traitement des alliages multi-composants de cette étude.

de la lingotière installée sous le creuset. L'alliage prend ainsi la forme d'une tige d'environ 8 cm de longueur et de 13 mm de diamètre (figure 2.6-b).

Traitement thermique

Après l'élaboration au four à induction, les échantillons subissent un recuit afin d'assurer une homogénéité chimique au sein de l'échantillon et la mise à l'équilibre des phases. Pour cela, les différents barreaux sont coupés afin d'obtenir une tranche de 2-3 millimètres pour chaque composition. Les échantillons sont ensuite enroulés dans une feuille de tantale et placés dans une ampoule en silice, le tantale évitant le contact direct entre l'échantillon et la silice et permet aussi de piéger l'oxygène résiduel. L'ampoule est remplie d'argon puis scellée au chalumeau. Cette méthode permet d'éviter l'oxydation des échantillons pendant le recuit. Enfin, l'ampoule est introduite dans un four tubulaire à résistance électrique. La durée et la température des recuits varient selon les compositions, cependant dans notre étude la plupart des recuits sont effectués à 1373 K pendant 6 jours. Pour figer l'état thermodynamique à haute température, une trempe à l'eau est effectuée à la sortie du four.

2.2.2 Techniques de caractérisation

2.2.2.1 Caractérisation de la structure cristalline par DRX

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive. Elle permet de déterminer la structure cristalline des phases, leurs proportions et, surtout, leurs paramètres structuraux [77]. Cette méthode est utilisée systématiquement pour tous les alliages de cette étude.

Principe général

En considérant un échantillon irradié par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ , une partie du faisceau va subir une diffusion dite de Thomson : l'onde électromagnétique incidente induit l'oscillation des électrons qu'elle rencontre, qui vont ainsi ré-émettre le rayonnement X à la même longueur d'onde λ . Dans un cristal, chaque atome peut être considéré comme un diffuseur de Thomson. Les rayons diffusés interfèrent et sont observables lorsque les interférences sont constructives. C'est-à-dire lorsque la différence de distance parcourue entre les faisceaux diffusés par différents plans atomiques est alors un multiple de la longueur d'onde λ . Cette condition de diffraction, illustrée en figure 2.7, est connue sous le nom de loi de Bragg [78] :

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.19)$$

où,

d est la distance entre deux plans d'atomes

θ l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon

n l'ordre de diffraction (nombre entier)

λ la longueur d'onde des rayons X incidents

Ainsi, pour caractériser les paramètres cristallographiques des phases de l'échantillon analysé, l'intensité des photons X diffractés est mesurée en fonction de l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon (θ). Le diffractogramme obtenu renseigne l'intensité collectée en fonction de deux fois cet angle. Chaque plan cristallographique hkl ayant mené à une interférence constructive est alors caractérisé par un pic de diffraction à une position 2θ fonction de la distance inter-atomique du plan en question.

Préparation des échantillons

Pour cette étape, un polissage mécanique au papier abrasif est réalisé sur la surface analysée grâce à la machine Minitex 265 de marque Presi. L'échantillon est poli grâce à des papiers SiC ayant

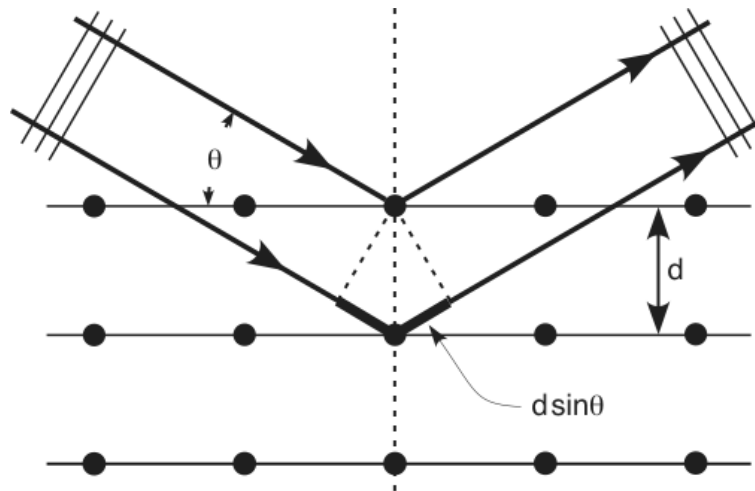


FIGURE 2.7: Illustration de la loi de Bragg.

différentes granulométries (P# 500 à P# 4000) sous un filet d'eau. Après cette étape, l'échantillon est donc parfaitement plan.

Instrumentation

Dans le cadre de cette étude, l'appareil utilisé est un diffractomètre PANalytical XPert Pro. La radiation employée est celle du cobalt ($\lambda_{K\alpha} = 0.178897$ nm). Pour la plupart des diffractogrammes acquis, le domaine angulaire 2θ observé est de 20 à 120°. Enfin, le pas de mesure utilisé est de 0.016° avec un temps de comptage par pas de 200 secondes.

Analyse du diagramme de diffraction

Le logiciel *HighScore* a permis d'indexer les pics de diffraction. Pour cela, un affinement pic par pic est réalisé suivant un profil pseudo-Voigt. Ainsi, grâce aux informations recueillies, le paramètre de maille a de chaque pic est calculé suivant l'équation 2.20 puis en moyennant sur tous les pics le paramètre de maille de la phase est ainsi obtenu.

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.20)$$

Un affinement par la méthode de Rietveld [79] est également effectué afin de calculer les paramètres de maille des phases cristallines. Cette méthode consiste à comparer le diffractogramme expérimental à un diffractogramme théorique calculé à partir du modèle structural des phases cristallines identifiées.

La régression est itérative et consiste à minimiser la différence entre le diffractogramme simulé et le diffractogramme expérimental en faisant varier les paramètres microstructuraux jusqu'à obtenir la

meilleure superposition possible. Les différentes analyses ont été réalisées à l'aide du logiciel *Fullprof* [80]. Une comparaison des paramètres de maille obtenus avec ces deux méthodes est réalisée pour chaque composition. Cela permet ainsi de définir l'erreur relative combinant les incertitudes de mesure, d'affinement par la méthode Rietveld, ou même de répétabilité des mesures. Une étude détaillée est réalisée au chapitre 4.2.2.

2.2.2.2 Caractérisation de la micro structure par MEB-EDS et EBSD

Le microscope électronique à balayage (MEB) a pour principal but d'imager la surface d'un échantillon massif [81]. L'imagerie se fait par balayage du faisceau incident d'électrons. Le MEB permet d'atteindre de forts grossissements (résolution spatiale de 5 nm) et donne accès à des informations sur le contraste chimique des phases ou sur la topographie de surface.

Principes généraux

En général un microscope électronique à balayage possède trois détecteurs. Un détecteur d'électrons secondaires permet d'analyser la topographie de l'échantillon, grâce à l'interaction des électrons du faisceau avec les électrons de valence du matériau. De part leur faible énergie, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (quelques nanomètres) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. Le deuxième détecteur permet la collecte des électrons rétro-diffusés. Ces électrons sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ils sont ainsi dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie par rapport au faisceau incident. Du fait de leur énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur et ont une sensibilité topographique moindre. Et, du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible, et peut informer ainsi par contraste chimique de la présence d'une ou plusieurs phases. Enfin, le détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS, abréviation de l'anglais *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) permet de donner des informations sur la composition chimique de l'échantillon. L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ainsi, ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies afin de déterminer la composition élémentaire de la zone étudiée.

Suite à une connaissance de la structure des phases présentes au sein de l'échantillon grâce à une étude DRX, la technique EBSD (*Electron BackScattered Diffraction*) peut être employée afin d'analyser la taille mais aussi l'orientation des grains de chaque phase. Cette technique est basée sur l'acquisition et l'analyse des clichés de diffraction de Kikuchi [82] obtenus à partir de l'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon. L'analyse de ces clichés, et plus précisément leur indexation, permet de déterminer la structure et l'orientation des grains constitutifs du matériau [83]. L'échantillon cristallin est mis en place dans le microscope et incliné de sorte que l'angle formé entre sa surface et le faisceau d'électrons soit égal à 70° . C'est en effet à cette valeur d'inclinaison que l'obtention des diagrammes de diffractions se détachant nettement du fond continu est rendue possible [84]. Une des applications de la technique EBSD est la détermination de la distribution spatiale des orientations des phases en corrélation avec la microstructure. Dans ce cas, le système EBSD est utilisé en mode "cartographie" dans lequel le faisceau d'électrons est dirigé sur la surface à analyser suivant une grille prédéfinie. En chaque nœud de la grille, le système procède à l'acquisition et à l'indexation du diagramme de Kikuchi.

Préparation des échantillons

La caractérisation par EBSD nécessite un échantillon parfaitement poli. Ainsi, après le polissage mécanique au papier abrasif, un polissage de finition est réalisé avec le VibroMet et une solution d'OPS (Suspension de silice colloïdale de $0.04 \mu\text{m}$). Le VibroMet est une polisseuse par vibrations permettant d'obtenir des échantillons parfaitement plans avec un état de surface adapté aux analyses les plus poussées comme l'EBSD. L'échantillon y est laissé 15 heures, avant d'être nettoyé. Afin d'être observé au microscope, l'échantillon est collé avec de la laque d'argent sur un plot. Enfin, pour une analyse EBSD, l'échantillon est orienté à 70° , grâce à la rotation de la platine.

Instrumentation et analyse

Pour les échantillons étudiés, le microscope Carl Zeiss Merlin a été utilisé. Celui-ci est équipé d'un canon d'émission type FEG (*Field Emission Gun*). Le microscope est doté d'un détecteur SE (*Secondary Electrons*) et BSE (*Back-Scattered Electrons*). Il est aussi équipé d'un système d'analyse à dispersion d'énergie EDS (SSDX-Max d'Oxford Instruments) et d'une caméra EBSD (Nordlys Nano 110 Hz), couplés avec le logiciel *Aztec*, permettant les analyses chimiques et cristallographiques. Lors des différentes analyses, une distance de travail de l'ordre de 10 mm a été utilisée ainsi que des paramètres de faisceau de 1 nA et 20 kV pour l'analyse des divers échantillons. Pour les analyses EBSD, la distance entre la caméra et l'échantillon a été la plus petite possible afin d'avoir une image de Kikuchi sans zoom et ainsi obtenir une cartographie d'un domaine assez étendu tout en ayant

une bonne indexation des phases. Les cartographies EDS contiennent toutes au moins 100 millions de coups, ce qui permet de distinguer la présence éventuelle de dendrites mais aussi d'avoir une mesure précise de la composition nominale de l'échantillon. Lors des cartographies EBSD, le pas d'analyse a varié de 0.15 à 2 μm , en fonction de la microstructure et de la taille de la zone étudiée.

2.2.3 Caractérisation mécanique par nano-indentation

La technique de nano-indentation existe depuis une quarantaine d'années. Elle est donc récente comparée aux premières mesures de dureté qui datent d'avant J-C. Les essais d'indentation classiques sont parfaitement adaptés à une mesure macroscopique de la dureté. Ils nécessitent de mesurer optiquement l'empreinte rémanente laissée par l'indenteur. Cependant, une empreinte de quelques microns de largeur est plus difficile à mesurer de façon optique. De plus, il devient nécessaire de mesurer la dureté non pas post-test, mais directement lors de l'essai lui-même, et ce afin de déterminer les propriétés du matériau sous charge [85]. En effet, si un caoutchouc qui est supposé très mou est indenté, l'empreinte après-test disparaît. Par définition, la dureté du caoutchouc serait donc infinie, ce qui n'a pas de sens physique. C'est pour ces deux raisons que de nouvelles machines ont été créées. Avec ces appareils, la force verticale appliquée sur l'indenteur et son déplacement sont mesurés en continu lors de l'essai. La courbe "charge - décharge" est ensuite utilisée pour calculer la surface de l'empreinte sous charge. Cette technique est appelée "indentation instrumentée". Les résolutions des capteurs de force et de déplacement étant de l'ordre du micromètre ou du nanomètre, il est donc possible de mesurer la dureté du matériau testé à ces échelles. On parlera alors de micro-indentation instrumentée ou de nano-indentation. Dans la suite de ce chapitre, le cas de la nano-indentation sera étudié.

2.2.3.1 Mesures obtenues par nano-indentation

Sur la figure 2.8, un exemple schématique du dispositif expérimental de nano-indentation est présenté. L'échantillon à caractériser est fixé sur un porte-échantillons, soit avec une colle, soit par bridage. L'indenteur servant à la caractérisation mécanique est fixé sur une colonne. Il est, dans la majorité des cas, en diamant, mais d'autres matériaux tels que le saphir peuvent être utilisés. La pointe Berkovich est la forme de pointe la plus utilisée (figure 2.9).

Après l'essai, la courbe force-pénétration, ou courbe d'indentation, peut être tracée [86]. Un exemple est présenté sur la figure 2.10.

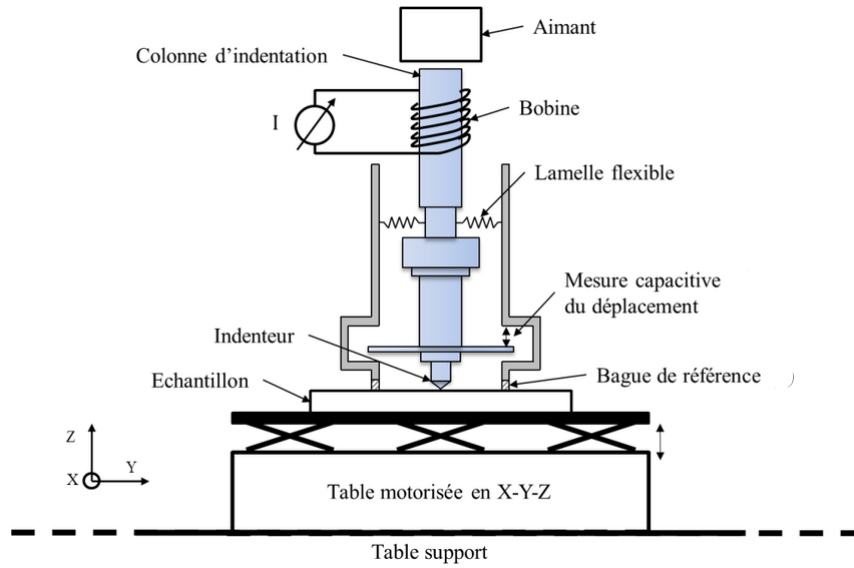


FIGURE 2.8: Représentation schématique du dispositif expérimental de nano-indentation [?].

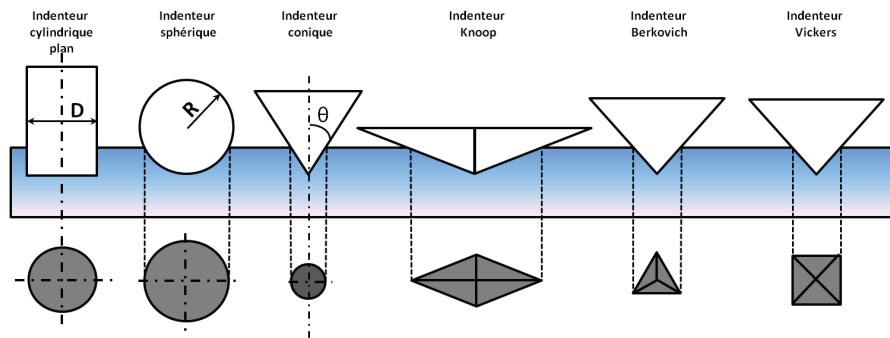


FIGURE 2.9: Schéma de différents types de pointes.

La courbe de charge peut être représentée mathématiquement par l'équation suivante :

$$P = Kh^n \tag{2.21}$$

Où h est la pénétration et n l'exposant de la loi puissance qui décrit la courbe de charge. Celle-ci se termine au point B, où l'indenteur atteint sa charge maximale P_t à la pénétration h_t représentant l'enfoncement maximum de la pointe.

La deuxième partie (BC) représente la courbe de décharge. Elle correspond au retrait de l'indenteur. Au point C, la profondeur résiduelle de l'indent dans l'échantillon est représentée par h_r . En traçant la tangente à la courbe de décharge au point de charge maximum P_t et en considérant l'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses, l'enfoncement plastique $h_{r'}$ est ainsi obtenu. A partir de la tangente à la courbe de décharge, la raideur de contact S entre l'indenteur et l'échantillon peut être calculée. Cela est rendu possible car le contact entre l'indenteur et l'échantillon est considéré comme

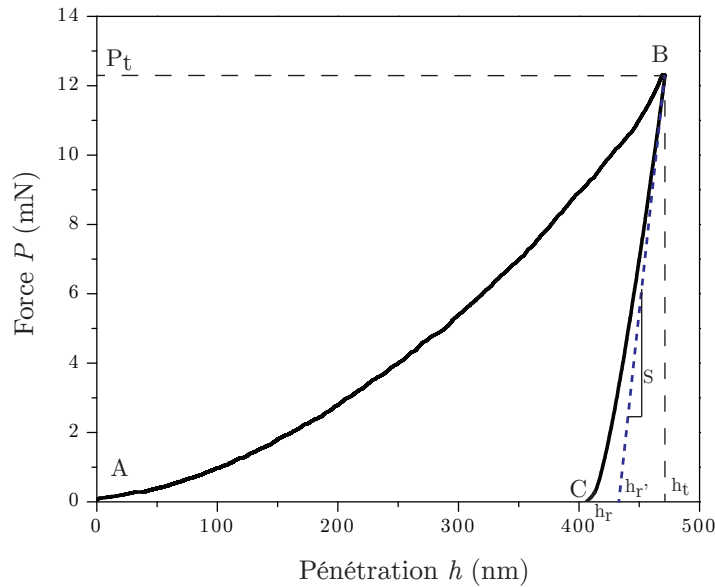


FIGURE 2.10: Courbe force-pénétration obtenue par un essai de nano-indentation, la partie (AB) correspondant à la charge et la partie (BC) à la décharge

purement élastique lors de la décharge. Le formalisme permettant le calcul de cette valeur sera décrit au chapitre 2.2.3.3. Par conséquent, à partir de la courbe d'indentation, il est possible de déterminer les propriétés élastiques et plastiques du matériau testé.

2.2.3.2 Expression des propriétés mécaniques mesurées par nano-indentation

Lors d'un essai de nano-indentation, deux propriétés du matériau peuvent être étudiées : la dureté et le module d'élasticité.

Expression de la dureté

L'expression de la dureté, notée H , est définie comme le rapport entre la force appliquée P sur l'indenteur et l'aire de contact sous charge projetée A_c . Elle est définie par l'équation suivante [87] :

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (2.22)$$

La valeur de la dureté, ou pression moyenne de contact n'est pas une propriété intrinsèque du matériau, parce qu'elle dépend de la géométrie de l'indenteur, des paramètres d'essai, mais aussi de l'effet de taille [88].

Expression du module d'élasticité

Il est possible de déterminer le module d'élasticité de contact entre l'indenteur et l'échantillon E_c à partir de données issues de la courbe de décharge. En supposant que le début de la courbe de décharge est dominé par l'élasticité du matériau, le module d'élasticité réduit de contact peut être calculé à partir de l'expression suivante [89] :

$$E_c = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad (2.23)$$

Le module d'élasticité réduit de contact étant une contribution de l'élasticité de l'échantillon et de l'indenteur, le module d'Young du matériau E peut être déduit par la relation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} = \frac{1}{E_c} - \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} \quad (2.24)$$

où

E_r est le module d'élasticité réduit du matériau testé

E_{ind} est le module d'élasticité de l'indenteur

ν_{ind} est le coefficient de Poisson de l'indenteur

ν est le coefficient de Poisson de l'échantillon

Les deux propriétés mécaniques principales mesurées par la technique de nano-indentation ont été présentées : le module d'élasticité E et la dureté H . Cependant, pour calculer ces valeurs, il est nécessaire de connaître la force P , la raideur de contact S , l'aire de contact projetée A_c et les propriétés élastiques de l'indenteur. La force est directement mesurée, les propriétés élastiques de l'indenteur sont connues. En revanche, la raideur de contact et l'aire de contact projetée ne sont pas obtenues directement. Le paragraphe suivant permettra d'expliquer la démarche à suivre pour la détermination de ces deux grandeurs.

2.2.3.3 Détermination de la raideur de contact et de l'aire de contact projetée

Détermination de la raideur de contact

La première partie présentera la détermination de la raideur de contact. Celle-ci peut être mesurée de deux manières. Soit elle est déterminée de façon quasi-statique, la raideur est alors calculée en

un seul point de la courbe charge-décharge, à la force maximale P_t ; soit elle est calculée de manière dynamique, la raideur de contact est alors déterminée en continu au cours de l'essai.

Méthode quasi-statique

La méthode quasi-statique consiste à calculer la raideur de contact à partir de la courbe de décharge. Ce calcul est possible du fait que le début de la courbe de décharge est supposé élastique [89]. Doerner et Nix [90] ont montré, pour un indenteur Berkovich, que le début de la décharge pouvait être considéré comme linéaire. Le début de la courbe de décharge suit alors la loi du poinçon cylindrique plan établie par Sneddon [91] :

$$P = 2E_c a (h - h_r) \quad (2.25)$$

où a représente la rayon de contact du cylindre. a étant constant, la charge P varie de façon linéaire en fonction de la pénétration h . En dérivant l'équation 2.25 par rapport à h , pour un matériau homogène, la raideur de contact S peut donc s'exprimer de la façon suivante :

$$S = 2E_c a \quad (2.26)$$

En traçant la tangente à la courbe de décharge au point de charge maximale P_t , il est donc possible d'obtenir la raideur de contact et par conséquent le module d'élasticité réduit de contact E_c avec l'équation 2.26. Or, ce type d'essai ne permet qu'une mesure des propriétés mécaniques au point de charge maximale P_t . Pour déterminer ces propriétés en fonction de la pénétration de l'indenteur, il est nécessaire de réaliser une grande quantité d'essais, ce qui demande énormément de temps. Cependant, une technique de mesure permettant la mesure des propriétés mécaniques d'un matériau en fonction de la pénétration, au cours d'un seul essai, sera présentée.

Méthode CSM (Continuous Stiffness Measurement)

La méthode CSM consiste à superposer au signal de force P une petite oscillation de faible amplitude à une fréquence donnée [92] :

$$P(t) = P_1 \exp j\omega t \quad (2.27)$$

où

$P(t)$ est la force harmonique

P_1 est l'amplitude d'oscillation en force

ω représente la pulsation

t est le temps

Il en résulte un déplacement mesuré continu h auquel s'ajoute une petite oscillation h_1 déphasée d'un angle φ_1 par rapport à l'oscillation en force :

$$h(t) = h_1 \exp j(\omega t - \varphi_1) \quad (2.28)$$

où $h(t)$ est le déplacement harmonique

La réponse en mouvement de l'indenteur est décrite par l'équation suivante :

$$m\ddot{h}(t) + C\dot{h}(t) + Kh(t) = P_1 \exp j\omega t \quad (2.29)$$

Avec m , C et K , respectivement la masse, l'amortissement et la raideur du système. En injectant l'équation 2.28 dans l'équation 2.29, la fonction de transfert du système dynamique est alors accessible :

$$\frac{P_1}{h_1} \exp(-j\varphi_1) = K - \omega^2 m + jC\omega \quad (2.30)$$

$$\tan\varphi_1 = \frac{C\omega}{K - \omega^2 m} \quad (2.31)$$

A travers l'analyse dynamique du système (DMA : Dynamic Mechanical Analysis) et la connaissance de la raideur et de l'amortissement des composants de la machine, il est possible de calculer la raideur de contact S et l'amortissement de contact C_s .

$$C_s = \frac{P_1 \sin(\varphi_1)}{h_1 \omega} - C \quad (2.32)$$

$$S = \frac{P_1 \cos(\varphi_1) + m\omega^2}{h_1} - K \quad (2.33)$$

A partir de la mesure en continu de ces deux grandeurs, il est, ensuite, possible de déterminer le module d'élasticité de contact E_c avec l'équation 2.23. Cette technique permet ainsi de calculer les propriétés de l'échantillon en continu lors de l'essai.

Détermination de l'aire de contact projetée

Le calcul de l'aire de contact projetée est sans doute le calcul le plus délicat lors d'un essai de nano-indentation. En effet, l'accès à l'aire de contact projetée A_c n'est pas direct contrairement à la pénétration h de l'indenteur. La relation entre h et A_c n'est pas simple, notamment parce que la

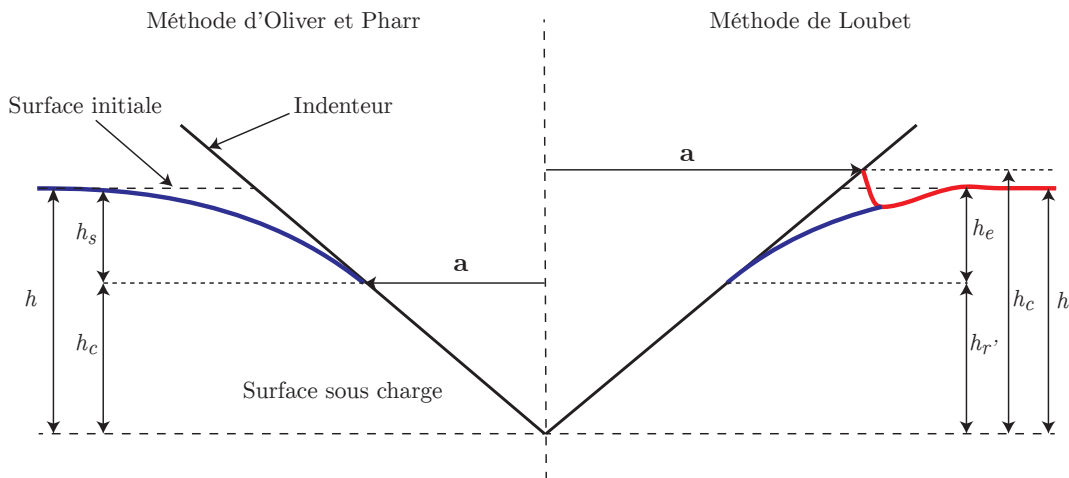


FIGURE 2.11: Représentation schématique de la hauteur de contact selon les modèles d'Oliver et Pharr et de Loubet pour un indenteur parfait.

pénétration ne tient pas compte de l'affaissement ou du bourrelet présent autour de l'indenteur (figure 2.11). Ainsi, la détermination de h_c influe les valeurs des différentes propriétés mécaniques obtenues. Deux méthodes sont principalement utilisées pour établir cette relation et sont présentées ci-dessous.

Approche d'Oliver et Pharr

L'approche d'Oliver et Pharr consiste à dire que la pénétration de l'indenteur h comprend, d'une part, la hauteur de contact h_c , entre l'indenteur et l'échantillon, et d'autre part, l'enfoncement h_s causé par la déflexion élastique à l'extérieur du contact [93?] :

$$h = h_c + h_s \quad (2.34)$$

La définition de la hauteur de contact selon Oliver et Pharr est illustrée sur la figure 2.11.

La pénétration h est mesurée lors de l'essai, il est donc nécessaire de déterminer h_s . Oliver et Pharr supposent que l'affaissement autour de l'indenteur est purement élastique. Ils utilisent donc les équations de Sneddon pour calculer l'enfoncement h_s [91]. Dans le cas d'un indenteur conique, ils obtiennent ainsi l'équation suivante :

$$h_s = \frac{\pi - 2}{\pi}(h - h_r) \quad (2.35)$$

De plus, l'expression de la courbe force-pénétration pour un indenteur conique indentant un milieu élastique permet d'obtenir l'expression suivante :

$$h - h_r = 2 \frac{P}{S} \quad (2.36)$$

En combinant les équations 2.37 et 2.36, l'expression de h_s est obtenue :

$$h_s = \frac{2(\pi - 2) P}{\pi S} \quad (2.37)$$

En remplaçant h_s dans l'équation 2.34, l'expression de la hauteur de contact obtenue d'après Oliver et Pharr est la suivante :

$$h_c = h - \epsilon \frac{P}{S} \quad (2.38)$$

où $\epsilon = 2(\pi - 2)/\pi = 0,727$ est une constante obtenue par la théorie du contact élastique. Cette relation donne de bons résultats pour des matériaux très élastiques. En revanche, pour des matériaux très plastiques un bourrelet d'écoulement plastique peut se former autour de l'indenteur, entraînant un accroissement de la hauteur de contact qui peut, dans certains cas, être supérieur au déplacement. Or, dans l'équation 2.38, h_c ne peut être supérieur à h . Ainsi, ce modèle donnera des résultats moins précis sur des matériaux pour lesquels se forme un bourrelet au cours de l'indentation. Pour relier la hauteur de contact h_c à l'aire de contact projetée, Oliver et Pharr proposent d'utiliser une fonction d'aire afin de tenir compte de l'imperfection géométrique à l'extrémité de la pointe. Pour déterminer les coefficients de la fonction, un essai de nano-indentation est réalisé sur un matériau homogène dont le module d'élasticité est connu (la silice dans notre cas). Puis, les coefficients sont calculés de manière à ce que le module d'élasticité calculé soit constant.

Approche de Loubet

Loubet a proposé un modèle permettant de tenir compte de la présence de bourrelet lors d'un essai. Pour cela, il utilise une approche expérimentale pour établir la relation entre la hauteur de contact et la pénétration. Il utilise la relation suivante [94, 95] :

$$h_c = \alpha h_{r'} \quad (2.39)$$

où

α est une constante,

$h_{r'}$ représente la pénétration plastique du matériau, définie par l'équation 2.40.

$$h_{r'} = h - \frac{P}{S} \quad (2.40)$$

Pour déterminer le coefficient α , des essais d'indentation ont été réalisés sur plusieurs matériaux, puis l'aire de contact projetée réelle post-test a été mesurée par microscopie AFM. En comparant l'aire de

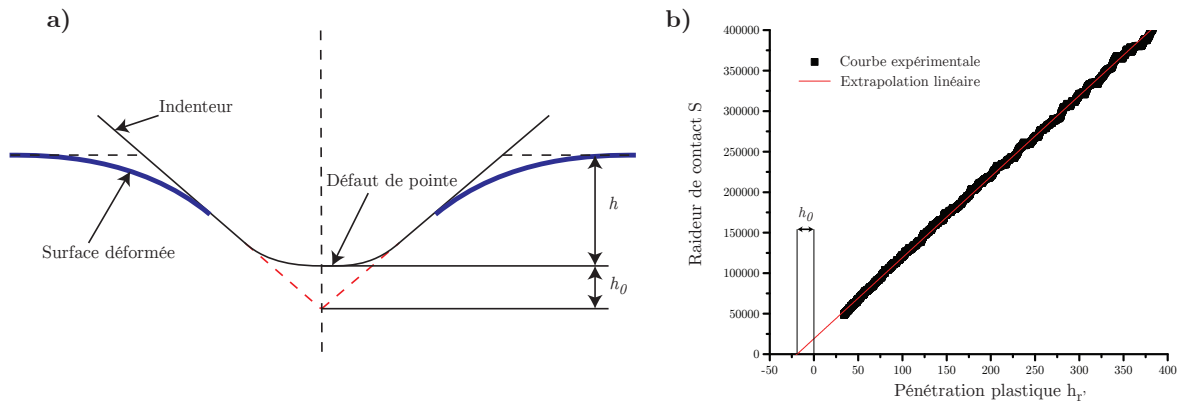


FIGURE 2.12: a) Représentation schématique de la hauteur équivalente du défaut de pointe h_0 . b) Mesure du défaut de pointe à partir de la courbe $S = f(h_p)$.

contact projetée mesurée après-test avec l'aire de contact théorique, pour un indenteur Berkovich, la valeur obtenue est $\alpha = 1,2$.

Pour tenir compte de l'imperfection de l'extrémité de la pointe, Loubet *et al.* proposent une correction sur la hauteur de contact (voir figure 2.12). Elle consiste à ajouter une hauteur h_0 à la pénétration afin de tenir compte de la hauteur manquante due au fait que la pointe soit émoussée. Pour déterminer cette hauteur, l'évolution de la raideur de contact S en fonction de la pénétration h_p , pour un matériau homogène connu, doit être tracée. Comme le matériau est homogène, l'évolution entre la raideur de contact et la pénétration plastique est linéaire. Sur la figure 2.12, cette linéarité est bien observée, exception faite pour les très faibles pénétrations. La courbure observée est principalement due à l'imperfection géométrique de la pointe. Pour calculer la hauteur du défaut de pointe h_0 , Loubet *et al.* proposent de prolonger la partie linéaire de la courbe de raideur de contact jusque l'axe des abscisses. Ainsi h_0 peut être ajouté à la pénétration plastique. L'expression de la hauteur de contact par le modèle Loubet *et al.* est alors :

$$h_c = \alpha \left(h - \frac{P}{S} + h_0 \right) \quad (2.41)$$

Le défaut de pointe étant pris en compte dans l'équation 2.41, l'aire de contact s'obtient alors à partir de la géométrie de l'indenteur :

$$A_c = \pi \tan^2(\theta) h_c^2 \quad (2.42)$$

où θ correspond au demi-angle au sommet de la pointe.

Récapitulatif :

Avec la technique d'indentation instrumentée, il est possible d'obtenir les propriétés mécaniques d'un matériau, soit de manière statique, le module d'élasticité et la dureté du matériau sont alors calculés à charge maximum ; soit de manière dynamique avec la méthode CSM, celle-ci permettant d'obtenir ces mêmes propriétés en continu en fonction de la pénétration de l'indenteur. Pour calculer la hauteur de contact, deux modèles peuvent être utilisés. Le modèle d'Oliver et Pharr est le plus souvent utilisé dans les logiciels de traitement des données, mais le modèle de Loubet est intéressant pour les matériaux plastiques car il permet de tenir compte du bourrelet formé autour de l'indenteur.

2.2.3.4 Utilisation de la nano indentation**Préparation des échantillons**

L'échantillon subi les mêmes étapes que lors d'une analyse au MEB, c'est à dire un polissage mécanique suivi d'une étape de finition au VibroMet. La polisseuse par vibrations permet de supprimer l'écaillage résiduel superficielles restant après le polissage mécanique rotatif. Tous les échantillons ont suivi la même procédure de polissage, l'influence de cette procédure sera étudiée au chapitre 4.3.1.1.

Par la suite, l'échantillon est collé sur un plot à l'aide de colle cyano-acrylate. Avec un embout en téflon, l'échantillon est maintenu de sorte que les bulles d'air soient chassées et que la colle soit uniformément répartie. L'échantillon est finalement laissé de côté pendant au moins cinq heures, puis nettoyé et séché.

Instrumentation

Les essais sont effectués avec un nano-indenteur TI 950 TriboIndenter commercialisé par la société Hysitron. Le nano-indenteur est posé sur une table anti-vibrations. L'ensemble étant enfermé dans une enceinte acoustique, le tout est posé sur un bloc de marbre. La pointe utilisée est un diamant de forme Berkovich de module $E_{ind} = 1140\text{GPa}$ et de coefficient de Poisson $\nu = 0.07$. L'appareil est équipé du système CSM afin de mesurer en continu la raideur et l'amortissement du système en fonction de la pénétration. La force maximale possible avec le transducteur permettant d'appliquer une force oscillante est de 12 mN. Alors que la résolution spatiale et en force est de 0.2 nm et 30 nN, respectivement, pour cette machine. Le logiciel permet quant à lui d'automatiser les analyses en lui

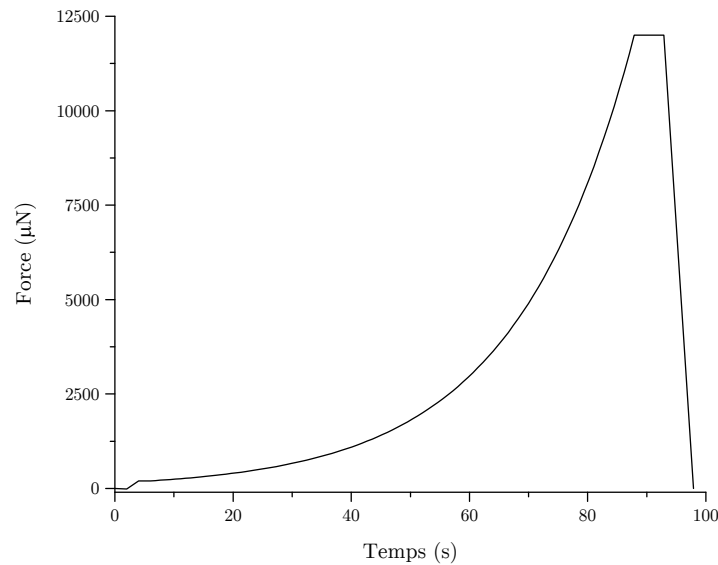


FIGURE 2.13: Représentation du chargement.

définissant les zones d'intérêt. Le déplacement est assuré par la platine, la pointe ne peut se déplacer que verticalement afin d'accéder à la surface de l'échantillon.

Déroulement de l'essai

Après une définition de l'échantillon, une cartographie SPM (*Scanning Probe Microscopy*) d'une zone $10 \mu\text{m}$ de côté est réalisée à une vitesse de $10 \mu\text{m}/\text{s}$ afin de mesurer la pente de l'échantillon et la rugosité. Si l'angle maximal de la zone est supérieur à 1° , l'échantillon est décollé et repoli afin que les deux surfaces soient bien parallèles.

La fonction de chargement est définie suivant plusieurs séquences. Tout d'abord, alors que l'indenteur est en contact avec l'échantillon, une force négative est appliquée afin que l'indenteur remonte. Puis, l'indenteur descend verticalement sur l'échantillon à une vitesse de $10 \text{ nm}/\text{s}$ pendant 2 secondes. Cela permet ainsi de s'assurer que la pointe est bien en contact avec l'échantillon. Ensuite, une vitesse de montée en charge exponentielle est appliquée afin de garder une vitesse de déformation constante (0.05 s^{-2}). Toute cette séquence est alors réalisée en DMA (*Dynamic Method Analysis*) avec une oscillation en force. La charge maximale appliquée est de 12 mN . La fréquence d'oscillation est fixée à 200 Hz , et l'amplitude d'oscillation varie en fonction de la composition afin d'avoir un déplacement de la pointe entre 1 et 2 nm . En effet, un déplacement trop important pour de faibles pénétrations peut entraîner une perte de contact entre la pointe et l'échantillon [96]. En général, une force de $50 \mu\text{N}$ est appliquée. Un indent test est ensuite réalisé avant le début de chaque analyse afin de vérifier cette amplitude et d'ajuster ce paramètre.

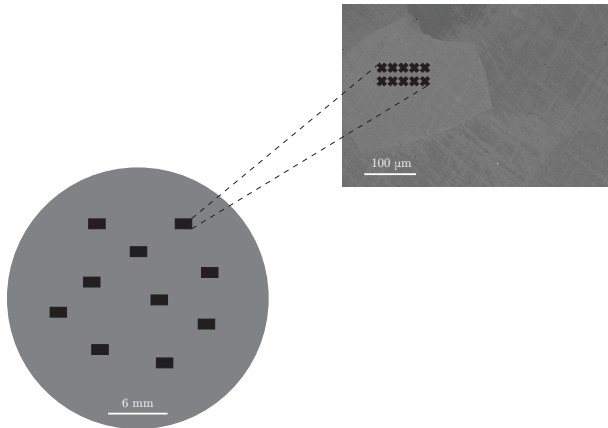


FIGURE 2.14: Représentation schématique du choix des positions et du schéma d'indents réalisés sur l'échantillon

détecter une éventuelle influence de l'orientation cristalline sur ces valeurs. De plus, comme la figure 2.14 l'indique, grâce aux recuits longues durées, la taille des grains est suffisamment importante pour supposer que chaque série de 10 indents par position est située dans un même grain.

Analyse des résultats

Les résultats sont ensuite analysés avec un programme *Matlab*. Celui-ci permet de récupérer toutes les données d'une campagne d'essai et de les traiter. Pour chaque indent, le module d'élasticité et la dureté calculés par le logiciel avec la méthode d'Oliver et Pharr sont moyennés pour des profondeurs situées entre 350 et 400 nm. A partir de cette profondeur, l'effet de taille jouant un rôle moins important, les propriétés mécaniques se stabilisent. Une analyse sur le choix de ces valeurs est explicitée au chapitre 4.3.1.1. La moyenne de ces propriétés est réalisée par position afin de visualiser l'effet de la position sur les mesures. La moyenne des 100 indents est réalisée de deux façons, d'une part en moyennant les 100 moyennes, d'autre part en moyennant toutes les valeurs comprises entre 350 et 400 nm. Ces deux méthodes aboutissent à des résultats quasiment identiques. Ainsi, dans la suite ce rapport, les valeurs indiqués proviendront toujours de la deuxième méthode. Une deuxième partie de cette macro est implantée permettant de recalculer les valeurs de dureté et de module suivant le modèle de Loubet et celui d'Oliver et Pharr (présenté au chapitre 2.2.3.3). Enfin, la dernière partie permet de réaliser différents graphiques, afin de visualiser l'évolution des propriétés.

2.3 Conclusion

Les méthodes numériques décrites dans ce chapitre permettent de décrire un système du point de vue thermodynamique. La méthode Calphad permet ainsi de prédire les diagrammes de phases de systèmes complexes. La nécessité de données expérimentales fiables pour les systèmes simples a pu être mise en évidence afin d'obtenir une description cohérente. Mais aussi, le besoin d'obtenir des valeurs thermodynamiques pour des phases métastables, ou des compositions inaccessibles expérimentalement. Ainsi, l'utilisation des calculs DFT sur des mailles quasi-aléatoires ou SQS permet de calculer les enthalpies de mélange de solutions solides binaires dont les propriétés pourront être exploitées dans des systèmes d'ordre supérieur. Ce chapitre a également permis de décrire les méthodes expérimentales permettant la synthèse et la caractérisation des échantillons. L'analyse par MEB et DRX des échantillons permettra ainsi d'obtenir la composition chimique et la cristallographie des phases à l'équilibre. Tandis, que l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la composition pourra être caractérisée par nano-indentation. Cette méthode s'avère fiable et tout à fait adaptée à l'étude d'un grand nombre de compositions dans le but d'une comparaison qualitative.

Les méthodes employées sont donc complètes, complémentaires et permettent de fournir toutes les données nécessaires à l'étude thermodynamique et mécanique du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni.

Chapitre 3

Étude thermodynamique

Sommaire

3.1	Cartographie du domaine de stabilité de la solution solide CFC	68
3.1.1	Choix de la base de données	68
3.1.2	Représentation par isoplèthes	70
3.1.3	Validation expérimentale de la base de données	72
3.1.4	Discussion sur la validité de la base de données	79
3.1.5	Diagramme de phases quinaire	84
3.1.6	Discussion concernant le comportement thermodynamique du système	93
3.2	Bilan énergétique du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni	95
3.2.1	Étude systématique des systèmes binaires	95
3.2.2	Étude systématique des systèmes ternaires	103
3.2.3	L'enthalpie de mélange pour le système quinaire	108
3.3	Résumé et conclusion	111

Dans la science des matériaux, l'un des principaux objectifs est de contrôler la microstructure d'un alliage afin d'obtenir les propriétés et performances désirées. La microstructure d'un alliage dépend de la température, la pression, la composition chimique et l'histoire thermique de la matière. Les diagrammes de phases, en tant que graphique visuel de l'état d'équilibre dans un système, ont été des guides utiles pour la conception et le traitement des matériaux. Ainsi, obtenir le diagramme de phases du système quinaire Co-Cr-Fe-Mn-Ni permettra de pouvoir choisir une composition et température en fonction de la microstructure souhaitée. Pour cela, la stabilité de la solution solide sera tout d'abord analysée en utilisant la méthode Calphad.

3.1 Cartographie du domaine de stabilité de la solution solide CFC

3.1.1 Choix de la base de données

Avant de réaliser des calculs thermodynamiques avec la méthode Calphad, il est nécessaire de définir la base de données la plus adaptée au choix des éléments et à leur concentration. En 2015, *Thermo-Calc* a introduit une nouvelle base de données développée spécialement pour les alliages à haute entropie [63]. Cette base est supposée être capable de décrire correctement tout le domaine de compositions, ce qui n'est pas le cas des bases de données développées autour d'un élément comme la base fer TCFE-7 [65] ou la base nickel TCNI-8 [64].

Tels qu'évoqués précédemment (paragraphe 2.1.1), les diagrammes de phases pour des systèmes d'ordre supérieur à trois sont extrapolés à partir des diagrammes binaires et ternaires. Ainsi, il est nécessaire d'avoir une bonne description de ces systèmes afin d'obtenir une description fiable des systèmes quaternaires ou quinaires. La première étape est donc d'étudier la description des systèmes binaires obtenues avec cette nouvelle base de données en comparaison avec les données expérimentales mais aussi la base TCFE-7 couramment utilisée pour les aciers.

La description effectuée des dix binaires provenant du système d'étude par la base de données TCHEA-1 est fidèle aux cartographies expérimentales. Cependant, cela n'est pas le cas pour la base TCFE-7, parce que les phases α et β du manganèse n'y sont pas décrites. En effet, pour la base de données TCFE-7, une solution solide cfc continue est présente sur tout le domaine de compositions pour le binaire Fe-Mn (figure 3.1), ce qui n'est en réalité pas le cas sur une gamme de températures aussi importante. Par exemple, à 1373 K, il est impossible de former une solution solide cfc avec plus de 70 at.% de manganèse, ce qui n'est pas correctement décrit par la base de données TCFE-7. Cette base de donnée a été développée pour les alliages fortement concentrés en fer, et ainsi lors

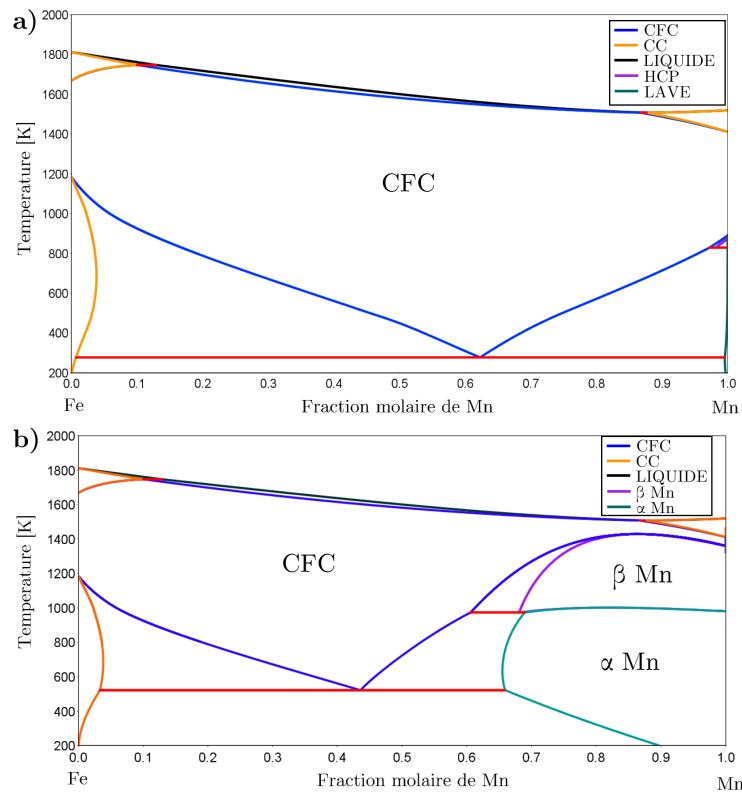


FIGURE 3.1: Diagramme de phases du binaire Fe-Mn calculé avec la méthode Calphad et la base de données a) TCFE-7 b) TCHEA-1.

de l'ajout d'éléments en proportions élevées, les prédictions peuvent être erronées. Ainsi, pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni, il est préférable d'utiliser la base de données TCHEA-1 plutôt que la base TCFE-7. Cependant, il est nécessaire de garder à l'esprit que seulement cinq diagrammes ternaires ont été optimisés avec des données expérimentales (Co-Cr-Ni, Co-Cr-Fe, Co-Fe-Ni, Cr-Fe-Ni, Fe-Mn-Ni), tandis que les cinq autres proviennent seulement d'extrapolations des systèmes binaires [63].

Phase	Structure cristalline	Groupe d'espace	Prototype
CFC	Cubique à faces centrées	Fm-3m (225)	Cu
CC	Cubique centrée	Im-3m (229)	W
σ	Quadratique	P4 ₂ /mm (136)	Cr _{0.49} Fe _{0.51}
β Mn	Cubique	P4 ₁ 32(213)	Mn
α Mn	Cubique	I-43m (217)	Mn
Co ϵ	Hexagonal	P6 ₃ /mmc (194)	Mg

TABEAU 3.1: Informations cristallographiques concernant certaines phases du système d'étude.

3.1.2 Représentation par isoplèthes

Le premier objectif est d'analyser le rôle de chaque élément (c'est à dire Co, Cr, Fe, Mn et Ni) sur la stabilité de la solution solide cfc. Pour cela, cinq isoplèthes ont été représentées avec la base de données TCHEA-1 suivant la méthode décrite au paragraphe 2.1.1.2. Les isoplèthes obtenues ont été regroupées sur la figure 3.2. La ligne noire en pointillés représente l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi sur chaque sous-figure. Pour chaque sous-figure mettant en avant le rôle d'un élément, le diagramme part donc de l'alliage quaternaire sans cet élément jusqu'à l'élément pur en question. Par la suite, cette étude s'intéressa principalement à la stabilité de la solution solide à des températures supérieures à 1000 K. A ces températures, le domaine de solution solide, caractérisé par des hachures bleues, semble assez étendu sur les différentes figures.

Plus précisément, la figure 3.2-a permet d'étudier l'influence du cobalt sur le système. Le quaternaire CrFeMnNi, représenté à gauche du diagramme, est prédit biphasé (cfc + cc). Cependant lors de l'ajout de cobalt, la phase cc disparaît et le système forme une solution solide unique cfc. Pour des températures supérieures à 1200 K, la solution solide cfc s'étend de 5 à 100 at. % de cobalt. Cependant, à de plus faibles températures le domaine d'existence de la solution solide est limité par l'apparition d'une phase σ , puis en augmentant le taux de cobalt, par une phase cc et finalement une lacune de miscibilité entre les phases ferromagnétique et paramagnétique. L'isoplèthe du nickel est similaire à celle du cobalt (figure 3.2-e), le quaternaire CoCrFeMn est prédit biphasé cfc + cc alors que de 5 à 100 at.% de nickel le domaine de solution solide cfc est continu. Cependant, le domaine de stabilité de solution solide est plus étendu en température. Sur l'isoplèthe du fer (figure 3.2-c), la solution solide cfc couvre tout le domaine de compositions pour une large gamme de températures, incluant le quaternaire CoCrMnNi. Au contraire, la zone de stabilité de la solution solide cfc est plus restreinte pour l'isoplèthe du manganèse (figure 3.2-d). Le quaternaire CoCrFeNi forme une solution solide cfc, mais celle-ci ne s'étend que jusque 80 at.% de manganèse, ensuite la phase β -Mn se forme. A plus basses températures, le domaine monophasé est restreint par la formation des phases cc et σ . Finalement, l'isoplèthe du chrome (figure 3.2-b) indique un domaine d'existence de la solution solide cfc limité. A 1200 K, pour une concentration de chrome supérieure à 28 at.%, les phases cfc et cc coexistent, tandis qu'avec plus de 85 at.%, la phase cfc disparaît complètement. Ainsi, la solution solide cfc s'étend du quaternaire CoFeMnNi jusqu'à l'alliage $\text{Co}_{18}\text{Cr}_{28}\text{Fe}_{18}\text{Mn}_{18}\text{Ni}_{18}$. Finalement, la phase σ est présente à basse température sur tout le domaine de compositions pour les isoplèthes du chrome, du fer et du manganèse.

En conclusion, les cinq éléments peuvent être classés en trois groupes en fonction de leur influence sur la stabilité de la solution solide cfc. Tout d'abord, le cobalt et le nickel favorisent sa formation.

En effet, la solution solide existe sur un très large domaine de compositions atteignant les éléments purs. Cependant, lorsque leur taux est trop faible, une seconde phase cc peut se former. Ensuite, le fer semble être neutre lors de l'étude des isoplèthes. La solution solide cfc est stable sur tout le domaine de composition partant du quaternaire CoCrMnNi au fer pur. Finalement, le chrome et le manganèse, dans une moindre mesure, pénalisent la stabilité de la solution solide. Celle-ci se forme lorsque ces éléments sont absents (CoFeMnNi et CoCrFeNi) mais disparaît lorsque leur taux est trop élevé.

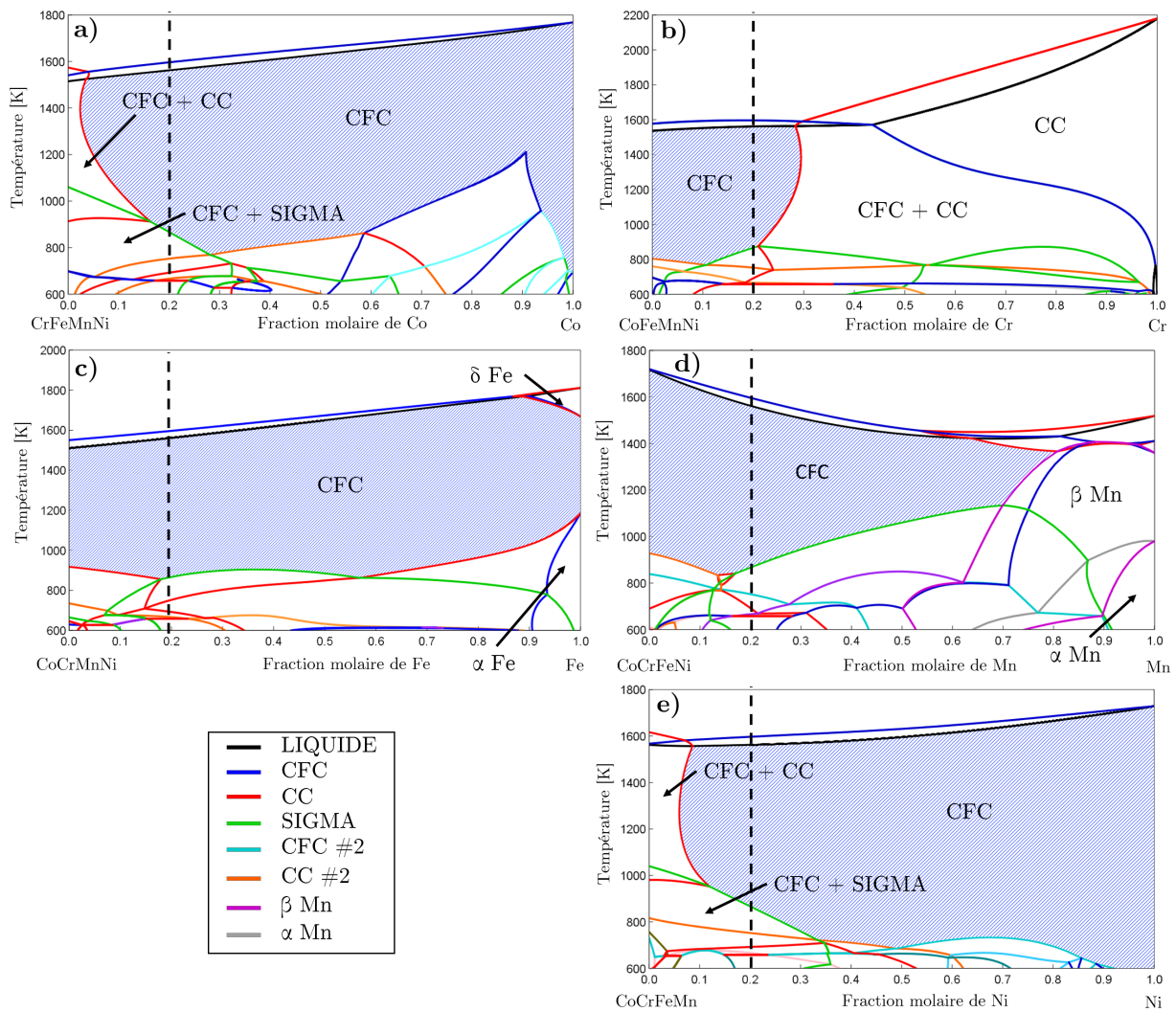


FIGURE 3.2: Sections isoplèthes calculées avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA 1 pour les systèmes a) CrFeMnNi-Co, b) CoFeMnNi-Cr, c) CoCrMnNi-Fe, d) CoCrFeNi-Mn et e) CoCrFeMn-Ni. La ligne noire pointillée représente la composition équimolaire, tandis que le domaine d'existence de la solution solide cfc est hachurée en bleu.

3.1.3 Validation expérimentale de la base de données

Dans le but de valider les prédictions effectuées précédemment, une comparaison avec des microstructures expérimentales est effectuée pour différentes compositions. Ces compositions sont choisies en fonction des résultats fournis par la base de données afin d'être aux limites du domaine de stabilité mais aussi dans des zones prédites biphasées.

Tout d'abord, la première élaboration concerne l'alliage quinaire équimolaire. Cette composition est la plus étudiée et son analyse permet ainsi de vérifier la procédure d'élaboration et de traitement des alliages. Ensuite trois compositions où la microstructure est prédite biphasée cfc + cc à 1273 et 1373 K sont choisies : CrFeMnNi (B,B'), CoCrFeMn (I,I') et $\text{Co}_{14.5}\text{Cr}_{42}\text{Fe}_{14.5}\text{Mn}_{14.5}\text{Ni}_{14.5}$ (F,F'). Ces compositions sont choisies de telle sorte que les compositions chimiques des différentes phases cfc indiquent les limites du domaine de stabilité de la solution solide. Cinq autres compositions supposées former une solution solide cfc sont aussi étudiées : $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{22.5}\text{Fe}_{22.5}\text{Mn}_{22.5}\text{Ni}_{22.5}$ (C), $\text{Co}_{90}\text{Cr}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{2.5}\text{Ni}_{2.5}$ (D), $\text{Co}_{7.5}\text{Cr}_{7.5}\text{Fe}_{7.5}\text{Mn}_{70}\text{Ni}_{7.5}$ (G), $\text{Co}_{12.5}\text{Cr}_{12.5}\text{Fe}_{12.5}\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{12.5}$ (H) et $\text{Co}_{18.75}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{18.75}\text{Mn}_{18.75}\text{Ni}_{18.75}$ (E). Celle-ci correspondent aux limites du domaine de stabilité de la solution solide cfc, et ainsi permettront de valider la description du domaine faite par la base de données.

3.1.3.1 Validation de la durée de recuit

Lors de l'étude de Laurent-Brocq *et al.* un recuit d'une heure à 1373 K est apparu suffisant pour faire disparaître la structure dendritique de l'alliage [27]. Cependant, afin d'être certain d'obtenir la structure stable thermodynamiquement, il est nécessaire de réaliser des recuits de plus longues durées. Ainsi, pour les premiers alliages élaborés, deux durées de recuit ont été utilisées afin de constater si un changement d'état intervient. Des recuits de 2 et 6 jours ont été réalisés pour les alliages prédits biphasés (c'est à dire B, F et I) à 1273 et 1373 K.

L'évolution de la microstructure du quaternaire CrFeMnNi en fonction du recuit est très intéressante. Suivant les diffractogrammes présentés en figure 3.3, l'alliage brut de coulée est monophasé cfc, cependant après un recuit de 2 jours à 1273 K, une seconde phase apparaît. L'alliage devient donc biphasé cfc + cc. Cependant, cet état ne correspond pas à l'état thermodynamiquement le plus stable. Après 6 jours à 1273 K, une troisième phase apparaît, la phase σ . Ainsi, on peut remarquer qu'un recuit de 2 jours n'est pas suffisant à cette température afin de comparer ces résultats aux prédictions de TCHEA-1. En revanche, on peut affirmer qu'un recuit de 6 jours est suffisant afin

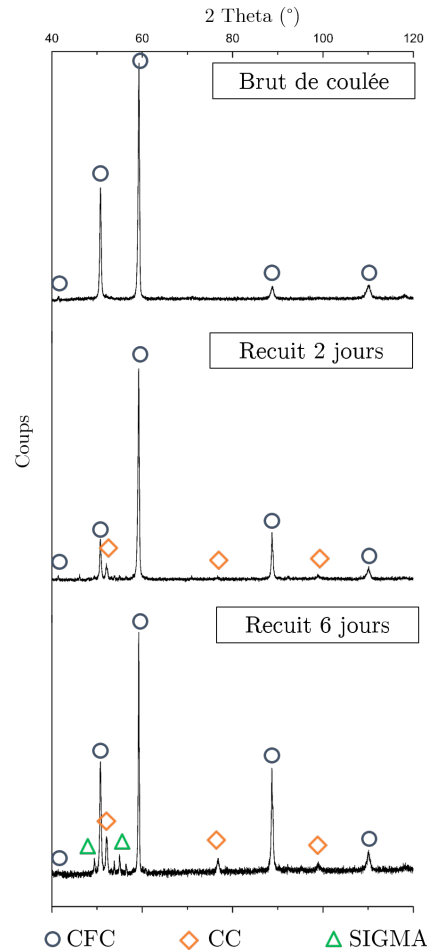


FIGURE 3.3: Diffractogrammes de rayons X de l'alliage CrFeMnNi, brut de coulée, recuit à 1273 K pendant 2 et 6 jours.

d'atteindre l'état le plus stable. En effet, la diffusion a été assez longue pour l'apparition d'une nouvelle phase d'une taille relativement importante (figure 3.5). Ainsi, n'importe quel recuit d'une durée plus importante donnerait le même résultat. Ce changement de microstructure entre les deux temps de recuit n'est apparu que pour cette composition. Mais cela, permet ainsi de confirmer le fait que recuire toutes les compositions pendant 6 jours à 1273 K permet de s'assurer d'obtenir l'état stable thermodynamiquement.

3.1.3.2 Alliages prédits biphasés

Conformément aux diffractogrammes présentés à la figure 3.5, l'alliage CoCrFeMn (I') est composé d'une phase cfc et d'une seconde σ , cependant aucune évolution de microstructure n'est constatée en fonction de la température. Lors de l'observation de cet alliage au MEB-EDS et EBSD (figure 3.5), on peut remarquer que les grains cfc (10 μm environ) sont maclés dans une matrice σ . Les mesures EDS (tableau 3.2) indiquent que la phase σ est riche en chrome (32.8 at.%) tandis que la

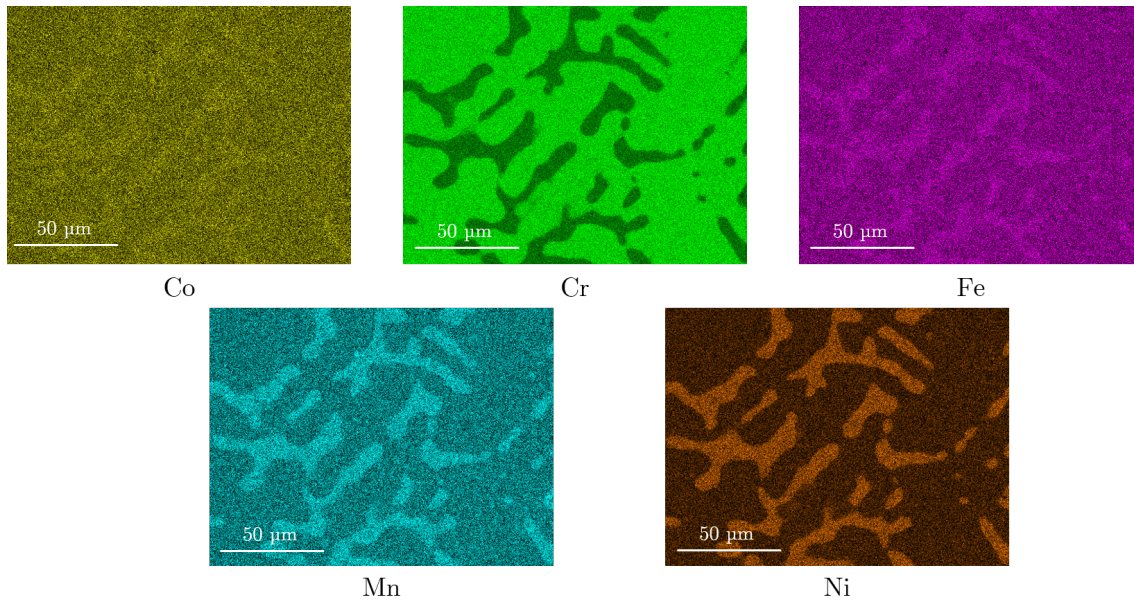


FIGURE 3.4: Cartographies EDS de l'alliage (F) de concentration $\text{Co}_{14.5}\text{Cr}_{42}\text{Fe}_{14.5}\text{Mn}_{14.5}\text{Ni}_{14.5}$.

phase cfc en est légèrement dépourvue (19.6 at.%). Avec un faible grossissement, les images EBSD permettent d'indiquer la fraction volumique des différentes phases (tableau 3.2). A 1273 K, la phase σ est majoritaire, représentant 55 % de l'alliage, tandis qu'à 1373 K, elle ne représente plus que 35 %. Cependant, la composition chimique des deux phases ne varie guère lors de l'augmentation de la température du recuit.

L'alliage $\text{Co}_{14.5}\text{Cr}_{42}\text{Fe}_{14.5}\text{Mn}_{14.5}\text{Ni}_{14.5}$ (F') a des caractéristiques similaires au quaternaire CoCr-FeMn (I'). En effet, l'alliage (F') a deux phases (cfc et σ) et aucune évolution de la microstructure n'est apparue lors de l'augmentation de la température du recuit de 1273 à 1373 K. D'après l'image EBSD (figure 3.5), la phase σ représente plus de 70 % du volume à 1273 K. Comme précédemment, la phase σ est riche en chrome (49 at.%) à l'inverse de la phase cfc (27 at.%), comparée à la composition nominale. Contrairement à l'alliage (I'), lorsque la température du recuit atteint 1373 K, la fraction volumique et la composition chimique des deux phases n'évoluent pas. Cependant, comme le souligne le tableau 3.2, mais surtout les cartographies EDS présentes sur l'image 3.4, les concentrations des différents éléments au sein des phases ne sont pas similaires à l'alliage (I'). Pour les alliages (I) et (I'), la phase cfc est dépourvue de chrome mais les autres éléments sont toujours présents en proportion quasi-équimolaire. Cependant, pour l'alliage (F), on remarque que la phase cfc est beaucoup plus riche en manganèse et en nickel que la phase σ . Au contraire, le cobalt, et dans une moindre mesure le fer, restent quant à eux stables.

Finalement, la microstructure de l'alliage CrFeMnNi (B') après un recuit à 1273 K pendant 6 jours est différente. D'après la figure 3.5 représentant le diffractogramme, cet alliage est composé de

trois phases : cfc, cc et σ . Comme observé sur les images MEB et EBSD, la phase cfc représente la matrice, tandis la phase σ est présente sous forme de larges précipités et la phase cc sous forme de fines aiguilles. Les phases σ et cc sont riches en chrome (44 et 56 at.%, respectivement), au contraire de la phase cfc (21 at.%). La phase cfc représente plus de 86 % du volume de l'alliage, alors que la phase cc représente 11% et la phase σ seulement 3 %. Cependant, à 1373 K la phase σ disparaît et l'alliage devient biphasé cfc + cc (tableau 3.2). La phase cfc représente ainsi presque 94 % de l'alliage (B). La phase σ n'est donc plus stable à 1373 K, mais le quaternaire CrFeMnNi ne forme pas une solution solide cfc.

3.1.3.3 Alliages prédits monophasés

La diffraction des rayons X concernant l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi (A') recuit à 1273 K indique la présence d'une solution solide cfc ayant un paramètre de maille de 0.3603 nm (tableau 3.2). Ce résultat est confirmé par une observation au MEB. Par ailleurs les cartographies EDS effectuées sur cet alliage (figure 3.6) montrent qu'aucune fluctuation de compositions n'est présente, la composition chimique est ainsi homogène.

Pour l'alliage Co₁₀Cr_{22.5}Fe_{22.5}Mn_{22.5}Ni_{22.5} (C) recuit à 1373 K, le diffractogramme met en évidence l'apparition d'une solution solide cfc. L'homogénéité chimique est confirmée par images MEB-EDS. Ce résultat est identique pour l'alliage Co_{18.75}Cr₂₅Fe_{18.75}Mn_{18.75}Ni_{18.75} (E) à l'exception que le paramètre de maille de la phase cfc est de 0.3603 nm (tableau 3.2).

Cependant, pour l'alliage Co_{7.5}Cr_{7.5}Fe_{7.5}Mn₇₀Ni_{7.5} (G), l'analyse par diffraction des rayons X indique la présence d'une seule phase β Mn. La cartographie par MEB-EDS confirme la composition et l'homogénéité de l'échantillon. L'étude de l'alliage Co_{12.5}Cr_{12.5}Fe_{12.5}Mn₅₀Ni_{12.5} (H) montre qu'une unique solution solide cfc apparaît à cette composition. Finalement, le diffractogramme de l'alliage Co₉₀Cr_{2.5}Fe_{2.5}Mn_{2.5}Ni_{2.5} (D) recuit 6 jours à 1373 K permet d'indexer les phases cfc et Co ϵ (figure 3.5). L'image EBSD indique clairement la présence de ces deux phases, en accord avec l'analyse faite par rayons X. Cependant, aucune variation de compositions chimique n'est apparue sur les images EDS. Ainsi, l'alliage (D) est composé de deux phases ayant la même composition chimique mais avec des structures cristallographiques différentes.

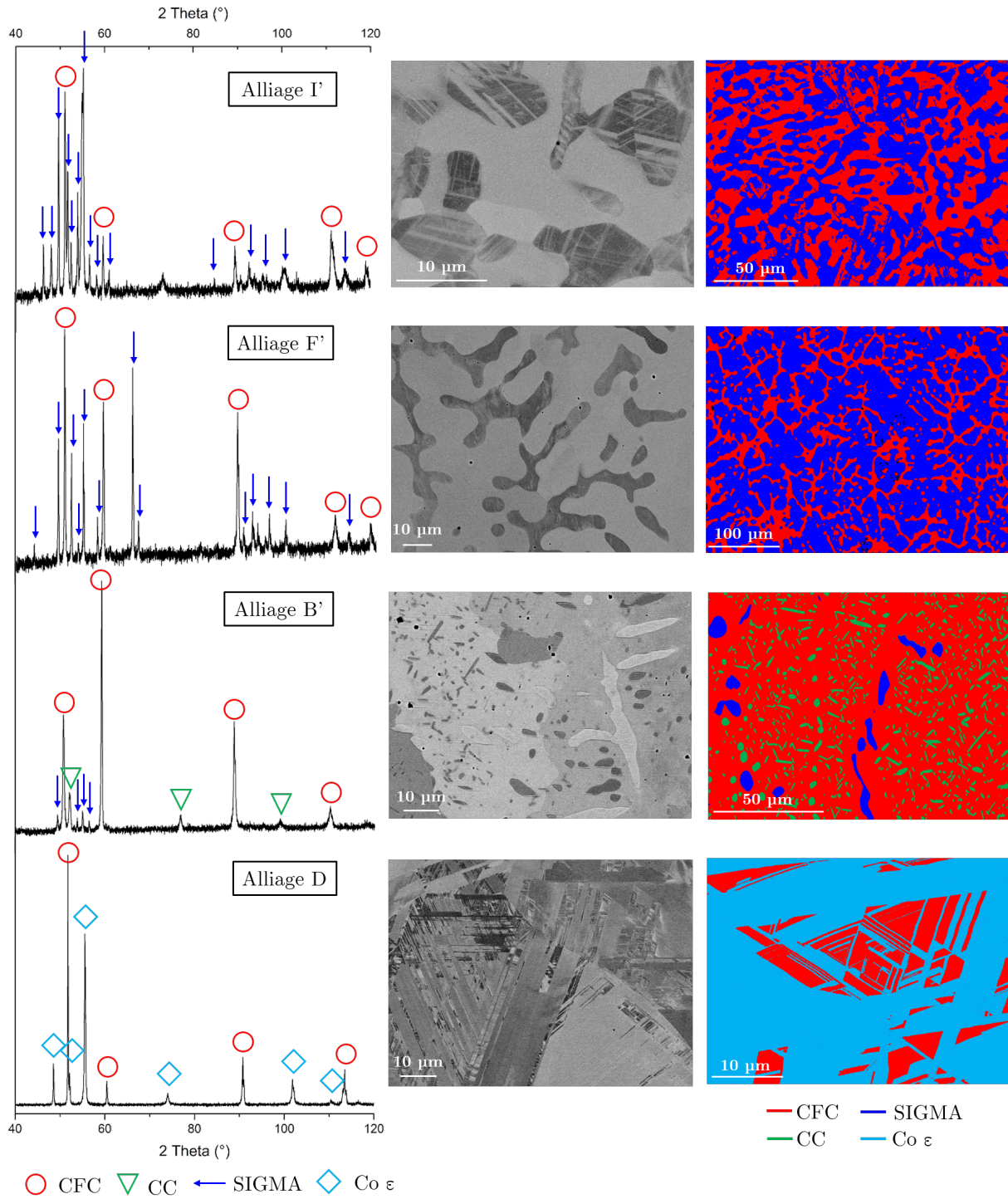


FIGURE 3.5: Caractérisation des alliages H', F', B' (prédits biphasés) et D (prédit monophasé). (A gauche) Diffractogrammes. (Milieu) Images MEB-BSE. (Droite) Images EBSD.

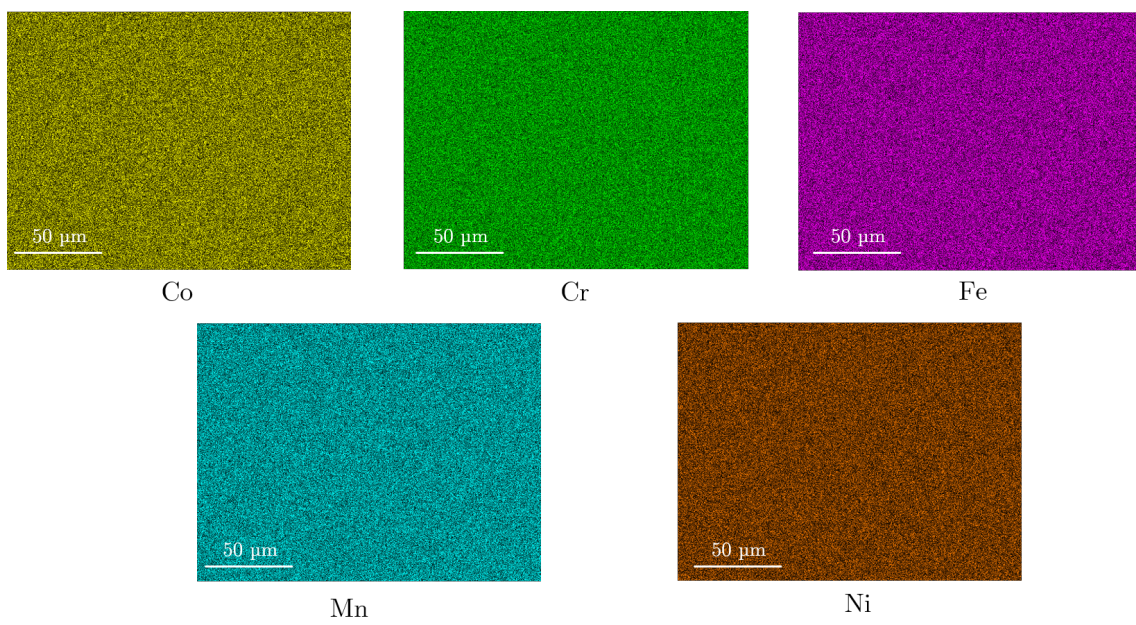


FIGURE 3.6: Cartographies EDS de l'alliage (A).

Nom	T (K)	Composition nominale (at.%)					Données expérimentales									Données calculées					
							Phase	% volumique	Composition (at.%)					Paramètre de maille (nm)	Phase	% volumique	Composition (at.%)				
		Co	Cr	Fe	Mn	Ni			Co	Cr	Fe	Mn	Ni				Co	Cr	Fe	Mn	Ni
A	1273	20	20	20	20	20	CFC	100.0	20.0	20.3	20.0	20.3	19.4	$a=0.3603(2)$	CFC	100.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
B	1373	-	25	25	25	25	CFC	93.8	-	23.8(1)	24.9(1)	25.8(1)	25.5(1)	$a=0.3622(2)$	CFC	94.2	-	23.8	25.1	25.3	25.8
							CC	6.2	-	46.6(6)	24.8(3)	17.9(3)	10.7(5)	$a=0.2889(1)$	CC	5.8	-	43.6	23.2	20.8	12.4
B'	1273	-	25	25	25	25	CFC	85.5	-	21.1(1)	25.1(1)	26.7(2)	27.1(2)	$a=0.3619(2)$	CFC	93.4	-	23.3	25.2	25.4	26.1
							CC	11.0	-	56.2(7)	22.4(3)	14.8(2)	6.6(3)	$a=0.2881(1)$	CC	6.6	-	49.0	22.1	19.6	9.3
							σ	3.5	-	44.2(3)	25.7(1)	18.7(1)	11.4(2)	$a=0.8826(1)$ $c=0.4570(2)$							
C	1373	10	22.5	22.5	22.5	22.5	CFC	100.0	10.0	23.1	22.5	22.5	22.5	$a=0.3614(1)$	CFC	100.0	10.0	22.5	22.5	22.5	22.5
D	1373	90	2.5	2.5	2.5	2.5	CFC	22.7	88.1	2.6	2.6	4.2	2.5	$a=0.3555(1)$	CFC	100.0	90	2.5	2.5	2.5	2.5
							Co ϵ	73.3	88.1	2.6	2.6	4.2	2.5	$a=0.2516(1)$ $c=0.4077(3)$							
E	1373	18.75	25	18.75	18.75	18.75	CFC	100.0	18.7	25.5	18.7	18.9	18.2	$a=0.3603(1)$	CFC	100.0	18.75	25.0	18.75	18.75	18.75
F	1373	14.5	42	14.5	14.5	14.5	CFC	30.8	15.7(1)	30.3(1)	15.7(1)	17.1(1)	21.2(1)	$a=0.3609(1)$	CFC	47.0	16.8	31.2	15.6	16.0	20.4
							σ	69.2	13.8(1)	48.3(1)	13.9(1)	13.0(1)	11.0(1)	$a=0.8817(2)$ $c=0.4569(1)$	CC	53.0	12.5	51.6	13.5	13.2	9.2
F'	1273	14.5	42	14.5	14.5	14.5	CFC	28.7	15.6(2)	27.3(3)	15.8(1)	18.1(2)	23.2(1)	$a=0.3603(1)$	CFC	56.0	17.0	30.6	15.8	16.1	20.5
							σ	71.3	13.9(1)	48.9(1)	14.0(1)	12.7(1)	10.5(1)	$a=0.8800(1)$ $c=0.4559(2)$	CC	44.0	11.4	56.5	12.8	12.5	6.8
G	1373	7.5	7.5	7.5	70	7.5	β Mn	100.0	7.8	8.0	7.9	68.5	7.8	$a=0.6307(1)$	CFC	100.0	7.5	7.5	7.5	70	7.5
H	1373	12.5	12.5	12.5	50	7.5	CFC	100.0	12.6	12.3	12.7	50.2	12.2	$a=0.3644(1)$	CFC	100.0	12.5	12.5	12.5	50	12.5
I	1373	25	25	25	25	-	CFC	65.5	26.5(2)	22.0(2)	26.0(2)	25.5(1)	-	$a=0.3599(1)$	CFC	59.0	27.6	20.6	26.3	25.5	-
							σ	35.5	20.7(1)	33.7(1)	22.1(2)	23.5(1)	-	$a=0.8958(4)$ $c=0.4619(2)$	CC	41.0	21.2	31.3	23.2	24.3	-
I'	1273	25	25	25	25	-	CFC	45.6	27.7(1)	19.6(1)	26.9(1)	25.8(1)	-	$a=0.3659(1)$	CFC	68.8	27.3	21.0	26.3	25.4	-
							σ	54.4	21.1(1)	32.8(2)	22.4(2)	23.7(1)	-	$a=0.9004(1)$ $c=0.4665(2)$	CC	31.2	19.9	33.9	22.2	24.0	-

TABLEAU 3.2: Données expérimentales et calculées pour les alliages élaborés recuits à 1273 ou 1373 K pendant 6 jours. Pour les données expérimentales, la fraction volumique, composition et le paramètre de maille ont été mesurés par EBSD, MEB-EDS et DRX, respectivement. L'écart type se réfère au dernier chiffre significatif et est indiqué entre parenthèses. Les calculs ont été réalisés avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA1.

3.1.4 Discussion sur la validité de la base de données

La base de données TCHEA-1 a été récemment développée, et le premier objectif de cette étude est de s'assurer de sa validité concernant l'estimation de la solution solide. Pour cela, 12 alliages correspondant à 9 compositions différentes et 2 températures, ont été élaborés et caractérisés. Les recuits de longue durée (6 jours) à des températures élevées (1273 et 1373 K) permettent de s'assurer que l'état stable thermodynamique est atteint (chapitre 3.1.3.1). Parmi ces 12 alliages, 6 alliages nommés A, C, D, E, G et H (tableau 3.2), sont prédits par les calculs Calphad comme formant une solution solide cfc. Parmi ceux-ci, quatre (c'est à dire A, C, E et H), incluant l'alliage quinaire bien connu, sont en accord avec les résultats expérimentaux. Pour l'alliage (D), deux phases ayant la même composition chimique mais deux structures cristallines différentes (cfc et Co ϵ) sont détectées. Il est établi que les alliages ayant une concentration élevée en cobalt peuvent subir une transformation allotropique passant d'une structure cfc à une structure hexagonale compacte (hc) nommée ϵ lorsque du refroidissement [97]. Cette transformation peut être comparée à une transformation martensitique et peut apparaître à différentes vitesses de refroidissement et n'est jamais complète [98], autrement dit, la phase cfc reste présente à température ambiante. Comme il a été constaté que les deux phases ont la même composition chimique, il est probable que l'apparition de la phase ϵ provient d'une transformation martensitique partielle de la phase cfc durant le refroidissement. Ainsi cela signifie que l'échantillon étudié à température ambiante n'est pas représentatif de l'état stable à 1373 K. L'étude de l'alliage $\text{Co}_{70}\text{Cr}_{7.5}\text{Fe}_{7.5}\text{Mn}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}$ montre l'apparition de la phase ϵ Co lors du refroidissement. La composition chimique est identique entre les deux phases (figure 3.7), ainsi cet alliage a le même comportement que l'alliage (D). Finalement, à haute température la phase stable est donc la phase cfc et est ainsi en cohérence avec la prédiction effectuée par la base de données même si l'observation à température ambiante est différente. L'ajout en forte concentration de cobalt (dès 50 at.%) favorise ainsi l'apparition lors du refroidissement de la phase ϵ .

Finalement, l'alliage G, contenant 70 at.% de manganèse est composé d'une unique phase β Mn. Selon l'isoplèthe calculée précédemment (figure 3.2-d), à 1373 K pour un alliage contenant plus de 80 at.% de manganèse, la microstructure attendue est β Mn. Cependant, pour des concentrations de manganèse comprises entre 75 et 80 at.%, l'alliage est supposé être biphasé et pour des concentrations inférieures à 75 at.% l'alliage doit former une solution solide unique cfc. Ainsi, ces prédictions ne sont pas en accord avec les données expérimentales recueillies pour l'alliage G. L'étendue de la phase β -Mn est sous estimée d'au moins 10 at.%, et a pour conséquence une sur estimation du domaine de stabilité de la solution solide cfc pour des concentrations de manganèse élevées. L'alliage H contenant 50 at.% de manganèse a donc été étudié afin de déterminer plus précisément la limite du domaine β -Mn.

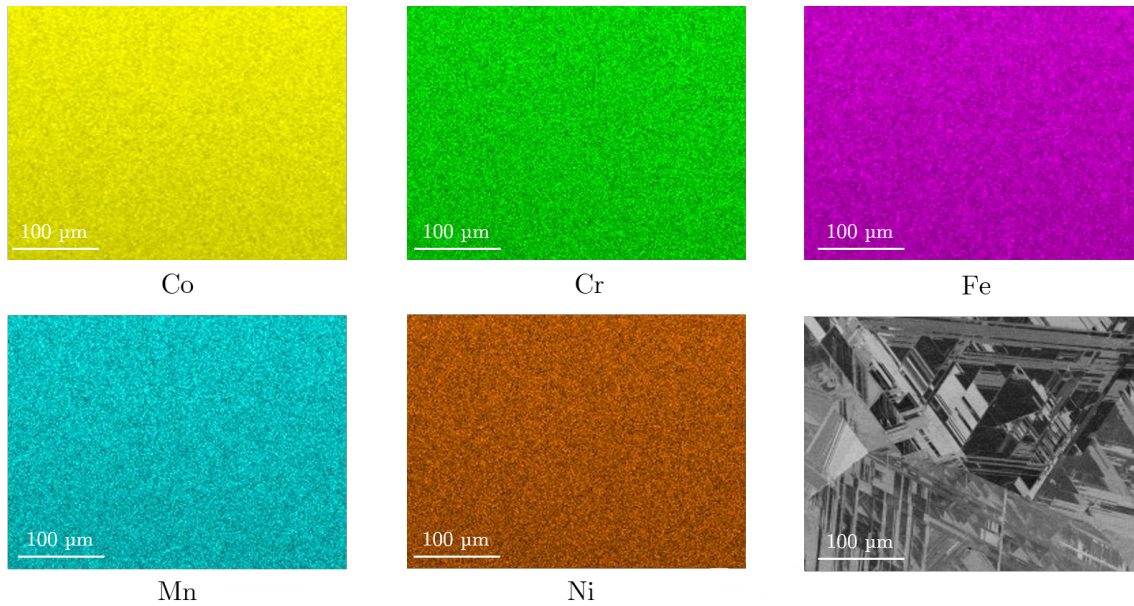


FIGURE 3.7: Cartographies EDS de l'alliage $\text{Co}_{70}\text{Cr}_{7.5}\text{Fe}_{7.5}\text{Mn}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}$.

Cet alliage, prédit comme étant cfc à haute température, forme bien une solution solide cfc à 1373 K. L'étendue de la phase β -Mn n'est donc sous estimée que d'une dizaine de pourcents atomiques, cependant il faudra être vigilant concernant les prédictions faites par la base de données TCHEA-1 pour les alliages à fortes concentrations de manganèse.

Ensuite, l'étude s'est portée sur les alliages prédits biphasés par la base de données. Pour les alliages F, F', H et H' une phase cfc et une autre σ ont été expérimentalement observées tandis qu'une microstructure cfc + cc était prédite. La phase cc prédite par calcul est riche en chrome, à l'image de la phase σ observée expérimentalement. Dans le but d'obtenir une meilleure compréhension de l'évolution des proportions de phases en fonction de la température, des calculs supplémentaires pour les compositions CoCrFeMn et $\text{Co}_{14.5}\text{Cr}_{42}\text{Fe}_{14.5}\text{Mn}_{14.5}\text{Ni}_{14.5}$ ont été réalisés avec la base de données et sont représentés sur la figure 3.8. Les phases cfc et cc sont prédites comme étant les premières formées après la solidification, tandis que la phase σ apparaît à 1040 et 814 K pour CoCrFeMn et $\text{Co}_{14.5}\text{Cr}_{42}\text{Fe}_{14.5}\text{Mn}_{14.5}\text{Ni}_{14.5}$, respectivement. Ainsi, les domaines de stabilité en température des phases σ et cc sont respectivement sous-estimés et sur-estimés par les calculs Calphad effectués avec la base de données TCHEA-1. Concernant l'alliage (B') à 1273 K, les phases cfc, cc et σ sont observées alors que les prédictions indiquent la présence de seulement deux phases : cfc et cc. Plus précisément, la phase σ est prédite stable pour cette composition à des températures inférieures à 1060 K (figure 3.8). Lorsque l'alliage (B) a été recuit à 1373 K, la phase σ a disparu, comme l'indiquent les prédictions. Ainsi, une seconde fois, les calculs effectués sous-estiment le domaine de stabilité en température de la phase σ . Il est important de souligner que le calcul de la composition des différentes phases cfc pour les alliages B, B', F, F', H et H' correspondent aux données expérimentales (tableau 3.2). La composition

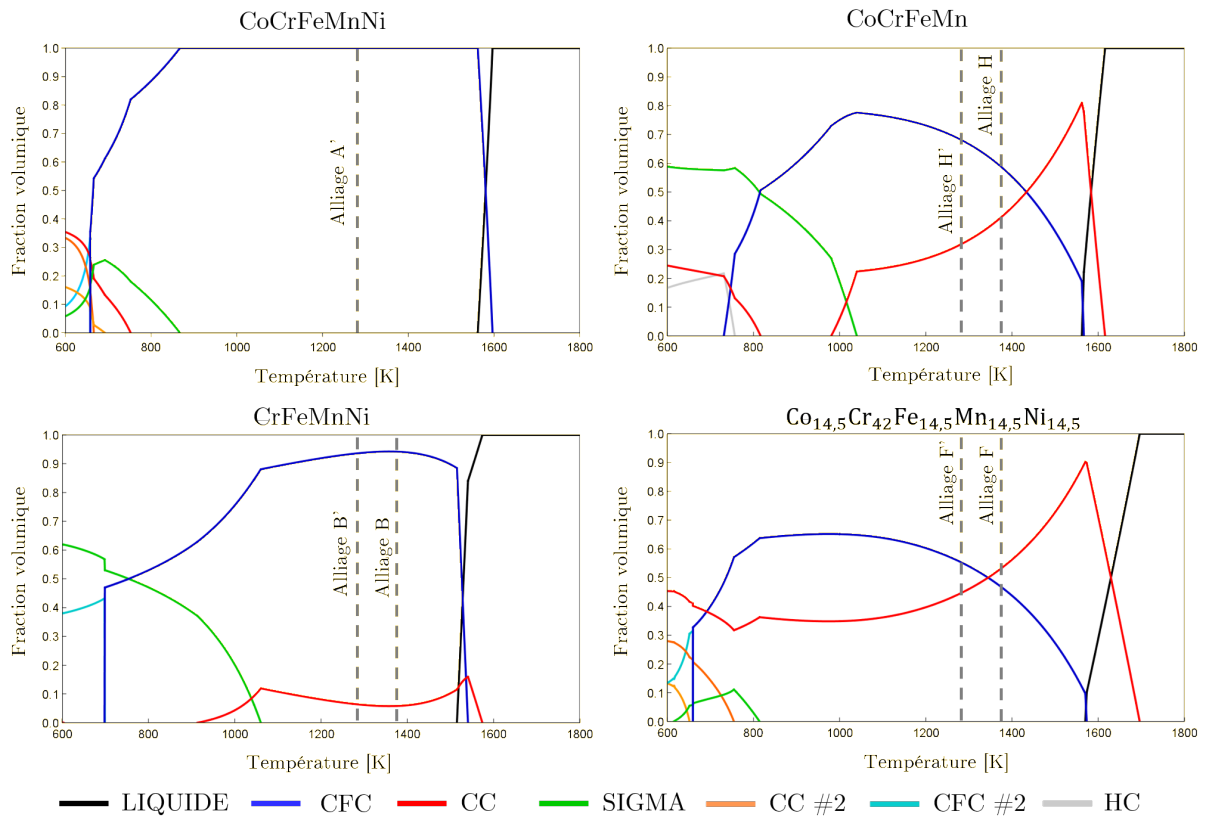


FIGURE 3.8: Evolution avec la température de la fraction volumique des phases calculé avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA-1 pour les alliages CoCrFeMnNi, CoCrFeMn, CrFeMnNi et $\text{Co}_{14.5}\text{Cr}_{42}\text{Fe}_{14.5}\text{Mn}_{14.5}\text{Ni}_{14.5}$. Les lignes grises représentent les alliages étudiés.

chimique de ces phases, correspondant aux limites du domaine d'existence de la solution solide, est quant à elle bien décrite.

Dans le but d'évaluer davantage la base de données TCHEA-1 pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni, les prédictions sont comparées aux données expérimentales provenant de la bibliographie. Le premier alliage concerné est l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi, lequel a été profondément étudié et pour lequel il est établi que la solution solide cfc est stable à hautes températures [2, 9, 47]. Cependant, Otto *et al.* ont récemment étudié cet alliage à des températures intermédiaires grâce à des recuits de très longue durée (500 jours) [10]. L'objectif est d'atteindre l'état d'équilibre thermodynamique malgré une diffusion lente [10]. Durant cette étude, il est observé que l'alliage forme toujours une solution solide cfc à 1173 K. Cependant, à 973 K, une phase σ riche en chrome apparaît sous forme de précipités. A 773 K, plusieurs phases apparaissent, et parmi elles une phase cc riche en chrome. D'après les prédictions Calphad, pour l'alliage CoCrFeMnNi, les phases σ et cc doivent apparaître à partir de 873 et 773 K (figure 3.8), ce qui est en accord avec les données expérimentales, malgré le fait que la phase σ est toujours quelque peu sous-estimée par la base de données. Plusieurs alliages non équimolaires ont aussi été étudié expérimentalement. Ainsi, cela permet d'ajouter plusieurs points de comparaison, comme par exemple les alliages $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}$ [99], $\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}$ [42],

$\text{Co}_{5.6}\text{Cr}_{2.3}\text{Fe}_{64-x}\text{Mn}_x\text{Ni}_{27.7}$ avec $x = 21, 24, 27, 34$ et 38 at.% [100], $\text{Cr}_x\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{28}\text{Ni}_{32-x}$ avec $x = 4, 12, 18$ et 24 at.% [101]. Tous ces alliages ont été homogénéisés à des températures comprises entre 1273 et 1473 K pendant des durées suffisamment longues pour considérer que leur microstructure correspond bien à l'état d'équilibre. De plus, les alliages ont été caractérisés par DRX, MEB-EDS et pour certains d'entre eux par sonde atomique tomographique [42, 99] permettant de garantir une bonne identification des phases présentes. Pour l'alliage $\text{Cr}_{24}\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{28}\text{Ni}_8$ [101], les phases cfc et σ sont observées alors que les prédictions prévoient les phases cfc et cc. Une nouvelle fois, la stabilité de la phase σ est sous-estimée par les calculs. Une solution solide cfc est formée pour les 10 autres alliages comme prédit par les calculs Calphad.

Afin de comprendre l'origine de cette sous-estimation de la phase σ par la base de données TCHEA-1, une étude complète des 10 ternaires constituant le système d'étude est entreprise. Les cinq systèmes optimisés dans la base de données montrent un certain accord avec les diagrammes ternaires expérimentaux. Ainsi, l'étude s'est penchée sur les cinq autres systèmes non optimisés (c'est à dire provenant uniquement de l'extrapolation des systèmes binaires). Pour le système Co-Fe-Mn, les diagrammes expérimentaux sont en accord avec les prédictions. Concernant les systèmes Co-Fe-Mn et Co-Mn-Ni, aucune donnée expérimentale n'existe, il est donc impossible de confronter les prédictions faites par la base de données. Cependant, des disparités existent pour les systèmes Cr-Mn-Ni et Cr-Fe-Mn. Le domaine de compositions de la phase σ prédit est légèrement plus restreint que le domaine déterminé expérimentalement à haute température pour le ternaire Cr-Mn-Ni. Cependant, des disparités plus importantes sont constatées pour le système Cr-Fe-Mn. En effet, à 1073 K, le diagramme expérimental indique un domaine de stabilité de la phase σ continu du binaire Cr-Mn au binaire Cr-Fe [102], contrairement au diagramme calculé avec la base de données TCHEA-1, où une discontinuité apparaît (figure 3.9). De plus, à 1473 K, les domaines d'existence de la phase σ expérimentale et prédite ne se superposent pas. Lors de l'étude du binaire Cr-Mn il est remarqué que le système est décrit utilisant deux phases σ . La phase conventionnelle correspond à celle utilisé pour décrire les basses températures (identique à celle utilisée pour les système Cr-Fe ou Co-Cr), acceptant une solubilité avec les autres éléments. Cependant, à haute température ($T > 1273$ K), la phase σ utilisée n'accepte aucune solubilité et reste donc une phase binaire. C'est la raison pour laquelle cette phase n'apparaît pas sur le diagramme ternaire à 1473 K. La seconde conséquence est donc une sous estimation du domaine de stabilité de la phase σ à haute température pour le système d'étude. Les quatre alliages précédemment mentionnés pour lesquels une phase σ est apparue, ne respectant pas les prédictions fournies, (c'est à dire CrFeMnNi , CoCrFeMn , $\text{Co}_{14.5}\text{Cr}_{42}\text{Fe}_{14.5}\text{Mn}_{14.5}\text{Ni}_{14.5}$ et $\text{Cr}_{24}\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{28}\text{Ni}_8$) sont tous concentrés en chrome, fer et manganèse. Ainsi, une évaluation du binaire Cr-Mn semble importante afin de prédire le domaine de stabilité de la phase σ pour le système d'étude Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Une mauvaise

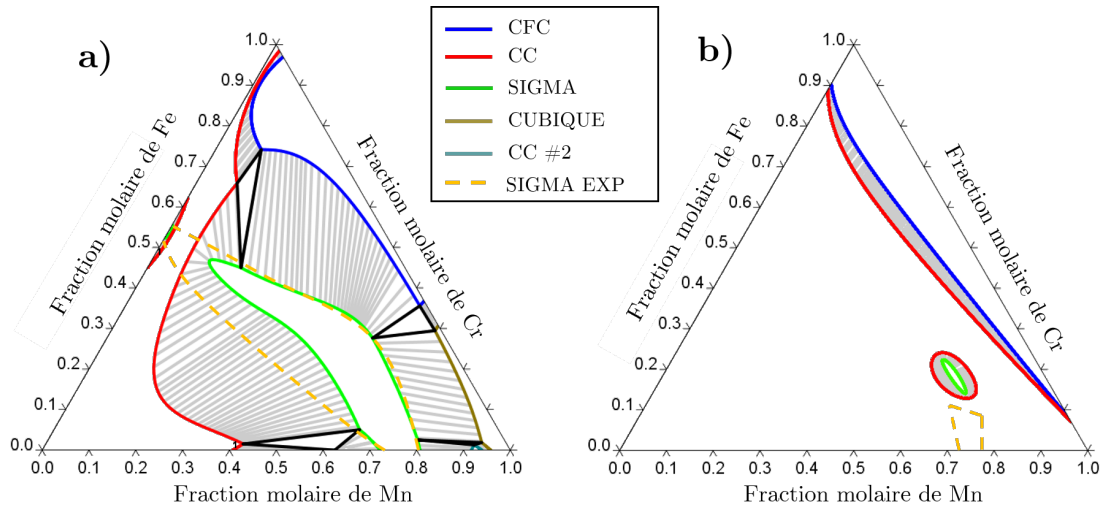


FIGURE 3.9: Section isotherme du diagramme de phase du système Cr-Fe-Mn calculée avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA-1 à a) 1073 K et b) 1473 K. Le domaine d'existence de la phase σ expérimental provient de [102].

description des ternaires Co-Cr-Mn et Cr-Mn-Ni, entraînant quelques erreurs, ne peut être exclue.

Ainsi, pour conclure, la méthode Calphad et la base de données TCHEA-1 permettent de décrire correctement le domaine d'existence de la solution solide cfc. En effet 15 compositions, soit 5 élaborées pour cette étude et 10 provenant de la littérature, forment une solution solide cfc comme prédit par les calculs. De plus, les limites du domaine de la phase cfc ont été expérimentalement confirmées par l'étude de 6 compositions de la phase cfc provenant des alliages biphasés étudiés. Le seul écart apparu correspond à l'alliage fortement concentré en manganèse, prédit formant une solution solide cfc, alors qu'expérimentalement une autre phase est apparue. Cependant, cet alliage est proche de la limite de la solution solide cfc et l'alliage à 50 at.% de manganèse est quant à lui bien cfc. Ainsi, cela ne remet pas en cause la description du domaine de stabilité de la solution par cette base de données. Concernant les alliages multi-phases, il a été montré que pour 5 alliages la base de données TCHEA-1 ne prédit pas correctement les phases stables. La stabilité de la phase σ est sous estimée en température et cela est dû à une mauvaise description de cette phase dans le binaire Cr-Mn. En revanche, pour ces alliages, la composition de la phase cfc est correctement prédite.

3.1.5 Diagramme de phases quinaire

Ainsi, après une vérification des premiers résultats obtenus par la base de données, une étude plus approfondie du diagramme de phases peut être entreprise. Il est important de garder à l'esprit que les isoplèthes décrivent uniquement les alliages ayant quatre éléments en proportions équimolaires. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser une seconde méthode afin de décrire dans son intégralité le diagramme de phases quinaire. Pour cela, le calcul des phases stables pour 10 626 compositions a été effectué à 1273 et 1373 K en utilisant la méthode décrite au paragraphe 2.1.1.2.

3.1.5.1 Étude statistique

Plus de 68 % des compositions calculées, ce qui correspond à 7282 et 7252 compositions à 1273 et 1373 K respectivement, forment une solution solide cfc (tableau 3.3). Ainsi, le domaine d'existence de solution solide monophasé cfc est étendu pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Plus précisément, il peut être souligné que le pourcentage de composition formant cette solution solide augmente avec le nombre d'éléments (tableau 3.3). Par exemple, à 1273 K, 45.8 % des alliages binaires et 73.1 % des alliages quinaires forment une solution solide cfc. Cela remet en cause l'étude réalisée par Senkov *et al.* [34], où la part d'alliages formant une solution solide diminue lors de l'ajout de constituants. Il peut aussi être remarqué que les résultats obtenus pour 1273 et 1373 K sont très similaires. Ces résultats peuvent donc être comparés à la première définition des alliages à haute entropie. En effet, Yeh *et al.* ont défini tout système comprenant au moins 5 éléments avec des concentrations comprises entre 5 et 35 at.% comme des alliages à haute entropie [1]. 1670 compositions parmi les 3876 compositions quinaires correspondent à cette définition (43 %). Cependant, seulement 1285 des 1670 compositions (77 %) forment une solution solide cfc. Au contraire, 5997 compositions forment une solution solide unique cfc mais ne sont pas considérées comme AHE du point de vue de la définition de Yeh *et al.*

n	Nombre de compositions testées	1273 K	1373 K
1	5	60 %	60 %
2	190	45.8 %	42.1 %
3	1710	65.1 %	63.9 %
4	4845	67.0 %	66.8 %
5	3876	73.1 %	73.3 %
Total	10626	68.5 %	68.2 %

TABLEAU 3.3: Pourcentages de compositions formant une solution solide unique cfc calculées avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA1 pour différents nombres d'éléments (n) et deux températures.

Suite à ces calculs, la composition moyenne de chaque élément pour tous les alliages ne formant pas une solution solide cfc a pu être calculée (tableau 3.4). Il est mis en évidence que la concentration moyenne en chrome est élevée (40 at.%) tandis que celle en cobalt ou nickel est faible (10 at.%). Ainsi, ajouter du chrome en forte concentration déstabilise la solution solide cfc, comme l'indiquent les résultats obtenus par l'étude des isoplèthes.

	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Moyenne	0.11	0.40	0.16	0.23	0.10
Écart type	0.11	0.17	0.15	0.20	0.10

TABLEAU 3.4: Concentration moyenne et écart type de chaque élément lorsqu'une solution solide unique cfc n'apparaît pas.

Afin de constater des liens entre les différents éléments, une matrice de corrélation a pu être calculée pour les 3344 compositions ne formant pas une solution solide cfc monophasée. Le tableau 3.5 indique qu'il existe une forte corrélation entre le manganèse et le chrome (-68 %). Tandis que les autres éléments ne présentent pas ce phénomène. Ainsi, ces deux éléments ont un fort lien pour ce système et l'ajout combiné de ces deux éléments défavorise l'apparition d'une solution solide cfc.

	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Co	1.00	-0.02	-0.26	-0.20	-0.27
Cr	-0.02	1.00	-0.25	-0.68	0.09
Fe	-0.26	-0.25	1.00	-0.27	-0.24
Mn	-0.20	-0.68	-0.27	1.00	-0.24
Ni	-0.27	0.09	-0.24	-0.24	1.00

TABLEAU 3.5: Matrice de corrélation entre les différents éléments lorsqu'une solution solide cfc n'apparaît pas.

3.1.5.2 Représentation graphique

L'objectif suivant est d'utiliser ces résultats afin de représenter graphiquement le domaine d'existence de la solution solide. Représenter un diagramme de phases quinaire, ou en d'autres termes une fonction de cinq variables indépendantes, est un véritable challenge. Les premières pistes étaient d'assembler plusieurs diagrammes ternaire ou essayer de représenter en trois dimensions le domaine d'existence de la solution solide.

La figure 3.10 illustre l'idée d'utiliser la représentation ternaire en définissant un axe avec la composition du ternaire CoFeNi. On peut remarquer l'influence important du chrome sur le système, dès son ajout en concentration élevée il devient impossible de former une solution solide. Cependant, cette approche ne permet de représenter qu'une petite partie des calculs effectués. Ainsi, une deuxième

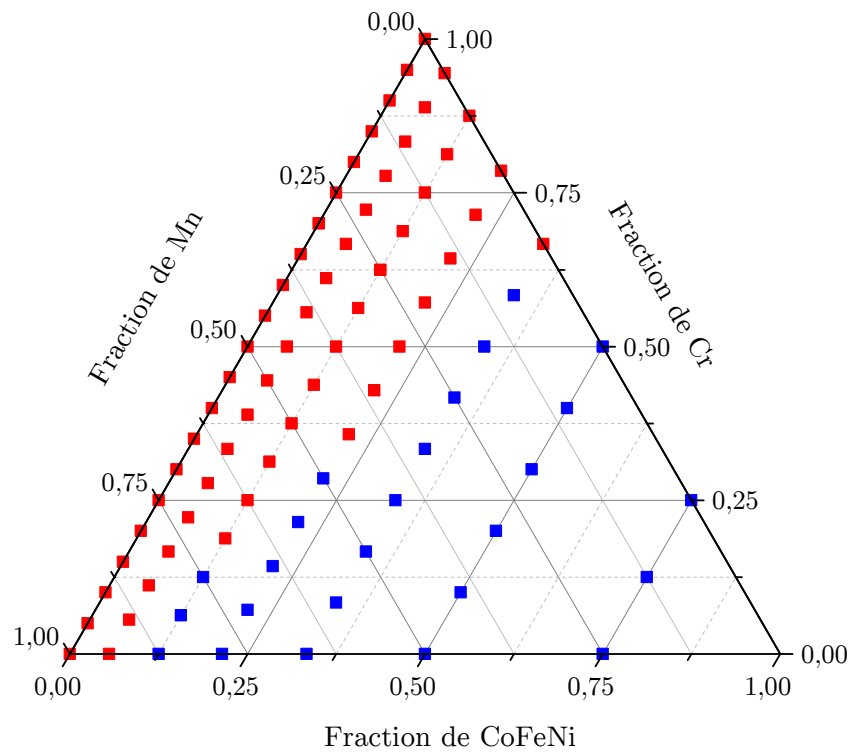


FIGURE 3.10: Représentation d'une partie du diagramme de phases quinaire du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni en fonction de la concentration du chrome, du manganèse et du ternaire CoFeNi. Les carrés bleus représentent le domaine de solution solide cfc, les rouges représentent quant à eux les autres cas.

solution est de représenter en trois dimensions le domaine de stabilité de la solution solide (figure 3.11). Pour cela, en fixant la composition d'un élément (ici le cobalt à 10 at.%) on peut voir l'évolution de la solution solide cfc (en rouge) en fonction de la composition chimique en Cr, Fe et Mn. On remarque que l'augmentation du taux de chrome a une influence néfaste sur la stabilité de la solution solide. Cependant, l'observation y est difficile et plusieurs graphiques comme celui-ci sont nécessaires afin de représenter la totalité du diagramme de phases quinaire.

Afin de décrire ces données une autre méthode plus mathématique peut être utilisée comme par exemple l'utilisation de l'analyse multivariée. Les méthodes d'analyses statistiques multivariées sont utilisées afin de décrire un nombre important de données et sont utiles afin d'extraire des informations significatives à partir de cet ensemble de données. Pour l'étude des 10 626 compositions, une analyse en composantes principales (ACP) est réalisée. L'ACP est une méthode d'analyse descriptive où chaque échantillon est considéré de manière individuelle [103]. Soient E_1, E_2, \dots, E_n , les variables élémentaires représentant la composition d'un échantillon dans l'espace à n dimensions. Le nuage de points dans cet espace est donc constitué de N_p points, représentés par l'ensemble des N_p échantillons de n variables. Les variables forment ce qu'on appelle la matrice de variance-covariance [104, 105]. Pour l'ACP, l'approximation que les N_p points représentent une ellipsoïde à n dimension est réalisée, permettant ainsi de calculer :

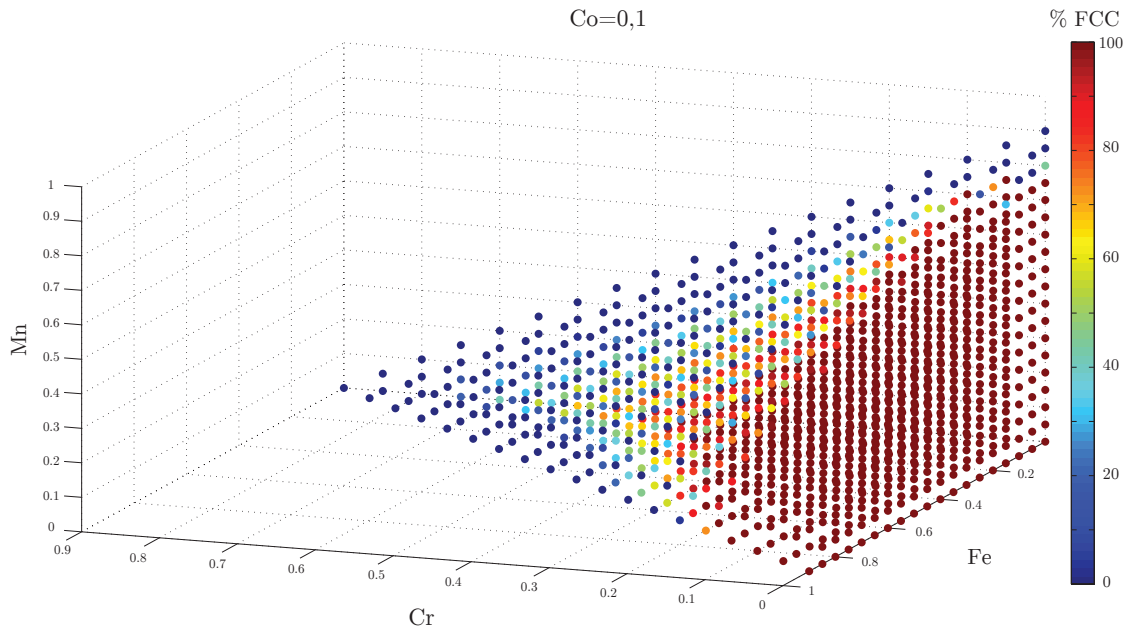


FIGURE 3.11: Représentation en trois dimensions d’une partie du diagramme de phase quinaire du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni en fonction du taux de chrome, fer et manganèse. Tandis que le taux de cobalt est fixé à 10 at.%. Le pourcentage de phase cfc est quand à lui représenté par un gradient de couleur.

- les axes de cette ellipsoïde formant la base ACP,
- la longueur de chacun d’eux.

Ces deux valeurs permettent d’identifier la direction principale de l’ellipsoïde, soit la plus grande dispersion de composition des variables élémentaires, et de décrire un maximum de cette dispersion de données. Cette approche vise donc à analyser la structure de la matrice variance-covariance, c’est à dire la variabilité des données du nuage de points [106, 107]. Ce nuage est observé dans une nouvelle base de dimensions réduites, formée de n nouvelles variables appelées composantes principales (PC1, PC2, PC3, ...). Les nouvelles variables sont deux à deux non corrélées et de variance maximale (variance maximale pour PC1, puis PC2, ...). Lors de l’interprétation des résultats, ce n’est plus le nuage de points initial qui est représenté mais une projection de ce nuage sur un axe ou un plan. Les projections sur le plan principal, celui de la plus grande variance (formé par PC1 et PC2), font apparaître les relations pouvant exister entre les échantillons, des groupes d’échantillons présentant des similitudes.

Ainsi, l’étude des 3344 compositions ne formant pas une solution solide unique cfc par une analyse en composantes principales a permis d’extraire les valeurs propres de la matrice de corrélation (tableau 3.6).

Valeur propre	Différence	Proportion	Cumulé
1.76	0.48	0.35	0.35
1.28	0.03	0.26	0.61
1.25	0.54	0.25	0.86
0.71	0.71	0.14	1.00

TABLEAU 3.6: Valeurs propres de la matrice de corrélation lorsqu'une solution solide unique cfc n'apparaît pas.

Ainsi, en utilisant trois axes il peut être représenté 86 % de l'inertie totale ce qui est assez important. Il peut ainsi être extrait les vecteurs propres représentant les nouveaux axes de représentation.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Co	0.097	0.665	-0.437	0.500	0.327
Cr	0.664	0.068	-0.013	-0.555	0.496
Fe	-0.100	-0.696	-0.514	0.205	0.446
Mn	-0.674	0.188	0.293	-0.255	0.599
Ni	0.291	-0.179	0.677	0.578	0.299

TABLEAU 3.7: Vecteurs propres de la matrice de corrélation lorsqu'une solution solide cfc monophasée n'apparaît pas.

En observant ces différentes composantes principales, on peut remarquer que l'axe 1 met en avant l'effet combiné du chrome avec le manganèse, avec des valeurs respectives de 0.66 et -0.67 pour le chrome et le manganèse. Ensuite, l'axe 2 est quant à lui représentatif de l'influence du cobalt et du fer, deux éléments plutôt favorables à l'apparition d'une solution solide.

La figure 3.12 retrace ainsi les 10 626 compositions en fonction des deux axes précédemment cités. Une distinction peut être remarquée entre les deux populations. Cependant, lorsqu'on trace seulement les 3 344 compositions ne formant pas une solution solide cfc il est à noter que ces alliages sont aussi présents au centre du diagramme (figure 3.13). Ainsi, cette étude n'a pas permis de séparer distinctement le cas de l'apparition de la solution cfc ou non.

La dernière idée consiste à fixer la température et à tracer une matrice de diagrammes quasi-ternaires (figure 3.14). Les éléments Cr et Mn ayant été identifiés comme des éléments destabilisant la solution solide cfc, il est tout d'abord choisi de mettre en évidence leur effet avec cette représentation. Ainsi, pour un diagramme quasi-ternaire, la concentration en chrome et manganèse est fixée et les phases stables sont indiquées en fonction des compositions en cobalt et fer. La concentration en nickel ne peut être lue directement sur le graphique, mais peut être déduite du fait que $[Ni] = 1 - [Co] - [Cr] - [Fe] - [Mn] - [Ni]$. Cette représentation n'est donc pas unique et sur le même principe les rôles du cobalt et nickel peuvent être mis en avant, par exemple.

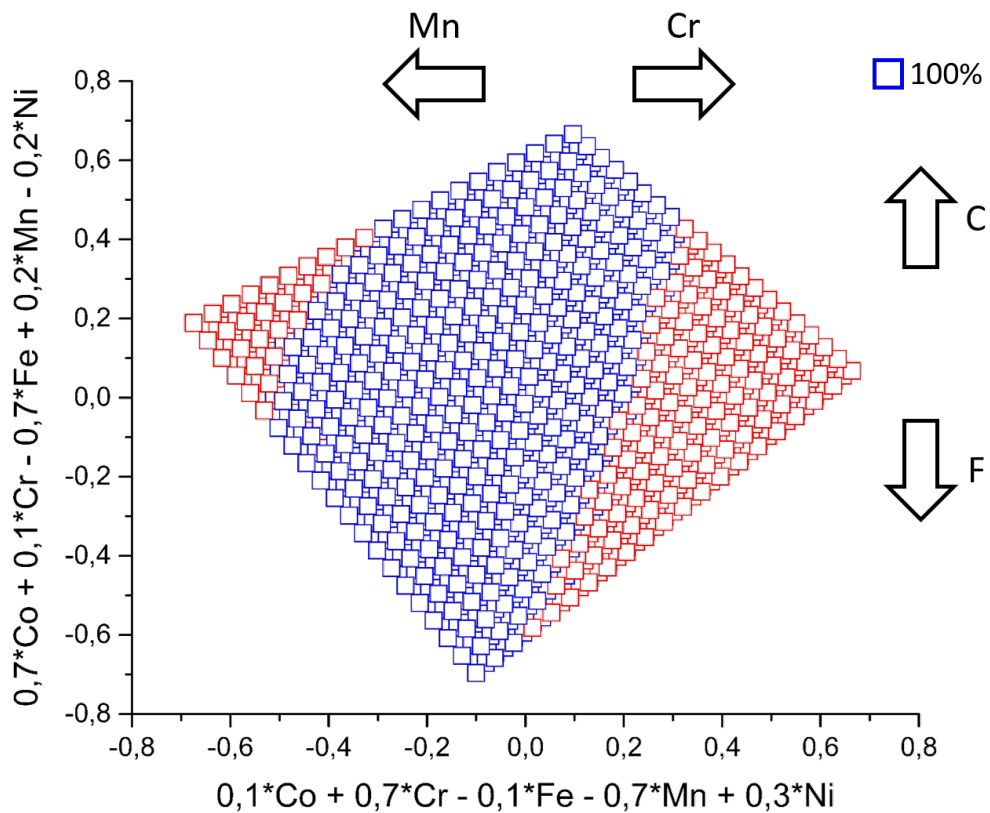


FIGURE 3.12: Représentation des 10 626 compositions en fonction des axes PC1 et PC2. En bleu sont représentées les compositions formant une solution solide cfc tandis que toutes les autres compositions sont représentées en rouge.

Tout d'abord, cette représentation quinaire confirme et généralise l'influence de chaque élément sur la stabilité de la solution solide. La déstabilisation de la phase cfc par l'ajout de chrome est claire, confirmant le résultat obtenu grâce aux isoplèthes. Aucune composition ayant plus de 50 at.% de chrome ne peut former une solution solide cfc. De plus, des effets combinés peuvent être remarqués. Le rôle de déstabilisation du chrome est amplifié lors de l'ajout de manganèse. Ainsi, avec 30 at.% de manganèse, la concentration de chrome ne peut excéder 30 at.% (en comparaison des 50 at.% sans manganèse) pour avoir la possibilité de former une solution solide unique cfc (3.14, ligne 4 et colonne 4). En présence de chrome, augmenter le taux de fer est aussi pénalisant pour la stabilité de la solution solide cfc. En effet, pour former une solution solide cfc, la concentration en fer ne peut excéder 40 ou 20 at.% en présence de 30 et 40 at.%, respectivement (figure 3.14, ligne 0 et colonne 4-5). Cela peut s'expliquer par le fait qu'augmenter le taux de fer entraîne une diminution du taux d'éléments stabilisant (c'est à dire le cobalt et le nickel) permettant de compenser l'effet du chrome. Grâce à cette représentation, il peut être remarquer que le domaine de solution solide unique cfc forme un ensemble continu partant des éléments purs Ni, Co et Fe passant par toutes les compositions quinaires stables. Ceci est aussi le cas pour le domaine de la phase σ prédit par la base de données, en sachant que

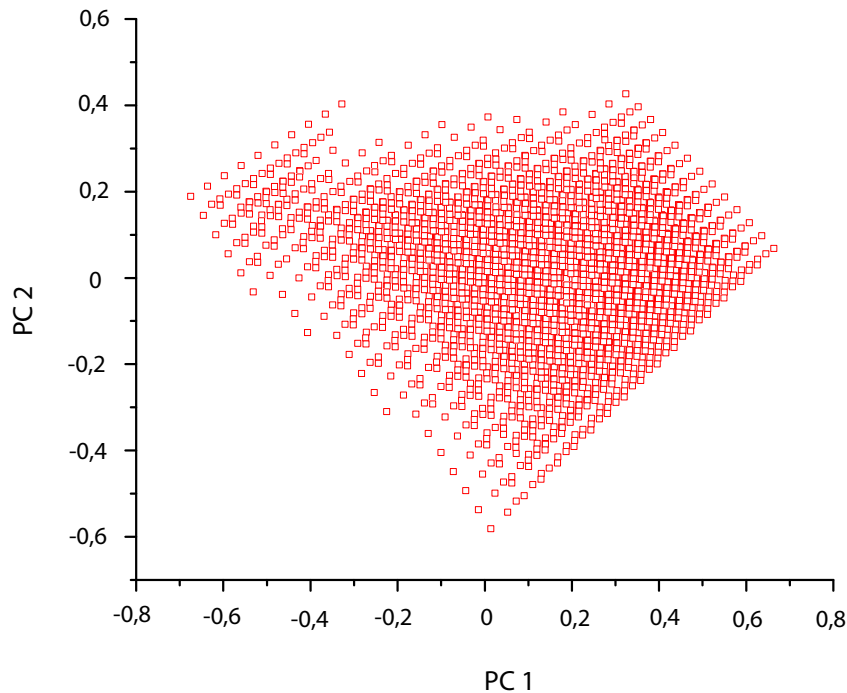


FIGURE 3.13: Représentation des 3 344 compositions ne formant pas une solution solide cfc en fonction des axes PC1 et PC2.

celle-ci n'est pas correctement prédite.

L'utilisation de la méthode des coordonnées parallèles peut aussi être utilisée afin de visualiser l'influence de chaque élément mais aussi les différentes corrélations entre les éléments sur la stabilité de la solution solide. L'ensemble des 10 626 compositions est représenté sur la figure 3.15, les alliages formant une solution solide cfc sont représentés en bleu, tandis que toutes les autres compositions sont affichées en rouge. Grâce à cette représentation, la visualisation du rôle stabilisant du cobalt et nickel envers la solution solide est aisée. En effet, dès une concentration supérieure à 60 at.% de nickel ou de cobalt, l'alliage forme nécessairement une solution solide monophasée cfc. Lors de la représentation des seules compositions formant une solution solide cfc, les corrélations entre éléments deviennent plus visible. Le gradient de couleur mis en place sur la figure 3.16 permet d'observer les liens entre le chrome et les autres éléments. Lors des concentrations élevées de chrome, il est donc nécessaire de diminuer le taux de manganèse afin de former une solution solide, comme observé précédemment. Cependant, il est mis en avant sur cette représentation, qu'il faut de plus diminuer le taux de fer et avoir une concentration de cobalt et nickel suffisamment élevée. Lorsque le taux de chrome est faible, il peut être remarqué que le panel de concentration possible pour le fer devient de plus en plus important.

Finalement, grâce à ces calculs, il est maintenant possible de choisir une composition formant une

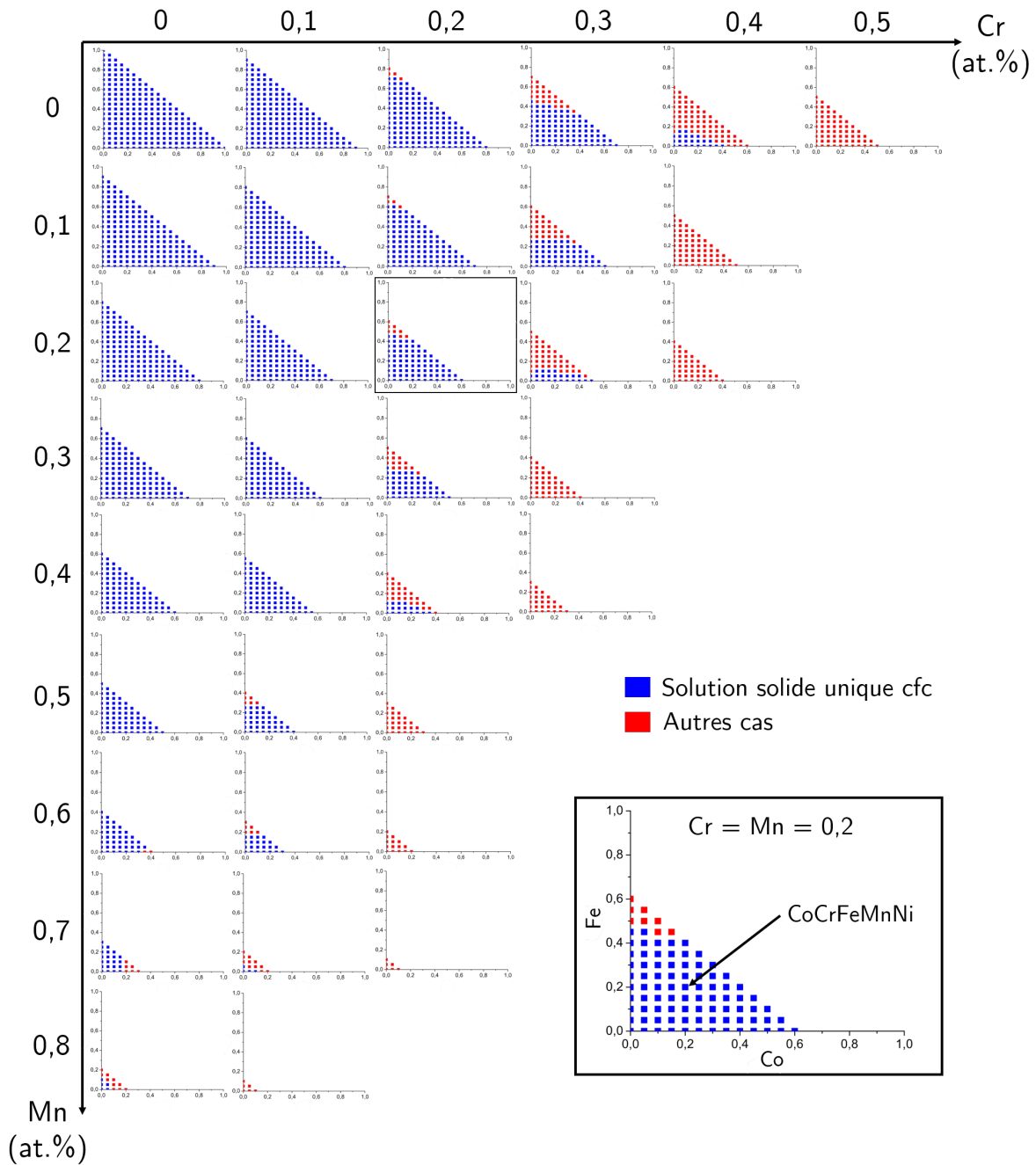


FIGURE 3.14: Section quinaire du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni à 1273 K représentant les phases stables de 10 626 compositions calculées avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA1. Une section quasi-ternaire est agrandie dans le rectangle noir. Un carré bleu représente une solution solide unique cfc tandis qu'un carré rouge représente tous les autres cas. L'absence de carré signifie que la composition n'existe pas. Les diagrammes quasi-ternaires ne sont pas représentés lorsque ceux-ci n'ont aucune solution solide cfc (c'est à dire pour des concentrations élevées de Mn ou Cr).

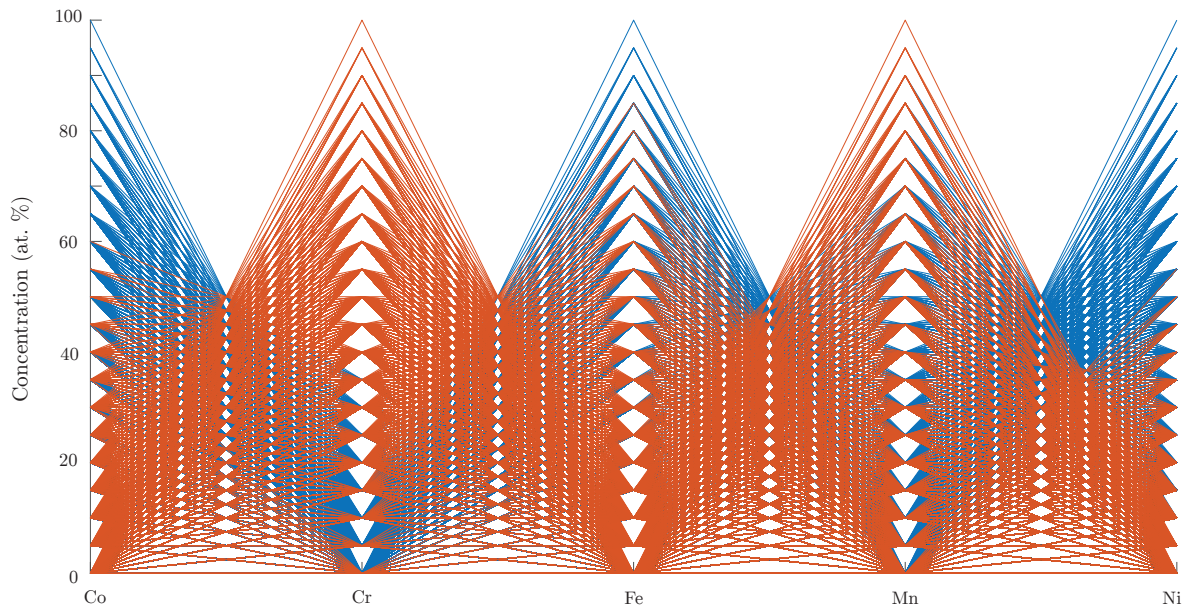


FIGURE 3.15: Représentation en coordonnées parallèles des 10 626 compositions en fonction de la concentration des différents éléments. Les compositions formant une solution solide unique cfc sont représentées en bleu, tandis que pour les autres cas, elles sont de couleur rouge.

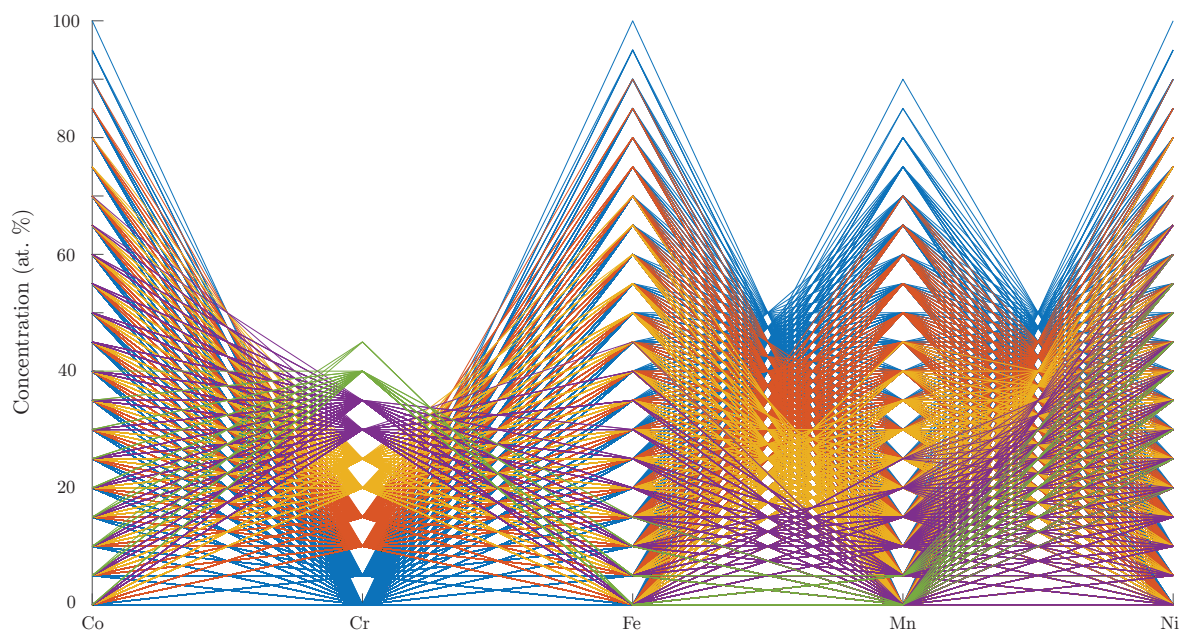


FIGURE 3.16: Représentation en coordonnées parallèles des compositions formant une solution solide cfc. Le gradient de couleur correspond à la concentration en chrome pour les différentes compositions.

solution solide cfc en fonction du cahier des charges. Par exemple, obtenir la composition ayant le taux de chrome le plus élevé pour mieux résister à la corrosion ($\text{Co}_{20}\text{Cr}_{40}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{30}$), ou l'alliage quinaire ayant le plus faible coût ($\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{30}$), ou la plus faible densité ($\text{Co}_5\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{15}\text{Mn}_{60}\text{Ni}_{10}$).

3.1.6 Discussion concernant le comportement thermodynamique du système

Premièrement, l'idée que l'entropie de configuration permet de stabiliser la solution solide des alliages multi-composants fortement concentrés a émergé, le concept des "alliages à haute entropie" est donc apparu [1]. Depuis, le rôle non predominant de l'entropie de configuration a été exposé plusieurs fois [8, 9, 35]. Cette étude tend renforcer cette idée, en effet plusieurs alliages ont montré une demixtion de la phase cfc en phase σ et/ou cc. Ces phases étant désordonnées ou partiellement ordonnées, elles sont aussi stabilisées par l'entropie de configuration. En effet, l'augmentation de l'entropie permet de stabiliser toutes les phases, mais c'est la compétition avec l'enthalpie qui permet d'obtenir la ou les phases stables. En d'autres termes, il est important d'appuyer le fait que la stabilité de la solution solide des alliages AHE est déterminé par l'énergie de Gibbs et non seulement l'entropie. Cependant, il peut être remarqué, lors du calcul de la microstructure des 10 626 compositions, qu'augmenter le nombre d'éléments, et donc de l'entropie de configuration, permet d'obtenir plus de chance de former une solution solide monophasée pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni (tableau 3.3). En analysant les différentes isoplèthes de la figure 3.2, il est possible d'observer des points de comparaison avec des diagrammes de phases binaires. En effet, l'isoplèthe permettant de mettre en avant le rôle du chrome est comparable au diagramme Co-Cr ou même Cr-Ni, les phases cfc et cc étant présentes de chaque côté du diagramme avec un domaine biphasé au centre. Tandis que l'isoplèthe du fer est proche du diagramme de phases Co-Fe où le domaine de solution solide est continu. Enfin, l'isoplèthe du manganèse se rapproche du binaire Fe-Mn. Finalement, des rapprochements entre les diagrammes binaires et le rôle de chaque élément sur le système quinaire peuvent être réalisés.

Plus tard, basé sur les règles d'Hume-Rothery, il a été proposé de considérer la structure cristalline, la taille et l'électronégativité des éléments purs dans le but de choisir les éléments appropriés pour former une solution solide [19]. Le caractère prédictif n'est pas présent lors de l'utilisation de ces critères [8]. Cependant, pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni où l'alliage quinaire équimolaire forme une solution solide cfc, ces règles peuvent qualitativement expliquer l'influence de chaque élément sur la stabilité de la solution solide. En effet, l'étude précédente a montré que l'élément le plus déstabilisant est le chrome. Cet élément est le seul du système d'étude à ne former une phase stable cfc à aucune température [108]. Le second élément destabilisant est le manganèse, lequel a le rayon atomique le plus important et ne formant la phase cfc que dans des conditions de température particulières [108].

Un critère empirique basé sur la concentration en électron de valence (VEC) a aussi été proposé afin de prédire la formation des phases pour un AHE [32]. Récemment, Tsai *et al.* ont montré que le critère VEC seul ne permet pas de prédire la formation de la phase σ [109]. Cependant, prédire sa formation est essentiel vu que la phase σ réduit la ductilité des alliages [24]. Ainsi Tsai *et al.* proposèrent de combiner le critère VEC avec un critère reposant sur la composition chimique de l'alliage [24]. Cette approche est en accord avec les données expérimentales de cette étude (c'est à dire des trois alliages où la phase σ est apparue). Cependant, cette approche ne prend pas en compte l'influence de la température sur la stabilité, et la prédiction n'est ainsi pas complète. Par exemple pour l'alliage CrFeMnNi (B et B'), la phase σ est présente à 1273 K mais disparaît à 1373 K, ce qui n'est pas prédit par le critère. Pour le moment, et en attendant une meilleure description de la phase σ par la base de données TCHEA, considérer le critère développé par Tsai *et al.* utilisant le VEC et la composition chimique est intéressant [109].

Finalement, cette étude illustre que le domaine de stabilité de la solution solide cfc est bien décrit par la méthode Calphad et par conséquent que cette méthode est appropriée pour l'étude des phases stables pour les AHE. Ainsi, les lois thermodynamiques utilisées pour les alliages binaires et ternaires [58], peuvent aussi être appliquées aux alliages multi-composants. Plus largement, la méthode Calphad est intéressante afin de développer de nouvelles compositions pour les AHE.

3.2 Bilan énergétique du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni

L'utilisation de la méthode Calphad lors du chapitre précédent a mis en avant le fait qu'une bonne description des systèmes binaires et ternaires est essentielle afin de prédire correctement les phases stables pour un système multi-constitué. Cependant, la description des données thermodynamiques de la phase cfc pour ce système n'est pas connue. En effet, une bonne estimation du domaine de stabilité de la solution solide quinaire ne garantit pas l'utilisation de paramètres cohérents. Dans un premier temps, il est donc intéressant de se pencher sur la description de l'enthalpie de mélange de la phase cfc pour ce système, afin de valider la description réalisée par la base de données TCHEA-1. Pour cela, l'enthalpie de mélange pour les dix systèmes binaires sera calculée par DFT-SQS permettant une évaluation des prédictions réalisées par la base de données TCHEA-1.

Suite à cette étude, les termes d'interactions binaires, ternaires ou même quaternaires seront estimés grâce à des calculs DFT-SQS pour des alliages ternaires, quaternaires et l'alliage quinaire du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. En effet, cela permettra de valider ou non le fait qu'il existe des interactions d'ordre supérieur permettant une stabilisation de la phase cfc pour ce système.

Finalement, un bilan énergétique concernant ce système sera réalisé permettant d'estimer la contribution de l'enthalpie de mélange au regard de l'entropie pour ce système.

3.2.1 Étude systématique des systèmes binaires

Lors de la modélisation des différents systèmes par la méthode Calphad, les termes d'interactions $L^{\nu,\varphi}$ sont décrits par un terme enthalpique a et un terme entropique dépendant de la température bT . Durant cette étude bibliographique, le terme entropique sera exclu afin de comparer ces tendances avec les valeurs obtenues à 0 K par DFT.

3.2.1.1 Analyse bibliographique des modélisations binaires

En 1998, Havrankova *et al.* [110] déterminent de façon expérimentale certaines propriétés thermodynamique à haute température pour les solutions solides cc et cfc. A 1673 K, l'enthalpie de mélange mesurée de la phase cfc est négative pour chaque composition [110]. Utilisant ces données expérimentales, Li [111] réalisa une modélisation du système Co-Cr avec deux termes d'interactions $L^{0,CFC}$ et $L^{1,CFC}$. La modélisation est en bonne adéquation avec les données expérimentales et prédit donc une enthalpie de mélange négative. Oikawa *et al.* réalisa aussi une modélisation de ce système en 2001

[112], dans le but de décrire l'influence du magnétisme pour ce système. Les valeurs obtenues avec cette modélisation sont légèrement différentes que celles de Li [111] mais l'enthalpie de mélange est toujours négative pour toutes les compositions. Cependant, il est important de garder à l'esprit que la phase cfc est seulement présente jusque 40 at.% de chrome à haute température.

Turkey réalisa une description de l'énergie de Gibbs du système Co-Fe en 1999 [113]. Ces travaux sont basés sur une étude calorimétrique sur différentes compositions, prédisant une enthalpie de mélange négative pour toutes les compositions. Plus tard, Ohnuma *et al.* réalisèrent une modélisation de ce système en tenant compte des contributions magnétiques [114]. Les paramètres d'interaction restent proches de ceux obtenus par Turkey (tableau 3.8) et l'enthalpie de mélange reste négative. De plus, la phase cfc est présente sur tout le domaine de composition à haute température, la description de la phase cfc de ce système est donc importante et semble bien décrite.

La modélisation la plus récente du binaire Co-Mn provient de Huang en 1989 [115]. La description de la phase cfc fût réalisée avec peu de données expérimentales. Cependant, Huang prédit une enthalpie de mélange négative pour toutes les compositions de ce système.

Pour le système Co-Ni, où la solution solide cfc couvre tout le domaine de composition à haute température, seul Guillermet réalisa une modélisation de ce système avec la méthode Calphad [116]. Cette description a été réalisée avec un seul paramètre $L^{0,CFC}$ égal à -800 à 0 K. Ainsi, l'enthalpie de mélange est négative pour l'ensemble de la solution solide cfc.

Cependant pour le système Cr-Fe, la phase cfc est seulement présente pour des alliages contenant au moins 90 at.% de fer à haute température. Les données expérimentales pour cette phase sont donc limitées. En 1993, Lee réalisa une évaluation du système ternaire Cr-Fe-Mn utilisant des données expérimentales présentes dans la littérature [117]. A 0 K, les deux paramètres d'interactions $L^{0,CFC}$ et $L^{1,CFC}$ ont comme valeur 10 833 et -1 410, respectivement. Xiong *et al.* tentèrent une amélioration de la description du binaire [118]. Cependant, il est apparu difficile de réaliser une bonne estimation de ΔH_m aux deux températures, 0 et 1529 K. Pour cela, Xiong *et al.* utilisent pour les termes d'interactions des valeurs élevées concernant la part entropique dépendante de la température. A 0K, les deux termes deviennent positifs, $L^{0,CFC} = 28872$ et $L^{1,CFC} = 32711$.

Grâce à la description du système Cr-Fe-Mn réalisée par Lee [117], le binaire Cr-Mn a pu être modélisé. Lee utilise un seul paramètre d'interaction afin de décrire la phase cfc, l'enthalpie de mélange est prédite négative pour toutes les compositions de ce système.

En 1988, Gustafson réalisa une modélisation thermodynamique du système Cr-Ni-W [119]. Pour l'optimisation du binaire Cr-Ni, Gustafson utilisa deux termes d'interaction, $L^{0,CFC} = 8347$ et

$L^{1,CFC} = 29895$ à 0 K. Ainsi, l'enthalpie de mélange de la phase cfc est prédite positive pour ce système. Cependant, Chan *et al.* ont effectué une nouvelle modélisation de ce système utilisant des données obtenues grâce à des calculs de premier principe [120]. Pour cette optimisation, seulement un paramètre a été utilisé, et l'enthalpie est prédite négative au contraire de la modélisation faite par Gustafson.

En 1989, Huang réalisa une modélisation du binaire Fe-Mn incluant les contributions magnétiques [121]. La description de la phase cfc a été réalisée en utilisant deux paramètres $L^{0,CFC} = -7762 + 3,865T$ et $L^{1,CFC} = -259$. Ainsi l'enthalpie de mélange est prédite négative par Huang. De plus, Witusiewicz *et al.* ont réalisé une ré-évaluation du binaire du Fe-Mn en 2004 [122]. Cette modélisation est basée sur de nouvelles données expérimentales concernant l'enthalpie de formation. Ainsi après optimisation, la phase cfc est décrite par un seul terme dépendant de la température. L'enthalpie de mélange est prédite négative pour toutes les compositions du binaire.

Pour le système Fe-Ni, le domaine de solution solide cfc couvre tout le domaine de composition, ainsi plusieurs données expérimentales sont disponibles dans la littérature. Turkevich a utilisé trois paramètres afin de décrire la phase cfc de ce système [113]. Cependant, l'enthalpie de mélange est toujours négative sur tout le domaine de composition. Afin d'améliorer la description de ce système, et surtout insérer l'influence du magnétisme, Xiong modélisa ce binaire [123]. Deux paramètres d'interaction ont été nécessaires, tout en étant peu dépendants de la température, mais l'enthalpie de mélange est prédite négative pour toutes les compositions.

Enfin, en 2005 Guo *et al.* ont réalisé une optimisation du binaire Mn-Ni [124]. Avec l'utilisation de deux paramètres pour décrire la phase cfc, une enthalpie de mélange négative est prédite. De plus, Franke utilisa les mêmes paramètres afin de décrire la phase cfc pour ce système [125].

3.2.1.2 Comparaison des résultats DFT et Calphad

L'enthalpie de mélange des systèmes binaires a été calculée par DFT et par la méthode Calphad avec la base de données TCHEA-1. Les calculs DFT ont été réalisés avec et sans magnétisme, cependant seulement les résultats avec magnétisme sont présentés dans les figures présentés en annexe A. Finalement, les résultats obtenus par DFT sont comparés avec les données obtenues à 1 K par la base de données TCHEA-1 en définissant comme état de référence la phase cfc pour chaque élément. La fiabilité de la base de données sera donc analysée avec cette étude.

La figure 3.17 illustre les résultats obtenus pour le système Co-Cr. L'enthalpie de mélange calculée est légèrement positive jusque 25 at.% de Cr, et devient négative ensuite. Le minimum est atteint pour

Système	SQS		TCHEA-1		Littérature		Ref
	L0	L1	L0	L1	L0	L1	
Co-Cr	-28,776	-59,319	22,514	-16,588	-806	-4,019	[111]
					-24,052	5,331	[112]
Co-Fe	-11,424	13,309	-11,542	18,889	-8,969	3,529	[114]
					-8,471	1,181	[113]
Co-Mn	8,708	-18,420	-3,485	-15,964	-23,756	-2,343	[115]
Co-Ni	-3,925	-2,693	-5,042	1,468	-800	0	[126]
Cr-Fe	-45,153	18,069	10,977	-1,408	28,872	32,711	[118]
					10,833	-1,410	[117]
Cr-Mn	-22,492	31,471	-19,252	-5	-19,088	0	[117]
Cr-Ni	-43,287	30,483	11,838	-22,819	-43,700	0	[120]
					8,347	29,895	[119]
					4,300	27,000	[127]
Fe-Mn	-15,827	7,695	-10,701	2,887	-13,107	0	[122]
					-7,762	-259	[121]
Fe-Ni	-24,036	-34,278	-26,239	-20,530	-12,054	11,082	[113]
					-9,349	-21,136	[123]
Mn-Ni	2,395	-2,566	-15,559	-6,597	-27,996	19,266	[124]

TABLEAU 3.8: Les paramètres L^0 et L^1 provenant du polynôme de Redlich-Kister pour les résultats DFT, les prédictions faites par la méthode Calphad et la base de données TCHEA1 et la littérature.

75 at.% de chrome, où l'enthalpie de mélange est égale à -9.7 kJ/mol-at. Cependant, en observant les résultats obtenus avec la base de données TCHEA-1, l'enthalpie de mélange est supposée positive pour toutes les compositions, atteignant 6.5 kJ/mol-at pour 33 at.% de chrome. Finalement, le volume, représenté dessous, a une déviation négative en comparaison à la droite de Vegard sur tout le domaine de compositions.

Pour le système Co-Fe, l'enthalpie de mélange est seulement positive pour des concentrations élevées en fer. Les valeurs provenant des calculs SQS et Calphad sont relativement proches (figure 3.18). L'enthalpie de mélange atteint -4 kJ/mol-at pour 50 at.% de fer. Cependant, le volume a une déviation positive par rapport à la loi de Vegard.

Le binaire Co-Mn est quant à lui coupé en deux domaines distincts, l'enthalpie de mélange est positive jusque 50 at.% de manganèse puis devient négative ensuite. Les résultats provenant de la base de données TCHEA-1 ont une tendance similaire mais l'ordre de grandeur est différent. De plus, la variation du volume en fonction de la composition est proche de celle obtenue par la loi de Vegard.

L'enthalpie de mélange est négative concernant le binaire Co-Ni pour les résultats obtenus par les méthodes DFT-SQS et Calphad. Le volume de la maille suit la loi de Vegard, ainsi aucune déviation

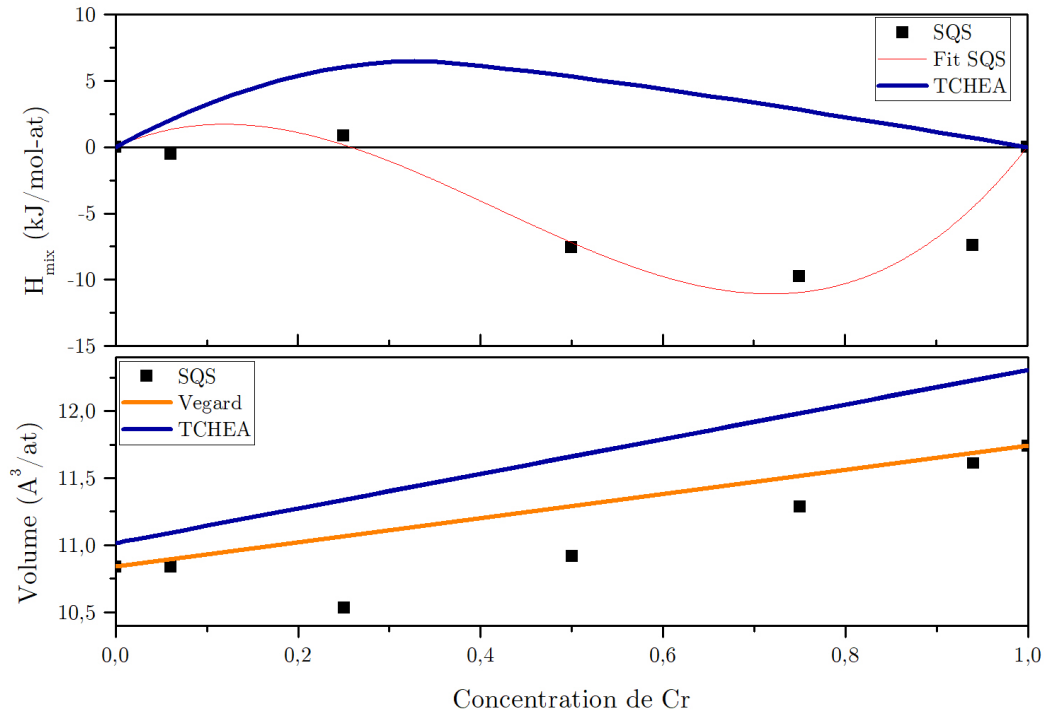


FIGURE 3.17: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{Å}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Co-Cr calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleus).

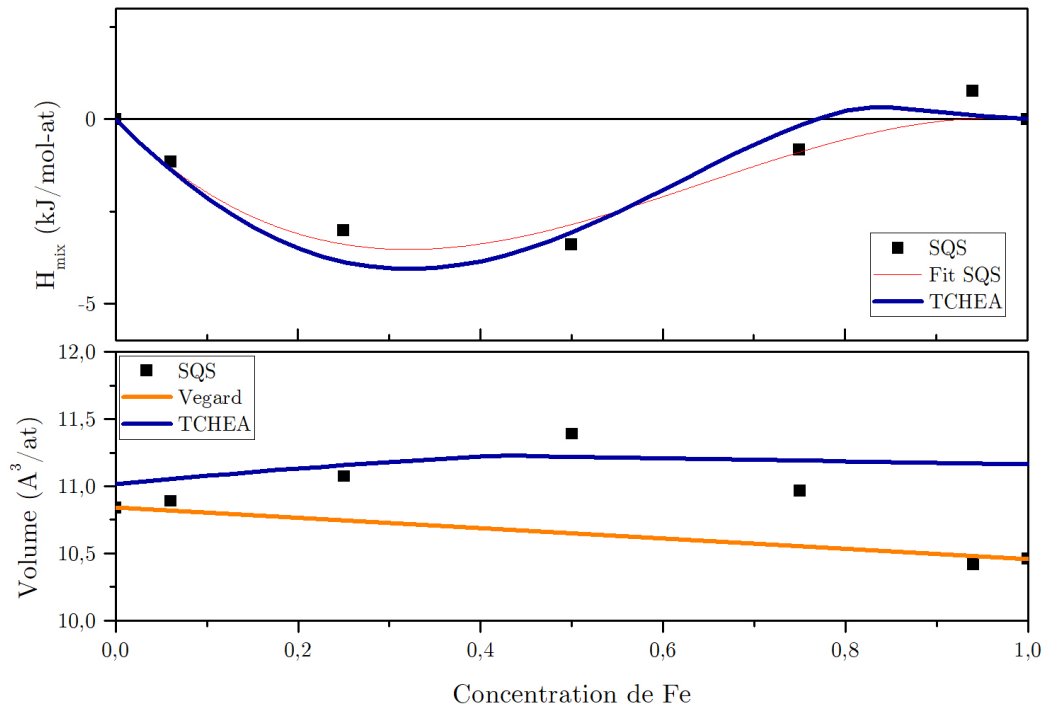


FIGURE 3.18: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{Å}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Co-Fe calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleus).

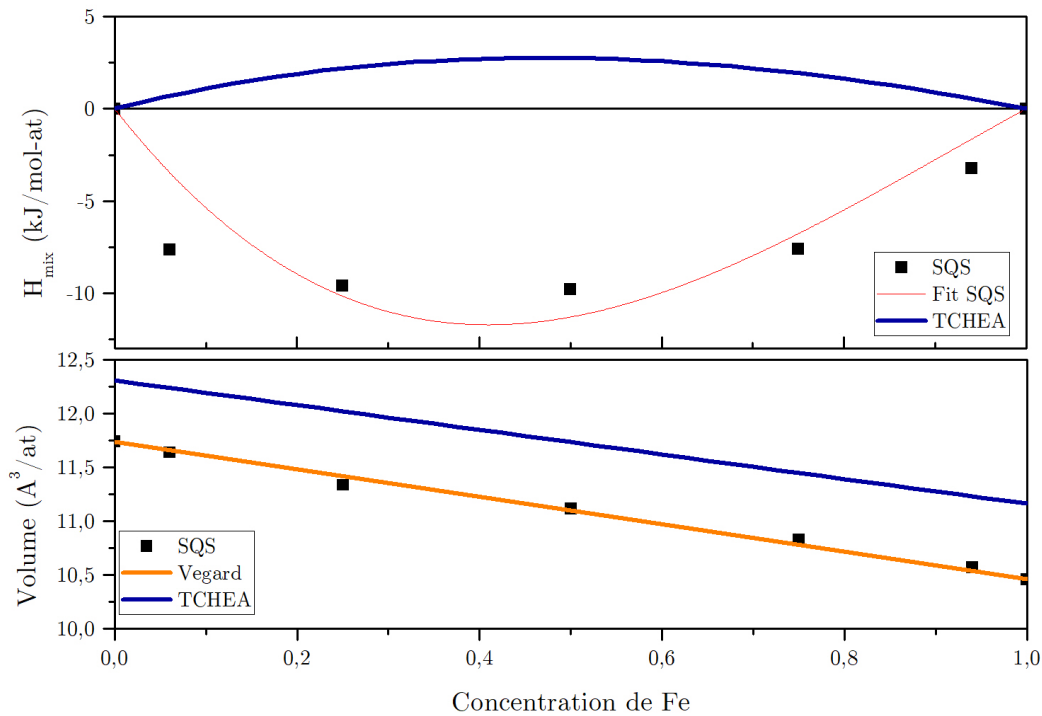


FIGURE 3.19: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{\AA}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Cr-Fe calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleus).

n'est présente malgré une enthalpie négative. De plus, il peut être remarqué que le volume du nickel pur est assez différent entre la base de données TCHEA-1 et la méthode DFT tandis que le volume du cobalt sont proches.

Néanmoins, pour le binaire Cr-Fe les résultats des deux méthodes sont opposés (figure 3.19). L'enthalpie de mélange est négative par les calculs DFT pour tout le système. De plus, les valeurs sont proches de -10 kJ/mol-at tandis que celles obtenues par la méthode Calphad sont positives (proche de 2 kJ/mol-at). Finalement, le volume suit la loi de Vegard.

Le système Cr-Mn a une enthalpie de mélange négative avec les deux méthodes. Cependant, les résultats obtenus par DFT montrent une certaine asymétrie. L'enthalpie de mélange est égale à -7.5 kJ/mol-at à 6 at.% de manganèse tandis qu'à 94 at.% elle n'est égale qu'à -0.7 kJ/mol-at. Ainsi, le fit permettant de déterminer les deux paramètres du polynôme de Redlich-Kister n'est pas optimal. Tandis que les résultats fournis par TCHEA-1 sont symétriques. De plus, il est intéressant de remarquer que le volume suit l'évolution de la loi de Vegard.

Concernant le binaire Cr-Ni, l'enthalpie de la phase cfc est négative. Les résultats fournis par les calculs DFT atteignent -10.5 kJ/mol-at à 25 at.% de nickel tandis que la base de données TCHEA-1 prédit une enthalpie positive jusque 75 at.%. Ce point est particulier car l'évolution du volume change

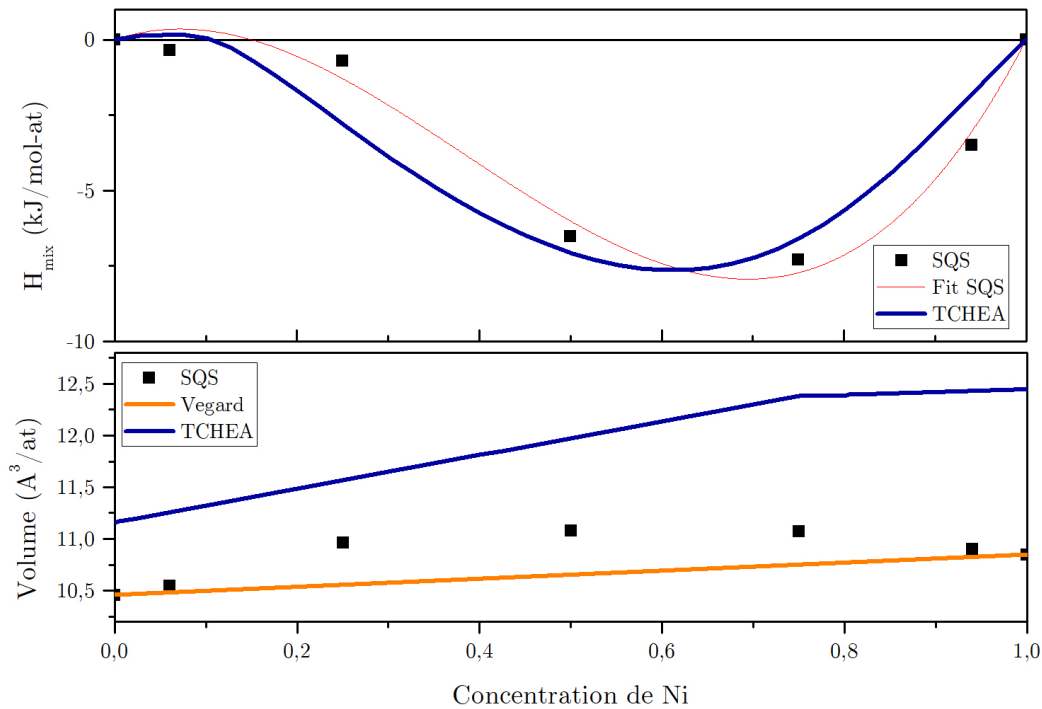


FIGURE 3.20: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{\AA}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Fe-Ni calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleus).

de direction pour les calculs Calphad. Quant aux résultats SQS, une légère déviation négative est observée par rapport à la droite de Vegard.

Les résultats SQS et TCHEA-1 indiquent la même tendance pour le binaire Fe-Mn, l'enthalpie de mélange est négative sur tout le domaine de compositions. En effet, l'enthalpie atteint -7.3 kJ/mol-at à 75 at.% de nickel et les valeurs obtenues par la méthode Calphad sont similaires. Cependant, la déviation du volume par rapport à la droite de Vegard est positive.

L'enthalpie de mélange du binaire Fe-Ni prédit par la base de données TCHEA-1 est aussi en accord avec les calculs DFT (figure 3.20). En effet, ΔH_m est proche de 0 kJ/mol-at jusque 20 at.% et devient négative ensuite, atteignant -7.5 kJ/mol-at . Tandis que la déviation du volume est positive par rapport à la loi de Vegard.

Finalement, pour le système Mn-Ni, les deux méthodes fournissent des résultats différents. L'enthalpie de mélange est légèrement positive pour les calculs DFT alors que pour la base de données TCHEA-1 l'enthalpie est négative atteignant même -7.6 kJ/mol-at à 60 at.% de nickel. La variation du volume suit approximativement la loi de Vegard, les points à 50 et 75 at.% sont quant à eux plus éloignés.

3.2.1.3 Discussion sur la modélisation des systèmes binaires

L'observation de l'enthalpie de mélange obtenue par calculs DFT et Calphad des dix binaires montre une grande disparité entre ces deux méthodes. Les plus grandes différences sont observées pour quatre systèmes (Co-Cr, Cr-Fe, Cr-Ni et Mn-Ni). Tout d'abord, pour le binaire Co-Cr, la base de données TCHEA-1 prédit une enthalpie de mélange toujours positive au contraire des calculs DFT. Cependant, lors de l'étude bibliographique sur ce système, l'enthalpie de mélange est prédite négative sur tout le domaine de compositions par les différents auteurs. De plus, la phase cfc est présente jusque 40 at.% de chrome à haute température. Ainsi, les données thermodynamiques provenant de la base de données semblent incorrectes malgré une bonne estimation du diagramme de phases. Pour le système Cr-Fe, il existe les mêmes différences. La base de données TCHEA-1 prédit une enthalpie positive alors qu'avec les calculs DFT celle-ci est négative (proche de - 10 kJ/mol-at). Cependant, l'étude bibliographique a montré quelques désagréments entre les différents auteurs. Même si ils indiquent une enthalpie de mélange positive, la zone correspondant à la phase cfc est très limitée, ne permettant pas d'obtenir des données expérimentales fiables. Les différentes études thermodynamiques se sont exclusivement intéressées à la phase cc représentant quasiment la totalité du diagramme de phases à haute température. Malgré cela, il peut être remarqué que la base de données TCHEA-1 est probablement basée sur la modélisation de Xiong *et al.* [118]. Finalement, pour le système Cr-Ni, les valeurs d'enthalpie de mélange sont aussi opposées entre ces deux méthodes. Lors de l'étude bibliographique, deux variations d'enthalpie ont pu être observées. Gustafson [119] prédit une enthalpie positive, alors que pour Chan [120] elle est négative. Les résultats de la base de données TCHEA-1 semblent ne suivre aucune de ces deux modélisations, mais l'enthalpie de mélange est quand même prédite positive. Alors que les résultats provenant des calculs DFT sont proches de ceux de Chan, même si l'asymétrie n'est pas représentée par la modélisation de Chan. La phase cfc n'est pas prédominante dans ces trois binaires, cependant leurs descriptions peuvent influencer les résultats aux ordres supérieurs. Finalement, pour le binaire Mn-Ni, la phase cfc est présente sur quasiment tout le domaine de composition à haute température. Cependant, la base de données TCHEA-1 indique une enthalpie de mélange négative alors que les résultats DFT sont proches de 0 kJ/mol-at. Lors de de l'optimisation faite par Guo [124], l'enthalpie de mélange est négative pour toutes les compositions. La comparaison de la description de la phase cfc par la base de données TCFE-7 par rapport à TCHEA-1, a mis en avant une enthalpie de mélange pour les systèmes binaires identique, à l'exception du binaire Mn-Ni. En effet, pour ce système l'enthalpie de mélange suit la description de Guo pour la base TCFE-7. Ainsi, pour ces deux bases de données, les valeurs prédites ne sont pas en accord avec les calculs DFT réalisés durant cette étude.

Pour d'autres systèmes les résultats sont en très bon accord avec les données fournies par la base de données TCHEA-1 et la littérature. Cela est le cas pour les systèmes Co-Fe, Co-Ni, Fe-Mn et Fe-Ni. Ces binaires ont comme point commun que la phase cfc est présente sur tout le domaine de composition. Pour les binaires Co-Fe et Fe-Ni, les deux méthodes fournissent des résultats identiques. L'enthalpie de mélange prédite par les différentes modélisations sont proches des résultats obtenus durant cette étude. Une légère déviation négative de l'enthalpie de mélange est présente pour le système Co-Ni, cela est correctement décrit par la base de données. Finalement, l'enthalpie de mélange est négative pour le binaire Fe-Mn. Malgré une différence de 1.5 kJ/mol-at le système est bien décrit par la base de données TCHEA-1.

Pour le binaire Co-Mn, la phase cfc est présente jusque 40 at.% de manganèse. Cependant, peu de données expérimentales sont disponibles et la modélisation de Huang [115] prédit une enthalpie de mélange négative pour toutes les compositions. La base de données TCHEA-1 indique quant à elle une enthalpie positive (proche de zéro) jusque 35 at.%, puis négative. Les résultats obtenus par DFT suivent cette tendance excepté pour le point à 50 at.%. Cela entraîne ainsi une mauvaise estimation du polynôme de Redlich-Kister. En conclusion, les résultats suivent la même tendance pour les deux méthodes, mais les valeurs sont différentes. Enfin, la description du binaire effectué par Lee [117] semble être utilisée par la base de données TCHEA-1. Les résultats obtenus par DFT sont aussi négatifs mais montrent une forte asymétrie qui n'est pas relevée par Lee.

Grâce à ces calculs, il est démontré que l'interaction de la phase cfc est attractive d'un point de vue enthalpique pour la plupart des systèmes. Les deux exceptions sont le point à 50 at.% du binaire Co-Mn et le binaire Mn-Ni où les valeurs sont relativement faibles. Pour les binaires Co-Cr, Cr-Fe et Cr-Ni, la base de données TCHEA-1 prédit une attraction répulsive pour toutes les compositions. Cela révèle la nécessité d'une meilleure description des données thermodynamiques et non seulement des diagrammes de phases. De plus, il peut être remarqué que les valeurs d'enthalpie de mélange (positive ou négative) n'ont aucun lien avec la déviation des volumes par rapport à la loi de Vegard. Par exemple, l'enthalpie de mélange peut être négative et la déviation positive (Co-Fe, Fe-Mn, Fe-Ni), ou négative (Co-Cr, Cr-Ni), ou même suivre la loi de Vegard (Cr-Mn, Co-Ni et Cr-Fe).

3.2.2 Étude systématique des systèmes ternaires

3.2.2.1 Comparaison des résultats DFT et Calphad

En réalisant des calculs DFT concernant la phase cfc pour quatre compositions des différents systèmes ternaires, l'enthalpie de mélange le long de trois différentes isoplèthes est ainsi obtenue. Ainsi,

pour chaque système, trois figures représentant ces sections sont tracées [76]. Les figures retraçant les résultats obtenus pour ces systèmes sont regroupées en annexe A. Les carrés noirs correspondent aux calculs DFT sans magnétisme, tandis que les carrés rouge proviennent des résultats de calculs DFT avec orientation de spin. Finalement, les traits noirs et rouges, proviennent des extrapolations des calculs DFT binaires sans et avec magnétisme, respectivement. Afin d'effectuer une analyse de la base de données TCHEA-1, l'évolution de l'enthalpie de mélange sur chaque isoplèthe des ternaires est tracé en bleu. Le trait fin correspond, quant à lui, à l'extrapolation des prédictions binaires effectuées par la base de données. Cela permettra ainsi de constater l'insertion de termes d'interaction ternaires pour ce système.

Concernant le premier système ternaire Co-Cr-Fe, l'enthalpie de mélange est toujours négative d'après les calculs DFT. En effet, lors des calculs sans magnétisme l'enthalpie de mélange est proche de -10 kJ/mol-at sur l'isoplèthe du cobalt. Ces valeurs restent relativement proche de l'extrapolation faite à partir des calculs binaires. Cependant, pour les calculs avec orientation de spin, le point à 50 at.% de cobalt s'écarte fortement de l'extrapolation, avec une valeur proche de -2 kJ/mol-at. Finalement, il peut être remarqué que les prédictions réalisées par la base de données TCHEA-1 sont de signe opposé aux calculs DFT. De plus, un terme d'interaction ternaire semble être ajouté pour une concentration proche de 50 at.% de cobalt. Un écart important fut déjà constaté concernant le binaire Cr-Fe. Concernant les deux autres isoplèthes de ce système ternaire, les calculs avec et sans magnétisme sont assez proche et semblent suivre les tendances obtenues par extrapolation. Quant aux prédictions Calphad, l'enthalpie de mélange est toujours prédite positive, en désaccord avec les calculs DFT.

L'étude du ternaire Co-Cr-Mn a mis en avant une prédiction correcte des valeurs d'enthalpie de mélange. En effet, les calculs DFT avec et sans magnétisme suivent les extrapolations effectuées à partir des calculs binaires. La seule exception provient du point à 50 at.% de cobalt avec une valeur, semble-t-il sous estimée par l'extrapolation. Les prédictions effectuées par la base de données TCHEA-1 sont, quant à eux, éloignées des prédictions. Cependant, aucun ou peu de termes d'interaction ont été incorporés pour ce système.

L'enthalpie de mélange des compositions ternaires du système Co-Cr-Ni est bien estimée pour extrapolation pour les calculs sans magnétisme. Cependant, lors de l'ajout du magnétisme des écarts importants sont remarqués. En effet un écart de 6 kJ/mol-at est observé pour les compositions à 50 at.% de cobalt et de nickel. Cela semble indiquer la présence d'interaction ternaire pour ce système, cependant les calculs Calphad indique le contraire.

Concernant le ternaire Co-Fe-Mn (figure B.4) et à l'opposé des ternaires précédents, les valeurs d'enthalpie de mélange pour ce système semblent correctement prédites par la base de données TCHEA-1. En effet, les valeurs d'enthalpie calculées avec magnétisme suivent les prédictions. De plus, des termes d'interaction relativement importants, ont été insérés dans la base de données afin d'obtenir cette description du ternaire. Tandis que les valeurs d'enthalpie pour les calculs sans magnétisme suivent assez fidèlement les extrapolations, quelques écarts sont constatés pour les calculs avec orientation de spin.

L'étude du système Co-Fe-Ni a mis en avant le fait que les calculs DFT sans magnétisme suivent parfaitement les prédictions effectuées grâce à l'extrapolation des binaires. Cependant, les résultats obtenus avec polarisation de spin sont assez éloignés. Par exemple, pour le point à 50 at.% de cobalt, un écart de plus de 10 kJ/mol-at est constaté entre l'extrapolation et le calcul DFT. Cependant, il peut être remarqué que les prédictions Calphad sont relativement proches des extrapolations avec magnétisme.

Pour le système Co-Mn-Ni, les valeurs d'enthalpie de mélange sont relative faibles en valeur absolue. Les calculs DFT sans magnétisme sont proches des extrapolations binaires, si ce n'est pas le cas pour toutes les compositions lors des calculs avec magnétisme. En effet, les valeurs d'enthalpie de mélange du ternaire CoMnNi ainsi que de l'alliage à 50 at.% de cobalt sont largement supérieures aux extrapolations. Lors de l'étude des prédictions réalisées par la base de données TCHEA-1, des termes d'interaction sont présent, mais ne semblent pas expliquer de telles différences.

Cependant pour le système Cr-Fe-Mn, les tendances sont plus lisibles. En effet, aucun terme d'interaction n'est utilisé dans la base de données pour ce système. Même si les prédictions effectuées ne sont pas en accord avec les calculs DFT réalisés. De plus, les calculs DFT avec et sans magnétisme suivent les différentes extrapolations. Quelques écarts sont constatés mais ne dépassant jamais les 2 kJ/mol-at pour ce système.

Les systèmes Cr-Fe-Ni et Cr-Mn-Ni ont des caractéristiques similaires lors de l'étude des calculs DFT. En effet les calculs avec et sans corrélation de spin restent assez éloignés des extrapolations binaires. De plus, les valeurs d'enthalpie de mélange obtenues avec magnétisme sont relativement proches de ceux sans magnétisme. Cependant, les prédictions réalisées par TCHEA-1 sont plus fidèles aux calculs DFT pour le système Cr-Mn-Ni.

Finalement, pour le système Fe-Mn-Ni, les valeurs obtenues par calcul DFT sans magnétisme sont équivalentes aux extrapolations binaires. Pour les calculs avec orientation de spin, le point à 50 at.% reste assez éloigné de l'extrapolation, ce qui moins le cas pour les autres compositions. Il peut être

remarqué que les valeurs d'enthalpie de mélange sont assez bien estimées par la base de données TCHEA-1 pour ce système.

3.2.2.2 Discussion sur la modélisation des systèmes ternaires

En analysant les résultats obtenus pour ces dix systèmes ternaires, il a pu être constaté une influence non négligeable du magnétisme lors des calculs DFT. En effet, des valeurs d'enthalpie de mélange semblent relativement sur-estimés lors de l'activation de l'orientation de spin. De plus, l'état magnétique de certaines compositions semble étrange. Pour cela, il est décidé de réaliser des calculs DFT avec orientation de spin non colinéaire sur des compositions où l'influence du magnétisme est importante. Ainsi, le système Co-Fe-Ni, comportant trois éléments magnétiques, correspond parfaitement à ces critères. Seul l'alliage ternaire CoFeNi et l'alliage à 50 at.% de fer fut calculé par cette méthode, les temps de calculs étant très importants.

Sur la figure 3.21, les nouvelles valeurs obtenues pour ces deux compositions sont tracées en orange. Tout d'abord, il peut être observé l'influence importante du magnétisme sur ce système, la valeur de l'enthalpie passant de 1 à -5.3 kJ/mol-at pour l'alliage ternaire et de 0 à -6.2 kJ/mol-at pour l'alliage à 50 at.% de fer. Ainsi avec ces premières observations, il est évident que les calculs avec orientation de spin colinéaire n'ont pas atteint l'état le plus stable pour ce système. De plus, ces nouvelles valeurs d'enthalpie de mélange correspondent aux extrapolations effectuées à partir des binaires. Ainsi, grâce à des calculs DFT avec orientation de spin non colinéaire, il est mis en évidence l'importance du magnétisme pour notre système, il est donc très difficile d'être certain d'avoir obtenu l'état le plus stable lors de certains calculs.

L'étude précédente a mis en avant les écarts importants d'enthalpie de mélange pour certaines compositions entre les calculs DFT et l'extrapolation des résultats pour les binaires. Les alliages provenant des systèmes CoCrFe, CoCrMn, CoCrNi, CoMnNi et CrFeNi sont les plus touchés par ces écarts. Dans chacun des cas, un ou plusieurs éléments magnétiques est présent en concentration élevé. Ainsi, la valeur de l'enthalpie de mélange obtenue ne correspond sans doute pas à l'état le plus stable thermodynamiquement.

De plus en observant les autres systèmes ternaires, il peut être remarqué que les extrapolations binaires prédisent correctement l'enthalpie de mélange des compositions ternaires sans magnétisme. A l'exception de deux systèmes (Co-Cr-Mn et Cr-Mn-Ni), mais la qualité des ajustements semble être la cause de ces écarts. La différence d'enthalpie de mélange entre la prédiction et les calculs est de 10 kJ/mol - at pour la composition à 50 at.% de cobalt du ternaire Co-Cr-Fe. Alors que pour la

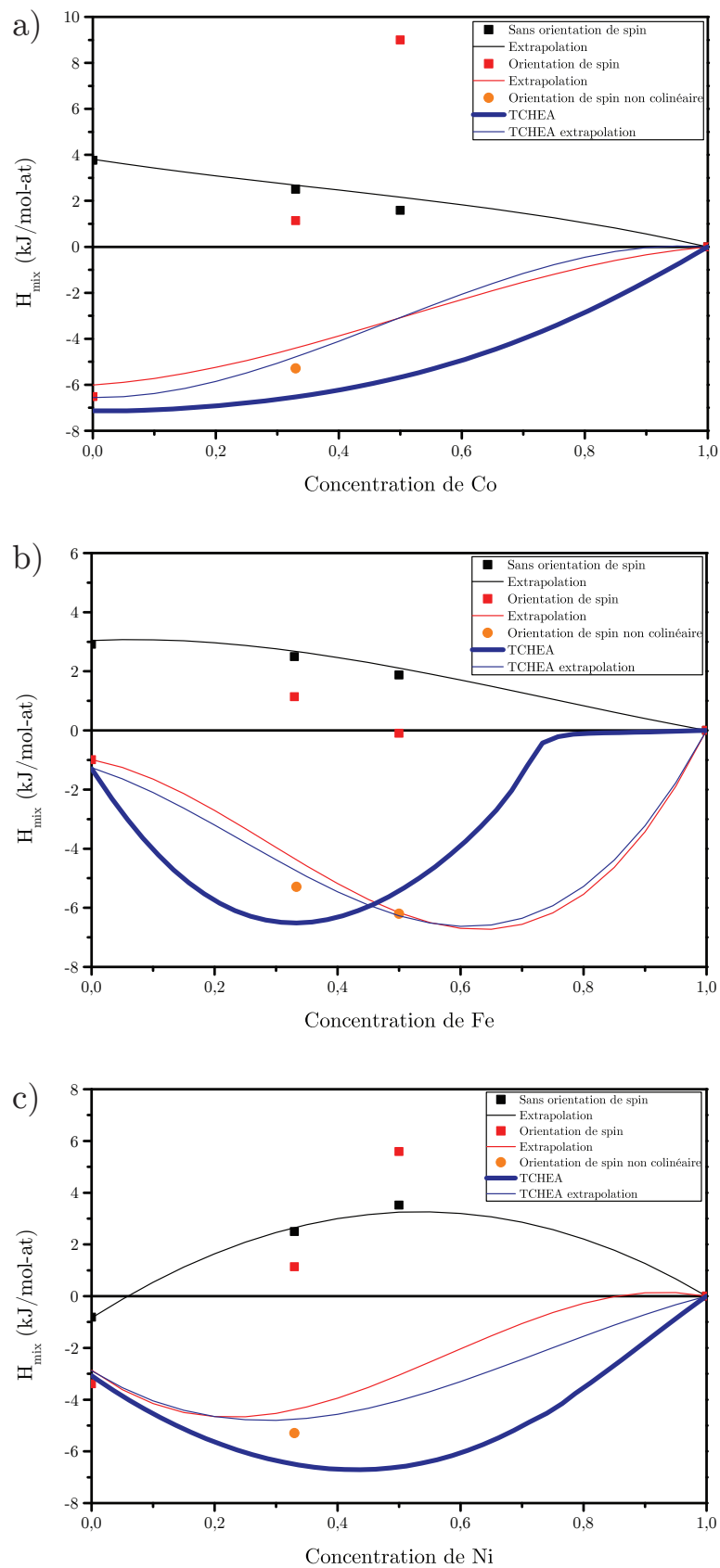


FIGURE 3.21: Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Fe-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).

composition à 50 at.% de chrome, où l'influence du magnétisme est moindre, les calculs DFT sont proches de l'extrapolation.

Finalement, lors de l'étude bibliographique de la modélisation Calphad de ces systèmes ternaires, il est montré par certains auteurs la non nécessité d'utiliser des termes d'interactions ternaires. En effet Huang [128] et Zhang [129] n'utilise aucun terme d'interaction ternaire pour les systèmes Co-Fe-Mn et Fe-Mn-Ni, respectivement. De plus, lors de certaines modélisation, il est constaté que des termes d'interactions très élevés sont utilisés afin de compenser une moins bonne description des systèmes binaires [130, 131].

Cette étude a donc permis de valider le fait qu'aucune interaction ternaires ne soit significative pour ce système. Ainsi, à partir d'une bonne description des systèmes binaires, il est possible d'en déduire des propriétés thermodynamiques pour les systèmes ternaires.

3.2.3 L'enthalpie de mélange pour le système quinaire

3.2.3.1 Présence d'interactions d'ordre supérieur ?

Grâce aux calculs précédents, aucune interaction ternaires n'a été constatée. Bien que, la présence d'interactions quaternaire ou quinaire peut toujours être possible, dans la plupart des cas ces termes sont négligés. Ainsi, des calculs DFT avec orientation de spin non colinéaire ont été réalisés sur les cinq compositions équimolaires quaternaires et sur la composition quinaire équimolaire.

Ainsi, six compositions ont été testées, et l'enthalpie de mélange est toujours négative. L'extrapolation des binaires semble prédire correctement l'enthalpie pour les systèmes Co-Cr-Fe-Mn, Co-Cr-Mn-Ni et Co-Fe-Mn-Ni avec un intervalle inférieur à 1 kJ/mol-at. Cependant, pour les quaternaires Co-Cr-Fe-Ni et Cr-Fe-Mn-Ni la valeur de l'enthalpie de mélange est plus élevée que les prédictions. La différence atteint 3 kJ/mol-at pour le quaternaire sans manganèse (tableau 3.9). Ces différences peuvent sans doute s'expliquer par l'importance du magnétisme pour ces deux quaternaires. Pour le quinaire Co-Cr-Fe-Mn-Ni, la valeur obtenue avec extrapolation des binaires est plus stable. Mais la différence n'est que de 1,4 kJ/mol-at (tableau 3.9).

Finalement, il est montré grâce à ces calculs qu'il est possible d'estimer l'enthalpie de mélange du système quinaire grâce aux modélisations des binaires.

Système	ΔH_m (kJ/mol-at)	$\Delta H_{extrapolation}$ (kJ/mol-at)	$\Delta H_m - \Delta H_{extrapolation}$ (kJ/mol-at)
Co-Cr	-7.69		
Co-Fe	-3.39		
Co-Mn	3.19		
Co-Ni	-0.99		
Cr-Fe	-9.78		
Cr-Mn	-4.13		
Cr-Ni	-9.72		
Fe-Mn	-3.95		
Fe-Ni	-6.52		
Mn-Ni	0.73		
Co-Cr-Fe	-6.66	-9.27	2.62
Co-Cr-Mn	-4.09	-3.83	-0.26
Co-Cr-Ni	-4.68	-8.18	3.50
Co-Fe-Mn	-1.34	-1.84	0.50
Co-Fe-Ni	-5.29	-4.84	-0.45
Co-Mn-Ni	3.33	1.30	2.03
Cr-Fe-Mn	-7.37	-7.94	0.57
Cr-Fe-Ni	-7.27	-11.56	4.30
Cr-Mn-Ni	-3.98	-5.83	1.85
Fe-Mn-Ni	-2.69	-4.33	1.64
Co-Cr-Fe-Mn	-5.79	-6.44	0.64
Co-Cr-Fe-Ni	-6.40	-9.52	3.12
Co-Cr-Mn-Ni	-3.94	-4.65	0.71
Co-Fe-Mn-Ni	-2.86	-2.73	-0.13
Cr-Fe-Mn-Ni	-6.42	-8.34	1.92
Co-Cr-Fe-Mn-Ni	-5.50	-6.88	1.37

TABLEAU 3.9: Valeurs des enthalpies de mélanges pour les différents alliages équimolaires obtenus par calcul DFT-SQS où par extrapolation des systèmes binaires et ternaires.

3.2.3.2 Influence de chaque élément sur l'enthalpie de mélange

Ainsi, grâce aux différents résultats, l'enthalpie de mélange pour toutes les compositions du système peut être prédite. Basé sur le calcul des isoplèthes, l'influence de chaque élément sur l'enthalpie est représentée sur la figure 3.22. Le quaternaire CoCrFeNi a la plus faible valeur d'enthalpie (-9 kJ/mol-at) alors que le quaternaire sans chrome a une enthalpie de -2,8 kJ/mol-at. Comme on peut le voir sur la figure 3.22, l'ajout de manganèse ou de cobalt tend à augmenter l'enthalpie, au contraire du fer, du chrome et du nickel. Le changement de pente apparaît à différente concentration en fonction de l'élément. Par exemple, le minimum pour le fer est à 50 at.%, mais pour le nickel celui-ci correspond à la composition équimolaire et pour le chrome à 30 at.%. Ainsi, afin d'obtenir une phase cfc la plus stable possible, il semble nécessaire de diminuer la concentration de cobalt et de manganèse. Tout en ayant une concentration de fer et chrome assez élevée et une concentration de nickel relativement faible. Ces résultats montrent un effet thermodynamique différent des éléments par rapport au diagramme de phases. Cependant, même si la phase cfc est plus stable d'un point de vue enthalpique, la

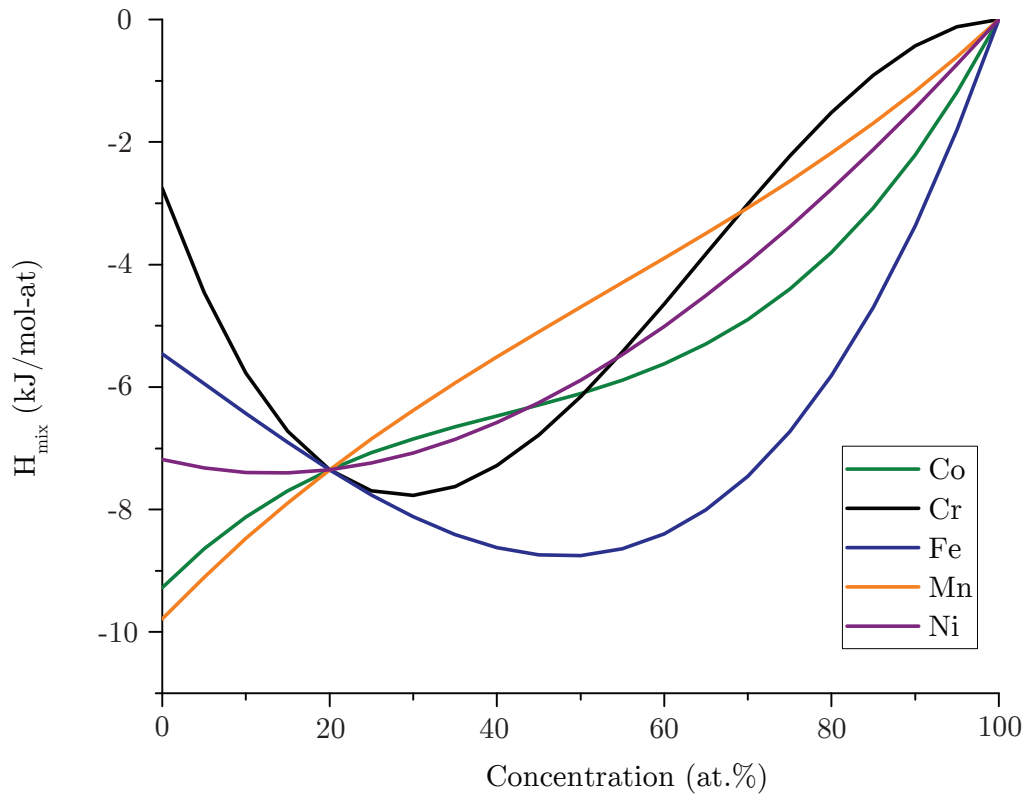


FIGURE 3.22: Représentation de l'enthalpie de mélange obtenue après extrapolation des résultats SQS binaires pour les différentes isoplèthes.

microstructure est basée sur la compétition entre chaque phase. Ainsi, diminuer l'enthalpie de mélange de la phase cfc ne garantit pas nécessairement la formation d'une solution solide unique cfc.

En effet, par exemple, l'alliage CrFeMnNi ayant une enthalpie de mélange inférieure à -9 kJ/mol-at ne forme pas une solution solide cfc à haute température. Finalement, cette étude a mis en avant l'effet du fer sur la stabilité de la phase cfc, ce qui n'apparaît pas dans l'étude des diagrammes de phases.

3.2.3.3 Compétition entre l'enthalpie et l'entropie

Le terme "alliages à haute entropie" provient du fait que Yeh suggéra que l'entropie de configuration joue un rôle important dans la stabilisation de la solution solide [1]. L'entropie de configuration à 1273 K correspond à -17 kJ/mol-at pour l'alliage CoCrFeMnNi. L'enthalpie de mélange est égale à -6.9 kJ/mol-at si on se base sur le résultat de l'extrapolation des binaires. La contribution de l'entropie de configuration est donc égale à 70% de l'énergie totale à 1273 K. Lorsque la température diminue à 873 K, la part de l'entropie correspond toujours à plus de 60% de l'énergie totale. Ainsi, l'enthalpie de mélange joue un rôle dans la stabilité de la solution solide pour les alliages fortement concentrés même si à haute température son rôle ne correspond plus qu'à 30% de l'énergie totale.

Récapitulatif :

- L'influence du magnétisme sur ce système a été mise en lumière lors de calculs DFT avec orientation de spin non colinéaire. Ainsi, il est important d'avoir un regard critique concernant les résultats obtenus par DFT,
- L'analyse des enthalpies de mélange pour les dix binaires a permis de constater une interaction attractive de la phase cfc pour ce système.
- Cependant, des écarts importants ont été remarqués par rapport aux prédictions effectuées avec la base de données TCHEA-1,
- Grâce à l'étude des systèmes ternaires, quaternaires, aucune interaction significative n'a été constatée,
- Il est donc possible d'estimer l'enthalpie de mélange pour toutes les compositions du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni grâce à une bonne description des dix binaires,
- Finalement, l'enthalpie de mélange représente environ 30% de l'énergie totale à 1273 K pour l'alliage CoCrFeMnNi.

3.3 Résumé et conclusion

Le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni a été étudié d'un point de vue thermodynamique durant cette thèse. Dans un premier temps, le domaine de la solution solide cfc fût analysé grâce à la méthode Calphad et la base de données TCHEA-1 développée par *Thermo-Calc*. La représentation par isoplèthe a mis en avant le rôle de chaque élément sur le domaine de solution solide cfc. En effet, le cobalt et le nickel permettent une stabilisation de la phase cfc, au contraire du chrome et du manganèse. Quant au fer, son influence sur la solution solide cfc est neutre. Grâce à l'élaboration et la caractérisation de douze alliages, la validité des calculs Calphad fût vérifiée. En effet, le domaine de la solution cfc est correctement prédit par la base de données TCHEA-1, cependant une sous-estimation de la stabilité de la phase σ est observée. Ce phénomène semble provenir de la modélisation de la phase σ du binaire Cr-Mn. Suite à ces vérifications, une représentation du diagramme de phases quinaire est réalisée grâce au calcul de l'état stable pour 10 626 compositions à 1273 et 1373 K. Cette représentation a permis de confirmer le rôle de chaque élément sur la stabilité de la phase cfc mais aussi de constater des effets couplés, en particulier du chrome et du manganèse. Suite à cette étude, l'évolution de l'enthalpie de mélange, en fonction de la composition et du nombre d'élément, est calculé par DFT-SQS. Ces calculs

ont permis ainsi de constater le rôle de chaque élément sur la stabilité de la solution solide d'un point de vue enthalpie, mais aussi de vérifier l'absence de termes d'interaction ternaire et quaternaire. De plus, le calcul de l'enthalpie de mélange de l'alliage quinaire équimolaire a permis de constater que l'entropie de configuration représente presque 70% de l'énergie totale du système à 1273 K. Finalement, cette analyse par DFT a mis en avant les problèmes de calculs liés au magnétisme pour le système d'étude. Il est donc important de garder à l'esprit que l'état stable thermodynamiquement n'est peut être pas atteint lors d'un calcul avec polarisation de spin.

Étude des propriétés mécaniques du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni

Sommaire

4.1	Stratégie de l'étude	114
4.2	Évolution du volume de la maille cfc en fonction de la composition	119
4.2.1	Étude de la reproductibilité des résultats	119
4.2.2	Influence des éléments	121
4.3	Étude de l'évolution des propriétés mécaniques	128
4.3.1	Mise en place de la procédure expérimentale	128
4.3.2	Analyse des résultats obtenus par nano-indentation	139
4.4	Modélisation du durcissement par solution solide : vers une optimisation des alliages à haute entropie	147
4.4.1	Description du modèle	148
4.4.2	Choix des paramètres d'entrée	150
4.4.3	Calcul de la limite d'élasticité	157
4.5	Résumé et conclusion	161

Après une étude du domaine de stabilité de la solution solide cfc, l'influence des différents éléments sur le durcissement par solution solide pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni est analysée dans le but de permettre une optimisation des propriétés mécaniques. Ainsi, la première étape consiste à définir les compositions à élaborer en fonction des résultats obtenus précédemment, cela permettant de réaliser une étude complète. Ensuite, l'évolution du volume de la maille cfc sera étudiée afin d'observer le rôle de chaque élément sur cette propriété. Enfin, la dureté de chaque échantillon sera mesurée par nano-indentation. Finalement, un modèle permettant une prédiction fiable de la limite d'élasticité en fonction de la composition sera utilisée, amenant à l'optimisation des AHE.

4.1 Stratégie de l'étude

Dans le but de quantifier le rôle de chaque élément sur le durcissement par solution solide, il est décidé de se concentrer sur les cinq isoplèthes (présentées en figure 3.2) afin de définir les compositions à étudier, cela permettant de faire varier la concentration d'un élément tout en gardant les autres en proportions équimolaires. La variation de ces quatre éléments sera moindre et permettra de mettre en évidence le rôle majeur de l'élément d'étude. Il sera évidemment important de garder à l'esprit que les quatre autres éléments peuvent jouer un rôle dans l'évolution des propriétés.

Comme observé au chapitre 3.1, le domaine de solution solide cfc est vaste, permettant ainsi l'étude de nombreuses compositions différentes afin de réaliser une analyse fine. Il est donc nécessaire d'utiliser une méthode permettant la mesure de propriétés mécaniques de façon rapide tout en ayant une bonne reproductibilité. La nano-indentation a été choisie pour réaliser ces essais, car elle permet de réaliser de nombreux essais de façon automatisée sur des échantillons uniquement coulés et homogénéisés. Les traitements thermomécaniques afin d'obtenir des tailles de grains comparables, dont les conditions sont à adapter en fonction de la composition, ne sont donc pas nécessaires. Cette méthode s'est montrée fiable et permettra de caractériser de façon précise la dureté et le module d'élasticité de la phase cfc pour différentes compositions.

Les différents alliages présentés ci-dessous ont été élaborés par fusion par induction, puis recuits pendant 6 jours à 1373 K (chapitre 2.2.1). Tous les alliages ont ensuite été caractérisés par DRX et MEB-EDS afin d'analyser la structure cristalline ainsi que la composition nominale de la ou des phases. Concernant les alliages biphasés, une analyse EBSD a été réalisée en supplément. Finalement, un test d'aimantation simple est effectué sur chaque alliage grâce un aimant de plusieurs kilogrammes. Un tableau regroupe toutes les données expérimentales obtenues pour chaque alliage ainsi que leurs dénominations utilisées dans la suite de l'étude (tableau 4.1). La dénomination prend en compte

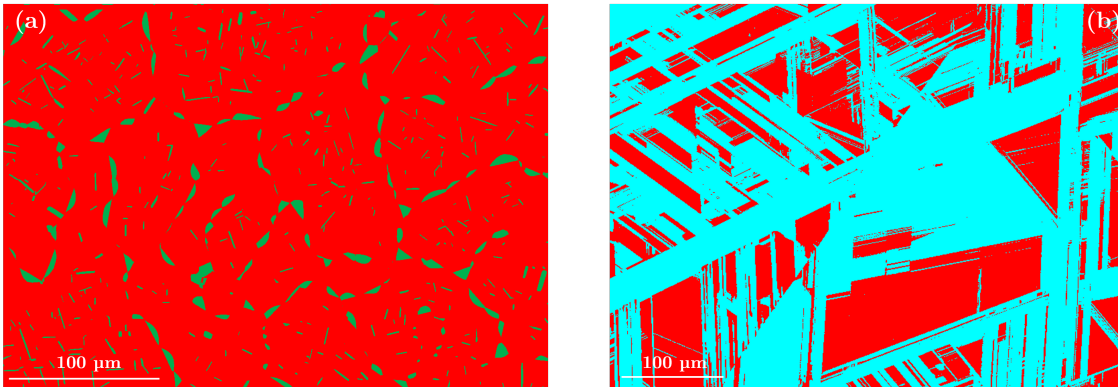


FIGURE 4.1: Images EBSD des alliages CrFeMnNi (a) et Co70 (b) recuits 6 jours à 1373 K. La phase cfc est représentée en rouge tandis que la phase cc est indiquée en vert et la phase Co ϵ en bleu.

l'élément étudié ainsi que sa concentration, par exemple l'alliage nommé Mn50 correspond à un alliage présent sur l'isoplèthe du manganèse avec une concentration de 50 at.% Mn, tandis que les autres éléments sont en proportions équimolaires.

Ainsi, grâce à l'isoplèthe du cobalt (figure 3.2-a), l'influence du cobalt sera étudiée avec l'analyse de six compositions différentes allant du quaternaire sans cobalt à l'alliage Co70. Comme prédit par les calculs Calphad, les alliages nommés Co10, CoCrFeMnNi, Co30 et Co50 forment une solution solide cfc. L'alliage quaternaire CrFeMnNi est quant à lui biphasé cfc + cc. Cependant, la phase cfc représente plus de 90 % de l'alliage (figure 4.1-a). Ainsi, l'étude de cette phase cfc de concentration proche du quaternaire équimolaire pourra être réalisée par nano-indentation (tableau 4.1).

Tel que vu au chapitre 3.1.3.2, l'alliage nommé Co90 subit une transformation martensitique au refroidissement et la proportion de la phase cfc n'est que de 22 %, rendant l'étude de la phase cfc impossible sans interférence avec la phase ϵ Co. Bien que l'alliage nommé Co70 subisse lui aussi cette transformation, la fraction de phase cfc est plus importante (36 %). L'image EBSD de cet alliage (figure 4.1-b) permet de confirmer que la taille des grains cfc est suffisamment grande pour permettre une analyse de cet échantillon par nano-indentation. Ainsi, l'influence du cobalt sur les propriétés de la solution solide pourra être analysée grâce à quatre solutions solides cfc, dont l'équimolaire. L'étude de la phase cfc pour les deux alliages biphasés permettra d'obtenir des points supplémentaires afin de confirmer l'influence du cobalt.

Concernant le chrome, l'étendue du domaine de solution solide est plus restreinte (figure 3.2-b), la concentration de chrome se limitant à 25 at.%. Cependant, à l'inverse du quaternaire CrFeMnNi, l'alliage CoFeMnNi forme une solution solide unique. L'influence du chrome sur le durcissement par solution solide sera donc étudiée grâce aux alliages nommés CrFeMnNi, Cr5, Cr15, CoCrFeMnNi et Cr25. De plus, l'alliage concentré en chrome (42 at.%) étudié précédemment et formant une structure cfc + σ (figure 3.5) sera analysé. En effet, la phase cfc de cet alliage est de taille suffisamment

importante pour une étude par nano-indentation. La phase cfc ayant une concentration en chrome de l'ordre de 30 at.% tout en gardant la proportion des autres éléments quasi-équimolaire (tableau 4.1), l'étude de cet alliage permettra de compléter les données obtenues pour l'isoplèthe du chrome.

Pour l'isoplèthe du fer (figure 3.2-c), le domaine de solution est continu, permettant un choix de compositions allant du quaternaire CoCrMnNi au fer pur. Les compositions allant du quaternaire CoCrMnNi à l'alliage nommé Fe90, en passant par les alliages Fe10, CoCrFeMnNi, Fe30, Fe50 et Fe70 seront étudiées. Cependant, lors de l'étude des alliages à forte concentration de fer, la phase cc est apparue. La phase cfc stable à hautes températures n'a en effet pas pu être conservée lors du refroidissement de l'alliage. L'alliage nommé Fe90 est quant à lui purement cubique centré alors que l'alliage Fe70 est biphasé cc + cfc (figure 4.2). L'analyse de la phase cfc de l'alliage Fe70 sera cependant impossible, au vu de la taille de la phase (figure 4.3). Ainsi, l'analyse précise de la solution solide cfc sera réalisée par l'étude de cinq alliages, dont le quinaire équimolaire, avec une concentration en fer de 0 à 50 at.%.

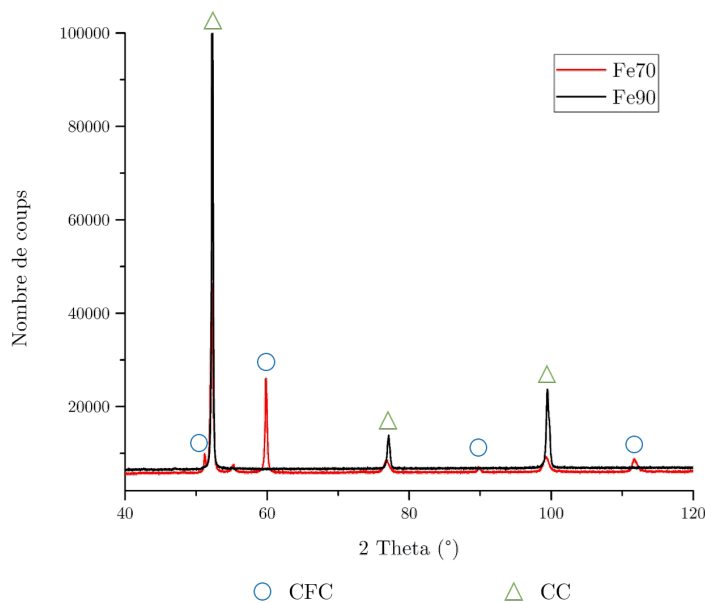


FIGURE 4.2: Diffractogramme des alliages Fe70 et Fe90.

L'étude du manganèse sera ainsi assez similaire à celle du fer, cinq alliages permettront d'analyser le rôle de cet élément sur la solution solide. En effet, les compositions CoCrFeNi, Mn10, CoCrFeMnNi, Mn30 et Mn50 formant une solution solide cfc seront étudiées.

Enfin, l'influence du nickel sur les diverses propriétés de la solution solide cfc a pu être analysée précédemment par Laurent-Brocq *et al.* sur onze compositions différentes [50]. Cependant, afin d'analyser tous les échantillons selon la même procédure pour ainsi garantir une meilleure comparaison, les

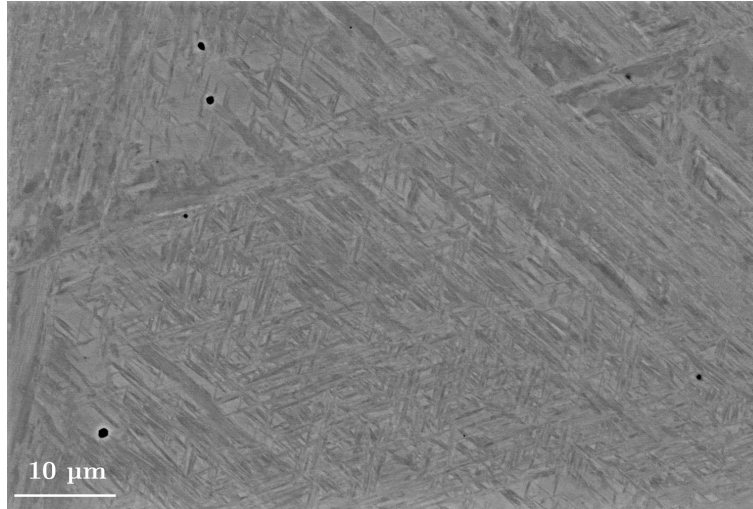


FIGURE 4.3: Image MEB-BSE de l'alliage Fe70 permettant d'observer les phases cfc et cc.

alliages nommés Ni60 et Ni92 seront de nouveau analysés. Enfin, la phase cfc représentant 65 % du quaternaire CoCrFeMn sera étudiée (figure 3.5).

En conclusion, l'étude de l'influence de la composition sur les propriétés de la solution solide cfc du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni est entreprise grâce à l'analyse par nano-indentation de 24 compositions différentes, passant des alliages quaternaires à des solutions solides diluées.

Nom	Caractérisation											Propriétés mécaniques					
	Composition nominale (at.%)					% CFC	Composition de la phase cfc (at.%)					Paramètre de maille (nm)	Phase ferro-magnétique	Dureté (GPa)	Incertitude (GPa)	Module d'élasticité réduit (GPa)	Incertitude (GPa)
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni		Co	Cr	Fe	Mn	Ni						
CrFeMnNi	0	25	25	25	25	94	0	23.8 (1)	24.9 (1)	25.8 (1)	25.5 (1)	0.3622 (2)	Non	2.12	0.10	120	4
Co10	10	22.5	22.5	22.5	22.5	100	10	23.1	22.5	22.5	21.9	0.3609 (2)	Non	2.50	0.07	157	9
CoCrFeMnNi	20	20	20	20	20	100	20	20.3	20	20.3	19.4	0.3601 (2)	Non	2.52	0.07	158	6
Co30	30	17.5	17.5	17.5	17.5	100	29.7	18.1	17.5	17.7	17	0.3593 (2)	Non	2.53	0.07	164	12
Co50	50	12.5	12.5	12.5	12.5	100	49.6	12.8	12.5	12.7	12.4	0.3576 (2)	Non	2.74	0.11	145	7
Co70	70	7.5	7.5	7.5	7.5	36	69.4	7.7	7.7	7.7	7.5	0.3562 (2)	Oui	3.33	0.20	137	12
Co90	90	2.5	2.5	2.5	2.5	23	89.6	2.6	2.7	2.6	2.5	0.3556 (2)	Oui				
CoFeMnNi	25	0	25	25	25	100	25.1	0	25	25.2	24.7	0.3603 (2)	Non	2.07	0.07	137	12
Cr5	23.75	5	23.75	23.75	23.75	100	23.7	5.2	23.9	24.2	23	0.3602 (2)	Non	2.41	0.05	152	9
Cr15	21.25	15	21.25	21.25	21.25	100	21.2	15.3	21.3	21.6	20.6	0.3601 (2)	Non	2.53	0.06	159	5
Cr25	18.75	25	18.75	18.75	18.75	100	18.7	25.5	18.7	18.9	18.2	0.3605 (2)	Non	2.50	0.05	158	7
Cr42	14.5	42	14.5	14.5	14.5	31	15.7 (1)	30.3 (1)	15.7 (1)	17.1 (1)	21.2 (1)	0.3609 (2)	Non	2.74	0.15	160	6
CoCrMnNi	25	25	0	25	25	100	24.9	25.6	0	25.1	24.4	0.3616 (2)	Non	3.22	0.06	168	6
Fe10	22.5	22.5	10	22.5	22.5	100	22.3	23	10	22.8	21.9	0.3609 (2)	Non	2.85	0.09	162	8
Fe30	17.5	17.5	30	17.5	17.5	100	17.4	18.1	29.8	17.7	17	0.3601 (2)	Non	2.41	0.06	180	3
Fe50	12.5	12.5	50	12.5	12.5	100	12.7	13	49.5	12.6	12.2	0.3593 (2)	Non	1.94	0.05	140	14
Fe70	7.5	7.5	70	7.5	7.5		8.1	10.4	64.6	6.4	10.6	0.3588 (2)	Oui				
CoCrFeNi	25	25	25	0	25	100	24.9	25.5	25.1	0	24.5	0.3575 (2)	Non	2.37	0.06	147	8
Mn10	22.5	22.5	22.5	10	22.5	100	22.4	23	22.6	10.2	21.8	0.3594 (2)	Non	2.55	0.07	170	5
Mn30	17.5	17.5	17.5	30	17.5	100	17.4	17.9	30.3	17.4	17	0.3616 (2)	Non	2.46	0.08	158	6
Mn50	12.5	12.5	12.5	50	12.5	100	12.6	12.3	12.7	50.2	12.2	0.3644 (2)	Non	2.31	0.06	103	5
CoCrFeMn	25	25	25	25	0	65	26.5 (2)	22.0 (2)	26.0 (2)	25.5 (1)	0	0.3596 (2)	Non	3.54	0.12	149	4
Ni60	10	10	10	10	60	100	10.4	10.5	10.4	9.6	59.1	0.3579 (2)	Oui	2.94	0.08	172	5
Ni92	2	2	2	2	92	100	2.1	2.1	2.2	2.4	91.2	0.3539 (2)	Oui	1.99	0.06	165	6

TABLEAU 4.1: Données expérimentales pour les alliages élaborés et recuits à 1373 K pendant 6 jours. La fraction volumique de la phase cfc, la composition chimique et le paramètre de maille ont été mesurés respectivement par EBSD, MEB-EDS et DRX. Les propriétés mécaniques ont, quant à elles, été obtenues par des essais de nano-indentation.

4.2 Évolution du volume de la maille cfc en fonction de la composition

Avant d'étudier les propriétés mécaniques des compositions précédemment citées, il est intéressant de se pencher sur l'évolution du volume de la maille cfc en fonction de la composition. En effet, la distorsion de la maille a pour conséquence d'augmenter le durcissement par solution solide des AHE. L'évolution du volume de la maille en fonction de la composition est, en général, modélisée par une loi de Vegard [56]. Toutefois, cela ne semble pas permettre de décrire correctement cette évolution sur un large domaine de compositions [50]. Grâce à l'analyse par DRX des alliages élaborés durant cette étude, l'évolution du volume de la maille cfc en fonction de la composition pourra être observée, cela permettant ainsi de confirmer ou non l'utilisation d'une loi de Vegard pour ces alliages.

Tout d'abord, une analyse de la reproductibilité des résultats est entreprise, permettant ainsi d'obtenir une barre d'erreur cohérente. Ensuite, l'influence des éléments sur le volume de la phase cfc sera analysée.

4.2.1 Étude de la reproductibilité des résultats

Les volumes de mailles pour les différents alliages sont obtenus par deux méthodes décrites au chapitre 2.2.2.1. La première méthode consiste à calculer le volume de la maille indépendamment pour chaque pic puis à en faire une moyenne tandis que la seconde consiste à réaliser un affinement Rietveld sur l'ensemble du diffractogramme. Afin de déterminer la reproductibilité des mesures mais aussi de choisir le type de méthode de traitement des données à employer pour les différents alliages, deux études sont ainsi menées.

Premièrement, le même échantillon est analysé plusieurs fois sur la même machine en utilisant le même programme d'acquisition. Cela permet ainsi de déterminer l'erreur relative due à la mesure mais aussi à la méthode d'extraction des paramètres de maille. L'alliage nommé Co50 est ainsi analysé trois fois par DRX. Lors de l'extraction des angles de diffraction, le volume moyen de la maille cfc obtenu pour cette composition est de 11.410 \AA^3 avec un écart relatif de 0.22 %, tandis qu'avec l'affinement Rietveld le volume prédit est de 11.432 \AA^3 , cette fois avec un écart relatif de 0.02 %. Ainsi, les estimations réalisées par affinement Rietveld sont déclarées plus reproductibles et plus fiables.

Deuxièmement, plusieurs échantillons de même composition mais ayant subi des traitements thermiques différents sont analysés. Cela permet d'observer l'évolution due au processus d'élaboration et à la taille des grains. Les trois alliages équimolaires obtenus après, pour l'un, un recuit de longue durée

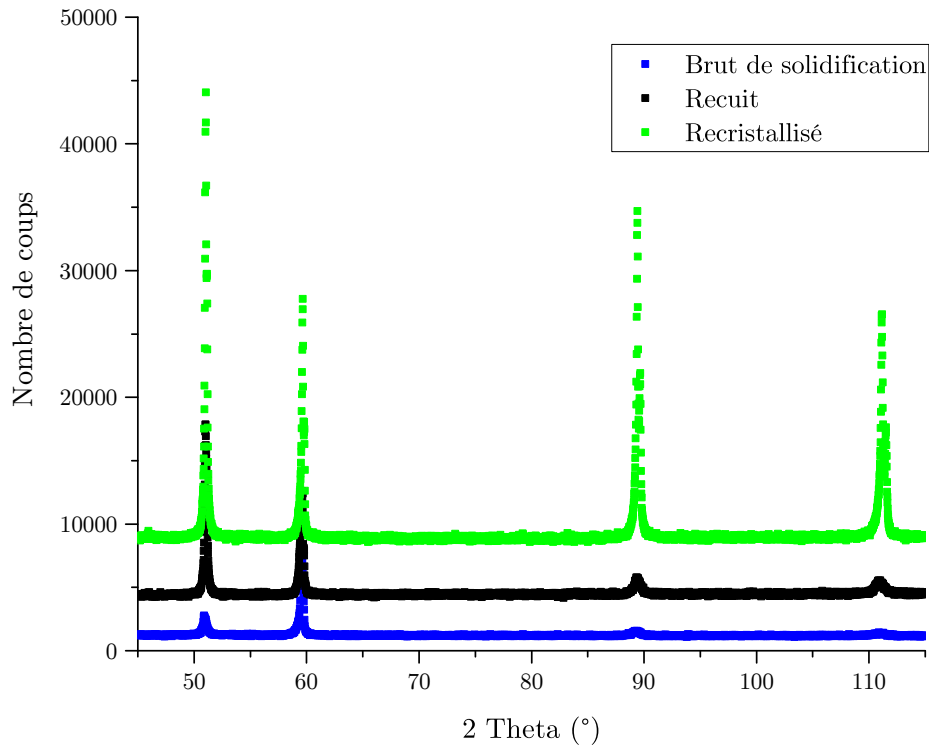


FIGURE 4.4: Diffractogramme de trois échantillons de composition CoCrFeMnNi ayant subi différents traitements thermiques.

(6 jours), pour l'autre, brut de solidification, et le dernier, après recristallisation sont utilisés. Comme il est illustré sur la figure 4.4, l'angle des pics est similaire pour les trois échantillons. Toutefois, l'intensité des pics rend les diffractogrammes différents. Ainsi, le volume de maille moyen obtenu par la méthode Rietveld est de 11.657 \AA^3 avec un écart relatif de 0.15 %, tandis que le volume déduit grâce aux seuls pics est de 11.669 \AA^3 avec un écart relatif plus important (0.29 %). Les variations constatées durant cette analyse proviennent de plusieurs paramètres. L'utilisation d'alliages massifs, et non de poudre, ainsi que l'analyse de peu de grains avec une possible présence de texture, rend l'affinement parfois difficile, augmentant ainsi les erreurs dans la mesure du volume de la maille.

Ainsi, grâce à cette analyse, il a pu être constaté que le plus grand écart de mesures provient non pas de la mesure elle-même mais plutôt de l'état de l'échantillon et de son élaboration. Il a pu être remarqué que la méthode Rietveld fournit des valeurs plus stables. Ainsi, pour la suite de cette étude, les valeurs présentées proviendront toujours d'un affinement Rietveld. Finalement, une erreur relative de 0.15 % sera appliquée sur tous les échantillons afin de prendre en compte la différence de mesure possible lors d'une nouvelle élaboration ou d'une taille de grains différente. Cette erreur relative de 0.15 % ne correspond en réalité qu'à 0.02 \AA^3 , approximativement. Ainsi, sur les différents graphiques présentés ci-dessous, la barre d'erreur n'est pas visible.

4.2.2 Influence des éléments

L'évolution du volume de la maille cfc en fonction de la composition sur les cinq isoplèthes est tracée en figure 4.5. Les carrés noirs représentent le volume de la maille cfc pour les alliages monophasés, tandis que des carrés rouges sont utilisés pour les alliages biphasés. En effet, le volume de la maille cfc de ces alliages est représenté sur ces figures en utilisant la composition nominale de la phase cfc. Ainsi, pour l'alliage biphasé nommé Cr42 de composition $\text{Co}_{14.5}\text{Cr}_{42}\text{Fe}_{14.5}\text{Mn}_{14.5}\text{Ni}_{14.5}$, le volume de la maille cfc est indiqué à 30 at.% de chrome et correspond à la concentration de la phase cfc en chrome tout en ayant les autres éléments en proportions quasi-équiatomiques (tableau 4.1).

En fonction des compositions, plusieurs comportements peuvent être constatés. Tout d'abord, en observant l'isoplèthe du cobalt, il est possible de remarquer que les quatre points représentant les compositions formant une solution solide sont alignés. Les alliages biphasés CrFeMnNi, Co70 et Co90 suivent aussi cette tendance malgré quelques écarts. En effet, le volume de la phase cfc du quaternaire et de l'alliage ayant une concentration de cobalt de 90 at.% est légèrement plus élevé. Mais cela reste globalement assez linéaire. Finalement, la transition magnétique observée entre les alliages Co50 et Co70 n'apporte aucun changement d'évolution du volume de la phase cfc.

L'analyse se porte ensuite sur l'influence du chrome sur le volume de la maille. Tout d'abord, le domaine de composition est plus limité, il est restreint jusque 25 at.% pour les alliages monophasés cfc. Deux domaines distincts semblent apparaître lors de l'observation de la figure 4.5. Une évolution du volume de la maille cfc relativement constante entre 0 et 20 at.% de chrome, puis une augmentation linéaire. Malgré le caractère biphasé cfc + σ de l'alliage Cr42, le volume de la maille cfc suit l'évolution initiée par l'alliage Cr25. Cependant, ce changement d'évolution ne peut être mis au crédit d'une transition magnétique, tous ces alliages se sont montrés para-magnétiques lors des tests d'aimantation.

Cependant, l'évolution constatée pour l'isoplèthe du fer est différente. En effet, le volume de la maille cfc pour les six compositions semble suivre une évolution linéaire. Une transition magnétique est observée pour les alliages ayant une concentration en fer entre 50 et 70 at.%. Ainsi, cela peut expliquer que le volume de la phase cfc de l'alliage biphasé Fe70 ne suit pas parfaitement la tendance, bien qu'à cela puisse s'ajouter le fait que, à cette composition, l'alliage soit biphasé cfc + cc.

Le comportement semble quant à lui relativement plus simple pour le manganèse. Aucune transition magnétique n'est observée et le volume de maille suit parfaitement une droite.

Finalement, l'influence du nickel sur le volume de la maille cfc peut être analysée sur la figure 4.5. Dans un premiers temps, il apparaît clairement que le volume de la maille cfc ne suit pas une droite pour cette isoplèthe. Grâce au nombre plus important de compositions, deux domaines distincts

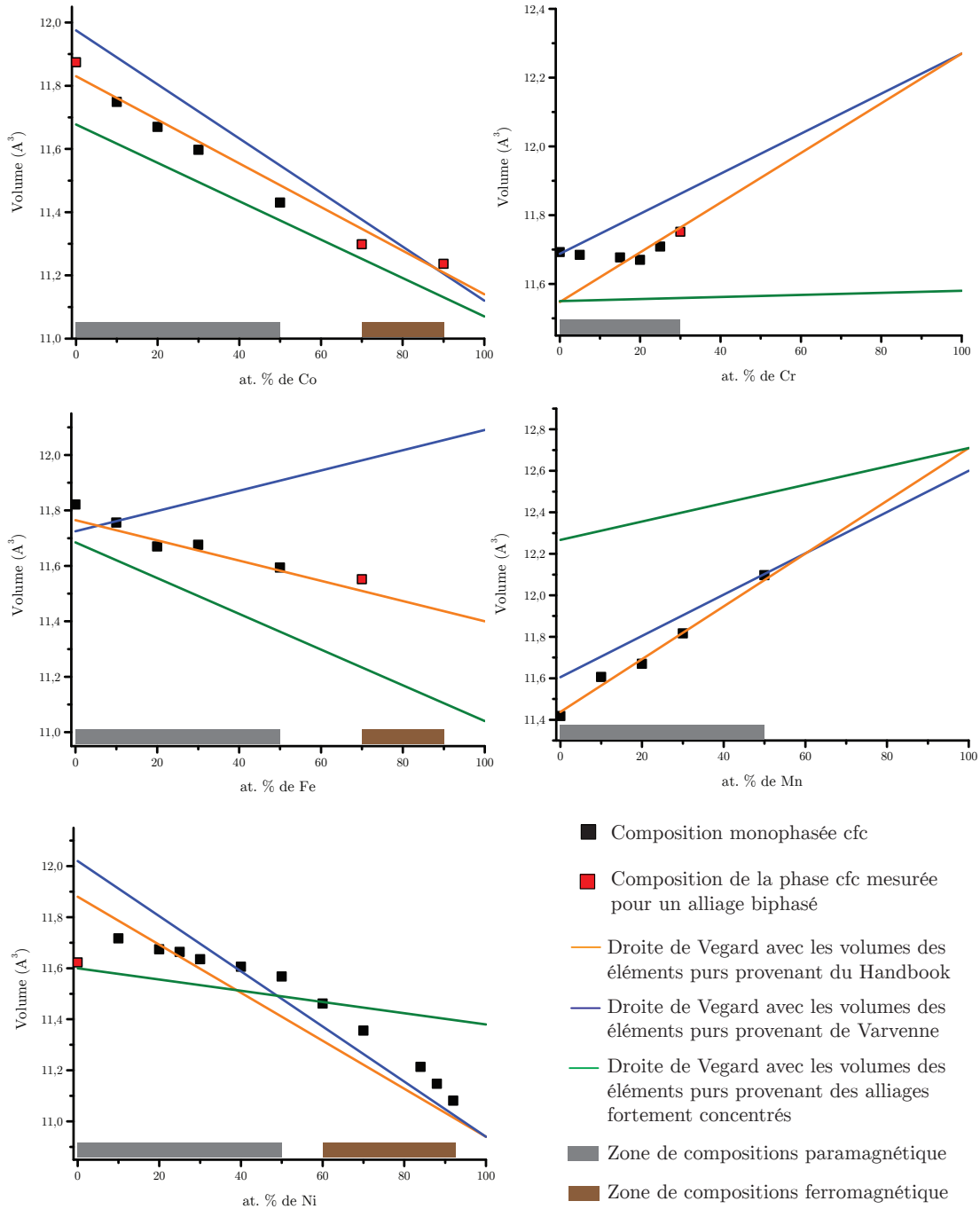


FIGURE 4.5: Représentation des volumes de la maille fcc pour les différentes compositions élaborées. Les droites bleues, oranges et vertes correspondent aux lois de Vegard utilisant les volumes des éléments purs obtenues par Varvenne *et al* [54], fournis par le Handbook, ou de l'affinement des alliages fortement concentrés, respectivement. Les carrés rouges indiquent les alliages ne formant pas une solution solide fcc monophasée.

peuvent être mis en évidence. Tout d’abord les compositions allant de 10 à 50 at.% suivent une première droite, puis les alliages de 60 à 92 at.% une deuxième, tandis que le quaternaire biphasé CoCrFeMn ne suit aucune de ces tendances. Une transition magnétique est observée expérimentalement entre les compositions à 50 et 60 at.% Ni. Cela peut permettre d’expliquer cette distinction entre les deux domaines.

Afin d’analyser l’influence des éléments sur le volume de la maille cfc pour les différentes compositions élaborées et de modéliser la loi de Vegard, il est nécessaire de s’intéresser au volume des éléments purs en structure cfc. Pour le cobalt, le fer et le manganèse, la structure cfc n’est présente qu’à haute température. Au refroidissement, une transformation martensitique fait apparaître la phase ϵ pour le cobalt. Cependant, plusieurs mesures de la phase cfc ont pu être réalisées à température ambiante et permettent de définir un volume de maille de 11.14 \AA^3 [108]. Cependant, pour le fer et le manganèse, les mesures concernant la phase cfc ont été réalisées à 1189 et 1370 K [108]. Ainsi, en prenant en compte la dilatation thermique [132], le volume de la maille cfc à température ambiante pour ces deux éléments peut être estimé (tableau 4.2). Pour le chrome, cette solution n’est pas envisageable, cet élément ne cristallisant jamais en structure cfc. Une extrapolation des valeurs du binaire Cr-Ni a permis d’estimer la valeur du volume de maille en structure cfc pour le chrome [56]. Enfin, le nickel forme une solution solide cfc à température ambiante et ainsi, la mesure du volume de la maille cfc est extrêmement fiable et vaut 10.94 \AA^3 .

En observant le tableau 4.2 (première ligne) référencant les différents volumes pour les éléments purs obtenus grâce au Handbook [108], il est possible de constater que le manganèse est l’élément le plus gros pour le système d’étude. La différence avec l’élément le plus petit, le nickel, est de plus de 16 %. Le deuxième élément le plus important est le chrome avec un volume de 12.27 \AA^3 . Ces deux éléments se distinguent des autres avec un volume supérieur à 12 \AA^3 .

Provenance	Volume (\AA^3)				
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Handbook	11.14	12.27	11.40	12.71	10.94
Varvenne	11.12	12.27	12.09	12.60	10.94
TCHEA-1	11.14	12.46	11.40	12.71	10.95
AHE	11.07	11.58	11.04	12.71	11.38

TABLEAU 4.2: Volume de la maille cfc pour les éléments purs du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni.

Toutefois, les valeurs obtenues pour les éléments purs peuvent être différentes en fonction de la méthode de calcul choisie. Ainsi, Varvenne *et al.* utilisèrent la même méthode permettant l’obtention du volume du chrome pour le cobalt et le fer [56]. Le volume calculé pour le cobalt est de 11.12 \AA^3 , ce qui reste relativement proche de la valeur obtenue précédemment, mais le volume du fer en structure

cfc calculé à partir du binaire Fe-Ni est de 12.09 \AA^3 . Enfin, grâce aux données obtenues précédemment et aux volumes des alliages CoCrFeMnNi, CoFeMnNi, CoCrMnNi, FeMnNi et CoMnNi, le volume de la maille cfc du manganèse est estimé à 12.60 \AA^3 par Varvenne *et al.*, ce qui est relativement proche de la valeur décrite dans le Handbook. Il faut cependant noter que pour déterminer ces différents volumes, Varvenne *et al.* estiment que le volume des différentes compositions suit la loi de Vegard. Cependant, cela n'est pas nécessairement vrai pour les binaires [133], ni pour les alliages quinaires du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni [9].

Ainsi, en utilisant les volumes des éléments purs en structure cfc déterminés précédemment (tableau 4.2), il est possible de tracer deux lois de Vegard. La première reprend les données du Handbook et est représentée en orange sur la figure 4.5, la deuxième utilise les paramètres déterminés par Varvenne *et al.* et correspond à la ligne bleue. En observant l'isoplèthe du cobalt, il est observé que l'utilisation des paramètres provenant du Handbook permet une meilleure estimation de l'évolution du volume de la maille cfc. Malgré une estimation correcte du volume de la maille cfc du cobalt pur, la loi de Vegard utilisant les paramètres de Varvenne *et al.* surestime le volume. Cela met donc en avant le rôle des autres éléments dans l'estimation du volume. Concernant la variation du volume en fonction du taux de chrome, la loi de Vegard utilisant les données du Handbook suit l'évolution des alliages ayant la concentration en chrome la plus élevée. En contrepartie, le volume de la phase cfc pour des concentrations de chrome entre 5 et 15 % est sous-estimé. Cependant, la deuxième loi de Vegard prédit correctement le quaternaire sans chrome, mais surestime sur tout le domaine le volume de la maille cfc. Le volume de la phase cfc pour le fer est assez divergent entre ces deux méthodes, en effet le volume prédit à température ambiante après des mesures à haute température par le Handbook est de 11.40 \AA^3 , alors que Varvenne *et al.* prédissent un volume de 12.09 \AA^3 à partir du binaire Fe-Ni. Cela se constate assez facilement sur l'isoplèthe du fer (figure 4.5). En effet, la loi de Vegard utilisant les volumes des éléments provenant de Varvenne *et al.* ne correspond nullement à l'évolution du volume en fonction du taux de fer. Cependant, la loi de Vegard utilisant les paramètres du Handbook estime correctement ces variations sur tout le domaine. Ainsi, le volume de la phase cfc du fer est plutôt proche de 11.40 \AA^3 . De plus, cela met en avant le fait que l'évolution du volume de la maille cfc en fonction de la composition pour le binaire Fe-Ni ne suit pas une loi de Vegard. Concernant le manganèse, élément provoquant les plus grosses variations de volume, il est constaté que la loi de Vegard utilisant les volumes du Handbook estime fidèlement l'évolution du volume de la maille cfc en fonction du taux de manganèse. Lors de l'utilisation des paramètres de Varvenne *et al.*, les prédictions s'avèrent surestimer le volume de la maille cfc pour des concentrations de manganèse inférieures à 50 at.%. Finalement, l'évolution du volume de la maille cfc en fonction du nickel n'est correctement décrite par aucune des deux lois de Vegard. En effet, la rupture de pente observée suite au changement

d'état magnétique ne peut être modélisée par une loi linéaire. L'utilisation des deux jeux de données prédit une variation assez similaire mais ne correspondant pas aux données expérimentales.

En conclusion, il faut noter que le volume de la maille cfc ne suit pas nécessairement la loi de Vegard pour les différentes compositions étudiées. Le manganèse, le cobalt, ainsi que le fer, semblent influencer de façon linéaire le volume de la maille. Cependant, le chrome et le nickel influent fortement sur la déviation à la loi de Vegard. Grâce à ces données, les volumes théoriques des différents éléments pour les compositions AHE peuvent être déduits. Ainsi, en réalisant une loi de Vegard sur les domaines fortement concentrés (entre 5 et 35 at.%), les volumes des éléments purs en configuration AHE sont déduits et ce afin de caractériser le rôle théorique de chaque élément (tableau 4.2).

Tout d'abord, un recentrage des valeurs autour de 11 \AA^3 est remarqué. La valeur du nickel, plus petit élément, passe à 11.38 \AA^3 alors que le volume du chrome diminue pour s'établir à 11.58 \AA^3 . Cependant, les valeurs du cobalt et du manganèse ne varient pas ou peu. Ainsi, les plus grosses variations de volume sont dues au manganèse principalement, seul élément à avoir un volume AHE supérieur à 12 \AA^3 . Cependant, comme il est observable sur la figure 4.5, l'utilisation de ces volumes ne permet pas d'estimer les variations du volume de la maille cfc en fonction de la composition.

En revanche, il est possible de comparer ces volumes aux volumes prédits par la base de données TCHEA-1. Les volumes des éléments purs y sont incorporés, et sont quasiment identiques à ceux du Handbook présentés dans le tableau 4.2, à l'exception du chrome. Le volume de la maille cfc pour le chrome est prédit égal à 12.46 \AA^3 . Ainsi, le volume du chrome est supposé plus important par la base de données et ne suivrait donc pas la loi de Vegard pour le binaire Cr-Ni.

La figure 4.6 permet l'observation des prédictions réalisées par la bases de données TCHEA-1 (en bleu), ainsi que la modélisation de la loi de Vegard utilisant les volumes des éléments purs indiqués par la base de données (en noir). Une allure semblable peut être notée, même si les valeurs prédites sont plus importantes que celles mesurées.

Les prédictions réalisées avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA-1 ne suivent pas la loi de Vegard et prédissent un volume supérieur pour tout le domaine de compositions. En observant la courbe pour l'isoplèthe du cobalt, une rupture de pente est présente à 50 at.%, ce qui peut être lié à une transition magnétique prédite par la base de données TCHEA-1. Lors du test d'aimantation, une transition a été observée entre 50 et 70 at.% de cobalt. En effet, l'alliage nommé Co50 n'est pas attiré par l'aimant alors que c'est le cas pour l'alliage Co70. Cependant, cette transition magnétique n'est pas observée sur les volumes de maille cfc expérimentaux. Concernant l'isoplèthe du chrome, une allure semblable peut être notée entre les résultats expérimentaux et les prédictions de la base de données. En effet, même si les valeurs prédites sont plus importantes que celles mesurées, la stabilisation du volume

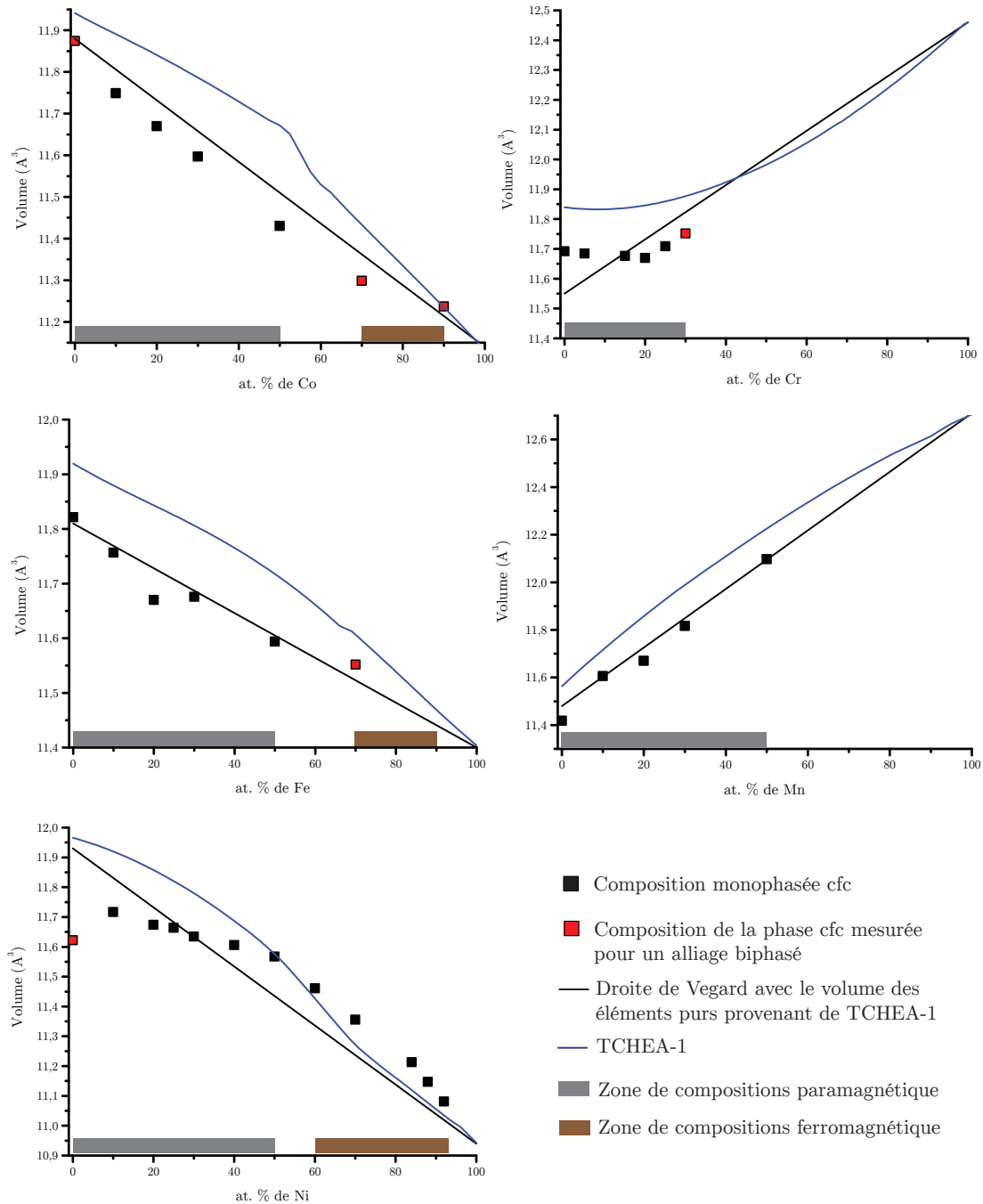


FIGURE 4.6: Représentation des volumes de la maille fcc pour les différentes compositions élaborées. La courbe bleue correspond aux prédictions faites par la base de données TCHEA-1 à température ambiante. Les carrés rouges indiquent les alliages ne formant pas une solution solide fcc monophasée.

de la maille entre 5 et 20 at.% de chrome est correctement modélisée. Pour les isoplèthes du fer et du manganèse, où l'évolution du volume de la maille cfc suit une loi linéaire en fonction de la composition, la base de données TCHEA-1 prédit un volume quasi-linéaire mais toujours en surestimant les volumes à température ambiante. Cependant, la transition magnétique observée pour l'alliage Fe70 (tableau 4.1) semble être prédite par les calculs Calphad. En effet, une rupture de pente est observable sur la représentation des volumes de la maille cfc prédis par la base de données TCHEA-1. Finalement, pour l'isoplèthe du nickel, l'évolution du volume n'est pas correctement prédite, particulièrement pour les compositions entre 0 et 50 at.% de nickel.

Ainsi, lors de l'analyse des prédictions effectuées par la base de données, il a pu être observé que les évolutions ne sont pas décrites par une loi linéaire. De plus, les transitions magnétiques semblent être correctement prédites. Cependant, une surestimation du volume de la maille est observée lors de la comparaison avec les données expérimentales. La prédiction des densités est donc sous-estimée par les calculs Calphad.

Afin de modéliser l'influence de la composition sur le volume de la maille cfc, une loi linéaire ne semble pas assez précise afin de prendre en compte les différentes évolutions et les transitions magnétiques. Ainsi, la loi de Vegard ne peut être utilisée qu'afin d'obtenir un ordre de grandeur du volume de la maille cfc. L'utilisation d'une loi polynomiale semble peut-être plus pertinente dans la prédiction du volume en fonction de la composition. De plus, le choix du volume des éléments purs est crucial. Ainsi obtenir une estimation précise du volume de la maille cfc pour des éléments ne formant pas cette structure à température ambiante est nécessaire. L'estimation des volumes des éléments purs par cinq isoplèthes différentes ne permet pas une estimation globale. Ainsi, lors de la modélisation du durcissement par solution solide présentée au chapitre 4.4, l'estimation des volumes des éléments purs sera réalisée grâce à une étude globale des volumes de la maille cfc et non pas isoplèthe par isoplèthe.

4.3 Étude de l'évolution des propriétés mécaniques

Afin d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques des différentes compositions, des essais de nano-indentation sont réalisés. Dans un premier temps, une étude de l'influence de la procédure est réalisée sur l'alliage équimolaire afin de vérifier la robustesse des essais.

4.3.1 Mise en place de la procédure expérimentale

4.3.1.1 Influence de la procédure de polissage

Les résultats obtenus par l'essai de nano-indentation dépendent de l'état de surface, et plus spécifiquement de l'écrouissage et de la rugosité de la surface indentée. Ainsi, afin d'être en capacité de comparer les résultats obtenus sur différentes compositions, il est nécessaire d'obtenir le même état de surface pour chaque composition. Une procédure de polissage a donc été définie avec un polissage de finition au VibroMet pendant 15 heures, permettant de réduire au maximum l'écrouissage de surface. En effet, ce protocole de polissage détaillé au chapitre 2.2.3.4 permet une très bonne indexation des phases à l'EBSA, permettant ainsi d'affirmer que l'écrouissage de surface est quasi-inexistant. Afin de valider la reproductibilité de cette procédure, une étude comparative a été réalisée sur l'alliage quinaire équimolaire. Pour cela, une étude de l'influence du collage est tout d'abord effectuée grâce à un décollage et re-collage du même échantillon. Puis, l'influence de la procédure de polissage est analysée. Ainsi, après chaque essai, l'échantillon est décollé, re-pôli puis re-collé afin d'être de nouveau analysé. Cette étude permet ainsi de mesurer l'influence du polissage et de valider le protocole mis en place.

Pour cette étude, douze mesures quasi-statiques ont été réalisées sur 6 zones différentes avec une force variant de 12 à 3 mN. Ainsi, sur la figure 4.7, est représentée l'évolution de la dureté en fonction de la force pour les deux essais effectués suite au re-collage de l'échantillon. Chaque point correspond à la moyenne de la dureté sur les 6 positions, tandis que la barre d'erreur correspond à l'écart-type. Tout d'abord, l'effet de taille est observable sur cette représentation grâce à la diminution de la dureté, puis à partir d'une force de 10 mN, la valeur de la dureté tend à se stabiliser autour de 2.3 GPa. Ensuite, la barre d'erreur est beaucoup plus importante pour des forces inférieures à 5 mN, ce qui peut s'expliquer par une profondeur d'indentation plus faible et donc davantage d'influence de l'état de surface. Finalement, pour des forces assez élevées, la différence entre les valeurs est inférieure à l'incertitude. Ainsi, grâce à cette étude, il peut être conclu qu'à des profondeurs d'indentation

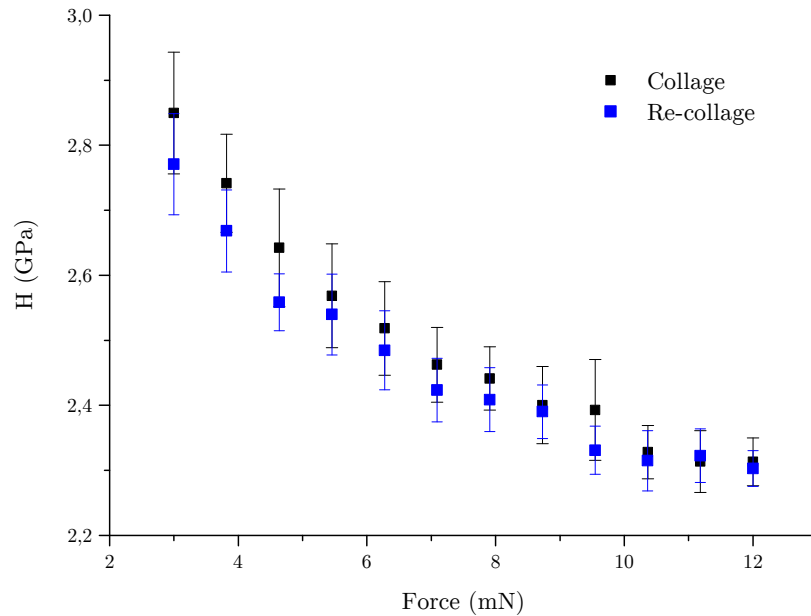


FIGURE 4.7: Évolution de la dureté pour l'alliage CoCrFeMnNi en fonction de la force appliquée lors de deux essais statiques de nano-indentation entrecoupés uniquement par un re-collage de l'échantillon.

suffisamment élevées, les erreurs de mesures ou l'influence du collage sont négligeables rapportées à la barre d'erreur obtenue en effectuant des indents sur plusieurs positions de l'échantillon.

Suite à cette étude, l'influence du polissage est analysée sur cet échantillon. Pour cela, le même échantillon subit cinq essais. Cependant avant chaque essai l'échantillon sera repoli suivant la même procédure. La figure 4.8 rassemble la dureté obtenue pour chaque essai en fonction de la force. Il peut être remarqué que tous les points sont compris dans la barre d'erreur des autres points pour des forces supérieures à 10 mN. Les écarts sont davantage significatifs pour des forces faibles, mais l'allure générale de l'évolution de la dureté en fonction de la force exercée est similaire pour les cinq essais. A 12 mN, les valeurs minimale et maximale de la dureté sont respectivement de 2.26 et 2.34 GPa. Ainsi, il peut être conclu que la procédure de préparation de l'échantillon assure une bonne reproductibilité des mesures. En effet, l'écart entre ces deux valeurs est de 0.08 GPa, ce qui correspond à un écart relatif inférieur à 4%. Cet écart correspond à la valeur obtenue lors d'une analyse sur un nombre important de zones sur l'échantillon. Ainsi, la barre d'erreur obtenue en moyennant les valeurs des différentes positions correspond à l'erreur due à la procédure de préparation des échantillons. Finalement, les écarts inférieurs à 0.1 GPa en dureté sont considérés comme possiblement dus à la préparation de l'échantillon et ne seront donc pas estimés comme dus à la composition.

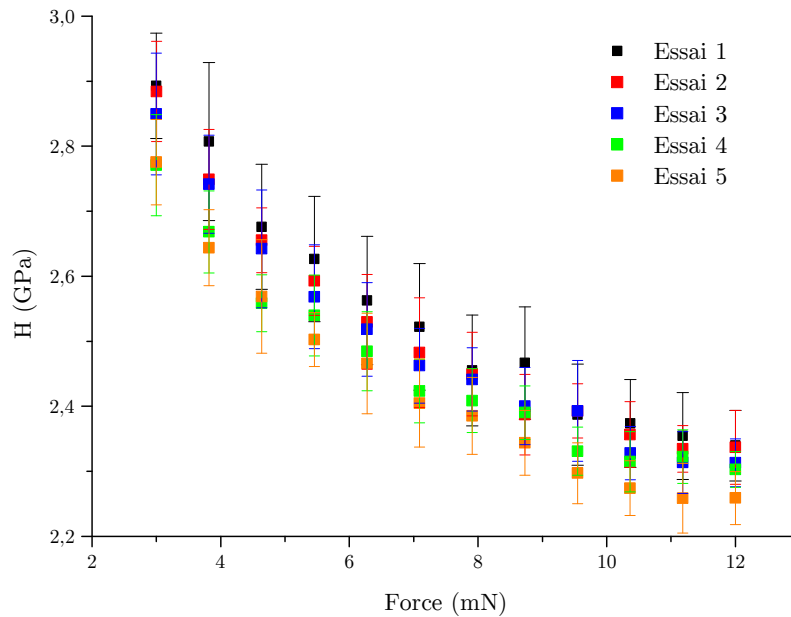


FIGURE 4.8: Évolution de la dureté pour l'alliage CoCrFeMnNi en fonction de la force appliquée lors de cinq essais entrecoupés par un polissage.

4.3.1.2 Choix des paramètres d'indentation

Cette partie a pour but de justifier le choix des paramètres lors de l'essai de nano-indentation et traitement des données définis au chapitre 2.2.3.4.

L'analyse du module d'élasticité réduit met en avant l'influence importante de la zone étudiée. En effet, lors de l'analyse de l'alliage équimolaire sur neuf positions différentes suivant le schéma présenté en figure 2.13, il peut être observé que le module d'élasticité par position est relativement constant, avec un écart relatif de l'ordre de 0.5 % (tableau 4.3). Cependant, en effectuant la moyenne sur les 100 indents, le module d'élasticité réduit est de 157.6 GPa avec un écart type de 5.7 GPa, correspondant à un écart relatif de 3.6 %. Un effet de la position d'étude sur la valeur du module est ainsi constaté

	Positions								
E_r	159.33	158.41	164.92	159.81	163.37	160.88	149.18	159.17	151.06
Écart-type (GPa)	0.69	0.66	0.61	1.09	0.71	0.67	0.73	0.76	0.73
Écart relatif (%)	0.43	0.41	0.37	0.68	0.43	0.41	0.49	0.51	0.45

TABLEAU 4.3: Évolution du module d'élasticité réduit de l'alliage CoCrFeMnNi en fonction de la position sur l'échantillon.

En réalisant l'hypothèse qu'un seul grain est testé par zone, il peut être supposé que l'orientation cristalline influe sur la valeur du module d'élasticité. En effet, grâce aux recuits de longue durée (6 jours à 1373 K), la taille des grains est supérieure à 200 μm . De plus, par zone d'étude, le schéma d'indent ne représente qu'une surface de 50 μm de longueur et 10 μm de largeur. Ainsi, comme il

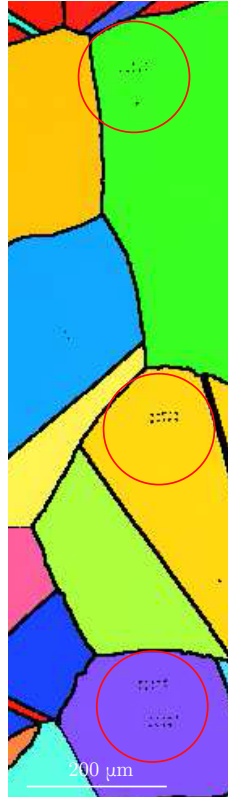


FIGURE 4.9: Cartographie EBSD de l'alliage CoCrFeMnNi après des essais au nano-indenteur.

peut être observé sur l'image EBSD (figure 4.9), les 10 indents d'un même schéma ont de très fortes chances de se situer sur le même grain.

Afin d'obtenir une valeur de module d'élasticité correspondant à la composition étudiée, il est donc nécessaire d'analyser un nombre important de zones, donc de grains, différentes. Pour l'analyse dynamique des différents alliages, il est décidé d'analyser dix zones relativement éloignées afin d'obtenir une moyenne représentative.

Après avoir défini le nombre de positions et d'indents, le choix de la fonction de chargement s'est porté sur un chargement dynamique afin d'obtenir les différentes propriétés du matériau en fonction de la profondeur. La force maximale est définie à 12 mN (force maximale du nano-indenteur), permettant ainsi d'atteindre des profondeurs assez importantes pour une stabilisation des valeurs. En effet, grâce à la figure 4.10, l'influence de l'effet de taille sur la valeur de dureté de l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi peut être constatée. Pour des profondeurs inférieures à 50 nm, la dureté de l'alliage est proche de 5 GPa. Cependant, la valeur de dureté chute jusqu'à une stabilisation vers les 300 nm, où la dureté se situe entre 2.5 et 3 GPa. Ainsi, pour le traitement des données, afin d'obtenir des valeurs de dureté et de module d'élasticité représentatives, les valeurs obtenues seront toutes moyennées entre 350 et 400 nm.

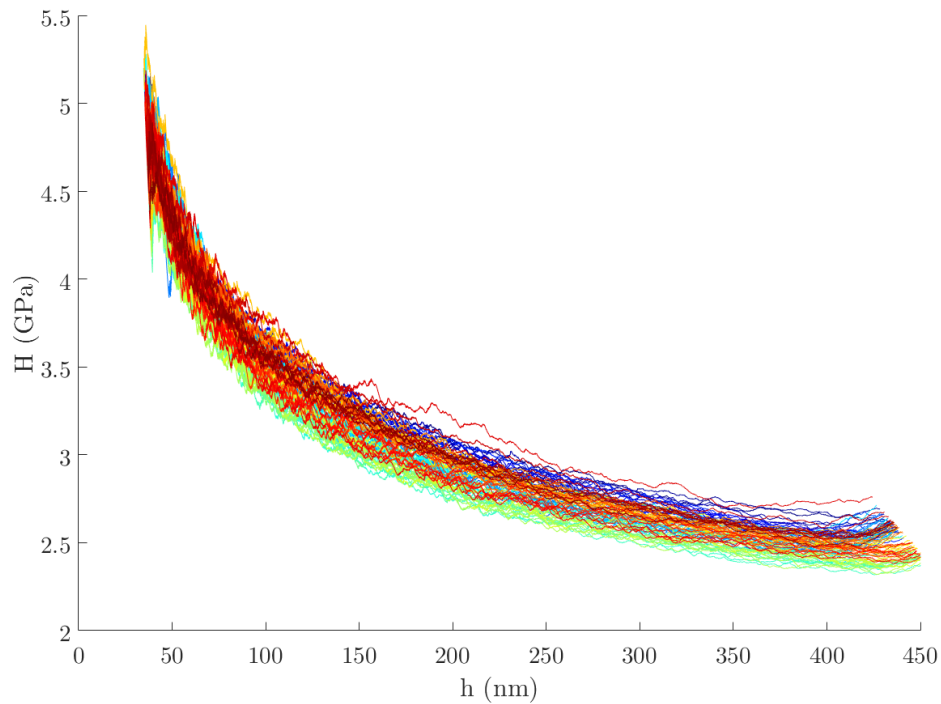


FIGURE 4.10: Évolution de la dureté en fonction de la profondeur des 100 indents pour l'alliage CoCrFeMnNi.

La borne inférieure est définie comme le début de la stabilisation des propriétés de l'échantillon. Cependant, la borne supérieure a été définie afin d'éviter tout artéfact de mesure en considérant une zone assez étendue en profondeur. Par exemple, en prenant les valeurs de dureté des dix premiers indents de l'échantillon entre 350 et 355 nm, l'écart-type relatif est de 0.8 %, tandis que lorsque la mesure s'effectue entre 350 et 375 nm l'écart type passe à 0.5 % avec une variation de la dureté de 0.01 GPa. Finalement en prenant les valeurs entre 350 et 400 nm, la valeur de dureté ne varie plus mais l'écart-type se stabilise à 0.15 %. Cette analyse s'est aussi portée sur la variation de valeur du module d'élasticité réduit en fonction du choix des bornes d'analyse. Aucune variation de la valeur ni de l'écart type n'est constatée entre une étude comprise entre 350 et 355 nm et une autre comprise entre 350 et 400 nm.

Finalement, grâce à ces différentes analyses, chaque paramètre de la procédure d'indentation et de traitement des données a pu être défini précisément, permettant ainsi une bonne reproductibilité des mesures.

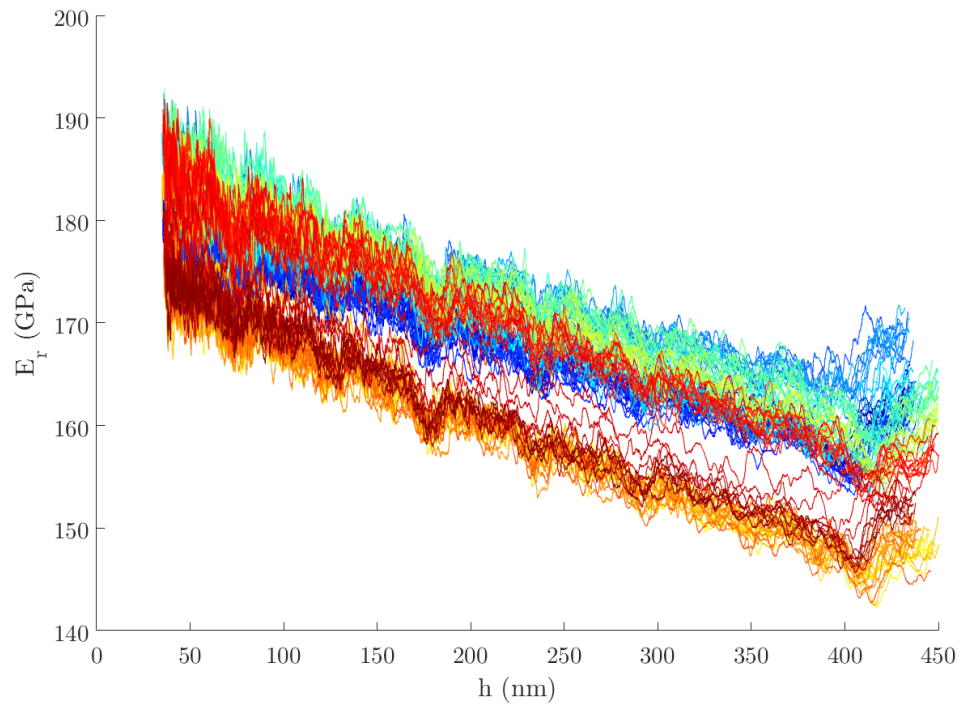


FIGURE 4.11: Évolution du module d'élasticité réduit en fonction de la profondeur des 100 indents pour l'alliage CoCrFeMnNi.

4.3.1.3 Influence du choix du modèle : Oliver et Pharr ou Loubet

Comme explicité au chapitre 2.2.3.3, la détermination de l'aire de contact projetée est délicate lors d'un essai de nano-indentation. La méthode Oliver et Pharr, est à ce jour, la plus utilisée afin de déterminer la hauteur de contact h_c . Elle est implantée dans le logiciel de traitement des données fourni avec le nano-indenteur, permettant ainsi d'obtenir la dureté et le module d'élasticité du matériau. Cependant, cette méthode ne prend pas en compte l'apparition de bourrelets autour de l'indent, faussant ainsi la détermination de h_c . La méthode de Loubet prend en compte ce phénomène dans la détermination de cette valeur.

L'étude des différentes empreintes d'indents sur plusieurs échantillons par SPM a mis en évidence la présence de bourrelets. En général, seuls deux côtés du triangle formé par la pointe Berkovich présentent un bourrelet. La hauteur de ceux-ci varie, allant de 15 à presque 70 nm. Comme cela est illustré sur la figure 4.12, des lignes de glissements sont situées autour de l'indent avec la présence de bourrelets significatifs. Ainsi, au vu de ces observations, la méthode de Loubet est également testée afin de caractériser les différentes compositions.

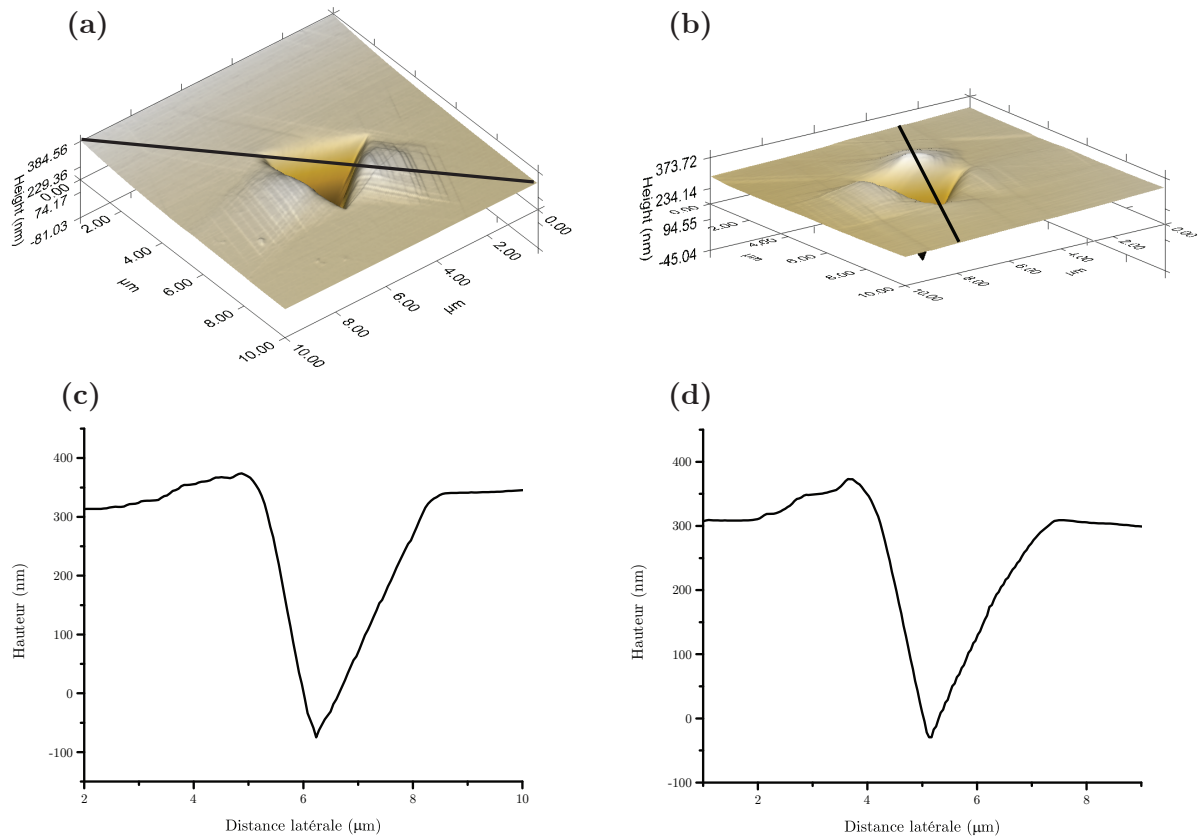


FIGURE 4.12: Images SPM (a-b) et profil de la hauteur de l'échantillon (c-d) suivant la ligne tracée en noir pour les alliages Co10 (a-c) et Mn50 (b-d).

La méthode d'obtention de h_c ainsi que celle de h_0 d'après Loubet ont donc été insérées dans le programme développé sous *Matlab* afin de comparer les valeurs obtenues suivant les deux méthodes. L'étude s'est portée sur les alliages Co10, CoCrFeMnNi, Co30 et Co50 formant une solution solide cfc. Les valeurs de dureté obtenues pour ces quatre compositions sont différentes en fonction de la méthode (figure 4.13). En effet, suivant la méthode d'Oliver et Pharr, la dureté est toujours supérieure à 2.4 GPa, tandis qu'avec la méthode de Loubet ces valeurs sont inférieures à 1.8 GPa. En revanche, lorsqu'on analyse la différence entre les valeurs de ces deux méthodes pour chaque composition, celle-ci est constante et égale à 0.9 ± 0.01 GPa.

Ainsi, durant cette étude, la méthode d'Oliver et Pharr est utilisée pour déterminer h_c . Bien que les valeurs obtenues à partir de la méthode de Loubet devraient être plus représentatives, le choix d'utiliser la méthode d'Oliver et Pharr permet d'éviter d'importer des erreurs de calculs dans l'obtention de la dureté et du module (principalement dues au calcul de h_0). En effet, la fonction d'aire permettant le calcul de l'imperfection de la pointe pour le modèle d'Oliver et Pharr est directement implantée

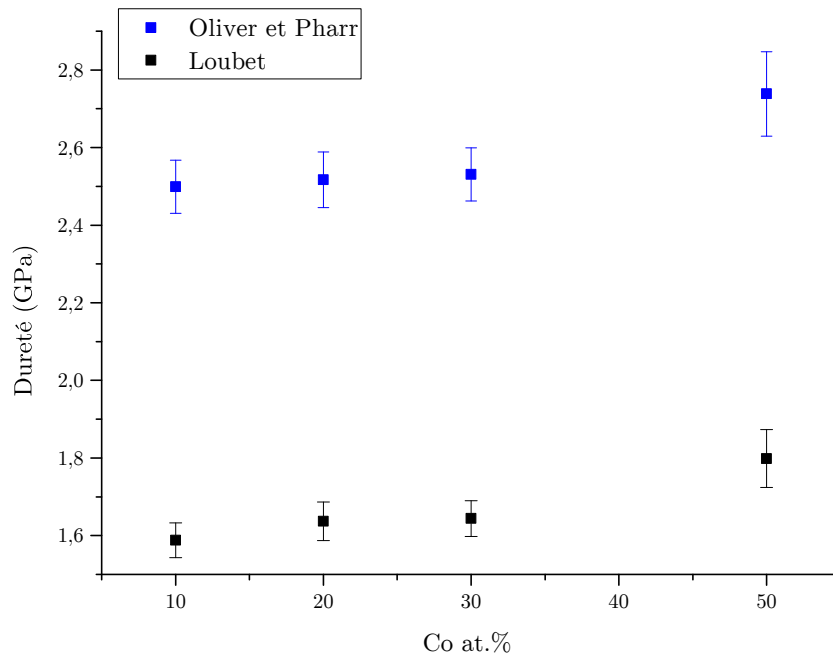


FIGURE 4.13: Étude de l'évolution de la dureté pour les alliages Co10, CoCrFeMnNi, Co30 et Co50 en fonction de la méthode d'obtention de h_c .

dans le logiciel du nano-indenteur, tandis que la détermination du h_0 pour la méthode de Loubet se réalise en post-traitement, et des variations assez significatives peuvent apparaître lors d'une même analyse. De plus, ce choix est conforté par le fait que cette étude se base uniquement sur une analyse comparative des valeurs obtenues pour les différentes compositions.

4.3.1.4 Extrapolation de Nix-Gao

Pour certaines compositions, la force maximale de 12 mN possible avec le nano-indenteur ne permet toutefois pas d'atteindre des profondeurs de 350 à 400 nm. Ainsi, l'extrapolation de Nix-Gao est utilisée afin de comparer la dureté de tous les échantillons sur la même plage de profondeur.

D'après le modèle développé par Nix-Gao en 1997, il est possible d'extrapoler l'évolution de la dureté du matériau en fonction de la profondeur d'indent [134], par l'équation suivante :

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (4.1)$$

où,

H est la dureté de l'échantillon à une profondeur h ,

H_0 est la dureté pour une profondeur infinie, c'est-à-dire à l'échelle macroscopique,

h^* est une longueur caractéristique, dépendante de la forme de la pointe, du module de cisaillement et de H_0 .

Ainsi, les deux inconnues de l'équation 4.2 sont H_0 et h^* . Afin de déterminer H_0 , la courbe de l'inverse de h avec la dureté au carré est tracée pour des profondeurs supérieures à 150 nm. Ce tracé est quasiment linéaire et peut donc être affiné avec une droite (figure 4.14-a).

Avec cette représentation il est ainsi obtenu :

$$\frac{H^2}{H_0^2} = 1 + h^* h' \quad (4.2)$$

où, $h' = \frac{1}{h}$. Ainsi, H_0 correspond à la racine carrée de l'ordonnée à l'origine.

Concernant le paramètre h^* , la courbe représentant le rapport $(\frac{H}{H_0})^2$ en fonction de l'inverse de h permet aussi d'obtenir une droite et h^* correspond au coefficient directeur de la droite (cf. figure 4.14-b). Après l'obtention de ces deux paramètres, la dureté de l'échantillon en fonction de la profondeur peut donc être estimée. Par exemple, cela est réalisé pour les 10 courbes obtenues suite à l'analyse de l'alliage équimolaire (la figure 4.15 superpose les valeurs expérimentales et celles obtenues par l'extrapolation de Nix-Gao).

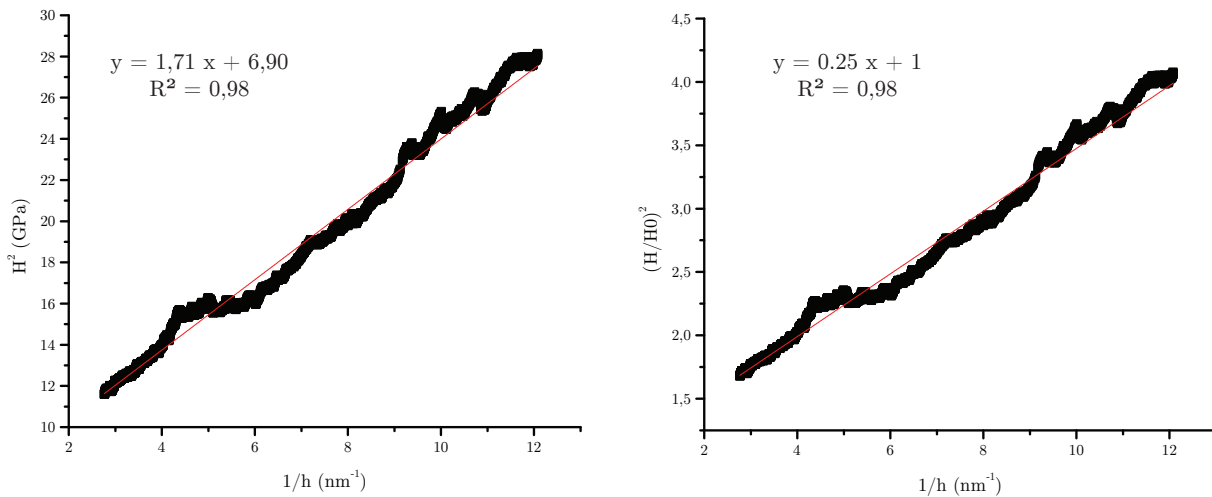


FIGURE 4.14: Graphiques permettant d'obtenir les paramètres H_0 et h^* pour l'extrapolation de Nix-Gao.

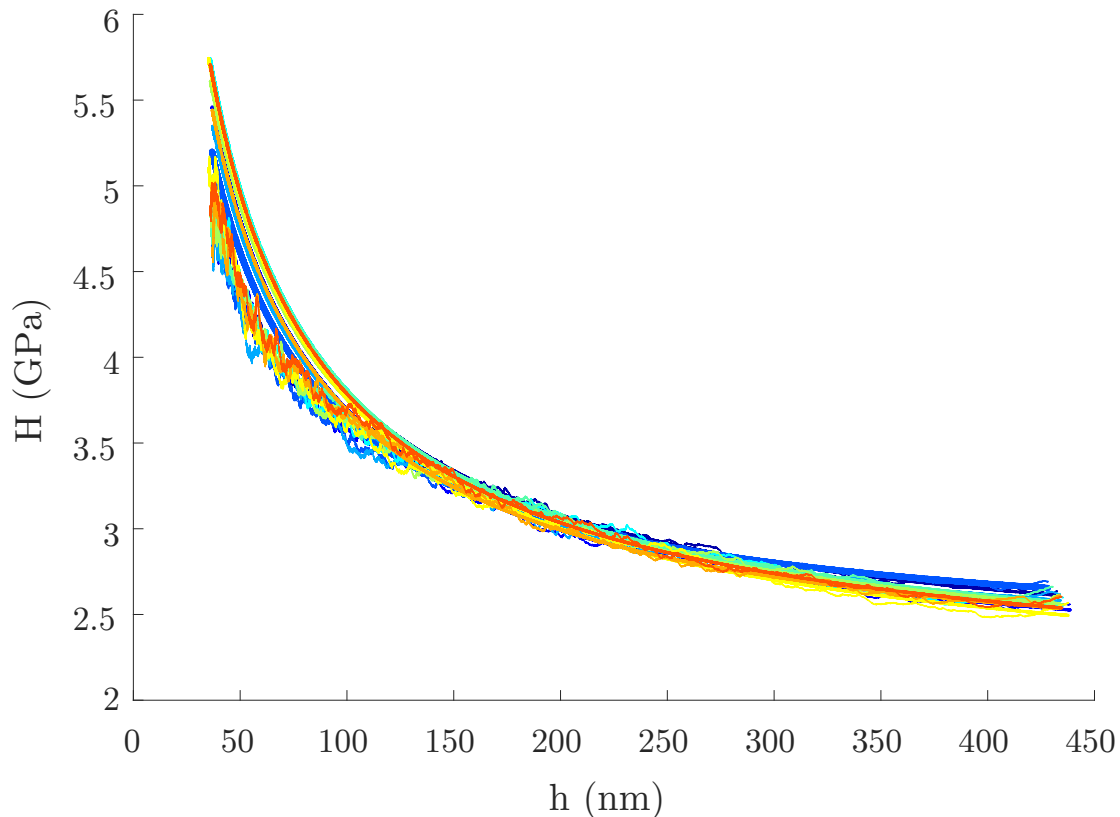


FIGURE 4.15: Évolution de la dureté obtenue expérimentalement et par extrapolation (courbes lisses) en fonction de la profondeur de 10 indents pour l'alliage CoCrFeMnNi.

Lors de la moyenne de la dureté entre 350 et 400 nm des 100 indents, H est égal à 2.52 ± 0.07 GPa alors que le même calcul sur l'extrapolation indique une dureté de 2.53 ± 0.07 GPa. Ainsi, la prédiction faite par l'extrapolation est correcte. De plus, par exemple pour l'alliage équimolaire, il en résulte une dureté H_0 moyenne de 2.00 GPa avec une incertitude de 0.08 GPa (valeurs obtenues en moyennant les valeurs de H_0 pour les 100 indents). Cette extrapolation permet donc de prédire correctement l'évolution de la dureté en fonction de la profondeur d'indent. Ces différents calculs ont été automatisés afin de prédire la dureté en fonction de la profondeur et la valeur du H_0 moyen pour chaque échantillon.

4.3.1.5 Méthode d'analyse pour les alliages biphasés

Concernant les alliages biphasés, une étape supplémentaire a été nécessaire afin de mesurer la dureté de la phase cfc sans influence des autres phases. Tout d'abord, un schéma d'indents représenté sur la figure 4.16 est réalisé sur les compositions CrFeMnNi, Co70, Cr42 et CoCrFeMn grâce au micro-indenteur. La largeur du carré est définie en fonction de la taille des différentes phases (entre 50 et 250

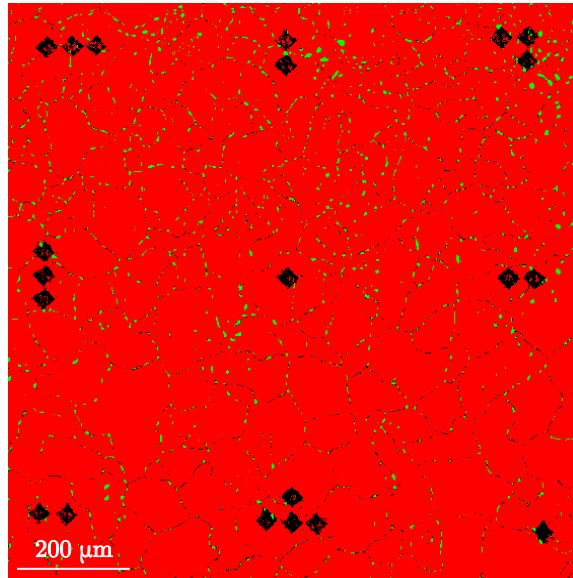


FIGURE 4.16: Cartographie EBSD de CrFeMnNi. La phase cfc est représentée en rouge et que la phase cc, en vert.

μm). Ensuite, une cartographie EBSD est réalisée sur la zone en question pour repérer les différentes phases. Les échantillons nommés Co90 et Fe70 n'ont cependant pas pu être analysés, la phase cfc étant trop petite.

Grâce à la cartographie EBSD, la platine du nano-indenteur est déplacée de façon à être dans une zone cfc. Ainsi, plusieurs dizaines d'indents sont réalisés manuellement pour ces alliages. Le centre des domaines cfc est privilégié afin d'éviter toutes interactions avec les autres phases. Pour la composition Cr42, la différence d'hauteur (induite par le polissage) de la phase cfc par rapport à la phase σ permet de repérer plus facilement la phase cfc avec le mode SPM.

Ces essais ont permis d'analyser la phase cfc des alliages biphasés permettant de compléter les données obtenues pour les solutions solides. Cependant, la cartographie EBSD indique la phase présente en surface, et il se peut donc qu'une autre phase soit présente en dessous lors de l'indentation, la valeur de la dureté en serait alors altérée. Ainsi, les courbes d'évolution de la dureté en fonction de la profondeur sont analysées en détail pour ces alliages. En effet, la présence d'une seconde phase en profondeur aura pour influence la présence d'un saut de la dureté à cette profondeur.

4.3.2 Analyse des résultats obtenus par nano-indentation

4.3.2.1 Dureté

Afin d'analyser l'évolution de la dureté des différentes compositions, la valeur de dureté des alliages est reportée sur les cinq isoplèthes (figure 4.17). La barre d'erreur correspond à l'écart-type calculé pour les 100 indents.

Tout d'abord, il peut être remarqué que des évolutions plus ou moins importantes sont présentes en fonction de l'évolution de la composition. L'étude de l'influence du cobalt sur la dureté met en avant des valeurs relativement identiques pour les alliages de concentration en cobalt de 10, 20 et 30 at.%. La dureté constatée pour ces alliages est proche de 2.5 GPa, tandis que pour l'alliage nommé Co50 elle est de 2.75 GPa. Afin de compléter cette isoplèthe, deux alliages biphasés ont également pu être étudiés. La phase cfc du quaternaire CrFeMnNi présente quant à elle une dureté de 2.1 GPa. Cette valeur est relativement faible comparée aux alliages quinaires. Ainsi, l'ajout du cobalt semble permettre une augmentation significative de la dureté et cela se confirme avec l'étude de l'alliage Co70 présentant une microstructure cfc + ϵ Co. En effet, à cette composition, la phase cfc présente une dureté de 3.3 GPa et malgré une barre d'erreur plus importante, la dureté de cet alliage est plus importante que celui nommé Co50.

Ensuite, l'influence du chrome a été étudiée grâce à cinq alliages monophasés. Le quaternaire CoFeMnNi a une dureté moyenne de 2.1 GPa, ce qui correspond au quaternaire CrFeMnNi. Lors de l'ajout de chrome, une augmentation de la dureté est constatée. L'alliage contenant 5 at.% de chrome a une dureté de 2.4 GPa, alors que les trois autres alliages de concentrations quasiment équi-atomiques ont une dureté de 2.5 GPa. Ainsi, une nouvelle fois, une stagnation de l'évolution de la dureté pour les concentrations proches de l'équimolaire est constatée. Finalement, l'étude de la phase cfc de l'alliage Cr42 montre une augmentation de la dureté.

L'évolution de la dureté en fonction de la concentration de fer est, quant à elle, davantage linéaire. La dureté de l'alliage CoCrMnNi est de 3.2 GPa, alors que l'alliage ayant 50 at.% de fer a une dureté de 1.9 GPa. Comme observé sur la figure 4.17, l'évolution de la dureté est importante en fonction de la composition. Ainsi, l'alliage quaternaire CoCrMnNi a une dureté très supérieure à l'alliage quinaire équimolaire. L'ajout d'un élément ne garantit donc pas toujours une augmentation de la dureté. Ensuite, pour les compositions Fe10 et Fe30, la dureté est relativement différente, ainsi aucune stagnation n'est réellement présente autour de l'alliage équimolaire.

Par ailleurs, l'étude de l'influence du manganèse montre un comportement inhabituel par rapport aux autres éléments. Les quatre alliages quinaires montrent une évolution assez linéaire de la dureté en fonction de la teneur en manganèse. L'ajout de manganèse tend à diminuer les propriétés mécaniques de l'alliage. Cependant, le quaternaire CoCrFeNi ne suit pas cette tendance et présente une dureté de 2.35 GPa, quasiment équivalente à l'alliage Mn50. Ainsi, l'ajout du manganèse en faible concentration semble bénéfique à l'augmentation de la dureté.

Finalement, pour le nickel, l'étude précédemment réalisée par Laurent-Brocq *et al.* a permis de constater une amélioration de la dureté avec l'ajout de nickel jusque 60 at.% [50]. Les alliages Ni60 et Ni92 ont été repris durant cette étude afin de réaliser les essais selon la même procédure, en particulier de polissage, que les alliages précédents. Les valeurs obtenues permettent de confirmer les résultats obtenus par Laurent-Brocq, l'alliage Ni60 présente une dureté plus élevée que l'alliage quinaire équimolaire. Durant cette étude la phase cfc du quaternaire CoCrFeMn a aussi pu être analysée. Une dureté de 3.5 GPa a pu être mesurée, nettement supérieure à celle de l'alliage quinaire Ni60.

Lorsque tous ces résultats sont regroupés sur un même graphique (figure 4.18), il est constaté que seuls trois alliages ont une dureté supérieure à 3 GPa, deux alliages quaternaires, CoCrMnNi et CoCrFeMn, et l'alliage quinaire nommé Co70. Cependant, parmi ces trois alliages, seul le quaternaire CoCrMnNi forme une solution solide unique cfc. L'alliage Ni60 est, quant à lui, l'alliage quinaire monophasé ayant la dureté la plus élevée (2,9 GPa), alors que l'alliage équimolaire n'a qu'une dureté de 2,5 GPa. Enfin, il peut être observé que le fer et le nickel semblent être les éléments provoquant les plus grandes variations de dureté au sein de ce système.

4.3.2.2 Module d'élasticité

Par ailleurs, l'étude de l'influence des éléments peut se porter sur le module d'élasticité de contact.

Pour l'isoplèthe du cobalt, le module d'élasticité est constant autour de l'alliage équimolaire. Cependant, pour l'alliage Co50, une diminution est observée. Pour les alliages biphasés, l'alliage ayant une concentration de 70 at.%, confirme la diminution du module d'élasticité avec l'ajout de cobalt en forte concentration. Cependant, la phase cfc du quaternaire CrFeMnNi présente un module relativement faible (120 GPa). Ainsi, l'ajout du cobalt a une forte influence sur le module d'élasticité du matériau.

L'influence du chrome semble moindre, les différents alliages quinaires ayant un module d'environ 155 GPa. Malgré le caractère restreint du domaine de compositions, l'ajout de chrome n'influe pas sur

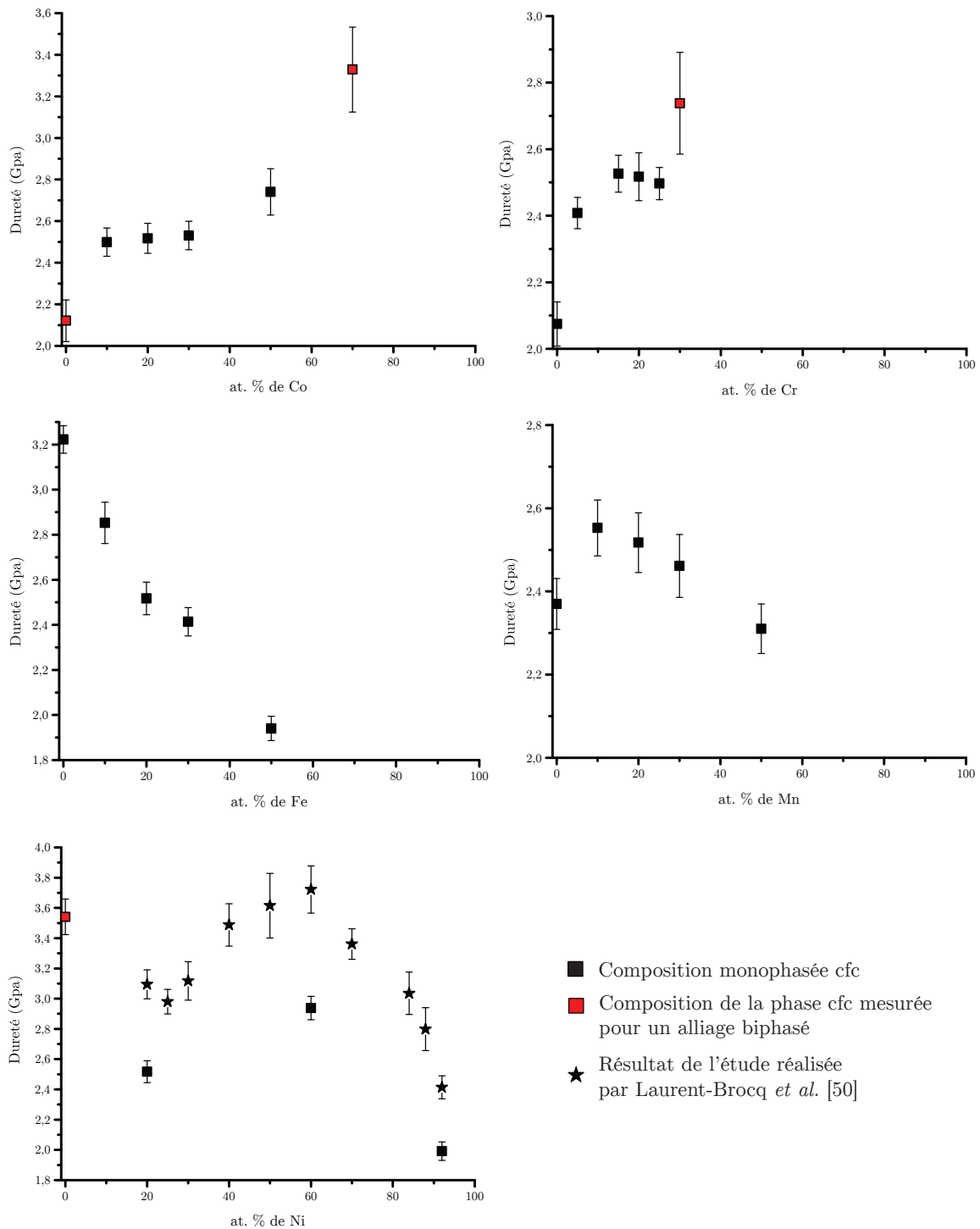


FIGURE 4.17: Évolution de la dureté mesurée par nano-indentation des alliages en fonction de la composition. La composition de la phase fcc est utilisée afin de représenter les alliages biphasés.

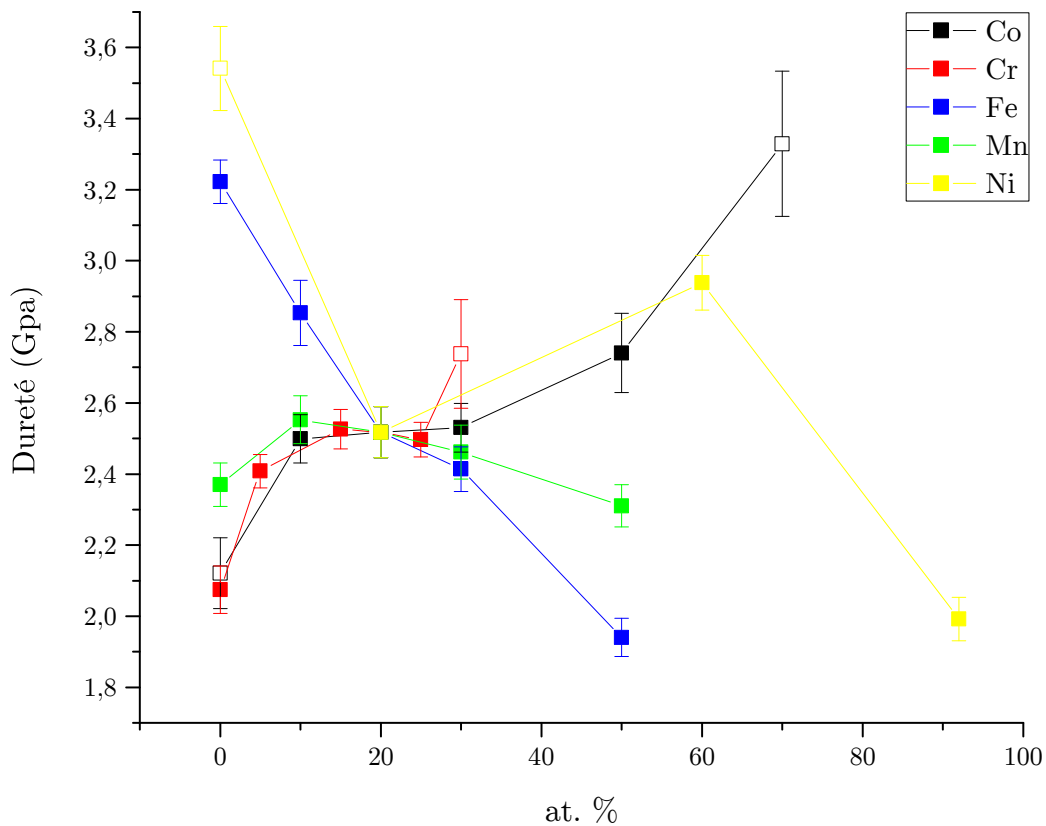


FIGURE 4.18: Évolution de la dureté des alliages en fonction de concentration de l'élément d'étude. Les carrés vides indiquent la présence d'un alliage non monophasé.

la valeur du module. En revanche, l'alliage quaternaire sans chrome a un module d'élasticité de 140 GPa. Ainsi, ajouter un élément augmente le module d'élasticité, ce qui est en accord avec les résultats obtenus avec le cobalt.

Concernant l'isoplèthe du fer, l'évolution ne suit pas une loi linéaire comme il a pu être remarqué pour la dureté. Le point à 30 at.% sort de cette tendance avec une augmentation brutale du module d'élasticité, atteignant 180 GPa. Cependant, à l'exception de ce point, la tendance reste linéaire et décroissante avec l'ajout de fer.

Pour l'isoplèthe du manganèse, plusieurs parties de l'évolution du module d'élasticité sont notables. Tout d'abord, le quaternaire CoCrFeNi a un module d'élasticité de 147 GPa. Lors de l'ajout du manganèse, le module augmente atteignant ainsi 170 GPa. Cependant, pour des taux de 20 et 30 at.% le module d'élasticité diminue pour se situer vers 158 GPa. Finalement, une chute importante du module est constatée pour l'alliage Mn50. Ainsi, cette isoplèthe semble mettre en avant l'idée que lorsque la concentration d'un élément devient majoritaire, le module d'élasticité tend à diminuer.

Finalement, l'influence du nickel sur le module d'élasticité est étudiée grâce à quatre compositions. L'évolution est assez similaire à la dureté, avec une valeur maximale pour l'alliage Ni60. Cependant,

l'alliage Ni92 semble avoir une limite d'élasticité légèrement plus élevée que l'alliage équimolaire. Le quaternaire CoCrFeMn a le module d'élasticité le plus faible des ces quatre compositions, avec $E_r = 149$ GPa.

Comme constaté précédemment, ces valeurs peuvent évoluer en fonction de la position et ainsi augmenter la barre d'erreur. Néanmoins, pour certains alliages, les variations obtenues en fonction de la compositions sont significatives (figure 4.19).

La figure 4.20 regroupe quant à elle les données de module d'élasticité réduit obtenues pour les vingt-cinq compositions de cette étude. Au contraire de la dureté, aucune composition ne semble avoir un module d'élasticité beaucoup plus important que les autres. En effet, la valeur maximale est obtenue pour l'alliage Fe30 avec un module E_r égal à 180 GPa alors qu'il est égal à 158 pour l'alliage équimolaire CoCrFeMnNi. Augmenter le module d'élasticité de façon importante ne semble pas envisageable, cependant, pour certaines compositions, une chute importante est constatée. Par exemple, l'alliage ayant 50 at.% de manganèse a un module d'élasticité de seulement 103 GPa. Ce phénomène est observé pour les alliages à forte concentration de cobalt ou de fer, ainsi que pour l'alliage biphasé CrFeMnNi.

Finalement, suite à cette étude, il est difficile de définir le rôle de chaque élément sur le module d'élasticité. En effet, ayant réalisé des essais de nano-indentation sur au maximum dix grains différents, il est probable que l'effet de l'orientation cristalline n'a pas été moyenné. Au vu des valeurs obtenues pour certaines compositions (figure 4.21), seules deux ou trois orientations cristallines différentes ont sans doute pu être testées. Afin d'analyser plus précisément le module d'élasticité pour ces compositions, il serait nécessaire d'utiliser des échantillons recristallisés permettant d'obtenir des tailles de grains plus faibles mais aussi enlever toute orientation préférentielle des grains.

4.3.2.3 Comparaison avec la littérature et discussion

Dans le but de valider les constatations faites lors de l'étude des propriétés mécaniques, une comparaison avec les résultats disponibles de la littérature est effectuée.

Tout d'abord, Wu *et al.* ont étudié une variété importante de compositions grâce à des essais de traction [47]. Parmi ces compositions, trois alliages quaternaires formant une solution solide cfc (CoCrFeNi, CoFeMnNi et CoCrMnNi) ont également été étudiés durant cette étude. En observant la limite d'élasticité de ces compositions à température ambiante obtenue grâce à des essais de traction (cf. figure 1.20), l'alliage CoFeMnNi obtient une valeur proche de 200 MPa, alors que les deux autres compositions sont très proches avec une limite d'élasticité avoisinant les 300 MPa. Ces résultats

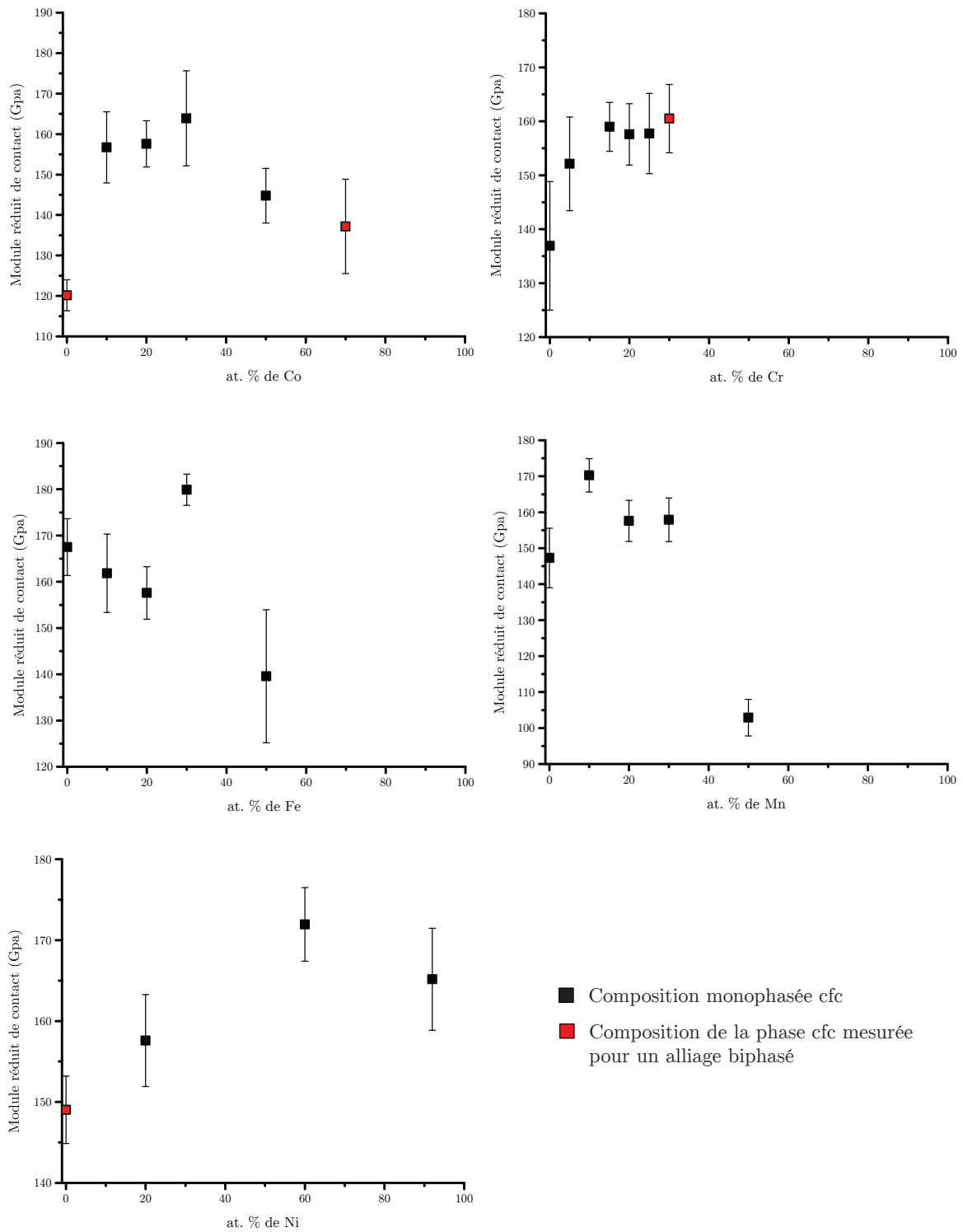


FIGURE 4.19: Évolution du module d'élasticité de contact mesuré par nano-indentation en fonction de la composition. La composition de la phase fcc est utilisée afin de représenter les alliages biphasés

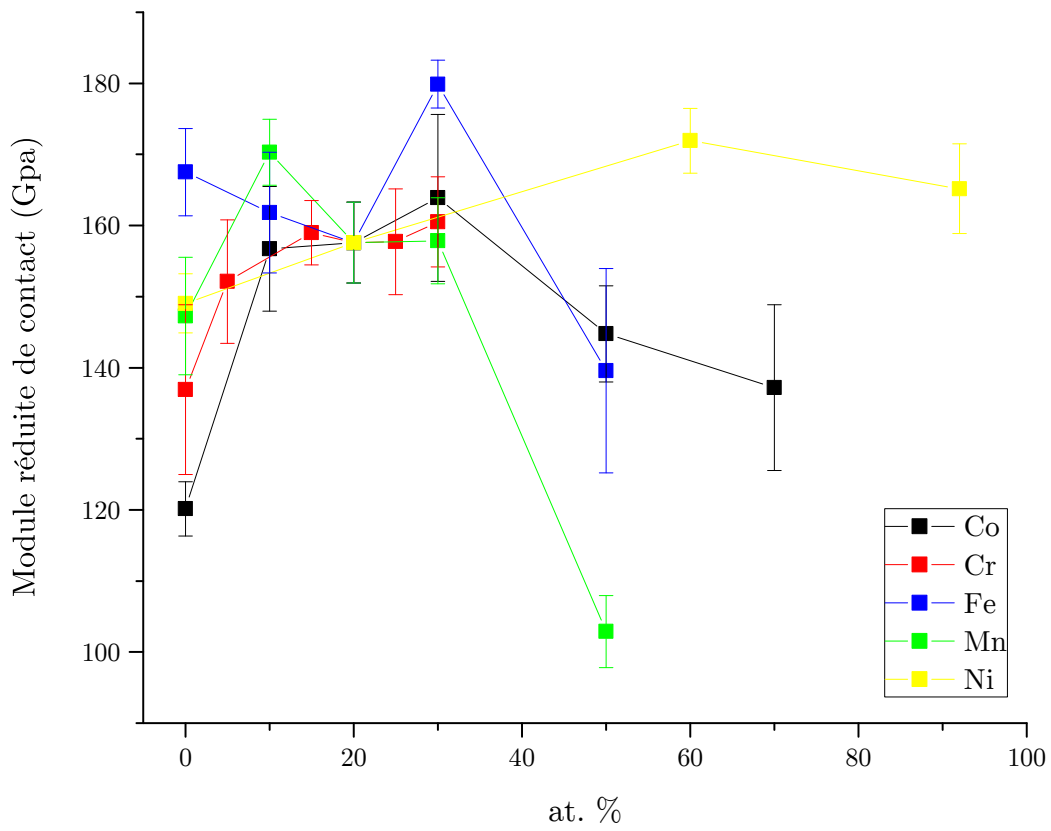


FIGURE 4.20: Évolution du module d'élasticité réduit mesuré par nano-indentation des alliages en fonction de la concentration de l'élément d'étude. Les carrés vides indiquent la présence d'un alliage non monophasé.

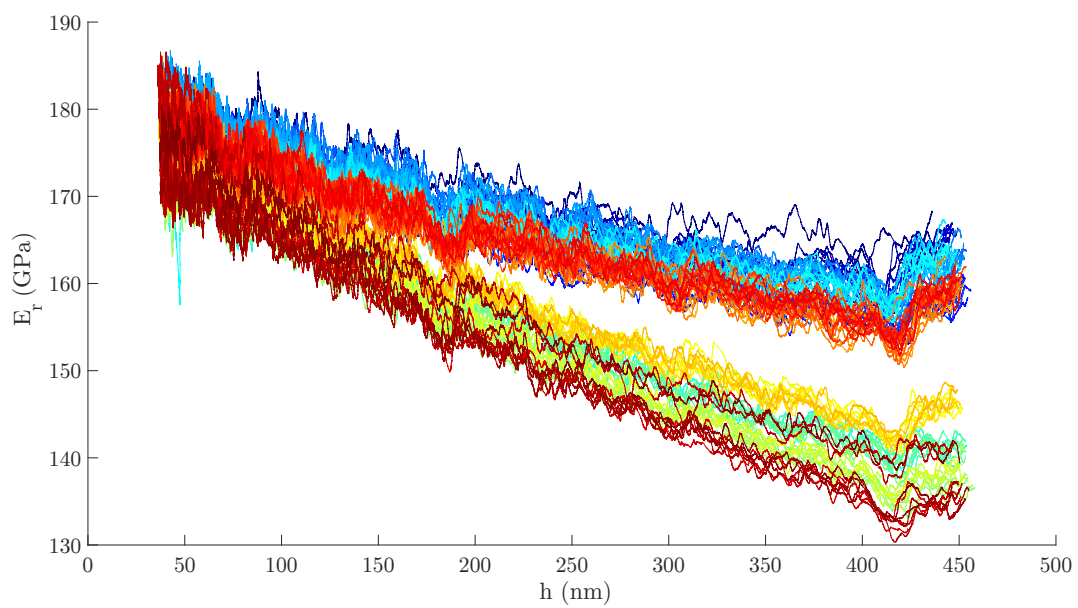


FIGURE 4.21: Évolution du module d'élasticité réduit mesuré par nano-indentation de l'alliage Cr5 en fonction de la profondeur d'indentation.

confirment l'obtention d'une valeur de dureté relativement faible pour l'alliage CoFeMnNi. En effet, lors de notre étude, cet alliage a été le quaternaire ayant la plus faible dureté ($H = 2.1$ GPa). Cependant, lors de l'analyse par nano-indentation des deux autres quaternaires, une évolution importante a été observée (figure 4.18). En effet, la dureté de l'alliage CoCrMnNi a été mesurée à 3.2 GPa, tandis que pour le quaternaire CoCrFeNi elle n'a pas excédé les 2.4 GPa. Ainsi, les résultats pour ces deux compositions ne sont pas en accord avec ceux de Wu *et al.* [47]. Lors de l'analyse des différentes tailles de grain pour ces compositions, il est observé que l'alliage CoCrFeNi a une taille de grain de $24 \mu\text{m}$, taille relativement plus faible que les autres alliages ($\sim 40 \mu\text{m}$). La diminution de la taille de grains permettant une augmentation de la limite d'élasticité, la valeur intrinsèque du quaternaire CoCrFeNi est donc plus faible que l'alliage CoCrMnNi. Ainsi, cela confirme les tendances observées par nano-indentation lors de cette étude. Lors d'une étude comparative des propriétés mécaniques obtenues par des essais de traction, il est important d'obtenir la même taille de grain pour chaque composition, ce qui est particulièrement complexe à réaliser.

L'étude de Fang *et al.* sur le système $\text{Co}_x\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{50-x}\text{Ni}_{25}$ a permis de constater que l'augmentation du taux de cobalt, et par conséquent la diminution du taux de fer, augmente la limite d'élasticité. En effet, l'alliage $\text{Co}_{35}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{25}$ a une limite d'élasticité de 271 ± 11 MPa tandis que pour l'alliage $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{25}$ celle-ci est de 241 ± 5 MPa. Ainsi, cela confirme la tendance observée sur la figure 4.18 : la diminution du taux de fer permet l'augmentation de la dureté de l'alliage.

Finalement, grâce à cette étude, une première estimation du rôle de chaque élément peut être avancée. Concernant les alliages fortement concentrés proches de la composition équimolaire, la dureté est assez stable. Afin d'obtenir une plus grande variation, l'étendue du domaine de composition doit être élargie. Pour les trois alliages quaternaires formant une solution solide cfc, deux d'entre eux ont une dureté inférieure à l'équimolaire. Seul le quaternaire CoCrMnNi a une dureté plus élevée. Ainsi, l'augmentation du nombre d'éléments ne garantit pas toujours une augmentation de la dureté.

Concernant le rôle de chaque élément, la diminution du taux de fer permet d'augmenter la limite d'élasticité du matériau. En effet, l'alliage quinaire Fe10 a une dureté de 2.8 GPa tandis que l'équimolaire CoCrFeMnNi de 2.5 GPa. De plus, l'alliage Fe50 a la dureté la plus faible parmi toutes les compositions étudiées (1.9 GPa). L'influence du chrome est davantage limitée avec une variation de seulement 0.1 GPa entre les quinaires Cr5 et Cr25. Cependant, son ajout semble intéressant au vu des propriétés obtenues pour le quaternaire CoFeMnNi. De plus, le chrome améliore la résistance à la corrosion des alliages. Ainsi, malgré l'effet déstabilisant du chrome sur la solution solide, il semble important de garder un taux de chrome suffisant afin d'obtenir une limite d'élasticité intéressante. Cependant, l'augmentation du taux de manganèse semble diminuer la limite d'élasticité. Ce phénomène

n'est pas lié à la diminution du taux de fer lorsque la concentration en manganèse augmente car l'effet aurait du être inversé. Ainsi, diminuer les concentrations de fer et de manganèse semble nécessaire afin d'accroître la dureté. Néanmoins, l'ajout de manganèse permet de réduire la densité des compositions du système. Ainsi, selon les besoins du cahier des charges, il peut être intéressant de maintenir une concentration plus ou moins élevée de manganèse.

Finalement, il peut être observé qu'en plus de stabiliser la solution solide cfc, le nickel permet une augmentation de la dureté jusque 60 at.%. La valeur élevée de dureté pour l'alliage quaternaire biphasé est principalement due au maillage de la phase cfc. Une hypothèse possible serait que jusque 60 at.% de nickel, la diminution du taux de fer et de manganèse entraîne une augmentation des propriétés. Puis, à partir de ce stade, l'alliage devient dilué et l'influence du nickel prend le dessus sur les propriétés mécaniques. Pour le cobalt, le rôle semble moins évident. En effet, une stabilisation des propriétés mécaniques est observée autour de l'équimolaire, puis une augmentation importante pour Co50. Cette augmentation peut être davantage due à la baisse du taux de fer et de manganèse qu'à l'augmentation du taux de cobalt.

Grâce à cette étude par nano-indentation, l'influence de chaque élément sur les propriétés mécaniques a pu être analysée. Cependant, afin de réaliser une étude plus fine permettant de mettre en évidence les effets couplés ainsi que d'étudier un nombre de compositions plus important, une modélisation du durcissement par solution solide est nécessaire.

4.4 Modélisation du durcissement par solution solide : vers une optimisation des alliages à haute entropie

Suite à l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la composition par nano-indentation pour vingt-cinq alliages, prédire la limite d'élasticité de n'importe quelle composition formant une solution solide cfc permettrait d'aider à analyser plus précisément le comportement complexe du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Pour cela, une collaboration avec Céline Varvenne est entreprise afin d'utiliser le modèle de prédiction du durcissement par solution solide [54] avec pour données d'entrée les valeurs de volume de la maille cfc obtenues pour ces vingt-cinq compositions. Cette étude permettra de valider ou non, la bonne prédiction des limites d'élasticité pour ces alliages et ensuite d'en déduire une évolution plus générale en fonction de la composition.

4.4.1 Description du modèle

Pour faciliter le développement de matériaux avancés, différents calculs peuvent être utilisés pour fournir des lignes directrices pour la conception d'alliages mais aussi favoriser la compréhension des mécanismes physiques.

Le durcissement des solutés s'explique par la fluctuation du volume qui crée une distorsion de la maille élastique et donc une barrière énergétique. Cette théorie est bien établie pour les solutions solides diluées et elle ne contient pas de paramètres ajustables. Les principaux paramètres d'entrée à cette théorie sont les énergies d'interaction soluté/dislocation qui dépendent de la structure, le vecteur de Burgers, les constantes élastiques et la tension de la ligne de dislocation dans la matrice moyenne. Cependant, par définition, pour un AHE la distinction solution/solvant n'existe plus et donc les théories analytiques de renforcement par solutés pour les alliages dilués ne semblent pas s'appliquer. Cependant, en première approche, chaque composant d'alliage élémentaire peut être vu comme un "soluté" intégré dans une "matrice" moyenne du matériau environnant. Un matériau de référence moyen est donc défini pour les AHE ayant toutes les propriétés moyennes de l'alliage réel : volume de la maille, constantes élastiques C_{ij} incluant le module de cisaillement μ et le coefficient de Poisson ν . Tous ces paramètres dépendent de la composition moyenne de l'alliage. Les dislocations $\{111\}$ (110) dans la matrice moyenne cfc sont identiques aux dislocations dans les métaux cfc élémentaires, avec un vecteur de Burgers $b = a/\sqrt{2}$. Chaque soluté individuel interagit alors avec la dislocation dans la matrice moyenne, représentée schématiquement sur la figure 4.22-a et b. Le renforcement chimiquement contrôlé dans les AHE est principalement dû au durcissement par solution solide désordonnée avec une concentration de 100% de soluté dans la matrice moyenne. Cette approximation fondamentale des solutés dans une matrice efficace est la base du modèle de renforcement des solutés à des concentrations de solutés arbitraires.

Le modèle développé par Varvenne *et al.* est basé sur la formulation énergétique d'un monocristal. Pour cela le module de cisaillement à température nulle est décrit par l'équation 4.3

$$\tau_{y0} = 0,051 * f_{\tau} * \alpha^{\frac{-1}{3}} \bar{\mu} \left(\frac{1 + \bar{\nu}}{1 - \bar{\nu}} \right)^{\frac{4}{3}} \left[\frac{\sum_n c_n \Delta V_n^2}{b^6} \right] \quad (4.3)$$

où

f_{τ} est le terme permettant de prendre en compte les effets de cœur, ici $f_{\tau} = 0,35$,

α constante sans dimension permettant d'incorporer une anisotropie élastique (0,123),

$\bar{\mu}$ module de cisaillement (GPa),

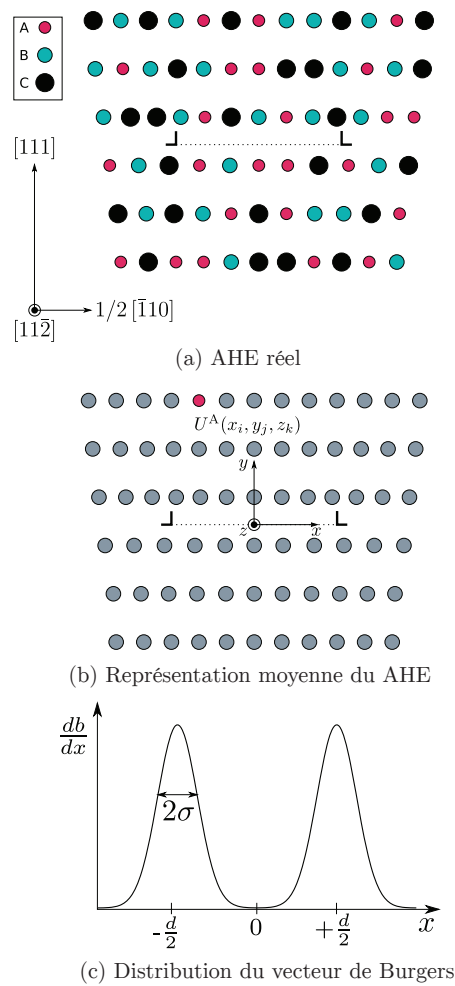


FIGURE 4.22: (a) Structure désordonnée à trois éléments d'un AHE contenant une dislocation. (b) Matrice moyenne du même alliage, avec l'intégration d'un soluté en position (x_i, y_i, z_i) relative à la dislocation centrée sur l'origine. (c) Distribution normalisée du vecteur de Burgers le long du plan de glissement dans la matrice moyenne [56].

$\bar{\nu}$ coefficient de Poisson,

c_n concentration de chaque élément,

b amplitude du vecteur de Burgers,

ΔV_n variation du volume par rapport aux éléments purs.

Afin de prendre en compte l'influence de la température et de la vitesse de déformation, l'équation suivante est utilisée :

$$\tau_y(T, \dot{\varepsilon}) = \tau_{y0} \left[1 - \left(\frac{kT}{\Delta E_b} \ln \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (4.4)$$

où

k constante de Boltzman,

ΔE_b barrière d'activation thermique,

$\dot{\varepsilon}$ vitesse de déformation

Finalement, pour obtenir la limite d'élasticité d'un polycristal, le modèle de Taylor est utilisé (équation 4.5). L'hypothèse de ce modèle est que chaque grain se déforme de manière homogène et identique.

$$\sigma_y(T, \dot{\varepsilon}) = 3,06\tau_y(T, \dot{\varepsilon}) \quad (4.5)$$

Trois grandeurs sont donc nécessaires afin de calculer cette grandeur, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson et la variation du volume par rapport aux éléments purs. Tout ces éléments sont dépendant de la composition, ainsi l'hypothèse utilisée pour ce modèle et un affinement linéaire par rapport aux éléments purs. En effet, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson sont déduit par affinement linéaire des valeurs des éléments purs en structure cfc.

$$\bar{\mu} = \sum_n c_n \mu_n \quad (4.6)$$

$$\bar{\nu} = \sum_n c_n \nu_n \quad (4.7)$$

Le principal problème est donc de déduire ces valeurs pour des éléments ne cristallisant jamais en structure cfc, comme par exemple le chrome.

Ce modèle a montré des résultats prometteurs pour plusieurs AHE à température ambiante [54]. Les nouveaux résultats expérimentaux établis dans cette étude fournissent à la fois de nouvelles données d'entrées (volume de la maille cfc en fonction de la composition) et de nouvelles données expérimentales pour valider le modèle (duretés obtenues par nano-indentation)

4.4.2 Choix des paramètres d'entrée

Estimation des constantes élastiques

Deux fichiers de paramètres d'entrée sont nécessaires pour le fonctionnement de ce programme. Le premier regroupe les constantes élastiques des différentes compositions du système d'étude qui ont pu être étudiées dans la littérature. Grâce à ces données, une loi de mélange linéaire est utilisée afin de calculer les constantes élastiques pour les éléments purs, permettant ainsi de définir ces constantes

Nom	Composition (at.%)					μ (GPa)	ν
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni		
CoNi	49	0	0	0	51	76	0.43
CoFeNi	32	0	34	0	34	68	0.28
CoCrNi	33	33	0	0	33	90	0.31
CoMnNi	33	0	0	35	32	79	0.20
FeMnNi	0	0	34	33	33	77	0.15
CrFeNi	0	34	32	0	34	79	0.20
CoCrFeNi	25	24	25	1	25	86	0.25
CoCrFeMnNi	20	20	20	20	20	81	0.25

TABLEAU 4.4: Constantes élastiques en fonction de la composition chimique expérimentale définies par Laplanche pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni [135].

Nom	Composition (at.%)					μ (GPa)	ν
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni		
Ni	0	0	0	0	100	76	0.31
CoNi	50	0	0	0	50	84	0.29
CrNi	0	0	50	0	50	62	0.34
CoFeNi	33	0	33	0	33	60	0.35
CoCrNi	33	33	0	0	33	87	0.30
CoMnNi	33	0	0	33	33	77	0.23
FeMnNi	0	0	33	33	33	73	0.24
CoCrFeNi	25	25	25	0	25	84	0.28
CoFeMnNi	25	0	25	25	25	77	0.22
CoCrMnNi	25	25	0	25	25	78	0.25
CoCrFeMnNi	20	20	20	20	20	80	0.26

TABLEAU 4.5: Constantes élastiques en fonction de la composition chimique définies par Wu pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni [47].

pour n'importe quelle composition. Cependant, peu de données expérimentales sont disponibles, seuls Laplanche *et al.* et Wu *et al.* ont étudié ces valeurs pour plusieurs compositions [47, 135].

Les données des constantes μ et ν sont regroupées dans les tableaux 4.4 et 4.5 pour l'étude de Laplanche *et al.* et celle Wu *et al.*, respectivement. Un seul alliage quinaire a été analysé lors de ces deux études, l'équimolaire CoCrFeMnNi. Pour cette composition, les valeurs obtenues sont relativement proches. Cependant, des écarts sont constatés pour les alliages CoCrFeNi, CoCrNi et FeMnNi. L'écart le plus significatif concerne le binaire CoNi, pour lequel une différence de 8 GPa est constatée pour μ et 0.14 pour ν . Il est donc impossible de choisir un jeu de données plutôt que l'autre ou même de regrouper ces données dans un même fichier. Ainsi, deux fichiers d'entrée pour les constantes élastiques seront utilisés afin d'analyser leur influence sur les prédictions des limites d'élasticité ou même des modules d'élasticité.

Grâce à l'ajustement des valeurs de μ et ν par une loi de mélange linéaire pour les différentes compositions et à l'équation 4.8, le module d'élasticité des éléments purs est ainsi obtenu (tableau 4.6). Tout d'abord, il peut être remarqué que la plus grosse différence entre les deux jeux de données concerne le cobalt, pour les autres éléments, de légères variations sont observées.

Expérimentalement, le module d'élasticité du cobalt et du nickel est de 209 et 200 GPa, ce qui correspond aux données obtenues pour le jeu de données de Wu *et al.*. Les données de Laplanche *et al.* semblent surestimer la valeur du module pour le cobalt. Pour les autres éléments aucune comparaison ne peut être effectuée, la structure cristallographique n'étant pas cubique à faces centrées.

$$E = 2 * \mu * (1 + \nu) \quad (4.8)$$

E (GPa)	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Laplanche	232	275	128	178	194
Wu	209	266	140	176	200

TABLEAU 4.6: Module d'élasticité calculé pour les éléments purs en fonction des données de Laplanche [135] *et al.* ou Wu *et al.* [47].

Comme l'illustre la figure 4.23, sur laquelle est représenté le module calculé grâce à la loi de mélange et celui expérimental, une dispersion assez significative est observée. Avec seulement onze compositions pour Wu *et al.* et huit pour Laplanche *et al.*, l'ajustement des valeurs des éléments purs par une loi linéaire semble assez complexe.

Grâce à ces données, l'évolution du module d'élasticité en fonction de la composition peut également être représentée. Ainsi, en utilisant les compositions étudiées expérimentalement (tableau 4.1), la figure 4.24 est obtenue. Tout d'abord, les modules obtenus avec l'utilisation des données de Laplanche *et al.* et de Wu *et al.* peuvent être comparés. Les tendances d'évolution avec la concentration d'un élément sont relativement proches, à l'exception du cobalt. En effet, une augmentation linéaire plus importante est prédite avec les données de Laplanche *et al.*. En comparant cette figure avec celle regroupant le module d'élasticité obtenu par nano-indentation (figure 4.19 et 4.20), les tendances ne semblent pas correspondre à l'expérimental. En effet, le module d'élasticité de l'alliage Mn50 est relativement faible comparé aux autres, ce qui n'est pas reproduit par les calculs. Seule exception, la stabilisation du module en fonction de la concentration en nickel est correctement prédite avec les données de Wu *et al.*. Cependant, comme avancé précédemment, les mesures de module d'élasticité effectuées par nano-indentation ne semblent pas moyenniser l'effet de l'orientation cristalline.

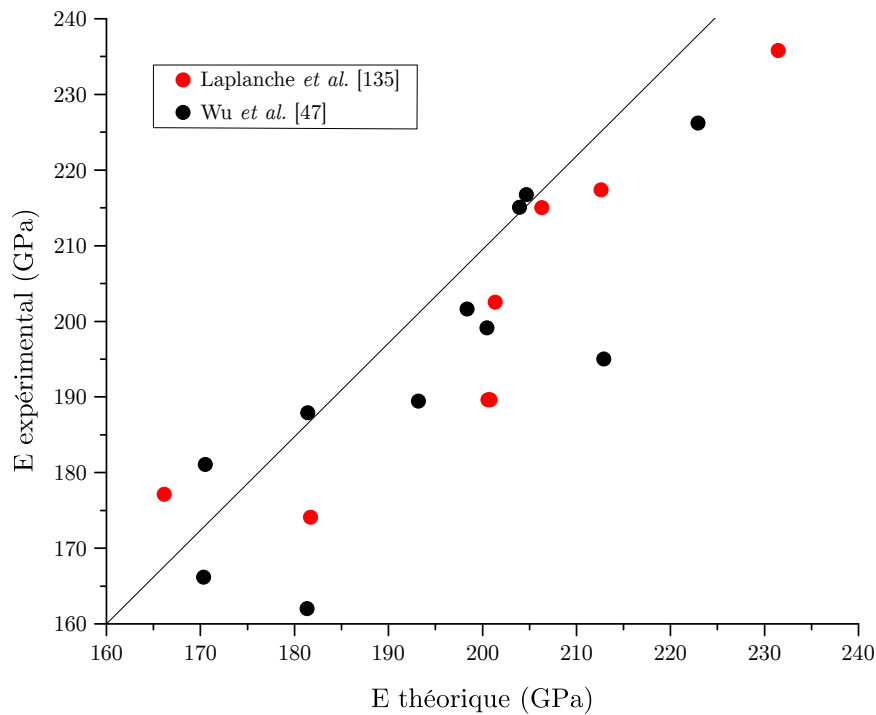


FIGURE 4.23: Représentation des modules d'élasticité expérimentaux obtenus par Laplanche [135] et Wu [47] en fonction des modules théoriques calculés à partir d'une loi de mélange.

Finalement, il existe des interrogations concernant les données d'entrée de constantes élastiques. Cependant, sans autres données disponibles, les deux jeux de données seront utilisés.

Estimation du volume de la maille cfc

Le deuxième fichier d'entrée regroupe, quant à lui, les volumes de la maille cfc pour différentes compositions afin de déterminer les volumes des éléments purs. Pour cela, plusieurs méthodes ont été utilisées afin de caractériser leurs influence sur la limite d'élasticité. La première étape est d'obtenir les volumes des éléments purs en utilisant une méthode de régression linéaire. Les différents volumes des éléments purs sont rassemblés dans le tableau 4.7.

Volume (A^3)	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Ajustement linéaire	11.10	11.98	11.46	12.85	11.10
Ajustement polynomial	10.94	13.09	11.73	12.90	10.96

TABLEAU 4.7: Volume de la maille cfc en A^3 déduit par ajustement des paramètres de mailles expérimentaux pour les éléments purs du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni.

Les volumes des éléments purs varient légèrement par rapport à ceux utilisés au chapitre 4.2.2. Cependant, comme cela est illustré sur la figure 4.27, la droite de Vegard ne permet pas de décrire correctement l'évolution du volume de la maille cfc sur tout le domaine. En effet, des écarts sont

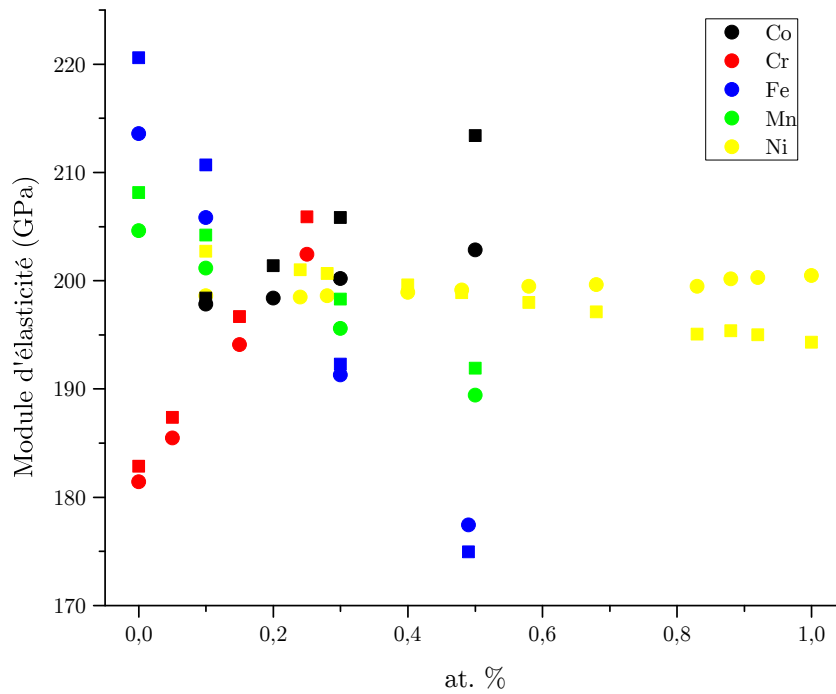


FIGURE 4.24: Représentation des modules d'élasticité des différentes compositions étudiées lors de cette étude. Les modules obtenus à partir des données de Laplanche *et al.* sont représentés par des carrés et ceux obtenus grâce aux données de Wu *et al.* par des ronds.

constatés pour les différentes isoplèthes entre les prédictions et les volumes expérimentaux. Les différences pour l'isoplèthe du nickel sont clairement mises en évidence par la figure 4.25. Cependant, les écarts pour les autres isoplèthes sont relativement faibles. L'étendue du volume de la maille cfc est aussi observable, allant de 11.1 à plus de $12 A^3$. Cependant, il peut être remarqué que les valeurs des éléments purs semblent plus pertinentes que celles utilisées dans l'article de Varvenne *et al.* [54]. En effet, la dispersion est davantage prononcée pour ces valeurs que celles obtenues précédemment (figure 4.26).

Comme avancé au chapitre précédent, une loi polynomiale du deuxième ordre peut être utilisée afin de décrire plus précisément le volume de la maille cfc en fonction de la composition. Ainsi grâce au protocole de minimisation, les équations $A * x + B * x^2$, où x correspond à la concentration de l'élément en question, sont obtenues pour chaque élément. Lorsque les valeurs des éléments purs sont comparées (tableau 4.7), une grande différence pour le chrome est constatée, où un volume de $13.1 A^3$ est prédit par cette méthode. Toutefois, il faut noter que la prédiction des volumes pour les 25 compositions étudiées expérimentalement est très satisfaisante (figure 4.27). La disparité des résultats obtenus grâce à cette loi est quasi-nulle (figure 4.28) et surtout très faible comparé à celle des résultats obtenus par l'affinement linéaire. Cependant, le sens physique de cette modélisation du volume de la maille cfc n'est pas évident.

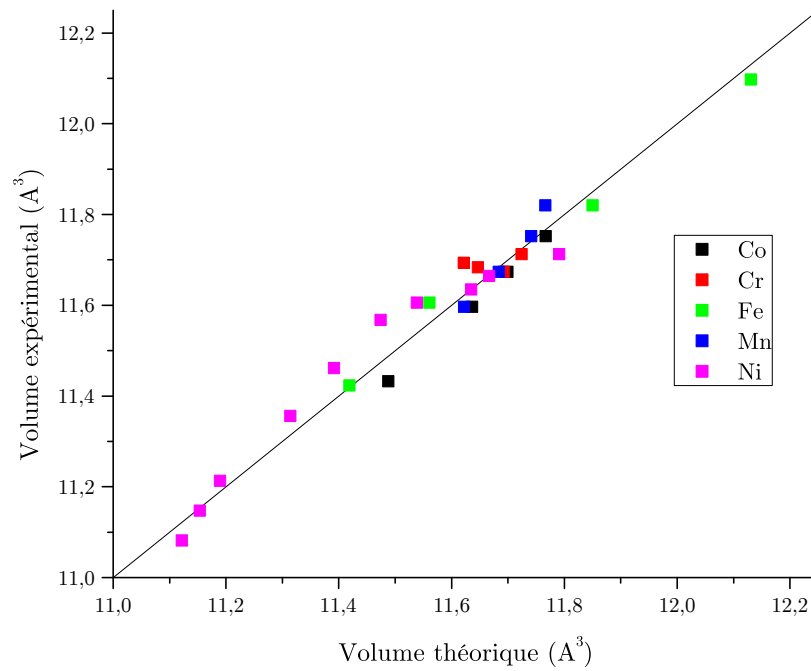


FIGURE 4.25: Comparaison du volume de la maille cfc obtenu expérimentalement et par la loi de Vegard en fonction de la composition.

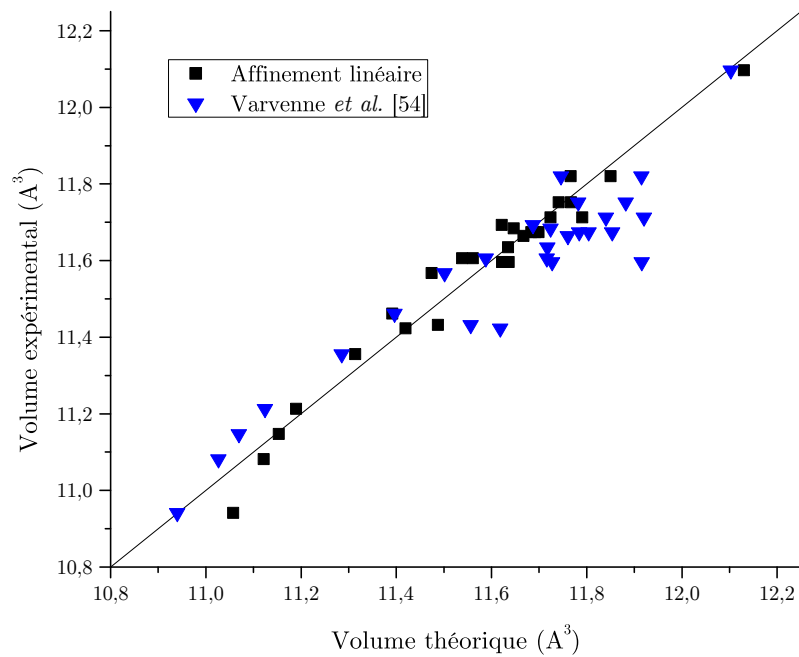


FIGURE 4.26: Comparaison du volume de la maille cfc obtenu expérimentalement et par la loi de Vegard en fonction du choix du volume des éléments purs.

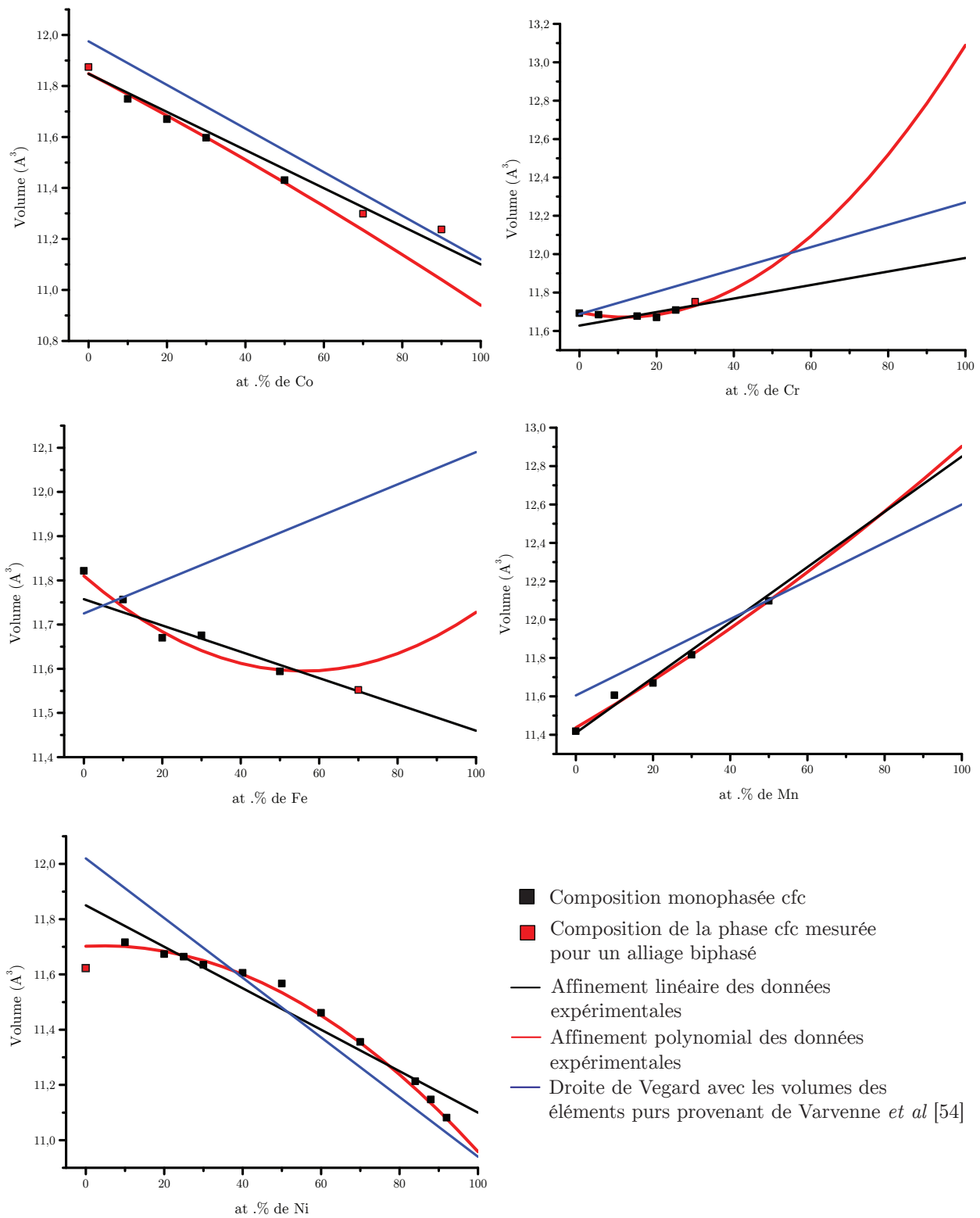


FIGURE 4.27: Évolution du volume de la maille cfc en fonction de la composition. La droite noire correspond aux prédictions utilisant la loi de Vegard tandis qu'une loi polynomiale est utilisée pour la courbe rouge.

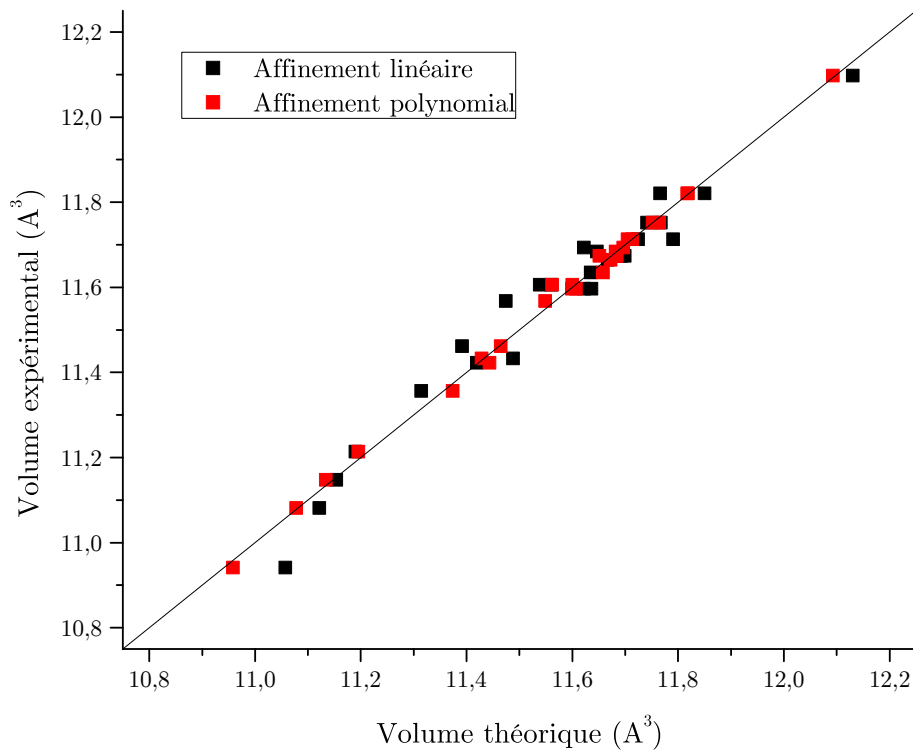


FIGURE 4.28: Comparaison de la disparité entre les résultats obtenus par l'affinement linéaire ou polynomial et les résultats expérimentaux du volume de la maille cfc.

Une comparaison des prédictions effectuées par ces deux affinements par rapport aux données expérimentales présentes dans la littérature (tableau 4.8) indique une estimation correcte du volume par l'affinement polynomial. Des écarts plus conséquents sont observables pour l'affinement linéaire. Cependant, en fonction de la composition, les prédictions réalisées par l'affinement linéaire peuvent être celles précises que ceux effectuées par l'affinement polynomial. Il est toutefois nécessaire de garder à l'esprit que ces valeurs proviennent de la littérature et qu'aucune vérification des mesures n'est possible. En effet, certaines variations ont pu être constatées entre les données présentées par certains auteurs et les mesures effectuées durant cette thèse.

Finalement, il est montré ici que la loi de Vegard est difficilement applicable sur tout le domaine de compositions pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Cependant, l'utilisation d'une loi polynomiale s'est montrée efficace, permettant ainsi une bonne prédiction du volume sur tout le domaine de solution solide.

4.4.3 Calcul de la limite d'élasticité

Ainsi, après avoir défini les fichiers d'entrées et la loi utilisée, le modèle peut calculer la limite d'élasticité pour des compositions données. Ainsi, afin de comparer efficacement les prédictions et les

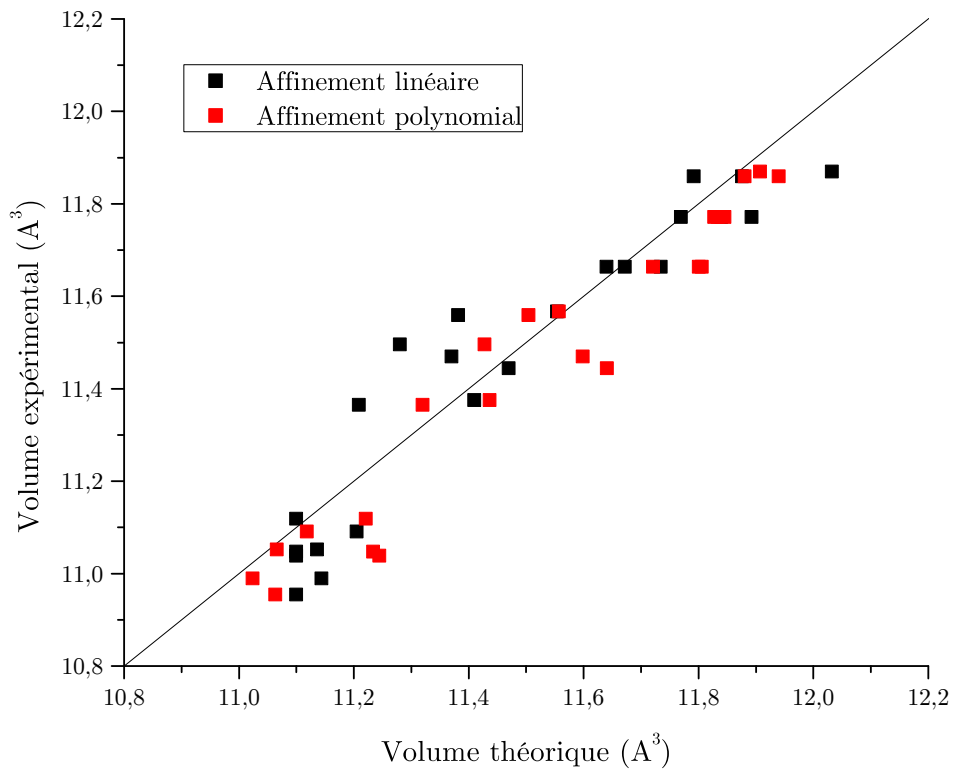


FIGURE 4.29: Comparaison de la disparité entre les résultats obtenus par loi de Vegard ou la loi polynomiale et résultats de la littérature (tableau 4.8).

résultats obtenus par nano-indentation, les limites d'élasticité seront tout d'abord calculées pour les compositions expérimentales.

Concernant les constantes élastiques, les données de Wu *et al.* et Laplanche *et al.* seront systématiquement utilisées séparément, ce qui permet de constater leur influence sur la valeur de la limite d'élasticité. Comme démontré précédemment, les volumes de la maille cfc sont très bien reproduits par la loi polynomiale, ces données sont donc supposées fournir la meilleure prédiction.

Cependant, comme cela est illustré sur la figure 4.30-a, les prédictions pour la limite d'élasticité ne suivent pas parfaitement les tendances constatées expérimentalement. En effet, l'ajout de manganèse diminue la limite d'élasticité avec une valeur de dureté pour Mn50 relativement faible. Cependant les calculs prédisent une augmentation linéaire et importante de la limite d'élasticité avec l'ajout de manganèse. L'évolution en fonction du taux de chrome est prédite linéaire alors qu'en nano-indentation, la dureté du quaternaire est beaucoup plus faible que celle des autres compositions. De plus, l'évolution des propriétés en fonction de la concentration du nickel en forme de cloche obtenue expérimentalement n'est pas prédite. Seules les valeurs de l'isoplèthe du fer suivent la bonne tendance, à savoir une diminution linéaire. Finalement, l'utilisation des données élastiques de Wu ou Laplanche ne change

	Composition (at.%)					Volume expérimental	Volume prédit par affinement	
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni		Linéaire	Polynomial
[136]	35	0	0	0	65	11.12	11.10	11.22
[137]	50	0	0	0	50	11.04	11.10	11.24
[108]	0	5	0	0	95	10.99	11.14	11.02
[108]	0	42	0	0	58	11.44	11.47	11.64
[108]	0	0	10	0	90	11.05	11.14	11.06
[137]	0	0	50	0	50	11.49	11.28	11.43
[108]	0	0	75	0	25	11.47	11.37	11.60
[108]	0	0	0	6	94	11.09	11.20	11.12
[108]	0	0	0	54	46	12.38	12.05	12.20
[108]	0	0	0	80	20	12.69	12.50	12.64
[137]	33	33	0	0	33	11.56	11.38	11.50
[47]	33	0	33	0	33	11.36	11.21	11.32
[135]	33	0	0	33	33	11.66	11.67	11.80
[135]	0	0	33	33	33	11.86	11.79	11.88
[135]	25	25	25	0	25	11.37	11.41	11.43
[101]	0	18	40	28	14	11.77	11.89	11.84
[101]	0	12	40	28	20	11.77	11.83	11.83
[101]	0	4	40	28	28	11.77	11.77	11.83
[99]	10	10	40	40	0	11.87	12.03	11.91
[42]	5	2	40	27	26	11.66	11.73	11.80
[100]	6	2	26	38	28	11.86	11.87	11.94
[100]	6	2	43	21	28	11.66	11.64	11.72

TABLEAU 4.8: Comparaison du volume de la maille cfc (A^3) mesuré expérimentalement dans la littérature pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni et les prédictions effectuées par les affinements linéaire et polynomial.

pas les évolutions, seules les valeurs sont légèrement différentes. Ainsi, le volume de la maille, ou plus précisément la distorsion de la maille, joue un rôle beaucoup plus important.

Afin de constater cela mais aussi de réussir à prédire plus fidèlement les évolutions de dureté, la loi de Vegard est utilisée afin d'estimer le volume de la maille cfc. Bien que les valeurs du volume soient davantage éloignées de la réalité, les prédictions de la limite d'élasticité semblent plus représentatives. En effet, les valeurs obtenues sur l'isoplèthe du cobalt, du chrome et du nickel évoluent légèrement. Le phénomène de cloche est mieux décrit pour l'isoplèthe du nickel, même si la valeur maximale réelle doit se situer à 60 at.% de nickel. De plus, une légère diminution de la limite d'élasticité du quaternaire CoFeMnNi est constatée par rapport à l'alliage équimolaire. Cependant, la valeur pour l'alliage Co50 est erronée, une diminution des propriétés est prédite alors qu'expérimentalement c'est une augmentation. A noter que, les prédictions pour le manganèse demeurent éloignés de la réalité.

Finalement, il est décidé d'utiliser les données de Varvenne qui ont démontré une bonne capacité de prédiction [54]. Les valeurs obtenues (figure 4.30-c) sont davantage représentatives de la réalité. En

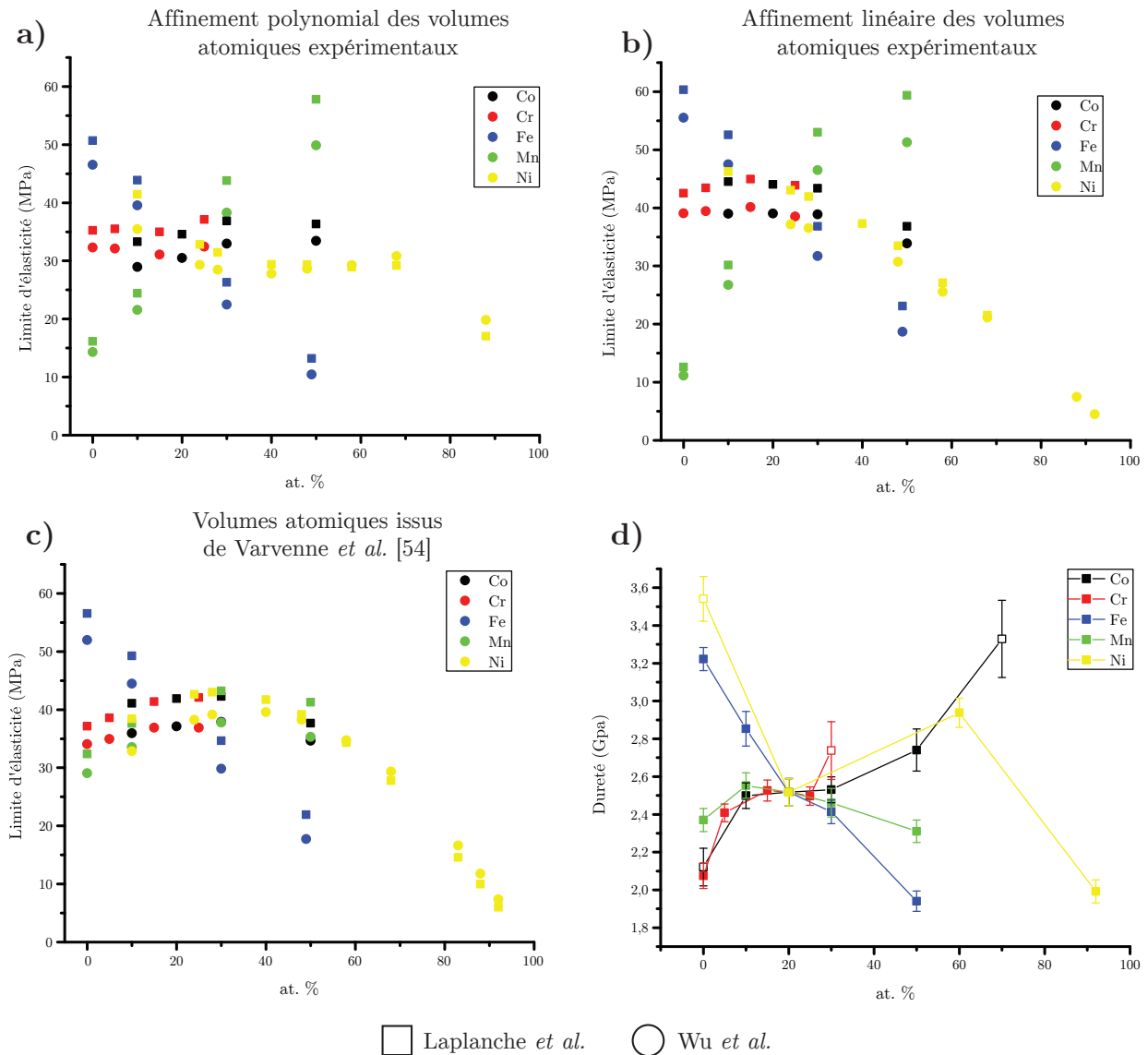


FIGURE 4.30: Évolution de la limite d'élasticité en fonction de la composition pour les cinq isoplèthes et du choix des paramètres d'entrée : a) Volumes suivant une loi polynomiale, b) Volumes suivant la loi de Vegard, c) Volumes suivant la loi de Vegard mais utilisant les volumes des éléments purs de Varvenne [54]. Les carrés représentent les résultats obtenus grâce aux données de Laplanche *et al.* [135] et les ronds pour ceux de Wu *et al.* [47].

effet, la cloche pour le nickel est bien plus nette, les valeurs pour le manganèse sont fidèles aux essais, l'augmentation de la limite d'élasticité lors de l'ajout de chrome est correctement prédite et la diminution linéaire des propriétés en fonction du taux de fer toujours présente. Seuls deux points sont moins bien décrits, la valeur du quaternaire CoCrFeNi est attendue supérieure au quaternaire sans chrome, ce qui n'est pas le cas dans les prédictions. De plus, pour 50 at.% de cobalt une augmentation de la limite d'élasticité est constatée expérimentalement, alors que le modèle prévoit une légère diminution de cette valeur.

En conclusion, le modèle utilisé permet de prédire de manière acceptable les évolutions de la limite

d'élasticité. Cependant, le fait que l'utilisation de l'affinement des volumes reproduisant le moins fidèlement les valeurs expérimentales permette une meilleure estimation de l'évolution de la limite d'élasticité reste à expliquer. Finalement, il serait intéressant d'obtenir des données de constantes élastiques supplémentaires pour des compositions quinaires afin d'améliorer la capacité de prédiction du modèle. Suite à ces études, le modèle pourra être utilisé afin de prédire la limite d'élasticité pour les 10 626 compositions étudiées thermodynamiquement. Ainsi, des zones de compositions permettant d'obtenir une solution solide à haute température avec une limite d'élasticité élevée pourront être analysées. Le rôle de chaque élément sur la limite d'élasticité sera donc étudié plus précisément.

4.5 Résumé et conclusion

Durant l'étude des propriétés mécaniques du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni, une approche combinant expérimentation et simulation a été employée. Grâce aux données thermodynamiques obtenues au chapitre précédent, vingt-cinq compositions différentes sont élaborées afin d'étudier le durcissement par solution solide sur une large gamme de compositions. Tout d'abord, l'évolution du volume de la maille cfc a été étudiée en fonction de la composition. Les variations obtenues pour les isoplèthes du cobalt, manganèse et fer, sont relativement linéaires. En revanche, pour le chrome et le nickel la variation du volume en fonction de la composition ne suit pas la loi de Vegard. Sur tout le domaine de composition des AHE, il est difficile d'estimer l'évolution du volume de la maille cfc grâce à une loi linéaire. De plus, le fait que certains éléments ne se cristallisent pas en structure cfc à température ambiante rend le choix des volumes des éléments purs délicats. Ensuite, l'étude des propriétés mécaniques a été réalisée par des essais de nano-indentation. Une procédure expérimentale assurant la reproductibilité des résultats a été mise en place et validée. En s'appuyant sur une comparaison avec les données de la littérature, le rôle de chaque élément sur le durcissement par solution solide a été analysé. L'augmentation du taux de fer et dans une moindre mesure du manganèse, a pour effet une diminution de la dureté de l'alliage. En revanche, l'augmentation de la concentration en cobalt, nickel et chrome permet d'augmenter l'effet durcissant de la solution solide. Suite à cette étude expérimentale, une modélisation de ce phénomène a été entreprise. Les résultats obtenus précédemment pour le volume de la maille ont donc été utilisés comme données d'entrées au modèle développé par Varvenne *et al.* [54]. Un choix de paramètres d'entrées pertinents a permis d'obtenir une bonne estimation de l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la composition.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a porté sur l'étude thermodynamique et mécanique du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni et s'inscrit dans la perspective d'une optimisation des alliages à haute entropie. En effet, l'application principale d'une telle démarche est de pouvoir choisir une composition d'un alliage en fonction des besoins du cahier des charges. L'état de l'art a mis en évidence les propriétés prometteuses de ces alliages mais aussi le manque de compréhension du rôle de la composition sur la microstructure et les propriétés mécaniques et le besoin de modélisation pour répondre à cet objectif à la fois en terme de stabilité de la phase et de propriétés mécaniques. Ainsi, la première partie de cette thèse s'est portée sur l'étude thermodynamique du système. En s'appuyant sur ces résultats, l'étude des propriétés mécaniques en fonction de la composition a ensuite été réalisée.

Étude du diagramme de phases quinaire

La méthode Calphad a démontré lors de différentes études sa capacité à prédire correctement des diagrammes de phases d'ordre élevé, à condition d'utiliser une base de données adaptée. Lors du début de cette thèse, *Thermo-Calc* a proposé une nouvelle base de données dédiée aux alliages fortement concentrés nommée TCHEA-1. La première étape fut de calculer cinq isoplèthes, mettant en avant le rôle de chaque élément, avec cette base de données. La visualisation du domaine d'existence de la solution solide cubique à faces centrées a permis de mettre en avant le rôle stabilisateur du cobalt et du nickel, à l'inverse du chrome et du manganèse. Afin de valider expérimentalement ces calculs, douze alliages ont été élaborés et analysés. Cela a permis de constater que le domaine de stabilité de la phase cfc est correctement prédit par les calculs Calphad avec la base de données TCHEA-1. Cependant, une sous-estimation de la stabilité de la phase σ a été mis en évidence lors de cette étude. Suite à cette vérification, une modélisation complète du diagramme de phases quinaire a été réalisée grâce au calcul de la microstructure de 10 626 compositions à 1273 et 1373 K. Ainsi, le rôle de chaque élément sur la stabilité de la solution solide cfc a pu être confirmé. De plus, grâce à cette

étude, il est maintenant possible de choisir une composition, formant une solution solide stable à haute température, en fonction de ses besoins (densité, résistance à la corrosion, prix, ...).

En revanche, ce travail a permis de souligner la présence de la phase σ à haute température pour plusieurs compositions, non prédites par les calculs Calphad. Lors de l'analyse de cette sous estimation, il est apparu que la phase σ du binaire Cr-Mn est modélisée en deux phases σ . La phase à basse température accepte une solubilité des autres éléments, ce qui n'est pas le cas à haute température. Cela a pour conséquence, une mauvaise prédiction de l'étendue de la phase σ à haute température pour les systèmes d'ordres supérieurs. Il serait donc intéressant de réaliser des mesures expérimentales complémentaires afin de confirmer la présence de cette phase à haute température pour le ternaire Cr-Fe-Mn permettant ainsi de valider que la phase σ du binaire Cr-Mn est soluble à haute température. Cela permettra ainsi, par extrapolation, une meilleure description de cette phase pour le système quinaire.

Évolution de l'enthalpie de mélange

L'étude systématique par calculs DFT (*Density Functional Theory*) de l'enthalpie de mélange des systèmes binaires, ternaires, quaternaires et quinaire à 0 K, a permis d'analyser l'influence des interactions d'ordre ternaire et quaternaire. Une étude détaillée des systèmes binaires a permis de constater une évolution négative de l'enthalpie de mélange pour la quasi totalité des systèmes. De plus, une déviation de la loi de Vegard concernant les volumes de mailles cfc a été mesurée. Cependant, aucun lien entre ces déviations et le signe de l'enthalpie de mélange n'a été constaté. Lors de l'extrapolation des enthalpies de mélange binaires aux systèmes d'ordre supérieurs, aucune interaction ne fût présente pour les calculs sans magnétisme. Cependant, lors des calculs avec orientation de spin, il était impossible de certifier que l'état calculé correspondait à l'état le plus stable. Pour le système Co-Fe-Ni, des calculs complémentaires avec orientation de spin non colinéaire ont été entrepris. Des différences de 6 kJ.mol⁻¹ ont été constatées pour les alliages CoFeNi et Co₂₅Fe₅₀Ni₂₅ entre les calculs avec orientations de spin colinéaire et non colinéaire. Ces nouveaux résultats concordent avec les extrapolations binaires. Il est supposé que les termes d'interaction ternaire sont négligeables pour ce système. La stabilité de la solution solide proviendrait donc uniquement des interactions binaires. Finalement, l'évolution de l'enthalpie de mélange en fonction de la composition pour le système quinaire a pu être calculée et il a également été constaté que l'enthalpie de mélange représente environ 30 % de l'énergie totale de l'alliage quinaire CoCrFeMnNi à 1273 K.

Une étude comparative avec les données obtenues par les calculs Calphad et la bibliographie a permis de dévoiler des incohérences pour la base de données TCHEA-1. Ainsi, une meilleure description des enthalpies de mélange pour ces systèmes devrait permettre une estimation du domaine de solution solide plus réaliste, sans l'ajout important de termes correctifs pour les systèmes ternaires. Afin de conclure parfaitement cette étude, il serait intéressant de réaliser les calculs avec orientation de spin non colinéaire pour tous les systèmes ternaires afin d'affirmer plus clairement ces premières conclusions. Cela n'a pas pu être réalisé complètement durant cette thèse, du fait que ces calculs sont très énergivores en temps de calculs.

Analyse de la variation du volume de la maille cfc

Avant d'étudier les propriétés mécaniques des différents alliages, la variation du volume de la maille cfc a été analysée en fonction de la composition pour les vingt-cinq alliages qui ont été élaborés. Cette étude a mis en avant la difficulté de prédiction du volume en fonction de la composition sur tout le domaine de solution solide. En effet, l'utilisation de la loi de Vegard permet une estimation correcte sur seulement certains domaines de compositions. De plus, le choix des volumes des éléments purs en phase cfc s'est montré déterminant. Cependant, il est impossible de constater une transition AHE - alliages dilués avec l'analyse du volume de la maille. L'utilisation d'une loi polynomiale, ayant un sens physique moindre, a permis de prédire plus fidèlement l'évolution du volume avec la concentration en nickel et chrome. Lors des comparaisons avec la littérature, la capacité de prédiction de la loi polynomiale ne s'est pas toujours montré plus efficace. Certains comportements d'évolution semblent peut-être s'expliquer par une transition magnétique (isoplèthe du nickel), cependant pour d'autres cas cela reste très délicat à expliquer. Ainsi, une étude approfondie des transitions magnétiques pourra être réalisée afin de confirmer certaines hypothèses. L'élaboration et la caractérisation de nouvelles compositions pourront sans doute permettre d'affiner les évolutions en fonction de la concentration et ainsi réaliser une analyse plus précise de ces variations.

Détermination de la dureté par nano-indentation

Afin d'analyser l'évolution de la dureté en fonction de la composition, les vingt-cinq alliages pour lesquels le volume de la maille a été mesuré ont également été étudiés par nano-indentation. Cette méthode a permis d'analyser les propriétés de la phase cfc à des compositions différentes de façon rapide et fiable. Plusieurs effets ont ainsi pu être étudiés, comme par exemple, l'augmentation de la dureté lors de la diminution du taux de fer de l'alliage. L'importance du rôle du chrome et du

manganèse pour ce système, en faible concentration de ces éléments a également été mise en évidence. De plus, l'étude a permis de confirmer l'augmentation des propriétés avec l'ajout de nickel observée par Laurent-Brocq *et al.* [50]. Finalement, le cobalt a un effet durcissant pour la solution solide, cependant son ajout est limité par l'apparition d'une transformation martensitique dès 50 at.%. Grâce à cette étude, il a été observé que l'augmentation du nombre d'éléments ne permet pas toujours d'améliorer les propriétés mécaniques des alliages. Une étude bibliographique des essais mécaniques réalisés sur des alliages du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni a permis de confirmer les évolutions constatées.

Le nano-indenteur utilisé durant cette thèse est équipé d'un module permettant des analyses en température jusqu'à 673 K. Il serait donc intéressant de réaliser une étude comparable avec une variation de la température. Ainsi, l'évolution de la dureté serait présentée en fonction de la composition et de la température. Cependant, la complexité de mise en œuvre d'un tel système rend cette étude assez longue et délicate. Finalement, une validation de l'évolution des propriétés mécaniques pour certaines des compositions étudiées grâce à des essais de traction serait envisageable. De plus, cette étude permettrait d'étudier l'érouissage de ces alliages en fonction de la composition.

Modélisation du durcissement par solution solide

Afin d'approfondir l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la composition, une modélisation du durcissement par solution solide a été entreprise (en collaboration avec Céline Varvenne). Cela a permis d'étudier la limite d'élasticité sur tout le domaine de compositions afin de permettre une meilleure optimisation des alliages à haute entropie provenant du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Cette modélisation a mis en avant le manque de données de constantes élastiques et les écarts entre les rares données existantes. De plus, la modélisation du volume de la maille cfc est un élément très influent sur les prédictions. En effet, le modèle est basé sur la distorsion du réseau et donc de la dérivée du volume de la maille. Lors de ces tests, la modélisation du volume la plus fidèle, c'est à dire à partir d'une loi polynomiale, ne s'est pas montrée la plus représentative des évolutions du durcissement constatées lors des essais de nano-indentation. En revanche, l'utilisation d'une loi de Vegard avec les volumes des éléments purs utilisés par Varvenne *et al.* lors de son étude précédente [54] a montré une bonne capacité de prédiction du durcissement. Ainsi, il semble maintenant possible de prédire assez fidèlement le durcissement par solution solide en utilisant ce modèle avec les paramètres d'entrée pertinents.

La suite de cette étude consistera à la prédiction des limites d'élasticités pour les 7282 compositions formant une solution solide cfc prédit par les calculs Calphad. Cela permettra ainsi d'analyser

beaucoup plus finement le rôle de chaque élément et mettre en avant des compositions permettant une augmentation de la limite d'élasticité par rapport à l'alliage quinaire équimolaire.

Liste des productions scientifiques

Publications dans des revues à comité de lecture

BRACQ G., LAURENT-BROCQ M., PERRIERE L., PIRES R., JOUBERT J-M., GUILLOT I. The fcc solid solution stability in the Co-Cr-Fe-Mn-Ni multi-component system. *Acta Materialia* 2017 ; 327-336.

BRACQ G., CRIVELLO J-C., LAURENT-BROCQ M., JOUBERT J-M., GUILLOT I. Energy for the Co-Cr-Fe-Mn-Ni system from special quasirandom structures calculations. *A soumettre*.

BRACQ G., LAURENT-BROCQ M., VARVENNE C. PERRIERE L., JOUBERT J-M., GUILLOT I. Evolution of the solid solution strengthening in fcc multi-component alloys : towards high entropy alloys design. *A soumettre*.

Conférences internationales

BRACQ G., LAURENT-BROCQ M., PERRIERE L., PIRES R., CRIVELLO J-C., JOUBERT J-M., GUILLOT I. The fcc solid solution stability in multi-component system : towards high entropy alloys design. Dans *Calphad*, Saint-Malo, France, 2017.

JOUBERT J-M., BRACQ G., LAURENT-BROCQ M., COUZINIE J-P., GUILLOT I. Massive Calphad calculations of High Entropy Alloys and comparison with experiments. Dans *Intermetallics*, Bad Staffelstein, Allemagne, 2017.

LAURENT-BROCQ M., BRACQ G., PERRIERE L., PIRES R., CHAMPION Y., GUILLOT I., JOUBERT J-M. Thermodynamic stability of the solid solution in the Cr-Mn-Fe-Co-Ni system. Dans *EuroMat*, Thessaloniki, Grèce, 2017.

Conférences nationales et séminaires

LAURENT-BROCQ M., BRACQ G., VARVENNE C., PERRIERE L., PIRES R., JOUBERT J-M., GUILLOT I. Vers une conception prédictive des alliages à haute entropie : évolution du durcissement par solution solide des alliages multi-composants. Dans *Matériaux*, Strasbourg, France, 2018.

BRACQ G., LAURENT-BROCQ M., PERRIERE L., PIRES R., CRIVELLO J-C., JOUBERT J-M., GUILLOT I. Étude thermodynamique et mécanique des alliages à haute entropie basés sur le système CoCrFeMnNi. Séminaire au sein du *CINAM*, Marseille, France, 2018.

BRACQ G., LAURENT-BROCQ M., PERRIERE L., PIRES R., CRIVELLO J-C., JOUBERT J-M., GUILLOT I. De Calphad à l'expérimental : stabilité de la solution solide pour les alliages à haute entropie basés sur le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Dans *GdR Thermodynamique des Matériaux à Haute Température*, Limoges, France, 2017.

BRACQ G., LAURENT-BROCQ M., PERRIERE L., PIRES R., CRIVELLO J-C., JOUBERT J-M., GUILLOT I. De Calphad à l'expérimental : jusqu'où ira la phase σ pour les alliages à haute entropie basés sur le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Poster dans *La Métallurgie, quel avenir !*, Saint-Etienne, France, 2016.

Table des figures

1	Nombre de publications utilisant le mot "high entropy alloys" depuis 2004.	2
1.1	Évolution de l'entropie de configuration, a) pour des alliages équimolaires en fonction du nombre d'éléments, b) pour un alliage quinaire en fonction de la concentration d'un élément dont la concentration des autres éléments reste en proportions équimolaires [6]. La zone hachurée représente dans les deux cas le domaine d'existence des AHE selon Yeh [1].	9
1.2	Diffractionogrammes de rayons X des compositions équimolaires étudiées après recuit à 1273 K pendant 3 jours (sauf CoCrFeMnNi, recuit à 1123 K pendant 3 jours) [8].	10
1.3	Evolution des contributions a) vibrationnelles, b) électroniques et c) magnétiques à l'entropie de mélange totale, en fonction de la température pour des états non magnétiques (NM), ferromagnétiques (FM), ou pour des moments magnétiques locaux désordonnés (DLM). La ligne grise correspondant à l'entropie configurationnelle de mélange, pour comparaison [11].	11
1.4	Évolution du coefficient de diffusion de Cr, Mn, Fe, Co et Ni en fonction de la température et pour différentes matrices [12].	12
1.5	Schéma illustrant la distortion de la maille cubique centrée lors de l'ajout d'éléments d'alliages formant une solution solide de substitution [19].	13
1.6	Évolution de la dureté (A, cubes vides) et des paramètres de maille de la phase cfc (B, ronds pleins) et cc (C, triangles pleins) avec la concentration en Al dans l'alliage à haute entropie de mélange CoCrCuFeNi [23].	14
1.7	$\Delta_m S_{conf}$ pour des alliages bruts de coulée [7].	16
1.8	(a) Cartographie représentant la formation de différentes phases en fonction de leur enthalpie de mélange et de leur paramètre δ [19]. (b) Domaines d'existence des solutions solides, intermétalliques et verre métalliques en fonction de la valeur de leurs paramètres Ω et δ [26].	18
1.9	Structures d'alliages à haute entropie de mélange en fonction du paramètre Φ [31].	18
1.10	Valeurs des paramètres γ et δ pour différents matériaux [33].	19
1.11	Structures cristallines d'alliages en fonction de leur concentration en électrons de valence. Les symboles ouverts représentent une structure purement cc, les symboles pleins, une structure purement cfc, et les symboles à moitié pleins une structure mixte [32].	19
1.12	Influence du nombre d'éléments d'alliages sur la proportion d'alliages formant (a) une ou des solution solides, (b) des phases intermétalliques ou (c) un mélange des deux [34].	21
1.13	Prédictions des fractions molaires des phases stables en fonction de la température pour les systèmes CoCrFeMnNi, CoCrCuFeMn, CoCrMnNiV, CoFeMnMoNi, CoFeMnNiV et CrFeMnNiTi utilisant la méthode Calphad et la base de données TCNI-7 [37].	22

1.14	Représentation schématique d'un diagramme ternaire. La zone bleue représente les alliages à haute entropie, tandis que les zones grises correspondent aux alliages conventionnels.	22
1.15	Caractérisation de CoCrFeMnNi : (a) Cartographie du fer par microsonde de Castaing, (i) pour un échantillon préparé par induction, (ii) après induction et mise en forme par aspiration, et après un recuit additionnel à 1373 K pendant 1h (iii), ou pendant 6h (iv). (b) Cartographie 3D par sonde atomique tomographique de l'échantillon (a-iv) [27].	24
1.16	(a) Image OM; (b) image SE; (c,d) images EBSD; (e) images EDS de la même zone; (f,g) analyse de la distribution des éléments par deux APT. [42].	25
1.17	Evolution de la limite d'élasticité et de la résistance maximale de CoCrFeMnNi (ronds) et de CoCrFeNi (carrés) pour des vitesses de traction de 10^{-3}s^{-1} (symboles pleins) ou de 10^{-1}s^{-1} (symboles vides) [44].	26
1.18	Courbes contrainte-déformation (conventionnelles) de CoCrFeMnNi à différentes températures et pour deux tailles de grains différentes (vitesse de traction de 10^{-3}s^{-1} [36].	27
1.19	Evolution de la résistance maximale, de la limite d'élasticité et de la résistance à la fracture de CoCrFeMnNi en fonction de la température. Les traits tiretés correspondent aux limites hautes et basses des données de la littérature [45].	27
1.20	Evolution de la limite d'élasticité (a), de la résistance maximale (b) et de l'élongation (c) de différents alliages équimolaires appartenant au système de composition Co-Cr-Fe-Mn-Ni, en fonction de la température [47].	29
1.21	Comparaison entre la limite d'élasticité expérimentale et prédite en fonction de la température pour l'alliage (a) CoCrFeNi et (b) CoCrFeMnNi. Comparaison de la limite d'élasticité prédite et expérimentale pour différents alliages à haute entropie basés sur le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni à $T = 293\text{ K}$ [56].	30
1.22	Carte d'Ashby incluant les alliages à haute entropie, pour comparaison avec d'autres matériaux [57].	32
2.1	Graphiques représentant, pour un système A-B, l'énergie de référence (a), l'énergie de Gibbs idéale (b). Le graphique (c) trace l'énergie d'excès générée par les paramètres L^0 à L^3 alors que (d) présente l'influence de la valeur d'un paramètre d'excès régulier sur la courbe d'énergie de G totale. A et B ont le même état SER.	36
2.2	Illustration de la relation entre le paramètre L et l'ordre à courte distance.	37
2.3	Représentation des différents modèles d'extrapolation	38
2.4	Représentation schématique de la fonction d'onde électronique (haut) et du potentiel perçu par l'électron (bas) en fonction de la distance r au noyau [71]. La nouvelle fonction d'onde ϕ_{PS} est représentée en pointillée. Sa variation aux abords du noyau est atténué par l'utilisation du pseudo-potentiel V_{PS} jusqu'au rayon de coupure r_c	45
2.5	Schéma auto-cohérent de calculs de DFT	45
2.6	Photos des équipements et des échantillons en fonction des différentes étapes du processus d'élaboration et de traitement des alliages multi-composants de cette étude.	49
2.7	Illustration de la loi de Bragg.	51
2.8	Représentation schématique du dispositif expérimental de nano-indentation [?].	55
2.9	Schéma de différents types de pointes.	55
2.10	Courbe force-pénétration obtenue par un essai de nano-indentation, la partie (AB) correspondant à la charge et la partie (BC) à la décharge	56

2.11	Représentation schématique de la hauteur de contact selon les modèles d'Oliver et Pharr et de Loubet pour un indenteur parfait.	60
2.12	a) Représentation schématique de la hauteur équivalente du défaut de pointe h_0 . b) Mesure du défaut de pointe à partir de la courbe $S = f(h_r)$	62
2.13	Représentation du chargement.	64
2.14	Représentation schématique du choix des positions et du schéma d'indents réalisés sur l'échantillon	65
3.1	Diagramme de phases du binaire Fe-Mn calculé avec la méthode Calphad et la base de données a) TCFE-7 b) TCHEA-1.	69
3.2	Sections isoplèthes calculées avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA 1 pour les systèmes a) CrFeMnNi-Co, b) CoFeMnNi-Cr, c) CoCrMnNi-Fe, d) CoCrFeNi-Mn et e) CoCrFeMn-Ni. La ligne noire pointillée représente la composition équimolaire, tandis que le domaine d'existence de la solution solide cfc est hachurée en bleu.	71
3.3	Diffractogrammes de rayons X de l'alliage CrFeMnNi, brut de coulée, recuit à 1273 K pendant 2 et 6 jours.	73
3.4	Cartographies EDS de l'alliage (F) de concentration $\text{Co}_{14.5}\text{Cr}_{42}\text{Fe}_{14.5}\text{Mn}_{14.5}\text{Ni}_{14.5}$	74
3.5	Caractérisation des alliages H', F', B' (prédits biphasés) et D (prédit monophasé). (A gauche) Diffractogrammes. (Milieu) Images MEB-BSE. (Droite) Images EBSD.	76
3.6	Cartographies EDS de l'alliage (A).	77
3.7	Cartographies EDS de l'alliage $\text{Co}_{70}\text{Cr}_{7.5}\text{Fe}_{7.5}\text{Mn}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}$	80
3.8	Evolution avec la température de la fraction volumique des phases calculé avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA-1 pour les alliages CoCrFeMnNi, Co-CrFeMn, CrFeMnNi et $\text{Co}_{14.5}\text{Cr}_{42}\text{Fe}_{14.5}\text{Mn}_{14.5}\text{Ni}_{14.5}$. Les lignes grises représentent les alliages étudiés.	81
3.9	Section isotherme du diagramme de phase du système Cr-Fe-Mn calculée avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA-1 à a) 1073 K et b) 1473 K. Le domaine d'existence de la phase σ expérimental provient de [102].	83
3.10	Représentation d'une partie du diagramme de phases quinaire du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni en fonction de la concentration du chrome, du manganèse et du ternaire CoFeNi. Les carrés bleus représentent le domaine de solution solide cfc, les rouges représentent quant à eux les autres cas.	86
3.11	Représentation en trois dimensions d'une partie du diagramme de phase quinaire du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni en fonction du taux de chrome, fer et manganèse. Tandis que le taux de cobalt est fixé à 10 at.%. Le pourcentage de phase cfc est quand à lui représenté par un gradient de couleur.	87
3.12	Représentation des 10 626 compositions en fonction des axes PC1 et PC2. En bleu sont représentées les compositions formant une solution solide cfc tandis que toutes les autres compositions sont représentées en rouge.	89
3.13	Représentation des 3 344 compositions ne formant pas une solution solide cfc en fonction des axes PC1 et PC2.	90

3.14	Section quinaire du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni à 1273 K représentant les phases stables de 10 626 compositions calculées avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA1. Une section quasi-ternaire est agrandie dans le rectangle noir. Un carré bleu représente une solution solide unique cfc tandis qu'un carré rouge représente tous les autres cas. L'absence de carré signifie que la composition n'existe pas. Les diagrammes quasi-ternaires ne sont pas représentés lorsque ceux-ci n'ont aucune solution solide cfc (c'est à dire pour des concentrations élevées de Mn ou Cr).	91
3.15	Représentation en coordonnées parallèles des 10 626 compositions en fonction de la concentration des différents éléments. Les compositions formant une solution solide unique cfc sont représentées en bleu, tandis que pour les autres cas, elles sont de couleur rouge.	92
3.16	Représentation en coordonnées parallèles des compositions formant une solution solide cfc. Le gradient de couleur correspond à la concentration en chrome pour les différentes compositions.	92
3.17	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Co-Cr calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleus).	99
3.18	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Co-Fe calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleus).	99
3.19	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Cr-Fe calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleus).	100
3.20	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Fe-Ni calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleus).	101
3.21	Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Fe-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).	107
3.22	Représentation de l'enthalpie de mélange obtenue après extrapolation des résultats SQS binaires pour les différentes isoplèthes.	110
4.1	Images EBSD des alliages CrFeMnNi (a) et Co70 (b) recuits 6 jours à 1373 K. La phase cfc est représentée en rouge tandis que la phase cc est indiquée en vert et la phase Co ϵ en bleu.	115
4.2	Diffractionogramme des alliages Fe70 et Fe90.	116
4.3	Image MEB-BSE de l'alliage Fe70 permettant d'observer les phases cfc et cc.	117
4.4	Diffractionogramme de trois échantillons de composition CoCrFeMnNi ayant subi différents traitements thermiques.	120
4.5	Représentation des volumes de la maille cfc pour les différentes compositions élaborées. Les droites bleus, oranges et vertes correspondent aux lois de Vegard utilisant les volumes des éléments purs obtenues par Varvenne <i>et al</i> [54], fournis par le Handbook, ou de l'affinement des alliages fortement concentrés, respectivement. Les carrés rouges indiquent les alliages ne formant pas une solution solide cfc monophasée.	122
4.6	Représentation des volumes de la maille cfc pour les différentes compositions élaborées. La courbe bleue correspond aux prédictions faites par la base de données TCHEA-1 à température ambiante. Les carrés rouges indiquent les alliages ne formant pas une solution solide cfc monophasée.	126
4.7	Évolution de la dureté pour l'alliage CoCrFeMnNi en fonction de la force appliquée lors de deux essais statiques de nano-indentation entrecoupés uniquement par un re-collage de l'échantillon.	129

4.8	Évolution de la dureté pour l'alliage CoCrFeMnNi en fonction de la force appliquée lors de cinq essais entrecoupés par un polissage.	130
4.9	Cartographie EBSD de l'alliage CoCrFeMnNi après des essais au nano-indenteur.	131
4.10	Évolution de la dureté en fonction de la profondeur des 100 indents pour l'alliage CoCrFeMnNi.	132
4.11	Évolution du module d'élasticité réduit en fonction de la profondeur des 100 indents pour l'alliage CoCrFeMnNi.	133
4.12	Images SPM (a-b) et profil de la hauteur de l'échantillon (c-d) suivant la ligne tracée en noir pour les alliages Co10 (a-c) et Mn50 (b-d).	134
4.13	Étude de l'évolution de la dureté pour les alliages Co10, CoCrFeMnNi, Co30 et Co50 en fonction de la méthode d'obtention de h_c	135
4.14	Graphiques permettant d'obtenir les paramètres H_0 et h^* pour l'extrapolation de Nix-Gao.	136
4.15	Évolution de la dureté obtenue expérimentalement et par extrapolation (courbes lisses) en fonction de la profondeur de 10 indents pour l'alliage CoCrFeMnNi.	137
4.16	Cartographie EBSD de CrFeMnNi. La phase cfc est représentée en rouge et que la phase cc, en vert.	138
4.17	Évolution de la dureté mesurée par nano-indentation des alliages en fonction de la composition. La composition de la phase cfc est utilisée afin de représenter les alliages biphasés.	141
4.18	Évolution de la dureté des alliages en fonction de concentration de l'élément d'étude. Les carrés vides indiquent la présence d'un alliage non monophasé.	142
4.19	Évolution du module d'élasticité de contact mesuré par nano-indentation en fonction de la composition. La composition de la phase cfc est utilisée afin de représenter les alliages biphasés	144
4.20	Évolution du module d'élasticité réduit mesuré par nano-indentation des alliages en fonction de la concentration de l'élément d'étude. Les carrés vides indiquent la présence d'un alliage non monophasé.	145
4.21	Évolution du module d'élasticité réduit mesuré par nano-indentation de l'alliage Cr5 en fonction de la profondeur d'indentation.	145
4.22	(a) Structure désordonnée à trois éléments d'un AHE contenant une dislocation. (b) Matrice moyenne du même alliage, avec l'intégration d'un soluté en position (x_i, y_i, z_i) relative à la dislocation centrée sur l'origine. (c) Distribution normalisée du vecteur de Burgers le long du plan de glissement dans la matrice moyenne [56].	149
4.23	Représentation des modules d'élasticité expérimentaux obtenus par Laplanche [135] et Wu [47] en fonction des modules théoriques calculés à partir d'une loi de mélange.	153
4.24	Représentation des modules d'élasticité des différentes compositions étudiées lors de cette étude. Les modules obtenus à partir des données de Laplanche <i>et al.</i> sont représentés par des carrés et ceux obtenus grâce aux données de Wu <i>et al.</i> par des ronds.	154
4.25	Comparaison du volume de la maille cfc obtenu expérimentalement et par la loi de Vegard en fonction de la composition.	155
4.26	Comparaison du volume de la maille cfc obtenu expérimentalement et par la loi de Vegard en fonction du choix du volume des éléments purs.	155

4.27	Évolution du volume de la maille cfc en fonction de la composition. La droite noire correspond aux prédictions utilisant la loi de Vegard tandis qu'une loi polynomiale est utilisée pour la courbe rouge.	156
4.28	Comparaison de la disparité entre les résultats obtenus par l'affinement linéaire ou polynomial et les résultats expérimentaux du volume de la maille cfc.	157
4.29	Comparaison de la disparité entre les résultats obtenus par loi de Vegard ou la loi polynomiale et résultats de la littérature (tableau 4.8).	158
4.30	Évolution de la limite d'élasticité en fonction de la composition pour les cinq isoplèthes et du choix des paramètres d'entrée : a) Volumes suivant une loi polynomiale, b) Volumes suivant la loi de Vegard, c) Volumes suivant la loi de Vegard mais utilisant les volumes des éléments purs de Varvenne [54]. Les carrés représentent les résultats obtenus grâce aux données de Laplanche <i>et al.</i> [135] et les ronds pour ceux de Wu <i>et al.</i> [47].	160
A.1	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Co-Cr calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).	183
A.2	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Co-Fe calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).	184
A.3	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Co-Mn calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).	184
A.4	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Co-Ni calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).	185
A.5	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Cr-Fe calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).	185
A.6	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Cr-Mn calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).	186
A.7	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Cr-Ni calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).	186
A.8	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Fe-Mn calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).	187
A.9	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Fe-Ni calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).	187
A.10	Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (A^3/at) pour la phase cfc du système Mn-Ni calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).	188
B.1	Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Cr-Fe calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).	190
B.2	Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Cr-Mn calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).	191
B.3	Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Cr-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).	192
B.4	Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Fe-Mn calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).	193
B.5	Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Fe-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).	194

B.6	Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Mn-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).	195
B.7	Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Cr-Fe-Mn calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).	196
B.8	Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Cr-Fe-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).	197
B.9	Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Cr-Mn-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).	198
B.10	Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Fe-Mn-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).	199

Liste des tableaux

1.1	Entropie de configuration pour des alliages équimolaires ayant n éléments [5].	8
3.1	Informations cristallographiques concernant certaines phases du système d'étude. . . .	69
3.2	Données expérimentales et calculées pour les alliages élaborés recuits à 1273 ou 1373 K pendant 6 jours. Pour les données expérimentales, la fraction volumique, composition et le paramètre de maille ont été mesurés par EBSD, MEB-EDS et DRX, respectivement. L'écart type se réfère au dernier chiffre significatif et est indiqué entre parenthèses. Les calculs ont été réalisés avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA1. . . .	78
3.3	Pourcentages de compositions formant une solution solide unique cfc calculées avec la méthode Calphad et la base de données TCHEA1 pour différents nombres d'éléments (n) et deux températures.	84
3.4	Concentration moyenne et écart type de chaque élément lorsqu'une solution solide unique cfc n'apparaît pas.	85
3.5	Matrice de corrélation entre les différents éléments lorsqu'une solution solide cfc n'apparaît pas.	85
3.6	Valeurs propres de la matrice de corrélation lorsqu'une solution solide unique cfc n'apparaît pas.	88
3.7	Vecteurs propres de la matrice de corrélation lorsqu'une solution solide cfc monophasée n'apparaît pas.	88
3.8	Les paramètres L^0 et L^1 provenant du polynôme de Redlich-Kister pour les résultats DFT, les prédictions faites par la méthode Calphad et la base de données TCHEA1 et la littérature.	98
3.9	Valeurs des enthalpies de mélanges pour les différents alliages équimolaires obtenus par calcul DFT-SQS où par extrapolation des systèmes binaires et ternaires.	109
4.1	Données expérimentales pour les alliages élaborés et recuits à 1373 K pendant 6 jours. La fraction volumique de la phase cfc, la composition chimique et le paramètre de maille ont été mesurés respectivement par EBSD, MEB-EDS et DRX. Les propriétés mécaniques ont, quant à elles, été obtenues par des essais de nano-indentation.	118
4.2	Volume de la maille cfc pour les éléments purs du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni.	123
4.3	Évolution du module d'élasticité réduit de l'alliage CoCrFeMnNi en fonction de la position sur l'échantillon.	130
4.4	Constantes élastiques en fonction de la composition chimique expérimentale définies par Laplanche pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni [135].	151

4.5	Constantes élastiques en fonction de la composition chimique définies par Wu pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni [47].	151
4.6	Module d'élasticité calculé pour les éléments purs en fonction des données de Laplanche [135] <i>et al.</i> ou Wu <i>et al.</i> [47].	152
4.7	Volume de la maille cfc en A^3 déduit par ajustement des paramètres de mailles expérimentaux pour les éléments purs du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni.	153
4.8	Comparaison du volume de la maille cfc (A^3) mesuré expérimentalement dans la littérature pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni et les prédictions effectuées par les affinements linéaire et polynomial.	159

Liste des acronymes

AHE	Alliage à H aute E ntropie
CALPHAD	C ALculation of P Hase D iagram
CC	Cubique C entré
CFC	Cubique à F aces C entrées
CSM	Continuous des S tiffness M easurement
DMA	Dynamic M ethod A nalysis
DFT	Density F unctional T heory
DRX	Diffraction des R ayons X
EBSD	Electron B ack S cattered D iffraction
EDS	Energy D ispersive X -ray S pectroscopy
GGA	Gradient G eneralized A pproximation
LDA	Local D ensity A pproximation
LAPW	Linearized A ugmented P lane W ave
MEB	Microscope E lectronique à B alayage
PAW	Projector A ugmented W ave
SER	Stable E lement R eference
SPM	Scanning P robe M icroscopy
SQS	Special Q uasirandom S tructure
VEC	Valence E lectron C oncentration

Résultats des calculs SQS binaires

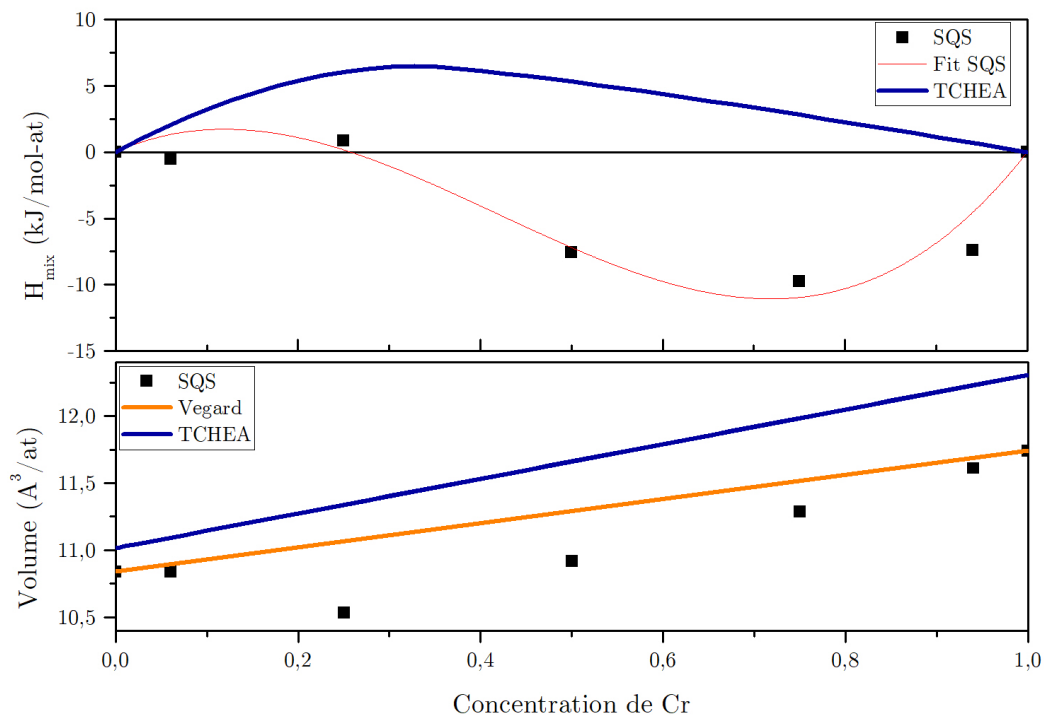


FIGURE A.1: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume (Å³/at) pour la phase fcc du système Co-Cr calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).

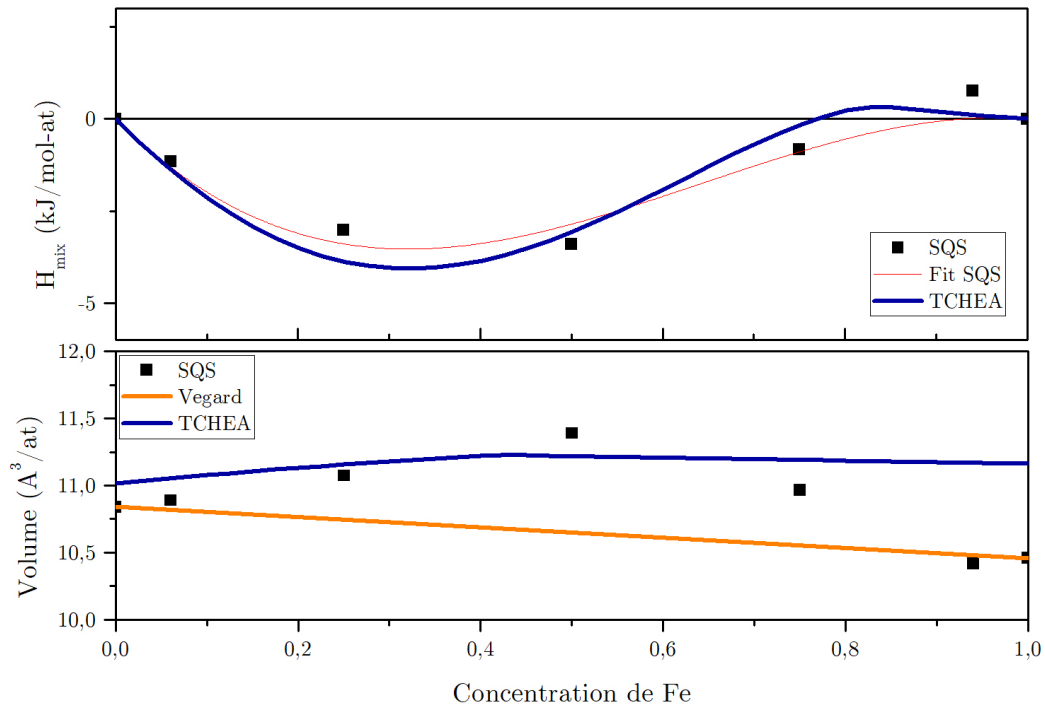


FIGURE A.2: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{\AA}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Co-Fe calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).

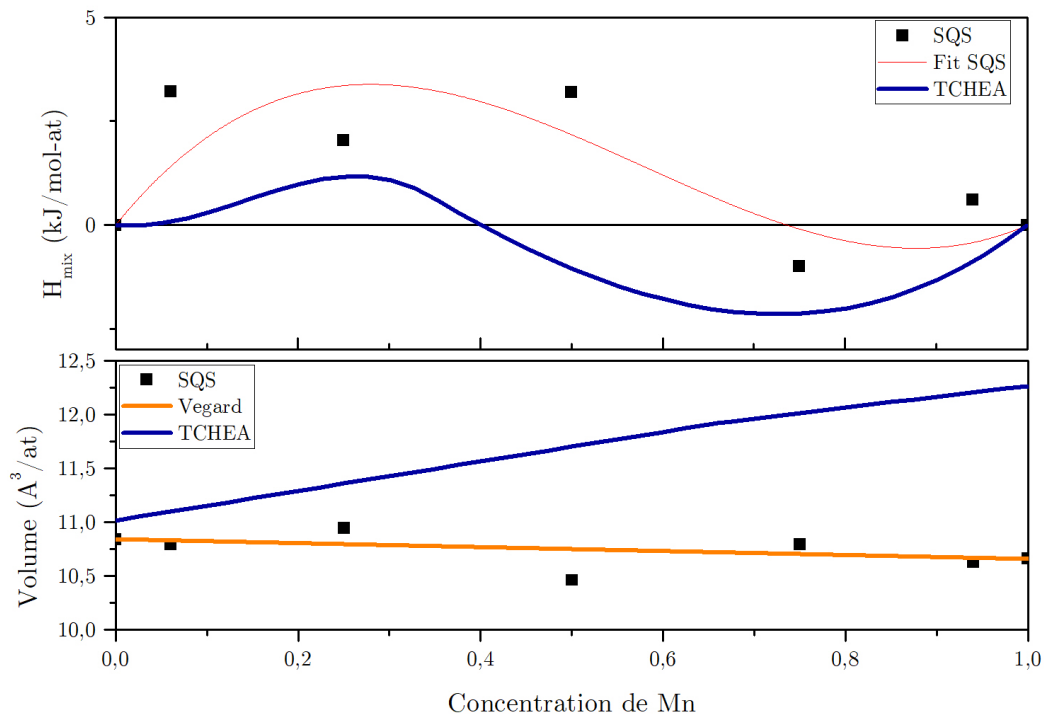


FIGURE A.3: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{\AA}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Co-Mn calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).

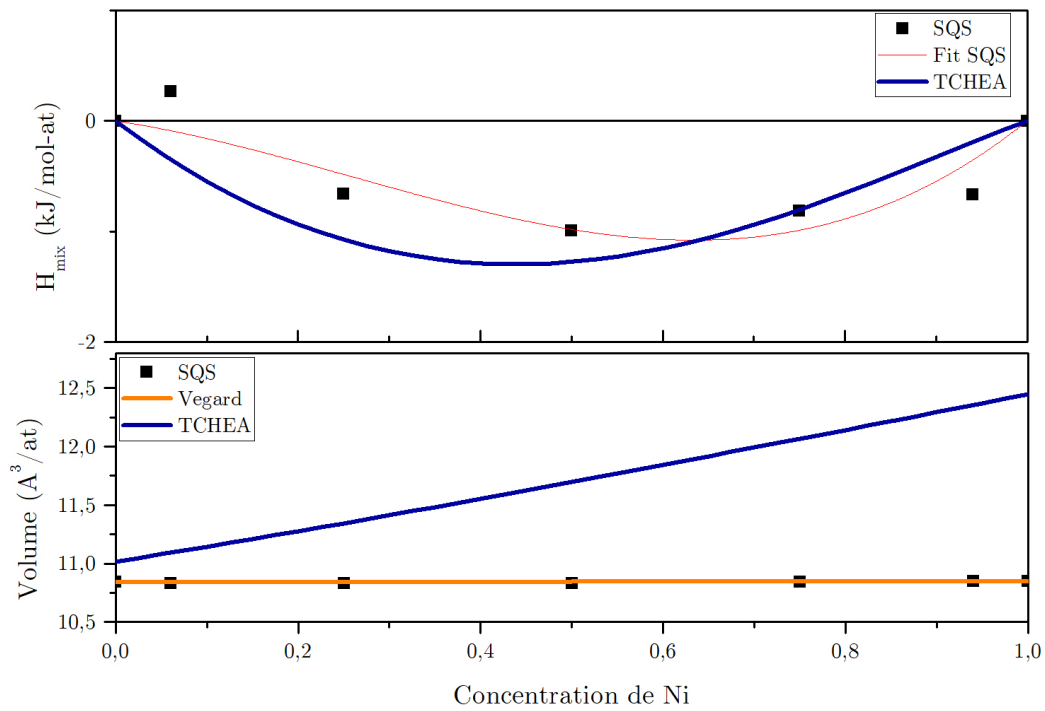


FIGURE A.4: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{Å}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Co-Ni calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).

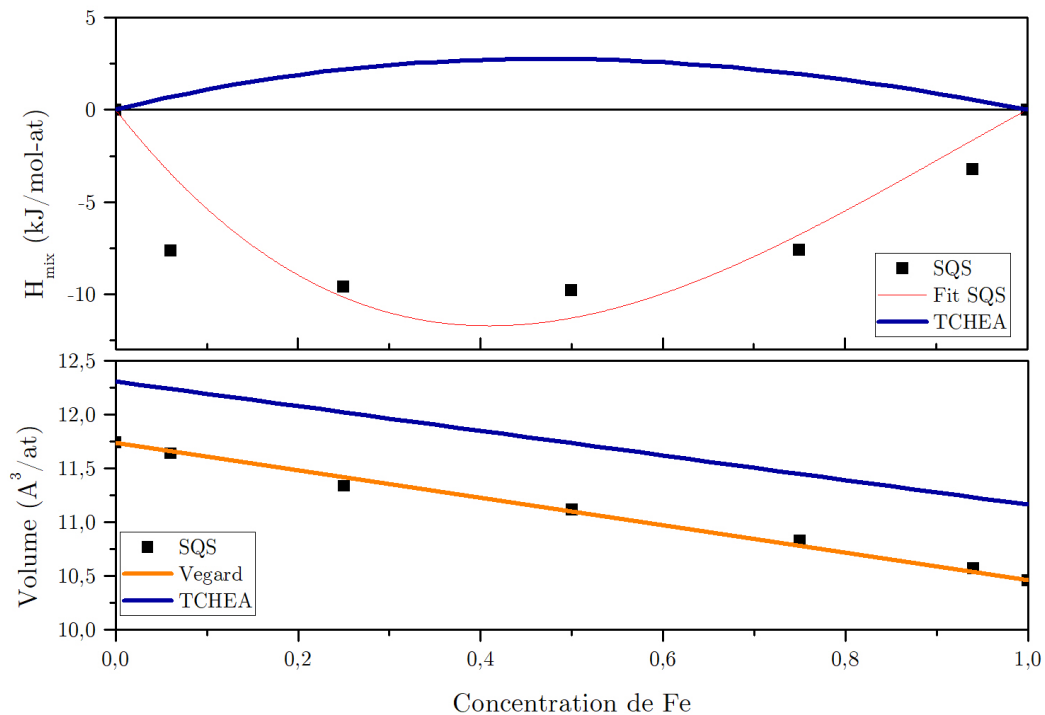


FIGURE A.5: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{Å}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Cr-Fe calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).

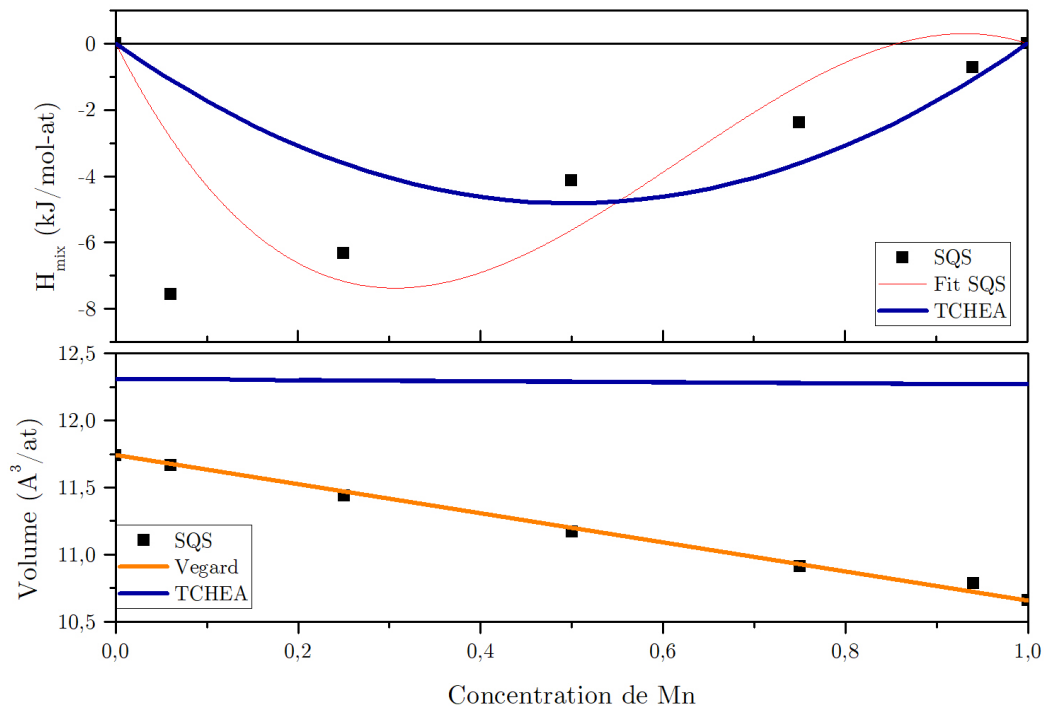


FIGURE A.6: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{\AA}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Cr-Mn calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).

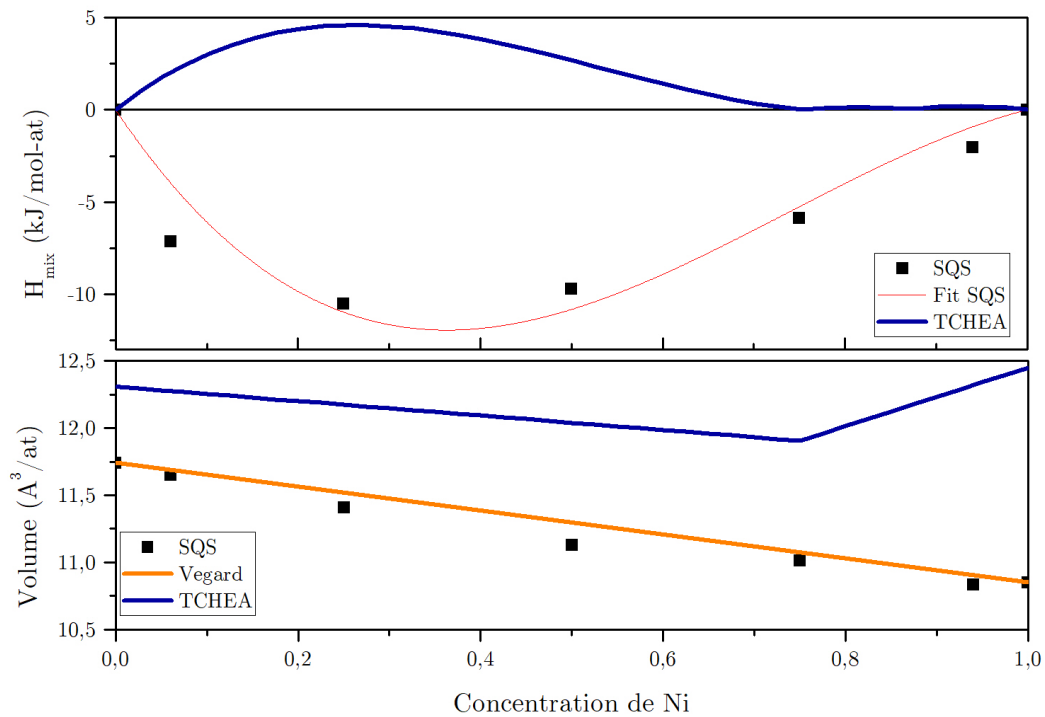


FIGURE A.7: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{\AA}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Cr-Ni calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).

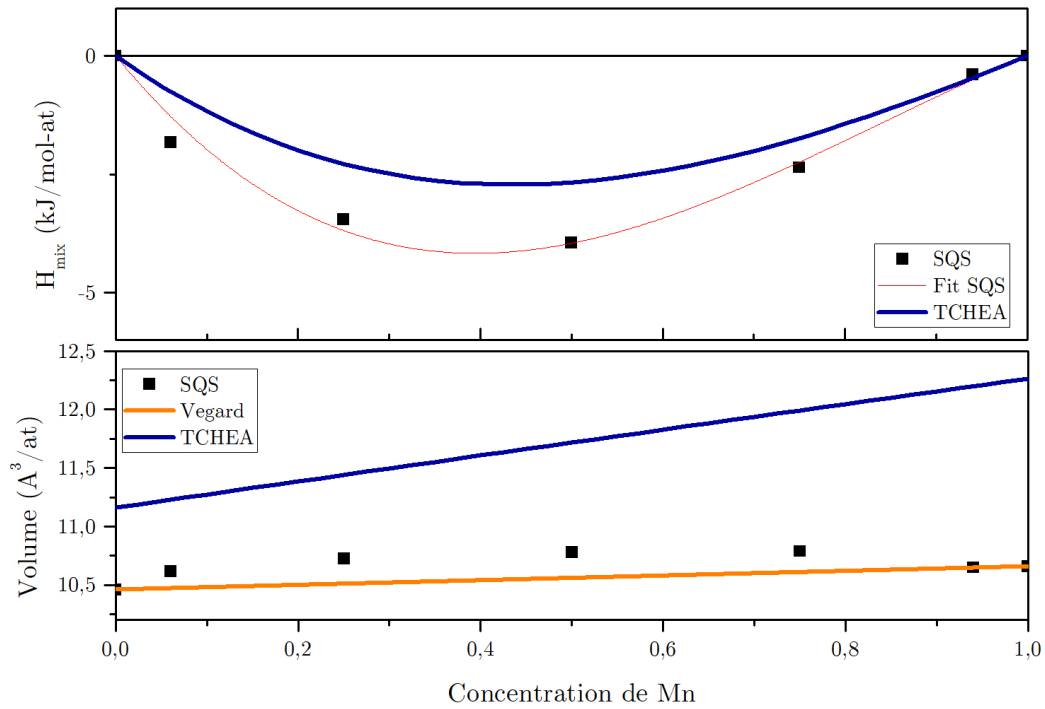


FIGURE A.8: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{Å}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Fe-Mn calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).

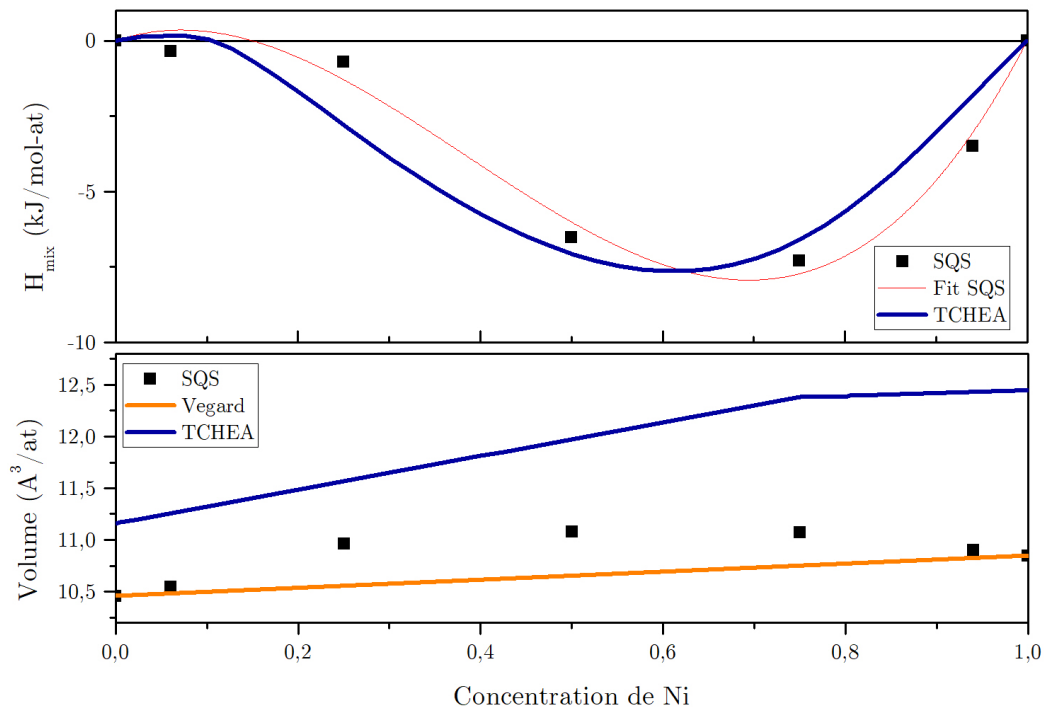


FIGURE A.9: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{Å}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Fe-Ni calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).

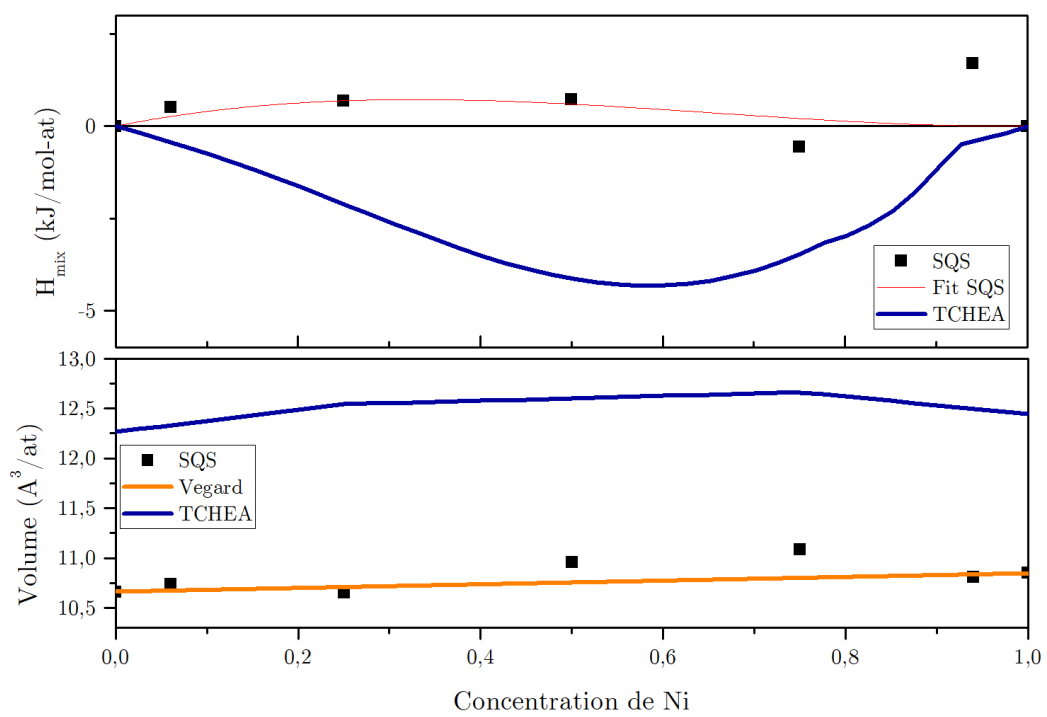


FIGURE A.10: Enthalpie de mélange (kJ/mol) et volume ($\text{\AA}^3/\text{at}$) pour la phase cfc du système Mn-Ni calculés par DFT-SQS (carrés noirs) et TCHEA-1 (traits bleu).

Annexe **B**

Résultats des calculs SQS ternaires

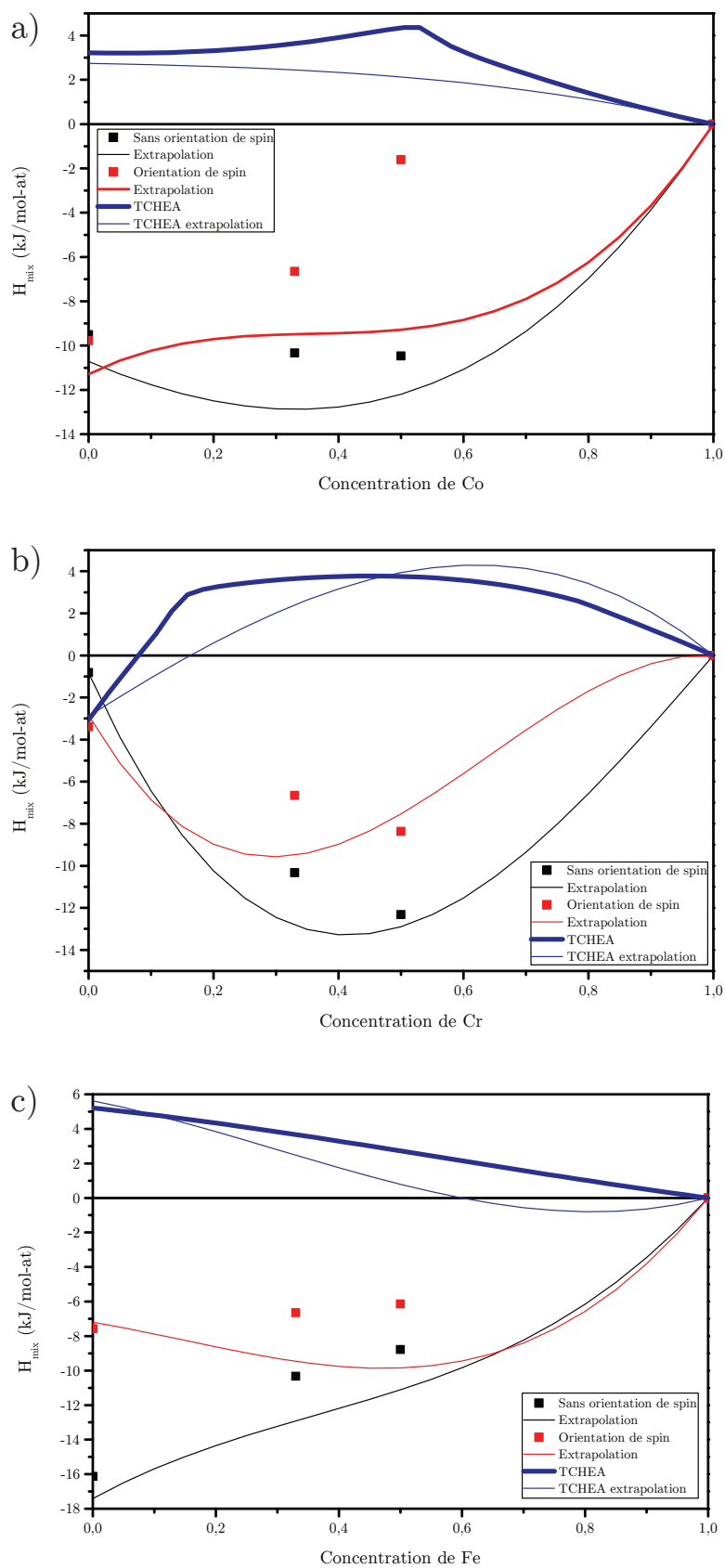


FIGURE B.1: Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Cr-Fe calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).

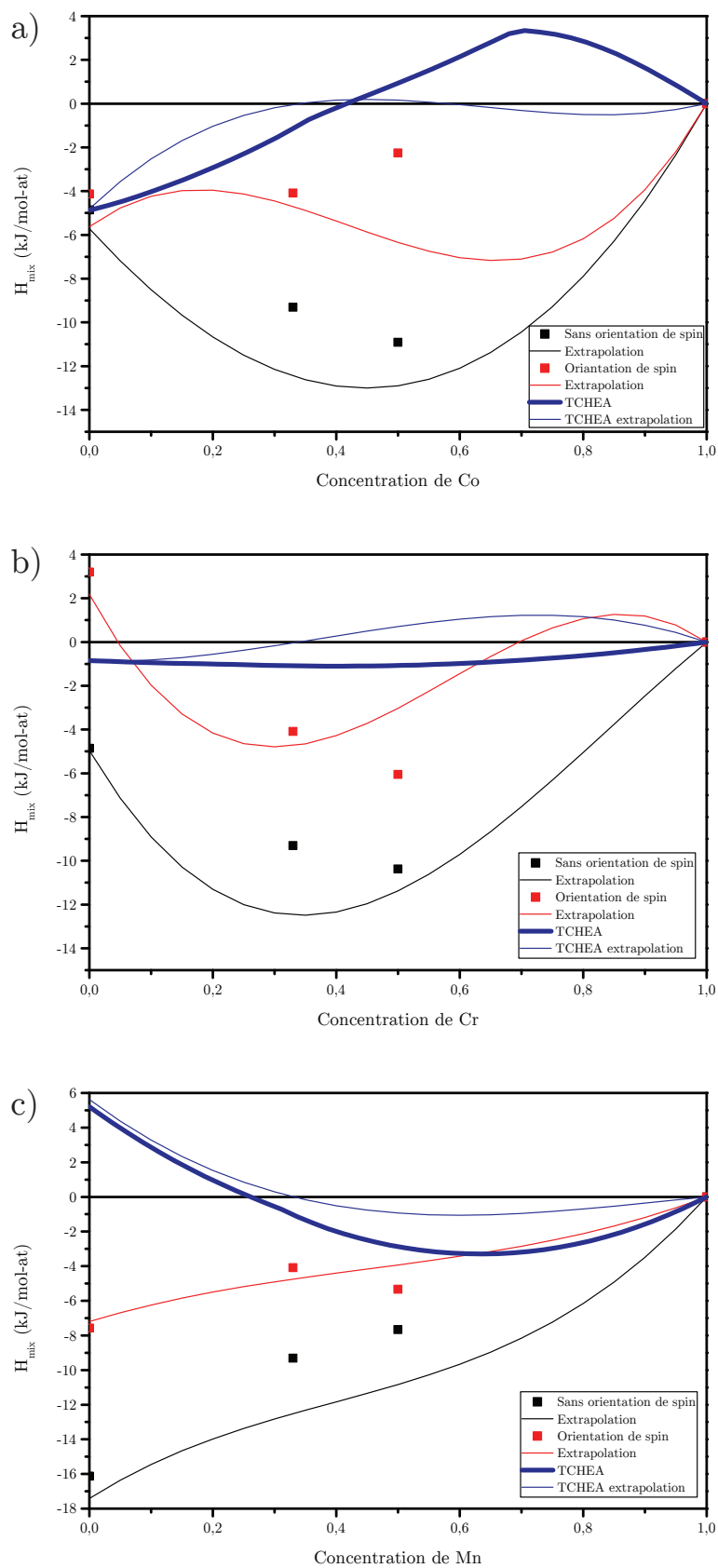


FIGURE B.2: Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Cr-Mn calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).

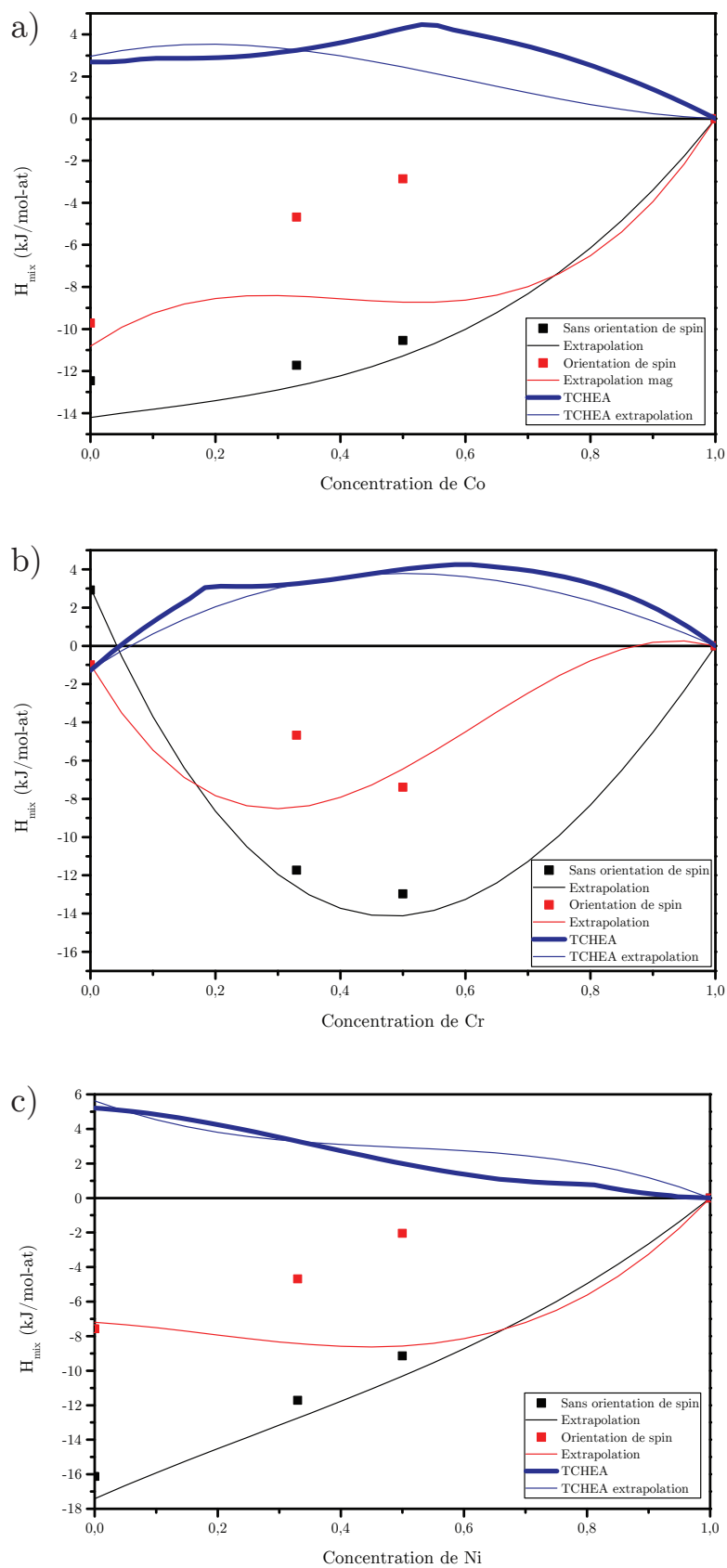


FIGURE B.3: Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Cr-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).

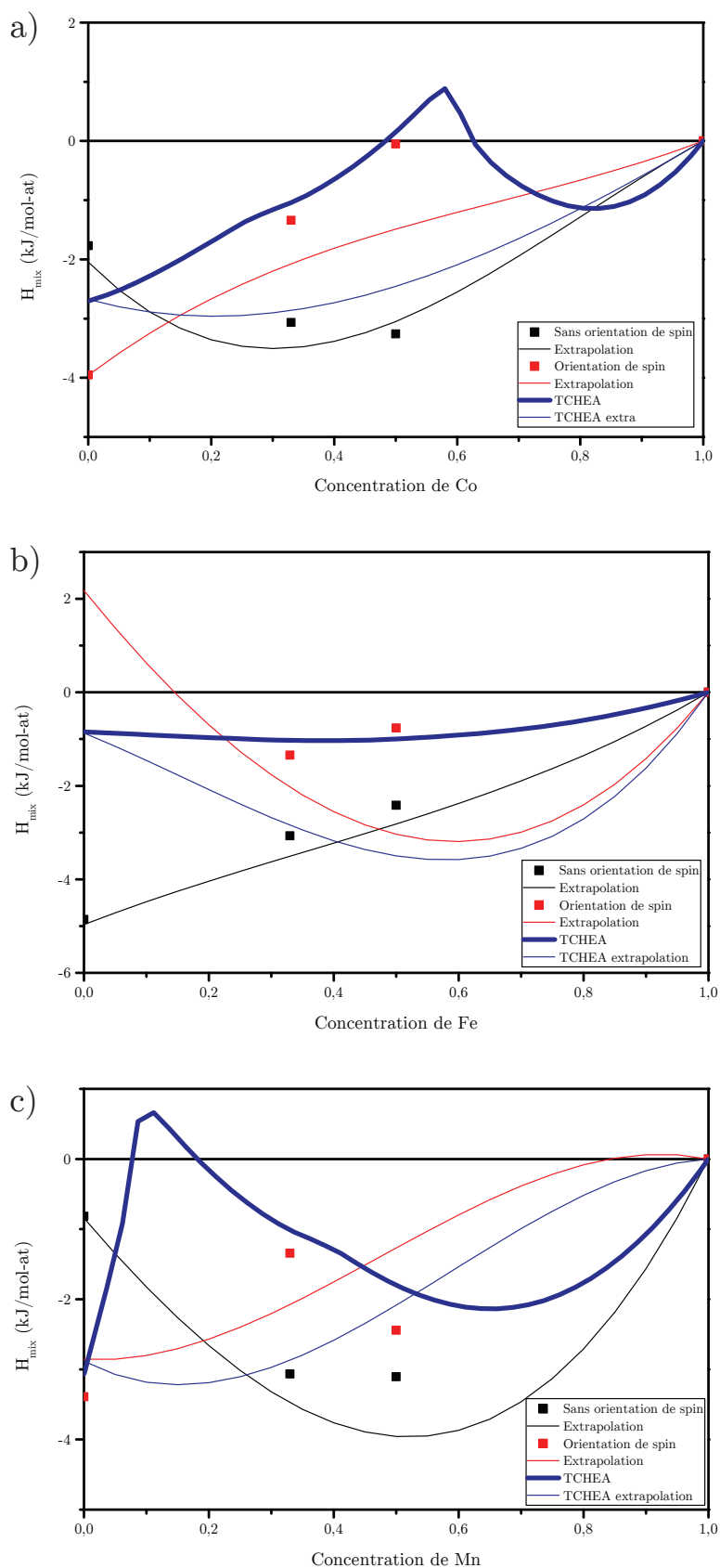


FIGURE B.4: Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Fe-Mn calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).

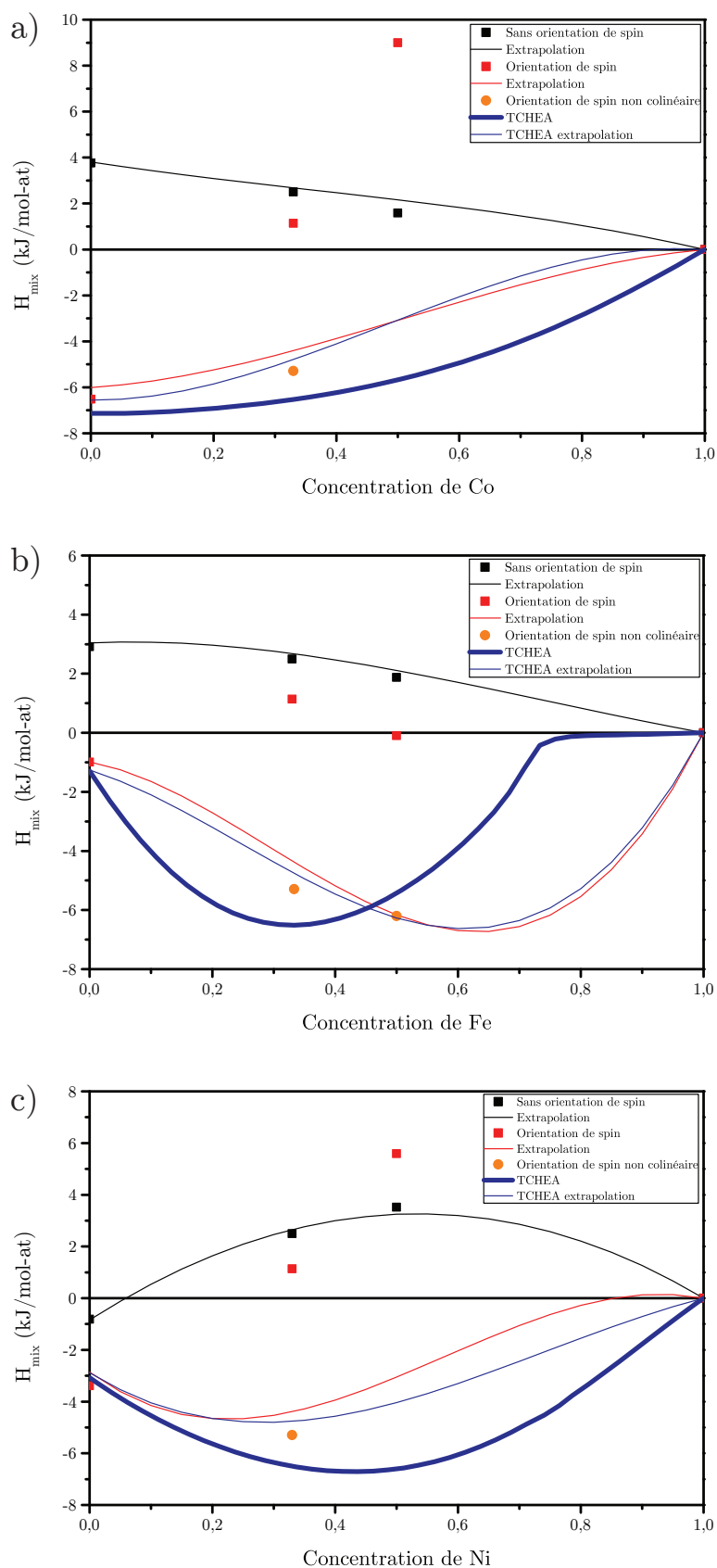


FIGURE B.5: Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Fe-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).

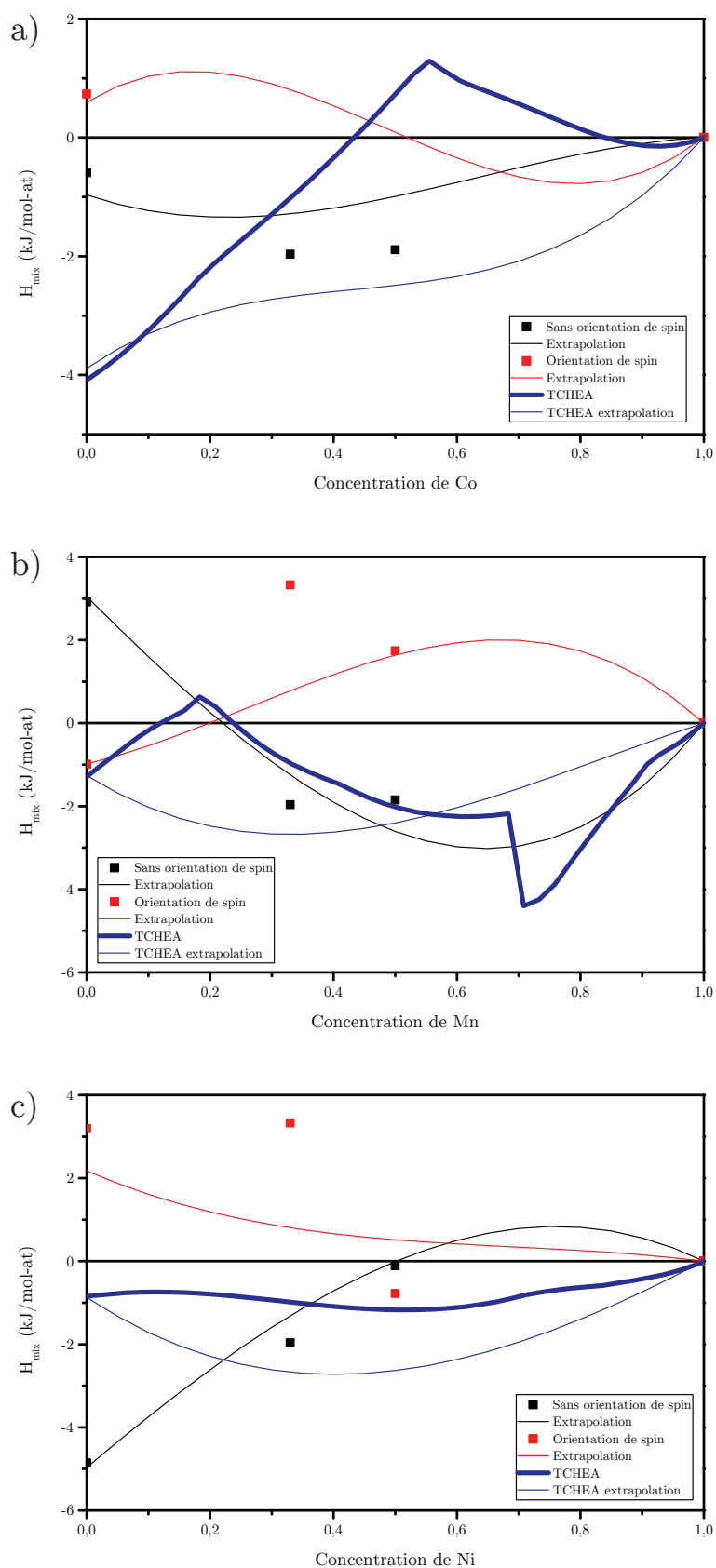


FIGURE B.6: Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Co-Mn-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).

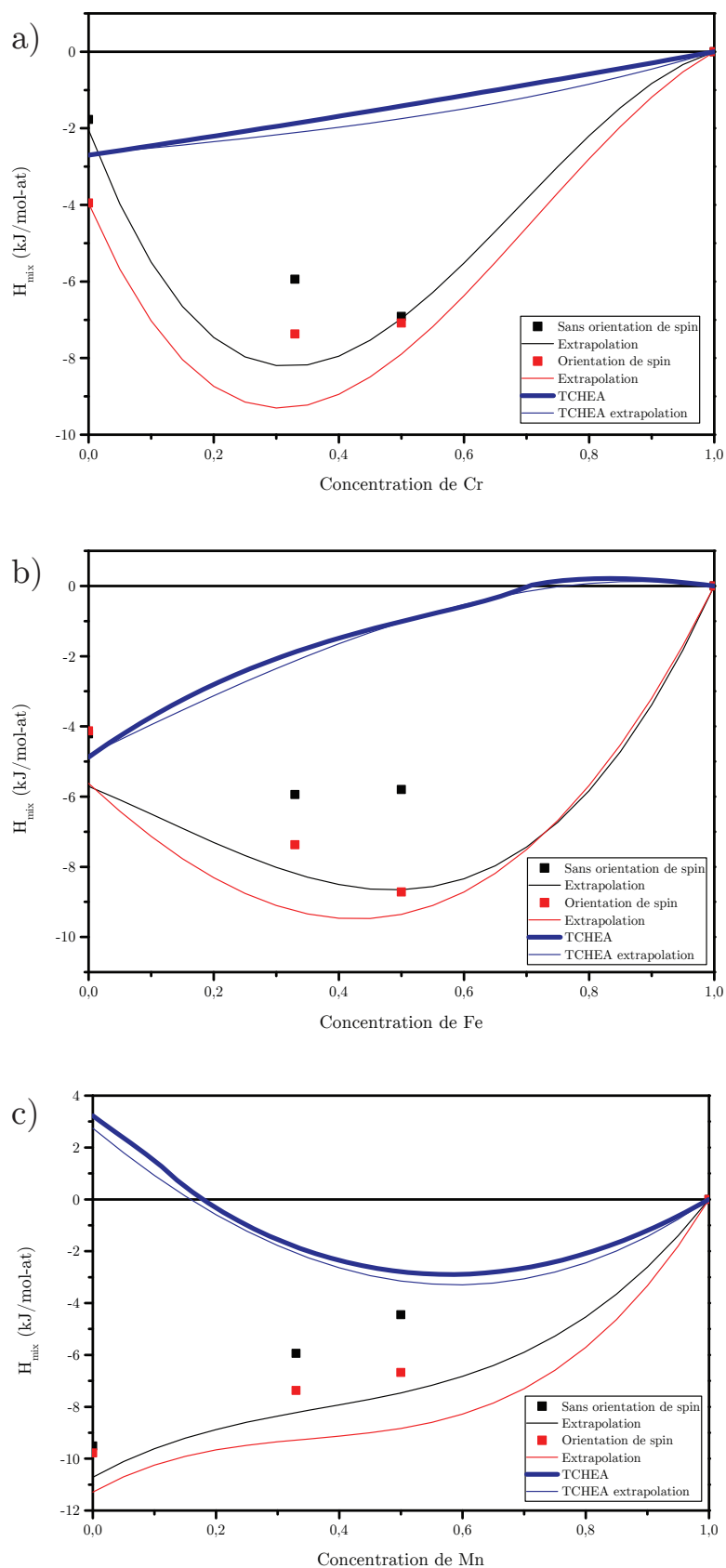


FIGURE B.7: Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Cr-Fe-Mn calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).

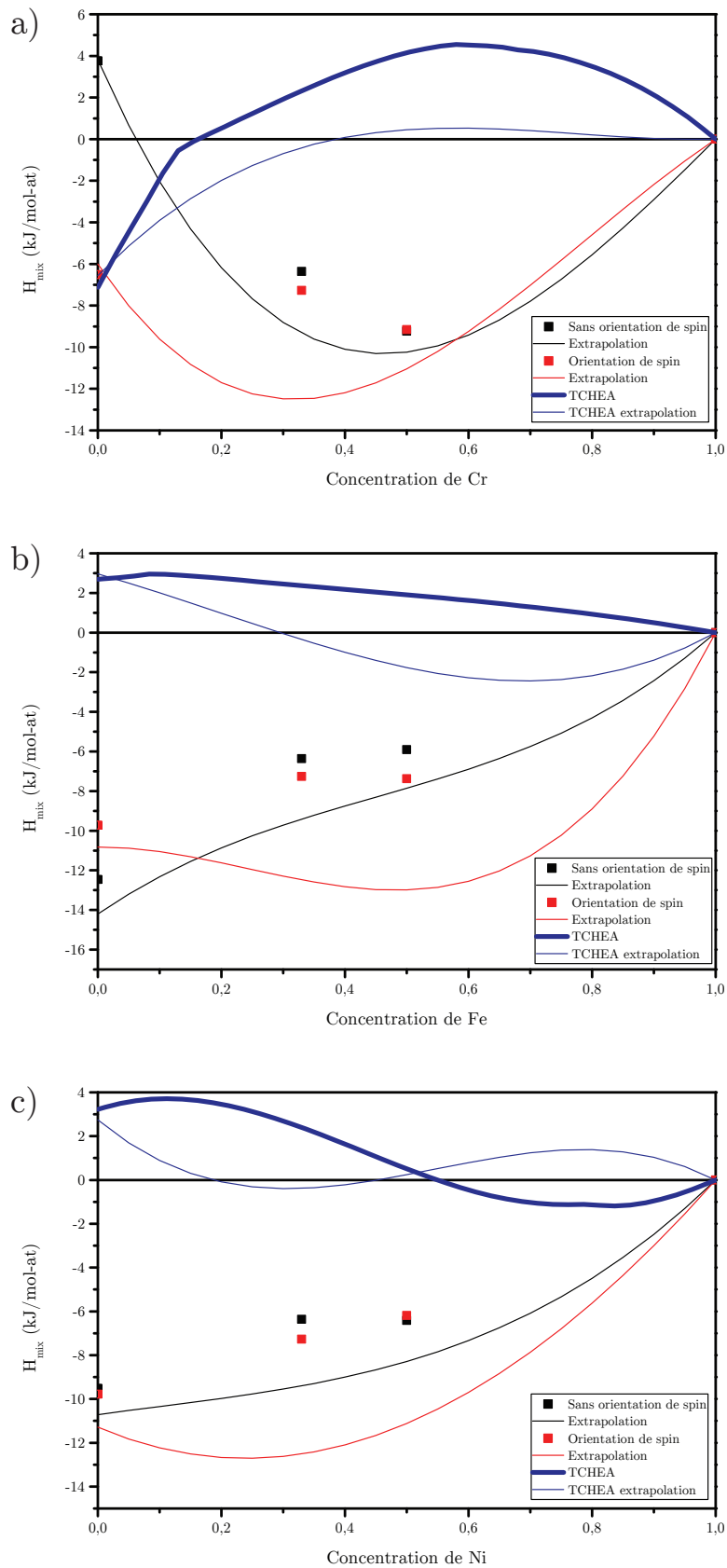


FIGURE B.8: Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase fcc du système Cr-Fe-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).

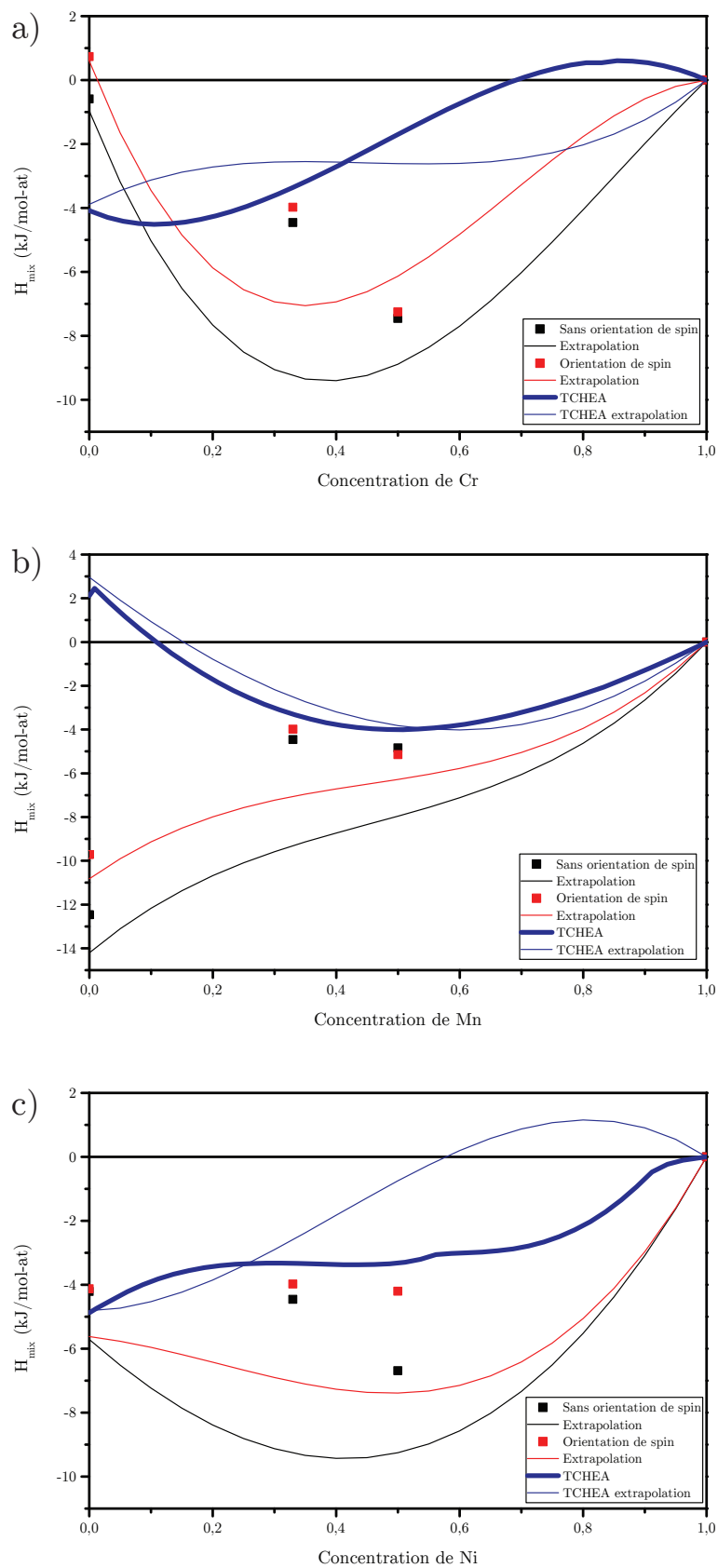


FIGURE B.9: Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Cr-Mn-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).

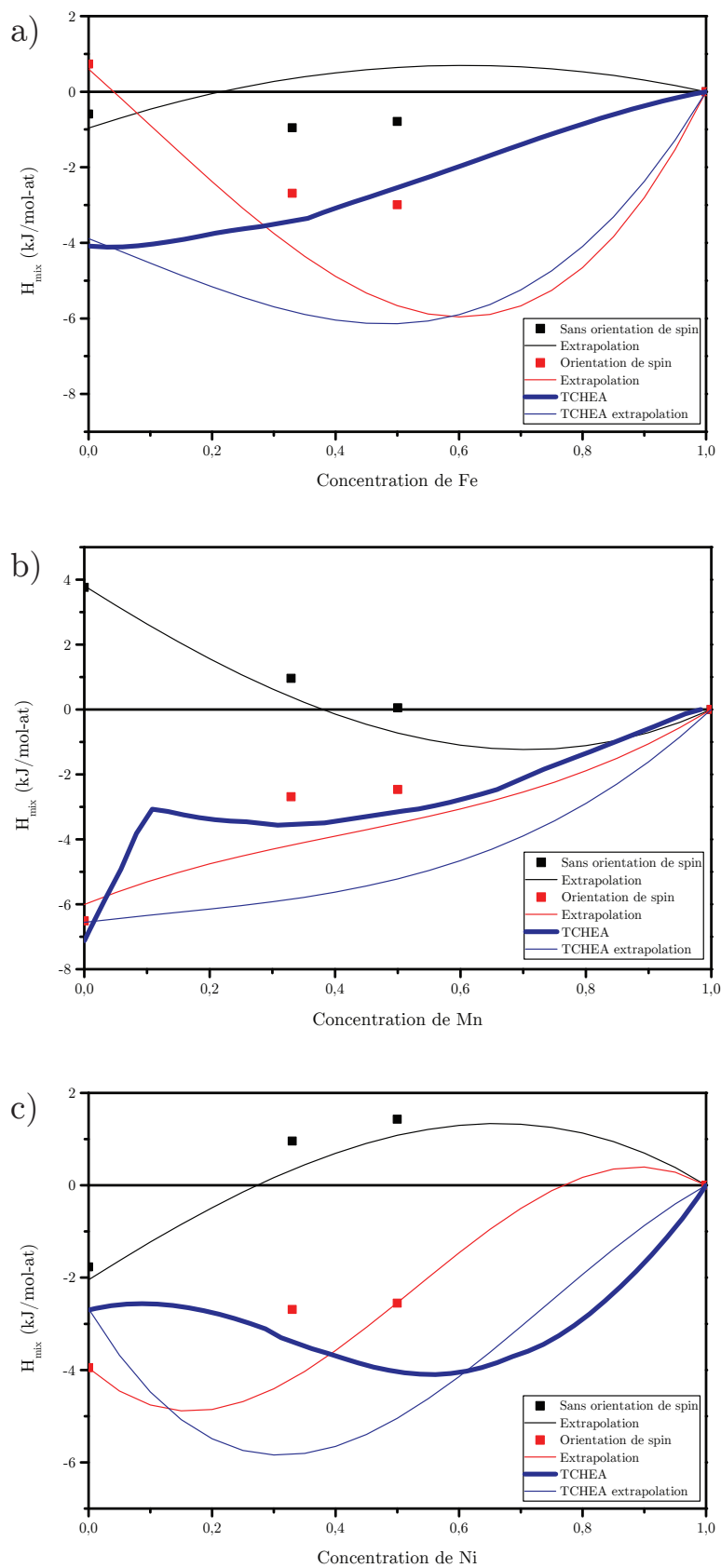


FIGURE B.10: Enthalpie de mélange (kJ/mol) pour la phase cfc du système Fe-Mn-Ni calculés par DFT-SQS (carrés) et TCHEA-1 (traits bleu).

Bibliographie

- [1] 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.
- [2] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, and A.J.B. Vincent. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 375-377 :213–218, jul 2004.
- [3] S. Xu, J.-I. Dickson, and A.-K. Koul. Grain growth and carbide precipitation in superalloy, UDIMET 520. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29(11) :2687–2695, 1998.
- [4] C-É. Guillaume. Invar and elinvar. *Nobel Lectures, Physics 1901-1921*,, pages 444–473, 1920.
- [5] J.-W Yeh. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *Jom*, 65(12) :1759–1771, 2013.
- [6] D.-A. Porter and K.-E. Easterling. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 1992.
- [7] J.-W Yeh. Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie : Science des Materiaux*, 31(6) :633–648, 2006.
- [8] 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.
- [9] M. Laurent-Brocq, L. Perrière, R. Pirès, and Y. Champion. From high entropy alloys to diluted multi-component alloys : Range of existence of a solid-solution. *Materials and Design*, 103 :84–89, 2016.
- [10] F. Otto, A. Dlouhý, K.-G. Pradeep, M. Kuběnová, 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.

- [11] D. Ma, B. Grabowski, F. Körmann, J. Neugebauer, and D. Raabe. Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy : Importance of entropy contributions beyond the configurational one. *Acta Materialia*, 100 :90–97, 2015.
- [12] K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, and J.-W. Yeh. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(13) :4887–4897, 2013.
- [13] J Dąbrowa, W Kucza, G Cieślak, T Kulik, M Danielewski, and J.-W Yeh. Interdiffusion in the FCC-structured Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys : Experimental studies and numerical simulations. *Journal of Alloys and Compounds*, 674 :455–462, jul 2016.
- [14] D.L. Beke and G. Erdélyi. On the diffusion in high-entropy alloys. *Materials Letters*, 164 :111–113, feb 2016.
- [15] M. Vaidya, S. Trubel, B.S. Murty, G. Wilde, and S.V. Divinski. Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 688 :994–1001, dec 2016.
- [16] M. Vaidya, K.G. Pradeep, B.S. Murty, G. Wilde, and S.V. Divinski. Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. *Acta Materialia*, 146 :211–224, mar 2018.
- [17] N.G. Jones, R. Izzo, P.M. Mignanelli, K.A. Christofidou, and H.J. Stone. Phase evolution in an Al_{0.5}CrFeCoNiCu High Entropy Alloy. *Intermetallics*, 71 :43–50, apr 2016.
- [18] 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 :131–141, jan 2018.
- [19] 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.
- [20] 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, jan 2017.
- [21] Y. Tong, K. Jin, H. Bei, J.Y.P. Ko, D.C. Pagan, Y. Zhang, and F.-X. Zhang. Local lattice distortion in NiCoCr, FeCoNiCr and FeCoNiCrMn concentrated alloys investigated by synchrotron X-ray diffraction. *Materials & Design*, may 2018.
- [22] S. Ranganathan. Alloyed pleasures : Multimetalllic cocktails. *Current Science*, 85(10) :1404–1406, 2003.

- [23] C.-J. Tong, Y.-L. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, and S.-Y. Chang. Mechanical Performance of the Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(4) :881–893, 2005.
- [24] N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, G. A. Salishchev, M. A. Tikhonovsky, E. E. Oleynik, A. S. Tortika, and O. N. Senkov. Effect of v content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiVxhigh entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 628 :170–185, 2015.
- [25] A. Takeuchi and A. Inoue. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Materials Transactions*, 46(12) :2817–2829, 2005.
- [26] X. Yang and Y. Zhang. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3) :233–238, 2012.
- [27] M. Laurent-Brocq, 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*, 88 :355–365, 2015.
- [28] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, and Y. Yang. Design of high entropy alloys : A single-parameter thermodynamic rule. *Scripta Materialia*, 104 :53–55, jul 2015.
- [29] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, and Y. Yang. The generalized thermodynamic rule for phase selection in multicomponent alloys. *Intermetallics*, 59 :75–80, apr 2015.
- [30] W Hume-Rothery and B.-R. Coles. *Atomic theory for students of metallurgy*. Londres, institute edition, 1969.
- [31] Y.-F. Ye, C.-T. Liu, and Y. Yang. A geometric model for intrinsic residual strain and phase stability in high entropy alloys. *Acta Materialia*, 94 :152–161, 2015.
- [32] S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C.-T. Liu. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, 109(10), 2011.
- [33] Z. Wang, W. Qiu, Y. Yang, and C.-T. Liu. Atomic-size and lattice-distortion effects in newly developed high-entropy alloys with multiple principal elements. *Intermetallics*, 64 :63–69, 2015.
- [34] O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, and C. Woodward. Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications. *Calphad*, 50 :32–48, sep 2015.
- [35] D. Ma, M. Yao, K.-G. Pradeep, C.-C. Tasan, H. Springer, and D. Raabe. Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloys. *Acta Materialia*, 98 :288–296, 2015.

- [36] F. Otto, A. Dlouhý, C. 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.
- [37] C. Zhang and M.-C. Gao. *High-entropy alloys*. 2016.
- [38] B. Zhang, M.C. Gao, Y. Zhang, and S.M. Guo. Senary refractory high-entropy alloy CrxMoNb-TaVW. *Calphad*, 51 :193–201, dec 2015.
- [39] F. Tancret, I. Toda-Caraballo, E. Menou, and P.-E.-J. Rivera Díaz-Del-Castillo. Designing high entropy alloys employing thermodynamics and Gaussian process statistical analysis. *Materials & Design*, 115 :486–497, feb 2017.
- [40] E. Menou, I. Toda-Caraballo, P.-E.-J. Rivera-Díaz-del Castillo, C. Pineau, E. Bertrand, G. Ramstein, and F. Tancret. Evolutionary design of strong and stable high entropy alloys using multi-objective optimisation based on physical models, statistics and thermodynamics. *Materials and Design*, 143 :185–195, 2018.
- [41] A. Abu-Odeh, E. Galvan, T. Kirk, H. Mao, Q. Chen, P. Mason, R. Malak, and R. Arróyave. Efficient exploration of the High Entropy Alloy composition-phase space. *Acta Materialia*, 152 :41–57, jun 2018.
- [42] M.-J. Yao, K.-G. Pradeep, C.-C. Tasan, and D. Raabe. A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility. *Scripta Materialia*, 72-73 :5–8, 2014.
- [43] L. Lilensten. *Etudes structurale et mécanique d’alliages réfractaires de haute entropie de configuration*. PhD thesis, Paris Est, 2016.
- [44] A. Gali and E.-P. George. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*, 39 :74–78, 2013.
- [45] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E.-H. Chang, E.-P. George, and R.-O. Ritchie. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 345(6201) :1153–1158, 2014.
- [46] 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.

- [47] 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 :131–140, 2014.
- [48] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, K.-V.S. Thurston, H. Bei, Z. Wu, E.-P. George, and R.-O. Ritchie. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures. *Nature Communications*, 7 :1–8, 2016.
- [49] 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, apr 2017.
- [50] M. Laurent-Brocq, 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*, 696(March) :228–235, 2017.
- [51] W. Fang, R. Chang, X. Zhang, P. Ji, X. Wang, B. Liu, J. Li, X. He, X. Qu, and F. Yin. Effects of Cobalt on the structure and mechanical behavior of non-equal molar $\text{Co}_x\text{Fe}_{50-x}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$ high entropy alloys. *Materials Science and Engineering A*, 723 :221–228, 2018.
- [52] R. Labusch. A Statistical Theory of Solid Solution Hardening. *Physica Status Solidi (B)*, 41(2) :659–669, 1970.
- [53] I. Toda-Caraballo and P.-E.-J. Rivera-Díaz-Del-Castillo. Modelling solid solution hardening in high entropy alloys. *Acta Materialia*, 85 :14–23, 2015.
- [54] C. Varvenne, G.-P. Leyson, M. Ghazisaeidi, and W.-A. Curtin. Solute strengthening in random alloys. *Acta Materialia*, 124 :660–683, 2017.
- [55] M. Walbrühl, D. Linder, J. Ågren, and A. Borgenstam. Modelling of solid solution strengthening in multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 700 :301–311, jul 2017.
- [56] C. Varvenne, A. Luque, and W.-A. Curtin. Theory of strengthening in fcc high entropy alloys. *Acta Materialia*, 118 :164–176, 2016.
- [57] Y.-F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.-T. Liu, and Y. Yang. High-entropy alloy : challenges and prospects. *Materials Today*, 19(6) :349–362, 2016.
- [58] H.-L. Lukas, S.-G. Fries, and B. Sundman. *Computational thermodynamics : the Calphad method*, volume 131. Cambridge university press Cambridge, 2007.

- [59] Y-M Muggianu, M Gambino, and J-P Bros. Enthalpies de formation des alliages liquides bismuth-étain-gallium à 723 K. Choix d'une représentation analytique des grandeurs d'excès intégrales et partielles de mélange. *Journal de Chimie Physique*, 72 :83–88, 1975.
- [60] F Kohler. Estimation of the thermodynamic data for a ternary system from the corresponding binary systems. *Monatsh. Chem*, 91(4) :738–740, 1960.
- [61] C Colinet. Estimation des grandeurs thermodynamiques des alliages ternaires. *DES, Faculté des Sciences, Université de Grenoble, France*, 1967.
- [62] G.-W. Toop. Predicting ternary activities using binary data. *Trans. TMS-AIME*, 223 :850–855, 1965.
- [63] Thermo-Calc Software. TCHEA1 - TCS High entropy alloy Database, Version 1.0, 2015.
- [64] Thermo-Calc Software. TCS Ni-based Superalloys Database. 2015.
- [65] Thermo-Calc Software. TCFE7 - TCS Steels/Fe-Alloys Database, Version 7.0, 2013.
- [66] John C Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, 81(3) :385, 1951.
- [67] P Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864—B871, nov 1964.
- [68] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [69] W. Kohn and L.-J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [70] W Kohn. W. Kohn and LJ Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965). *Phys. Rev.*, 140 :A1133, 1965.
- [71] D.-J. Singh. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Springer, 2006.
- [72] P E Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24) :17953–17979, 1994.
- [73] D.-J. Singh. Introduction to the LAPW Method. In *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*, pages 35–43. Springer, 1994.
- [74] A. Zunger, S.-H. Wei, L.-G. Ferreira, and J.-E. Bernard. Special quasirandom structures. *Physical Review Letters*, 65(3) :353, 1990.
- [75] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, 6(1) :15–50, 1996.

- [76] D. Shin and Z.-K. Liu. Enthalpy of mixing for ternary fcc solid solutions from special quasi-random structures. *Calphad : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 32(1) :74–81, 2008.
- [77] N. Broll. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation*, (p1080), 1996.
- [78] W.H. Bragg and W.L. Bragg. The reflection of X-Rays by Crystals. *Proc R. Soc. Lond. A*, 88(605) :428–438, 1913.
- [79] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2) :65–71, 1969.
- [80] J Rodriguez-Carvajal. FULLPROF program : Rietveld pattern matching analysis of powder patterns. *ILL, Grenoble*, 1990.
- [81] J. Ruste. Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie*, (p865), 2013.
- [82] S Nishikawa and S Kikuchi. Diffraction of cathode rays by calcite. *Nature*, 122(3080) :726, 1928.
- [83] Robert A. Schwarzer and Johann Sukkau. Automated Evaluation of Kikuchi Patterns by Means of Radon and Fast Fourier Transformation, and Verification by an Artificial Neural Network. *Advanced Engineering Materials*, 5(8) :601–606, 2003.
- [84] T. Baudin. Analyse EBSD Principe et cartographies d'orientations. *Techniques de l'ingénieur Essais métallographiques des métaux et alliages*, (m4138), 2010.
- [85] D Tabor. *The hardness of metals*. Oxford university press, 2000.
- [86] O. Maciejak and P. Aubert. Mesure de dureté par nano-indentation. *Techniques de l'ingénieur Nanosciences : concepts, caractérisation et aspects sécurité*, (ref. article : nm7200), 2007.
- [87] A.-C. Fischer-Cripps. Contact mechanics. In *Nanoindentation*, pages 1–19. Springer, 2011.
- [88] G.-M. Pharr, E.-G. Herbert, and Y. Gao. The Indentation Size Effect : A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations. 2010.
- [89] S.-I. Bulychev, V.-P. Alekhin, M.-H. Shorshorov, A.-P. Ternovskii, and G.-D. Shnyrev. Determining Young's modulus from the indenter penetration diagram. *Ind. Lab.*, 41(9) :1409–1412, 1975.

- [90] M.-F. Doerner and W.-D. Nix. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials research*, 1(4) :601–609, 1986.
- [91] Ian N Sneddon. The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International journal of engineering science*, 3(1) :47–57, 1965.
- [92] S.-A.-S. Asif, K.-J. Wahl, and R.-J Colton. Nanoindentation and contact stiffness measurement using force modulation with a capacitive load-displacement transducer. *Review of scientific instruments*, 70(5) :2408–2413, 1999.
- [93] W.-C. Oliver and G.-M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of materials research*, 19(1) :3–20, 2004.
- [94] J.-L. Loubet, M. Bauer, A. Tonck, S. Bec, and B. Gauthier-Manuel. Nanoindentation with a surface force apparatus. In *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructures*, pages 429–447. Springer, 1993.
- [95] G. Hochstetter, A. Jimenez, and J.-L. Loubet. Strain-rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. Comparison between quasi-static and continuous stiffness measurements. *Journal of Macromolecular Science Physics*, 38(5-6) :681–692, 1999.
- [96] G.-M. Pharr, J.-H. Strader, and W.-C. Oliver. Critical issues in making small-depth mechanical property measurements by nanoindentation with continuous stiffness measurement. *Journal of Materials Research*, 24(3) :653–666, 2009.
- [97] T. Nishizawa and K. Ishida. The Co-Fe (Cobalt-Iron) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5(3) :250–259, 1984.
- [98] Z. Nishiyama. *Martensitic transformation*. Elsevier, 2012.
- [99] Y. Deng, C.-C. Tasan, K.-G. Pradeep, H. Springer, A. Kostka, and D. Raabe. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy. *Acta Materialia*, 94 :124–133, 2015.
- [100] K.-G. Pradeep, C.-C. Tasan, M.-J. Yao, Y. Deng, H. Springer, and D. Raabe. Non-equiatomc high entropy alloys : Approach towards rapid alloy screening and property-oriented design. *Materials Science and Engineering A*, 648 :183–192, 2015.
- [101] N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, M. A. Tikhonovsky, and G. A. Salishchev. Tensile properties of the Cr-Fe-Ni-Mn non-equiatomc multicomponent alloys with different Cr contents. *Materials and Design*, 87 :60–65, 2015.

- [102] G.-V. Raynor and V.-G. Rivlin. Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys—a Critical Assessment of the Experimental Literature. *The Institute of Metals, 1 Carlton House Terrace, London SW 1 Y 5 DB, UK, 1988.*, 1988.
- [103] R Goodall, I Todd, and L A Domi. Prediction and validation of quaternary high entropy alloys using statistical approaches. 00(0) :1–6, 2015.
- [104] S. Shennan. *Quantifying archaeology*. University of Iowa Press, 1997.
- [105] M.-J. Baxter. *Statistics in archaeology*. Arnold, 2003.
- [106] Gérard Philippeau. *Comment interpréter les résultats d'une analyse en composantes principales ?* ITCF, 1992.
- [107] T Aluja Banet and A Morineau. *Analyse en composantes principales*, 1998.
- [108] W B Pearson. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys', Vol. 1, Vol. 2; 1958, 1967. *Oxford, Pergamon Press*, 65 :135–144.
- [109] M.-H. Tsai, K.-C. Chang, J.-H. Li, R.-C. Tsai, and A.-H. Cheng. A second criterion for sigma phase formation in high-entropy alloys. *Materials Research Letters*, 4(2) :90–95, 2016.
- [110] J. Havrankova, J. Vrestal, and J. Tomiska. Thermodynamics of solid Co-Cr alloys by Knudsen cell mass spectrometry and computation of the phase diagram. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 102(9) :1225–1230, 1998.
- [111] Z. Li, H. Mao, P.-A. Korzhavyi, and M. Selleby. Thermodynamic re-assessment of the Co–Cr system supported by first-principles calculations. *Calphad*, 52 :1–7, mar 2016.
- [112] K. Oikawa, G.-W. Qin, T. Ikeshoji, R. Kainuma, and K. Ishida. Direct evidence of magnetically induced phase separation in the fcc phase and thermodynamic calculations of phase equilibria of the Co-Cr system. *Acta Materialia*, 50(9) :2223–2232, 2002.
- [113] V Z Turkevich. Melting enthalpy and entropy of binary systems of alloys of 3d transition VII and VIII metals and carbon : Thermodynamic calculation and experimental study. *International Journal of Thermophysics*, 20(1) :333–341, 1999.
- [114] I. Ohnuma, H. Enoki, O. Ikeda, R. Kainuma, H. Ohtani, B. Sundman, and K. Ishida. Phase equilibria in the Fe-Co binary system. *Acta Materialia*, 50(2) :379–393, 2002.
- [115] W. Huang. An Assessment of the Co-Mn system. *Calphad*, 13(3) :231–242, 1989.

- [116] F. Guillermet. Assessment of the thermodynamic properties of the Ni-Co system. *Zeitschrift für Metallkunde*, 78 :639–647, 1987.
- [117] B.-J. Lee. A thermodynamic evaluation of the Cr-Mn and Fe-Cr-Mn systems. *Metallurgical Transactions A*, 24(9) :1919–1933, 1993.
- [118] W. Xiong, P. Hedström, M. Selleby, J. Odqvist, M. Thuvander, and Q. Chen. An improved thermodynamic modeling of the FeCr system down to zero kelvin coupled with key experiments. *Calphad : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 35(3) :355–366, 2011.
- [119] P. Gustafson. A Thermodynamic evaluation of the Cr-Ni-W system. *Calphad*, 12(3) :277–292, 1988.
- [120] K.-S. Chan, Y.-M. Pan, and Y.-D. Lee. Computation of Ni-Cr phase diagram via a combined first-principles quantum mechanical and CALPHAD approach. *Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science*, 37(7) :2039–2050, 2006.
- [121] W. Huang. An assessment of the Fe-Mn system. *Calphad*, 13(3) :243–252, 1989.
- [122] V. T. Witusiewicz, F. Sommer, and E. J. Mittemeijer. Reevaluation of the Fe-Mn phase diagram. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25(4) :346–354, 2004.
- [123] W. Xiong, H. Zhang, L. Vitos, and M. Selleby. Magnetic phase diagram of the Fe-Ni system. *Acta Materialia*, 59(2) :521–530, 2011.
- [124] C. Guo and Z. Du. Thermodynamic optimization of the Mn-Ni system. *Intermetallics*, 13(5) :525–534, 2005.
- [125] P. Franke. An assessment of the ordered phases in Mn-Ni using two- and four-sublattice models. *International Journal of Materials Research*, 98(10) :954–960, 2007.
- [126] A.-F. Guillermet. Assessing the thermodynamics of the FeCONi system using a calphad predictive technique. *Calphad*, 13(1) :1–22, 1989.
- [127] F. Tang and B. Hallstedt. Using the PARROT module of Thermo-Calc with the Cr-Ni system as example. *Calphad*, 55 :260–269, dec 2016.
- [128] W. Huang. Thermodynamics of the Co-Fe-Mn System. *Calphad*, 14(1) :11–22, 1990.
- [129] L. Zhang, Y. Du, H. Xu, S. Liu, Y. Liu, F. Zheng, N. Dupin, H. Zhou, and C. Tang. Phase equilibria and thermal analysis in the Fe-Mn-Ni system. *International Journal of Materials Research*, 100(2) :160–175, 2009.

- [130] J. Miettinen. Thermodynamic reassessment of Fe-Cr-Ni system with emphasis on the iron-rich corner. *Calphad : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 23(2) :231–248, 1999.
- [131] S. Yang, M. Jiang, H. Li, Y. Liu, and L. Wang. Assessment of Co-Cr-Ni ternary system by CALPHAD technique. *Rare Metals*, 31(1) :75–80, 2012.
- [132] F C Nix and D MacNair. The Thermal Expansion of Pure Metals : Copper, Gold, Aluminum, Nickel, and Iron. *Phys. Rev.*, 60(8) :597–605, oct 1941.
- [133] V.A Lubarda. On the effective lattice parameter of binary alloys. *Mechanics of Materials*, 35(1-2) :53–68, jan 2003.
- [134] W.-D. Nix and H. Gao. Indentation size effects in crystalline materials : A law for strain gradient plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46(3) :411–425, mar 1998.
- [135] G. Laplanche, P. Gadaud, C. Bärsch, K. Demtröder, C. Reinhart, J. Schreuer, and E.-P. George. Elastic moduli and thermal expansion coefficients of medium-entropy subsystems of the CrMn-FeCoNi high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 746 :244–255, 2018.
- [136] S.-U. Jen and Y.-R. Huang. Magnetization and transport properties of Co-Ni-Pd alloys. *Journal of Applied Physics*, 69(8) :4674–4676, 1991.
- [137] Z. Wu, M.-C. Tropicovsky, Y. F. Gao, J.-R. Morris, G.-M. Stocks, and H. Bei. Phase stability, physical properties and strengthening mechanisms of concentrated solid solution alloys. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 21(5) :267–284, 2017.

Résumé

En rupture avec les approches classiques de métallurgie consistant à allier un ou deux éléments majoritaires avec d'autres éléments en proportions minoritaires, un nouveau concept de matériaux est né : des alliages multi-composants formant une solution solide et pour lesquels tous les composants sont fortement concentrés. Ces nouveaux alliages, appelés alliages à haute entropie, présentent des propriétés mécaniques prometteuses, telles qu'une résistance mécanique élevée combinée à une grande ductilité. Par définition, ce nouveau concept de matériau rend possible l'exploration d'un champ quasi-infini de compositions chimiques. Toutefois, la stabilité thermodynamique de ces systèmes est mal connue, limitant fortement le choix des compositions. Dans ce contexte, le premier objectif de cette étude était de déterminer le domaine d'existence de la solution solide cubique à faces centrées (cfc) pour le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Pour cela, la stabilité de la phase cfc a été étudiée théoriquement et expérimentalement. En utilisant l'approche Calphad (*Calculation of PHase Diagram*) et une nouvelle base de données (TCHEA-1), les phases stables de 10 626 compositions ont pu être calculées, à plusieurs températures. La comparaison entre calculs et résultats expérimentaux indique que la solution solide cfc est correctement décrite par cette base de données. Ainsi, il a été montré que la phase cfc est stable sur une large gamme de composition, décrite intégralement. Il est désormais possible de choisir une composition formant une solution solide stable à haute température pour ce système. Des calculs DFT (*Density Functional Theory*) ont ensuite permis d'analyser l'évolution de l'enthalpie de mélange en fonction de la composition mais aussi du nombre d'éléments. Des différences notables ont pu être constatées avec les prédictions faites par la base de données TCHEA-1. De plus, ces calculs ont mis en avant l'absence d'interaction ternaire et quaternaire pour le système d'étude. Ensuite, l'influence de la composition sur le durcissement par solution solide a été étudiée, pour permettre l'optimisation des propriétés mécaniques. Ainsi, l'évolution des propriétés structurales et mécaniques des alliages multi-composants a été étudiée expérimentalement. Vingt-cinq alliages du système Co-Cr-Fe-Mn-Ni formant une solution solide cfc ont été élaborés. Le paramètre de maille a été mesuré par diffraction des rayons X tandis que la dureté et le module d'élasticité ont été étudiés par nano-indentation. Le rôle de chaque élément sur le comportement mécanique fut ainsi explicité. Finalement, un modèle permettant d'estimer le durcissement de solution solide pour ce système est étudié.

Mots clés : Alliages à haute entropie de mélange, méthode Calphad, DFT, nano-indentation, durcissement par solution solide.

Abstract

For a long time, development of alloys was restricted to one principal element, or two, with minor elements added for performance optimization. In 2004, a new concept of materials was born : multi-component alloys forming a solid-solution and in which all components are very concentrated. These new alloys, named high entropy alloys, can combine high mechanical resistance and large ductility. By definition this new material concept should make it possible to explore an almost infinite field of chemical compositions. But in the meantime, the thermodynamic stability of these systems was poorly known and severely limits the choice of alloy compositions. In this context, the first objective of this study was to fully determine the composition range of existence of a unique face centered cubic (fcc) solid solution within the multi-component Co-Cr-Fe-Mn-Ni system. To address this problem, the phase stability was theoretically and experimentally investigated. Using the Calphad approach and a new database (TCHEA-1), the stable phases of 10 626 compositions could be calculated, at several temperatures. The comparison between calculation and experimental results indicates that the fcc solid solution is accurately described by this database. Finally, it was shown that the fcc phase is stable over a wide range of composition, which was completely described. Now, it is possible to choose *a priori* a composition which will form a solid solution within this system. The heat of mixing of the fcc phase was compared between density functional theory (DFT) and Calphad calculations for binaries, ternaries, quaternaries and quinary systems. Significant differences were found with the predictions made by the TCHEA-1 database. In addition, these calculations have highlighted the absence of ternary and quaternary interaction for the Co-Cr-Fe-Mn-Ni system. However, the influence of the composition on the fcc solid solution strengthening was not fully understood, which limits mechanical optimization. So, the evolution of structural and mechanical properties of multi-components alloys was experimentally investigated. Twenty five alloys from the Co-Cr-Fe-Mn-Ni system forming a unique fcc solid solution were processed. The lattice parameter was measured by X-ray diffraction while the hardness and elastic modulus were measured by nano-indentation. The role of each element on the mechanical behaviour is presented. Finally, a model to assess the solid solution strengthening for this system is studied.

Keywords : High entropy alloys, Calphad method, DFT, nano-indentation, solid solution strengthening.

