Etude et sélection d'alliages à composition complexe sans cobalt à finalité tribologique

Gautier Huser

▶ **To cite this version:**

Gautier Huser. Etude et sélection d'alliages à composition complexe sans cobalt à finalité tribologique. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPAST051 . tel-03151026

HAL Id: tel-03151026
https://theses.hal.science/tel-03151026

Submitted on 24 Feb 2021

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

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

Thèse de doctorat

NNT : 2020UPAST051

université PARIS-SACLAY

Etude et sélection d'alliages à composition complexe sans cobalt à finalité tribologique

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°579 sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences - (SMEMAG)

Spécialité de doctorat: Science des Matériaux

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces, 91191, Gif-sur-Yvette, France.

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse présentée et soutenue en visioconférence, le 02 décembre 2020, par

Gautier HUSER

Composition du Jury

Eric HUG Professeur, Université de Caen Basse Normandie	Président
Anna FRACZKIEWICZ Professeure, MINES Saint-Étienne	Rapporteur & Examinatrice
Dominique POQUILLON Professeure, CIRIMAT-ENSIACET	Rapporteur & Examinatrice
Anne-Laure HELBERT Professeure, Université Paris-Saclay	Examinatrice
Pascal AUBRY Expert Senior HDR, CEA Université Paris-Saclay	Directeur de thèse
Ivan GUILLOT Professeur, Université Paris 12	Co-Directeur de thèse
Emmanuel RIGAL Ingénieur, CEA Grenoble	Co-Encadrant
Loïc PERRIERE Ingénieur de recherche, ICMPE de Thiais	Co-Encadrant invité
Ibrahim DEMIRCI Maître de conférences, ENSAM	Invité

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) à Saclay au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers (LISL), ainsi qu'à l'ICMPE (Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est) de Thiais.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse Pascal AUBRY et Ivan GUILLOT, de m'avoir choisi pour réaliser cette thèse ainsi que pour leur implication quotidienne. Je remercie également Emmanuel RIGAL qui m'a encadré depuis le CEA de Grenoble, un grand merci pour l'échantillon de CIC réalisé à la dernière minute ainsi que pour les nombreuses discussions scientifiques réalisées au téléphone. Merci à vous trois pour les connaissances que vous m'avez transmises. Un grand merci à Loïc PERRIERE qui m'a également encadré lors de mes passages à l'ICMPE. Je remercie également Ibrahim DEMIRCI qui a réalisé l'ensemble des essais tribologiques de cette étude et qui m'aura permis de me familiariser avec ce domaine totalement nouveau pour moi. Je vous remercie tous les 5 pour votre aide, vos conseils et remarques lors de ces 3 ans et 2 mois.

Enfin, je remercie Hicham MASKROT, chef de laboratoire au LISL, ainsi que Fanny BALBAUD et Lionel GOSMAIN chefs du service SEARS de m'avoir accueilli au SEARS et de m'avoir donné les moyens de faire cette thèse. Je remercie également la DGA d'avoir cofinancé mes travaux et Marie-Christine SAINTE-CATHERINE d'avoir suivi l'avancée de mes travaux.

Je remercie l'ensemble des membres du jury de thèse pour leurs remarques pertinentes et les échanges scientifiques le jour de ma soutenance. Je tiens à remercier Eric HUG de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. J'exprime ma plus grande reconnaissance envers Dominique POQUILLON et Anna FRACZKIEWICZ qui ont rapporté mon travail de thèse et pour leur qualité de relecture. Je remercie également Anne-Laure HELBERT d'avoir évalué mon travail de thèse.

Je remercie également toutes les personnes du CEA et de l'ICMPE avec qui j'ai été amené à travailler.

Merci Jérôme et Cécile pour vos conseils et dépannages sur les différents équipements que j'ai utilisés. Merci Yvan COUTREBIL pour ton humour omniprésent et ton aide lors de mes manips à l'ICMPE. Merci à Valérie pour avoir réalisé des traitements thermiques express. Merci à Olivier ROULEAU pour m'avoir permis de réaliser des analyses DRX lors d'une panne sur notre installation. Merci à Rémy et Elodie pour m'avoir dépanné de plusieurs analyses MEB ainsi que des EBSD lorsque j'en avais besoin. Merci à Jean-Marc et Stéphane pour vos discussions sur la méthode CALPHAD et sur la DRX.

Un grand merci à tous les doctorants/stagiaires/Postdocs/CDDs/alternants/CDI (classement non hiérarchisé), même si on a travaillé ensemble pour certains, ce qui est important c'est aussi la vie en dehors de la thèse. Je remercie en particulier Aziz qui a été mon collègue de bureau pendant deux ans et avec qui nous avons parlé de science comme de nos vies personnelles, merci de ton soutien pendant cette période et même après.

Mais aussi Kevin et Erwan qui j'ai rencontré dès mon premier jour au CEA et que j'aurais côtoyé jusqu'au bout dans la galère de la thèse comme dans les bons moments. Michaël OUGIER et Angélique, merci pour votre soutien et surtout votre cuisine incroyablement meilleur que la mienne (à l'exception de mon gâteau au chocolat « pain elfique »). Ayoub tes blagues quotidiennes plus ou moins bonnes m'ont quand même bien fait rire. Vincent, Thomas et Ulysse, on a partagé un bureau dans ma dernière année et même si au départ je me suis demandé si j'allais réussir à rédiger, votre bonne humeur m'aura permis de rester motivé jusqu'au bout. Merci à Timothée qui aura aussi participé à notre concours de *memes* et à la décoration de notre bureau. Merci à Lucas et ses images MEB un peu flous, tu m'auras quand même fait gagner du temps dans la dernière ligne droite. Merci à Nicolas AYCHET, c'était toujours un plaisir de discuter avec toi de politique, de musique ou de la vie en général. Merci Sylvain et Céline pour vos conseils sur la thèse et la vie au labo, votre sagesse découlant de votre grand âge. Je n'oublie pas non tous les autres Luisa, Edouard, Vignesh, Elodie, Alexandre, Daria, Fouzi, Anaïs, Flore, Thomas RIEGER, Antoine, Clément, Axel et Benoit (et j'en oublie probablement).

Enfin je remercie également mes amis Nicolas, Gaël, Elena et Maxime pour les parties hebdomadaires de jeux vidéo et le jeu de rôle qui permettent de décompresser et de se retrouver. Un grand merci à Michaël FERNANDEZ, Pierre-Louis et Justine pour votre soutien.

Je remercie également Laura que j'ai rencontrée au CEA au cours de ma thèse qui m'a ensuite supporté et encouragé pendant 1 an et demi, merci pour ton amour.

Je remercie enfin ma famille qui m'a toujours motivé à donner le meilleur de moi, m'a toujours soutenu et m'a permis d'arriver jusqu'ici.

Table des matières

Liste des acronymes ix

Introduction générale 1

1. Contexte de l'étude et état de l'art 4

1.1. Tribologie et revêtements durs 4

1.1.1. Définition de la tribologie 4

1.1.1.1. Notion de contact entre solides 4

1.1.1.2. Usure 7

1.1.1. Conditions de frottement rencontrées 9

1.1.2. Méthodes de fabrication de revêtements épais pour le comportement en tribologie 9

1.1.2.1. TIG 10

1.1.2.2. Soudage par Plasma Arc Transféré PTAW 11

1.1.2.3. Projection laser 11

1.1.2.4. Compression isostatique à chaud (CIC) 14

1.2. Stellite et alliages de remplacement existants 15

1.2.1. Stellites 15

1.2.2. Autres alliages développés pour leur résistance au frottement 17

1.2.2.1. Norem 17

1.2.2.2. Colmonoy 18

1.2.2.3. Tribaloy 20

1.3. Alliage haute entropie (AHE) et alliage à composition complexe (ACC) 21

1.3.1. Définitions des AHE purs et ACC 21

1.3.2. Méthode de prévision : empirique, CALPHAD 22

1.3.2.1. Critères se basant sur différents paramètres (rayon atomique, enthalpie de mélange, concentration en électrons de valence…) 22

1.3.2.2. Méthode de calcul CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram) 24

1.3.3. Propriétés des AHE/ACC 25

1.3.3.1. Propriétés et intérêt des AHE 25

1.3.3.2. Propriétés et intérêt des ACC 26

1.4. Conclusion et cadre de l'étude 30

2. Techniques et méthodes expérimentales 33

2.1. Techniques de caractérisation 33

2.1.1. Caractérisation microstructurale 33

2.1.1.1. Préparation des échantillons 33
2.1.1.2. Mesure de dureté 33
2.1.1.3. DRX 34
2.1.1.4. MEB EBSD 35
2.1.1.5. DSC (Calorimétrie différentielle à balayage) 35
2.1.2. Caractérisation tribologique 36
2.1.2.1. Essais pion-disque 36
2.1.2.2. Essais linéaires 37
2.2. Procédés d'élaboration 37
2.2.1. Projection laser (DLD) 37
2.2.2. Fusion laser de poudre en creuset 40
2.2.3. Fusion en four à induction et four à arc 41
2.2.4. CIC 42
2.2.5. Alliages bruts de solidification 43
2.2.6. Poudres métalliques 43
2.2.7. Influence du procédé d'élaboration sur les microstructures *as-cast* 44
2.3. Simulation CALPHAD 47
2.4. Choix de la base de données 50
2.4.1. Les différentes bases de données pour les calculs CALPHAD 50
2.4.2. Alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ recuit à l'équilibre 51
2.4.3. Evaluation de la base TCHEA1 pour les compositions $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ 54
2.4.4. Pourcentage et compositions des phases à l'équilibre 56
2.5. Conclusions 58
2.5.1. Démarche du travail 58
2.5.2. Récapitulatif de l'élaboration des alliages 59
3. Exploration des alliages et choix d'une composition 62
3.1. Introduction 62
3.2. Sélection d'éléments d'alliage 62
3.2.1. Simulation CALPHAD de différentes compositions d'alliage 64
3.2.2. Recherche de phases durcissantes 64
3.3. Elaboration des six familles de composition retenues 67
3.3.1. Caractérisation microstructurale 67
3.3.2. Dureté des alliages 71
3.4. Caractérisation fine des familles : $(CrFeNi)_{100-x-y}Mo_xTi_y$ et $(CrFeNi)_{100-x-y}Mo_xV_y$ 73
3.4.1. Diagrammes de refroidissement calculés 74

3.4.2. Caractérisation microstructurale 75
3.4.2.1. Composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ 75
3.4.2.2. Composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$ 77
3.4.2.3. Composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ 80
3.4.2.4. Composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ 81
3.5. Essais de tribologie sur les nuances élaborées en creuset 83
3.5.1. Choix des nuances 83
3.5.2. Dureté 84
3.5.3. Essais de tribologie pion-disque 85
3.5.4. Conclusions 87
3.6. Revêtements par co-projection de poudre en DLD 88
3.6.1. Réalisation : limites et méthodes 88
3.6.2. Caractérisation microstructurale 90
3.6.2.1. Composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ 91
3.6.2.2. Composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ 91
3.6.2.3. Composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ 91
3.6.3. Tests de tribologie sur des revêtements fabriqués par DLD 93
3.7. Résumé et conclusions 99
4. Etude de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ pré-alliée 102
4.1. Elaboration et caractérisation de revêtements réalisés avec la poudre pré-allié 102
4.1.1. Caractérisation de la poudre pré-alliée 102
4.1.2. Caractérisation des échantillons fabriqués par DLD 110
4.1.3. Caractérisation des échantillons élaborés par CIC 113
4.1.4. Analyse du comportement tribologique 116
4.1.4.1. Comportement tribologique lors d'essais rotatifs pion-disque 116
4.1.4.2. Etude des traces de frottement 117
4.1.4.2.1. Echantillon fabriqué par DLD 117
4.1.4.2.2. Echantillon fabriqué par CIC 118
4.1.4.3. Comportement tribologique en essai linéaire 120
4.1.4.3.1. Echantillon fabriqué par DLD 121
4.1.4.3.2. Echantillon fabriqué par CIC 125
4.2. Discussion 128
4.2.1. Présence d'une phase BCC à haute température 128
4.2.2. Microstructure : influence du procédé de fabrication 129
4.2.3. Comportement tribologique 131
4.3. Résumé et conclusion 131

Conclusion générale 133
Table des figures 138
Liste des tableaux.....143
Bibliographie.....144

Liste des acronymes

ACC	Alliage à Composition Complexe
AHE	Alliage à Haute entropie
BCC	*Base Centered Cubic*
BSE	*Back Scattered Electron*
CALPHAD	*CALculation of PHAse Diagram*
CIC	Compression Isostatique à Chaud
CVD	*Chemical Vapor Deposition*
DEMD	*Directed Energy Metal Deposition*
DFT	*Density Functional Theory*
DLD	*Direct Laser Deposition*
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	*Differential Scanning Calorimetry*
EBSD	*Electron Back Scattered Diffraction*
EDS	*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*
FCC	*Face Centered Cubic*
FEG	*Field Emission Gun*
GDMS	*Glow Discharge Mass Spectroscopy*
HCP	*Hexagonal Closed Packed*
HEA	*High Entropy Alloy*
HIP	*Hot Isostatic Pressing*
HVOF	*High Velocity Oxy Fuel*
ICP-MS	*Induced Coupled Plasma- Mass Spectroscopy*
IGA	*Instrumental Gas Analysis*
JCPDS	*Joint Comittee on Powder Diffraction Standards*
MMAW	*Manual Metal Arc Welding*
MEB	Microscope Electronique à Balayage
PPB	*Prior Particle Boundaries*
PTAW	*Plasma Transferred-Arc Welding*
PS	*Plasma Spray*
PVD	*Physical Vapor Deposition*
REP	*Réacteur à Eau Pressurisée*
SE	*Secondary Electron*
TIG	*Tungsten Inert Gas*
TG	Thermo-Gravimétrie
TRIP	*TRansformation induced plasticity*
VEC	*Valence Electron Concentration*

Introduction générale

Les Stellites® (marque appartenant depuis 2012 à Kennametal Inc.) sont une famille d'alliages base cobalt renforcés par des carbures qui est très utilisée comme revêtement anti-usure dans différents domaines industriels : revêtement dentaire, soupape de moteurs, vannes et robinets industriels... Pour ces applications, les alliages doivent s'user le plus lentement possible afin d'éviter le remplacement des pièces en contact mobile tout en assurant le fonctionnement optimal de l'assemblage. Dans le contexte des applications nucléaires, les revêtements durs de type Stellite® sont utilisés dans les réacteurs à eau pressurisée à 623 K sous 150 bar. Pour les réacteurs de génération IV, d'autres milieux sont possibles : sodium liquide, sels fondus, eau supercritique, ou alliage de plomb liquide. Dans chaque cas, un revêtement épais de plusieurs millimètres de Stellite® est déposé sur les vannes du circuit primaire ou sur les pieds des barres de contrôle dont l'alliage de base est un acier inoxydable 316L. Ces éléments doivent être en mesure de résister à la corrosion et à l'usure dans les conditions du circuit primaire pour une période pouvant aller jusqu'à 60 ans.

Cependant, même si les Stellites® sont actuellement les seuls alliages à pouvoir garantir un bon comportement tribologique et la pérennité de l'installation, il est souhaitable, voire nécessaire, de les remplacer. En premier lieu, le cobalt est un élément relativement coûteux qui provient de régions soumises à des tensions géopolitiques, engendrant d'importantes fluctuations de son prix [1]. D'autre part, dans l'industrie nucléaire, en particulier en milieu primaire, un second problème se pose. Lors du fonctionnement normal de la centrale nucléaire le revêtement de Stellite® s'use et des particules de l'alliage peuvent circuler dans l'eau du système de refroidissement. Ces particules, qui sont soumises au rayonnement neutronique contiennent l'élément cobalt qui peut être transmuté en ^{60}Co, un isotope radioactif avec un temps de demi-vie d'environ 5 ans. Lors de la désintégration du ^{60}Co, un rayonnement gamma de forte énergie est produit, rendant le travail plus difficile lors des opérations de maintenance, comme les rechargements du combustible par exemple [2]. En 2007, les isotopes du cobalt étaient à l'origine de 39% de l'activité gamma (17% pour le cobalt 58 et 22% pour le cobalt 60) des effluents liquides des centrales nucléaires de production d'électricité en France [3]. De plus, des accidents peuvent aussi parfois se produire, entrainant des contaminations au cobalt 60, comme ce fut le cas en France en décembre 1990 lors du transport de combustibles usagés [4]. Il faut noter que la contamination au ^{60}Co n'est pas uniquement due aux Stellites, une partie pouvant provenir de traces de cobalt présentes dans les matériaux de la cuve par exemple.

Devant l'ampleur de ce problème, des alliages susceptibles de remplacer les Stellites® ont été testés depuis plus de 30 ans [5]. Ce sont principalement des alliages base fer ou base nickel renforcés par des carbures ou des borures mais qui ne présentent pas encore d'aussi bonnes caractéristiques de frottement que les Stellites. Le remplacement des Stellites® nécessite donc de formuler et d'étudier de nouvelles compositions d'alliages comme les alliages à haute entropie (AHE) issus d'un concept métallurgique récent, et qui présentent un panel de propriétés qu'il est intéressant d'explorer. Dans un premier temps, se sont en particulier les alliages équimolaires monophasés qui ont été étudiés. Cependant la présence de phases supplémentaires permet comme pour les alliages conventionnels d'améliorer leurs différentes propriétés, ces alliages polyphasés sont nommés ACC (Alliage à Composition Complexe). L'obtention d'alliages avec plusieurs phases favorise un contrôle plus aisé de leurs propriétés mécaniques comme l'augmentation de leur dureté par exemple.

C'est pourquoi on s'intéressera en particulier aux ACC sans cobalt capables de former des phases intermétalliques dures. L'objectif de ce travail est donc de déterminer une composition d'ACC présentant des propriétés tribologiques au moins similaires à celles du Stellite® et de l'élaborer sous

forme de revêtement. Pour cela, une approche couplée entre calculs CALPHAD (*CALculation of Phase Diagram*) et analyses expérimentales permettra d'explorer plusieurs familles d'alliage.

Ce manuscrit se compose de 4 chapitres. Le premier présente le contexte de l'étude et l'état de l'art. Après un rappel de quelques notions de tribologie, les techniques permettant l'élaboration de revêtements épais pour les centrales nucléaires seront développées. Les propriétés du Stellite et de ses remplaçants potentiels seront ensuite mises en avant. Enfin la discussion s'orientera vers les AHE et les ACC, alliages étudiés au cours de ces travaux. Après l'introduction de leur définition et on décrira la méthode CALPHAD qui permet de calculer les phases présentes au sein de ces alliages en fonction de leur composition. Pour finir on présentera leurs propriétés mécaniques permettant de justifier ce choix de matériaux.

Dans le second chapitre, les méthodes expérimentales et les techniques d'analyses utilisées seront présentées. On y apportera également une justification du choix de la base de données utilisée pour les calculs CALPHAD. Enfin, la démarche de la thèse sera détaillée.

Au cours du troisième chapitre, une investigation de plusieurs familles d'ACC a été réalisée à l'aide d'une étude couplée associant simulation CALPHAD et étude expérimentale, le critère de sélection des alliages a été la présence de phases dures permettant d'obtenir un niveau de dureté minimal comparable à celui du Stellite®. Cette étude préliminaire a servi à réduire le nombre d'échantillons à réaliser. Après fabrication de plusieurs alliages, au moyen de plusieurs techniques, une étude rapide du comportement tribologique a conduit à la sélection une famille d'alliages. Dans un second temps, des revêtements de plusieurs compositions au sein de la famille d'alliages sélectionnée ont été réalisés par co-projection de poudre en projection laser (*Direct Laser Deposition*). Leur comportement tribologique a ensuite été mesuré afin de sélectionner une unique composition présentant le meilleur comportement.

Enfin dans le quatrième chapitre, une poudre pré-alliée de la composition déterminée au chapitre précédent a été utilisée afin de réaliser des revêtements par DLD et CIC (Compression Isostatique à Chaud). Leur microstructure a été étudiée afin d'analyser l'impact du procédé d'élaboration. La microstructure de la poudre atomisée a également conduit à mieux comprendre le schéma de solidification de cette composition. Puis des essais de comportement tribologique sur les revêtements réalisés dans des conditions considérées comme représentatives de celles rencontrées dans les centrales nucléaires ont permis une comparaison avec le Stellite®. L'ensemble du manuscrit est complété par une conclusion et une section de références bibliographiques.

Chapitre 1

1. Contexte de l'étude et état de l'art..... 4

1.1. Tribologie et revêtements durs..... 4

1.1.1. Définition de la tribologie..... 4

1.1.1. Conditions de frottement rencontrées..... 9

1.1.2. Méthodes de fabrication de revêtements épais pour le comportement en tribologie.. 9

1.2. Stellite et alliages de remplacement existants..... 15

1.2.1. Stellites..... 15

1.2.2. Autres alliages développés pour leur résistance au frottement..... 17

1.3. Alliage haute entropie (AHE) et alliage à composition complexe (ACC)..... 21

1.3.1. Définitions des AHE purs et ACC..... 21

1.3.2. Méthode de prévision : empirique, CALPHAD..... 22

1.3.3. Propriétés des AHE/ACC..... 25

1.4. Conclusion et cadre de l'étude..... 30

1. Contexte de l'étude et état de l'art

1.1. Tribologie et revêtements durs

1.1.1. Définition de la tribologie

1.1.1.1. Notion de contact entre solides

La tribologie ou science du frottement (du grec ancien *τρίβος*, « frottement » et *λόγος*, « science, étude ») analyse les phénomènes qui se produisent lorsque l'on met en contact deux solides animés de mouvements relatifs et permet d'évaluer leur comportement [6]. La force normale mettant deux solides en contact et la force de réaction engendrée vont générer, lors d'un mouvement, une force de frottement tangentielle qui s'oppose au mouvement relatif entre les solides (Figure 1). On peut définir deux types de force de frottement. La première, la force de frottement statique empêche le mouvement des pièces, elle s'oppose à la force qui cherche à mettre en mouvement le système. Cette force de frottement atteint une valeur limite dépendant principalement de la valeur de la force de contact, et d'un coefficient de frottement « statique », μ_s, qui dépend de la nature des surfaces. Si la force motrice est supérieure à cette valeur limite, le mouvement est possible. La seconde force de frottement est dynamique, elle s'oppose au mouvement et diminue la vitesse de déplacement relative des deux solides, elle dépend de la force de contact et d'un coefficient de frottement « dynamique », μ_d, qui dépend, lui aussi, de la nature des surfaces. C'est ce frottement dynamique qui constitue le sujet principal de la tribologie, car il caractérise les assemblages en fonctionnement, et va générer des pertes d'énergie sous forme de chaleur ou des déformations d'au moins une des surfaces du contact. Le coefficient de frottement est adimensionnel et correspond au rapport entre la force de frottement et la force de contact, il est utilisé pour caractériser la plupart des contacts tribologiques.

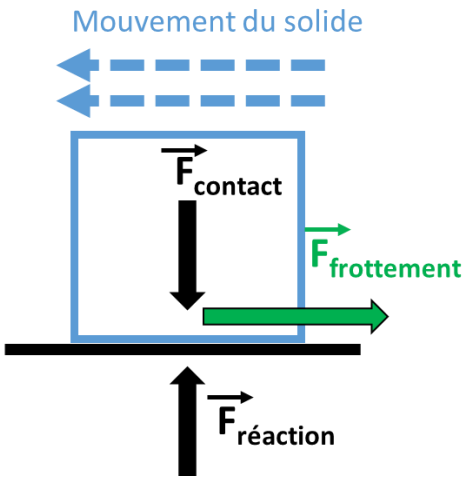

Figure 1 : Schéma de la force de frottement, F_f générée par une force de contact F_c lors du mouvement d'un solide.

Ainsi, le frottement est principalement régi par la force de contact et par la nature des contacts. Le premier modèle décrivant la mécanique des surfaces est le modèle de Hertz théorisé en 1881 [7], avec les hypothèses suivantes :

- les surfaces sont continues, lisses et non conformes (c'est-à-dire que sans effort appliqué, les surfaces sont en contact uniquement par un point ou une courbe) ;
- la région de contact est petite par rapport aux dimensions des solides ;
- chaque solide est un demi-espace infini, élastique et linéaire ;
- il n'y a pas de frottement entre les deux surfaces.

Dans le cas d'un contact sphère - plan avec une force de contact *F* (Figure 2), les deux solides vont se déformer et la surface de contact prend la forme d'un disque de diamètre *a*.

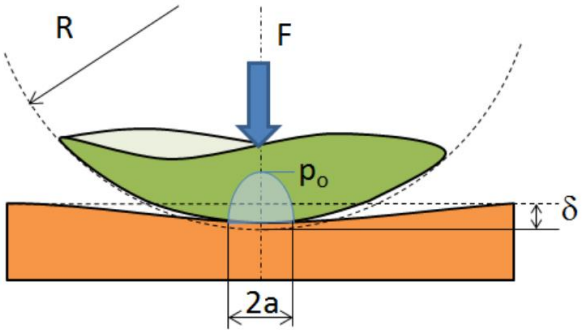

Figure 2 : Schéma du contact de Hertz [8]

Dans le cas de la théorie de Hertz le rayon de ce disque s'exprime :

$$a = \left(\frac{3FR}{2E'}\right)^{1/3} \qquad \textit{Eq. 1}$$

où *F* est la force de contact, *R* le diamètre de la sphère, et *E'* le module d'élasticité équivalent des deux solides qui s'exprime par:

$$E' = \frac{2}{\frac{1-\nu_a^2}{E_a} + \frac{1-\nu_b^2}{E_b}} \qquad \textit{Eq. 2}$$

avec ν_i et E_i respectivement le coefficient de poisson et le module d'Young du solide i.

On observe également une interpénétration des deux solides δ :

$$\delta = \left(\frac{9F^2}{4RE'^2}\right)^{1/3} \qquad \textit{Eq. 3}$$

Cette valeur traduit la déformation de chacun des deux solides.

Il est aussi possible de calculer la pression qui s'exerce sur le plan au niveau du contact, *p(r)*, où la variable *r* correspond à la distance à l'axe normal aux surfaces de contact :

$$p(r) = p_0\sqrt{1-\frac{r^2}{a^2}} \qquad \textit{Eq. 4}$$

avec p_0 la pression maximale et p_m la pression moyenne :

$$p_0 = \frac{3F}{2\pi a^2} = \frac{3}{2} p_m \qquad \textit{Eq. 5}$$

Ce qu'il faut retenir de ce modèle c'est qu'une augmentation de la charge entraine une augmentation de la surface de contact, et que la pression peut être très importante à cause de la faible surface de contact. Ce modèle peut être étendu à différentes géométries comme des contacts sphère/sphère pour lesquels on a :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \qquad \textit{Eq. 6}$$

Avec R_1 et R_2 les diamètres des différents solides.

Cette approche ne constitue qu'un modèle car les surfaces réelles, même les mieux préparées, sont composées de pics et de creux, le contact entre deux surfaces se fait principalement par l'intermédiaire de ces aspérités et non sous la forme d'un disque. La contrainte locale au niveau de ces aspérités est donc bien plus élevée que la contrainte appliquée et sous une charge donnée les points de contact vont subir une déformation plastique qui peut être intense. Ainsi, une augmentation de la charge appliquée va entrainer une déformation plastique plus importante et là encore une augmentation de la surface de contact réelle. Ce modèle, introduit par Greenwood et Williamson [9], a pour hypothèses :

- une des surfaces est supposée parfaitement plane ;
- les aspérités possèdent un sommet sphérique de rayon *R* ;
- la hauteur des aspérités suit une distribution Gaussienne avec un écart type I_{68} avec une confiance de 68% ;
- chaque sommet se déforme indépendamment ;
- chaque aspérité se comporte comme un contact élastique sphère-plan de type Hertzien.

Le modèle de Greenwood et Williamson engendre une surface de contact réelle beaucoup plus faible que la surface de contact de Hertz. Cependant, on peut appliquer le modèle de Hertz à chaque aspérité dont le nombre et la taille dépendent d'une distribution Gaussienne. Il est alors possible de calculer l'aire de contact ainsi que le nombre d'aspérités qui seront en contact. Les limites de ce modèle concernent principalement l'existence d'une surface parfaitement plane (techniquement impossible), les déformations uniquement élastiques ainsi que la nécessité d'une distribution gaussienne des pics. Afin de mieux définir le contact entre deux surfaces rugueuses, plusieurs modèles ont été ensuite introduits, comme ceux de Whitehouse et Archard [10], ou de Onion et Archard [11] ou encore de Pulen et Williamson [12]. Ce sont ces interactions au niveau du contact qui vont générer des modifications de surface et générer une usure des solides.

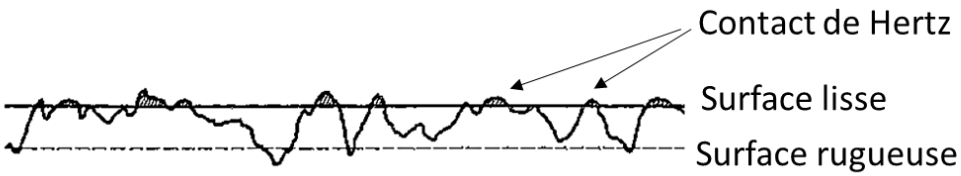

Figure 3 : Schéma du contact selon l'hypothèse de Greenwood et Williamson [9]

1.1.1.2. Usure

L'usure traduit l'ensemble des modifications de surface comme la perte ou le gain de matière qui a lieu sur l'une, l'autre, ou les deux surfaces du contact. Ces surfaces modifiées se nomment aussi traces d'usure. L'usure, lorsqu'elle devient importante, nécessite la réparation ou le changement de pièces frottantes, elle est par exemple à l'origine de la présence des particules de cobalt dans le circuit primaire des centrales nucléaires. La perte de masse constitue le second facteur après le coefficient de frottement qui permet de caractériser simplement le comportement tribologique d'un alliage. En effet, la masse perdue traduit la quantité de matière manquante, si cette perte est importante il faudra remplacer ou réparer les pièces plus fréquemment. La matière arrachée par l'usure peut se maintenir dans le contact et modifier l'usure ultérieure des solides, les débris restant dans la trace d'usure sont nommés troisième corps. Ce troisième corps, qui provient soit de l'un des deux matériaux constituant les solides en contact soit d'une combinaison de ces matériaux, peut prendre la forme de particules ou de films qui influencent les mécanismes d'usure, les principaux étant l'usure adhésive et abrasive. Il est également possible que le troisième corps réagisse avec l'atmosphère et donc par exemple s'oxyde.

L'usure abrasive est un enlèvement de matière par des particules ou des aspérités lors d'un contact sous pression entre deux surfaces. Ces particules constituent en général le troisième corps. Quatre phénomènes d'usure sont susceptibles de décrire l'enlèvement de matière :

- la coupe ;
- la fissuration par fatigue (fretting) ;
- le labourage ;
- l'arrachement.

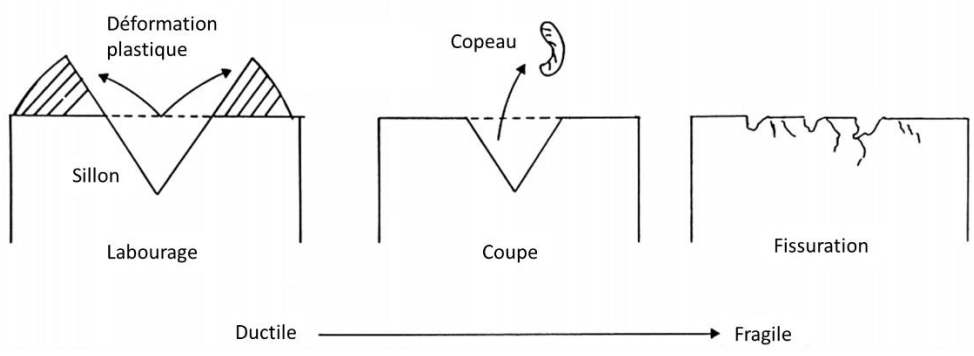

Figure 4 : Schéma des différents modes d'usure abrasive [13]

Si le matériau abrasé est particulièrement ductile, il peut se produire un labourage de la surface qui se traduit par la formation d'un sillon dû à un déplacement de matière sur ses bords. La coupe traduit l'avancée d'une aspérité dure dans un solide plus ou moins ductile, la matière déformée va se détacher sous forme de copeaux et devenir des débris d'usure qui peuvent se transformer un troisième corps. Dans le cas de frottement entre matériaux durs, on peut observer la formation de

fissures de fatigue, entrainant, lors de la convergence des fissures, l'éjection des particules d'usure. Enfin il est possible de d'observer des arrachements, cela concerne en général des matériaux dits « composites » comme des aciers renforcés par des carbures, ces carbures pouvant être arrachés de la matrice. Ces différents phénomènes vont, bien entendu, fortement modifier le coefficient de frottement et le taux d'usure du matériau.

L'usure adhésive, quant à elle, a d'abord été définie par Bowden et Tabor [14]. Les forces de frottement s'opposant au mouvement provoquent une augmentation de la température au niveau des points de contact pouvant parfois entraîner un adoucissement voire une fusion locale des matériaux et créer la formation de jonctions métalliques au niveau des points de contact. La poursuite du mouvement nécessite de cisailler ces jonctions ce qui affecte le coefficient de frottement, car il est nécessaire de briser ces liaisons et non plus d'effectuer un glissement entre les deux solides. Si le cisaillement se produit à l'interface entre les deux solides l'usure sera faible, cependant en fonction des différences de propriétés des matériaux il est possible que le matériau le plus doux subisse un arrachement de matière et sera usé préférentiellement. Un transfert de matière peut s'opérer entre les deux solides. C'est le cas pour un frottement entre de l'acier sur du bronze où un film de bronze se forme sur la trace d'usure de la pièce en acier [15]. Ce bronze transféré sur l'acier est durci par écrouissage, et devient alors capable d'user la pièce en bronze qui elle reste ductile. Cependant, dans le cas d'un frottement atmosphérique, la formation de couche d'oxyde à la surface des solides limite la génération de ces liaisons métalliques et par la même occasion diminue l'usure adhésive.

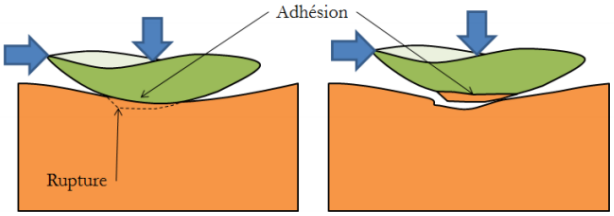

Figure 5 : Schéma du mécanisme d'usure adhésive [8]

Il existe également d'autres catégories d'usure : grippage, érosion, « *fretting* » ... Les différents types d'usure qui peuvent prendre place au sein du contact dépendent de plusieurs facteurs inhérents aux matériaux mêmes (nature des matériaux, dureté, module d'Young, écrouissage, microstructure, taille des phases…), mais aussi aux caractéristiques du contact (géométrie, charge du contact, vitesse de glissement, surface de contact, rugosité…). Il faut également prendre en compte l'effet de l'environnement comme l'oxydation, la corrosion ou encore les effets couplés qui vont en résulter.

Une technique courante pour limiter l'usure et diminuer le coefficient de frottement est l'utilisation de lubrifiants. Un lubrifiant est un corps placé à l'interface entre les deux solides, comme le troisième corps, qui va diminuer le coefficient de frottement entre les deux solides. Des lubrifiants communs sont les huiles ou les graisses qui vont être cisaillées pendant le mouvement des pièces, abaissant grandement le coefficient de frottement. En effet, le contact entre solides est limité par la pression hydrodynamique du film lubrifiant [16], diminuant aussi l'usure des solides. Dans le cas où il n'est pas possible d'utiliser des lubrifiants liquides, des lubrifiants solides comme le graphite [17] ou le disulfure de molybdène peuvent être employés. En effet, ces matériaux sont lamellaires, les différentes couches qui les composent sont facilement séparées par un effort de cisaillement. Ces matériaux insérés, dans le contact, vont donc diminuer grandement le coefficient de frottement en se cisaillant de la même manière que les lubrifiants liquides. Une couche d'oxyde dans la trace

d'usure peut jouer le rôle de lubrifiant. Elle peut diminuer le coefficient de frottement et l'usure en particulier dans des contacts à haute température [18]–[21].

Cependant, il existe des cas pour lesquels il n'est pas possible d'utiliser de lubrifiant comme dans le circuit primaire des centrales nucléaires. En effet, les conditions rencontrées dans les réacteurs, la présence d'un fluide circulant à haut débit ainsi que l'impossibilité d'accès à certaines pièces, limitent l'utilisation de lubrifiant solide ou liquide dans le circuit primaire. Afin de limiter l'usure, il est nécessaire de déposer sous forme de revêtement un alliage avec un meilleur comportement en tribologie que la pièce à protéger, comme les revêtements de Stellite® sur les pièces en 316L. D'une façon générale, plus un alliage est dur et meilleur devrait être son comportement en tribologie [22]. Par exemple, le rapport H/E (avec H la dureté et E le module d'élasticité) est utilisé pour comparer de manière qualitative le comportement tribologique de différents échantillons [23]. Plus ce rapport est élevé et plus le comportement tribologique devrait être bon. Ainsi, plus le matériau est dur et meilleur son comportement sera. Une autre condition bénéfique est que le matériau soit capable de se déformer sans rupture. Cependant ce n'est pas toujours le cas, d'autres phénomènes complexes comme la qualité des liaisons entre les phases dures des alliages, leur morphologie et leur taille ont une influence sur le comportement du matériau. Les solutions pour augmenter la dureté et leur impact sur le comportement tribologique sont évoquées en détails dans la section 1.2. Ainsi, la compréhension des mécanismes d'usure prenant place au sein du contact est nécessaire afin d'adapter les matériaux utilisés. De plus, le procédé pour réaliser le dépôt de revêtement a aussi un impact sur la microstructure et donc sur le comportement en tribologie [24].

1.1.1.Conditions de frottement rencontrées

Il est aussi nécessaire de définir les conditions de frottement qui seront étudiées dans cette thèse. Nous nous intéresserons aux pieds de chandelles ainsi qu'aux vannes et robinets du circuit primaire d'un réacteur de génération IV utilisant le sodium liquide comme fluide caloporteur. Ces pièces sont généralement mises en mouvement lors des opérations de maintenance, ce qui se traduit par une température environnante de 473 K au lieu des 673 K lors du fonctionnement. Ce sont des pièces qui vont subir des efforts importants (pression de l'ordre du GPa) lors de ces opérations à des vitesses relativement faibles (entre 1-10mm/s). En général ces matériaux sont en contact avec de l'acier inoxydable 316L (matériaux des tuyaux dans le cas de vannes et des robinets).

Des études pour des applications similaires ont été réalisées entre des alliages base nickel contre un pion en acier inoxydable 316L et à la température de 473 K, ce qui est proche d'un cas réel d'insertion des barres de contrôle [25]. Cependant dans notre cas le milieu sodium liquide sera remplacé par de l'argon afin de faciliter la mise en place des essais tribologiques.

1.1.2. Méthodes de fabrication de revêtements épais pour le comportement en tribologie

Il existe plusieurs procédés pour réaliser des revêtements dans l'industrie, sans vouloir tous les détailler, voici quelques exemples :

- *PVD (Physical Vapor Deposition)* et *CVD (Chemical Vapor Deposition)* pour réaliser des couches minces ;
- les procédés de projection thermique : *cold spray, HVOF (High Velocity Oxy Fuel), PS (Plasma Spray)* …;
- procédés de fusion ou soudage : Procédé *TIG (Tungsten Inert Gas), PTAW (Plasma Transferred-Arc Welding), DLD (Direct Laser Deposition)* ;
- …

Pour l'application visée, il est nécessaire d'obtenir des revêtements capables de protéger le substrat pendant un temps important (jusqu'à 60 ans), la solution communément utilisée est celle du revêtement épais. En effet, les procédés de couches minces ne sont pas adaptés pour effectuer des dépôts conférant une résistance à l'usure aux pièces d'étanchéité des vannes avec une durée de vie suffisamment importante. De plus, les dépôts réalisés par des procédés de projection thermique présentent une porosité comprise entre 0,5 et 25%, pour des épaisseurs maximales de 3mm (Tableau 1), ces caractéristiques ne sont pas suffisantes pour élaborer les revêtements pour les applications nucléaires recherchées.

Type de dépôt		Principe	Liaison	Épaisseur (mm)	Porosité moyenne (%)	Interaction avec le substrat
Électrolytique		Réduction par courant électrique	Mécanique	0,02 à 0,2	0	Non
Chimique		Réduction chimique dans un sel dissous	Mécanique	0,1	0	Non
Par immersion		Métal en fusion	Mécanique	0,03	0	Non
Placage		Laminage	Mécanique	5 à 10	0	Non
Projection thermique	Flamme	Fusion matériau d'apport + projection	Mécanique	0,05 à 2	5 à 15	Non
	Arc électrique	Fusion matériau d'apport + projection	Mécanique	0,5 à 3	5 à 15	Non
	Plasma	Fusion matériau d'apport + projection	Mécanique	0,1 à 1	2 à 10	Non
	HVOF	Fusion matériau d'apport + projection	Mécanique	0,1 à 1	< 3	Non
	Canon à détonation	Fusion matériau d'apport + projection	Mécanique	0,1 à 1	< 3	Non
	Projection avec refusion	Refusion sur support après projection	Mécanique + diffusion	0,5 à 1,5	< 2	Diffusion
Soudage	Flamme	Fusion métal apport	Métallurgique	1 à 2	0	Fusion
	Arc, atmosphère réductrice	Fusion métal apport	Métallurgique	2 à 7	0	Fusion
	Arc, atmosphère inerte	Fusion métal apport	Métallurgique	2 à 7	0	Fusion
	Plasma, arc transféré	Fusion métal apport	Métallurgique	1 à 5	0	Fusion
Phase vapeur	PVD	Évaporation métal d'apport	Diffusion	0,01	0	Non
	CVD	Évaporation métal d'apport	Diffusion	0,005	0	Non

Tableau 1 : Principales caractéristiques de différents procédés de dépôt de revêtements [26].

Les dépôts de type soudage conduisent en général à une bonne accroche métallurgique sur le substrat. C'est pourquoi eux seuls seront décrits par la suite. Ce sont des procédés qui provoquent la fusion du substrat à l'aide d'une source laser, d'un arc électrique ou d'un plasma. On « fusionne » le matériau du revêtement avec le substrat. Ces procédés sont aussi appelés procédés de soudage car ils ont d'abord été utilisés pour effectuer des soudures et des rechargements.

1.1.2.1. TIG

Le *TIG* est un procédé de dépôt qui utilise un arc électrique entre une électrode de tungstène et le substrat comme source de chaleur. Une protection par un gaz protecteur de type argon ou hélium permet de limiter l'oxydation lors du dépôt. Le revêtement est construit sous forme d'une baguette fusionnée à l'aide de l'arc formé, les températures atteintes sont de l'ordre de 3673 K à 4273 K. Le bain de fusion et l'apport de métal suivent le déplacement de l'arc électrique afin de réaliser le revêtement (Figure 6).

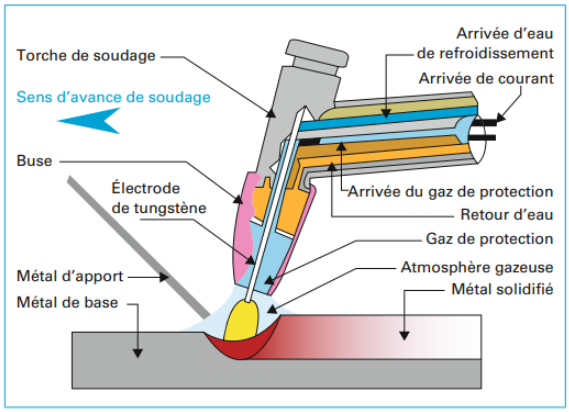

Figure 6 : Schéma du procédé de dépôt TIG [27].

Un procédé similaire est le soudage manuel avec une électrode enrobée (*Manual Metal Arc Welding MMAW*) qui permet en utilisant un métal d'apport de former des revêtements de la même manière que le procédé TIG [24].

1.1.2.2. Soudage par Plasma Arc Transféré PTAW

Le procédé de projection thermique ou *PTAW (Plasma Transferred-Arc Welding)* est un procédé utilisant une torche plasma pour effectuer des dépôts de matériaux épais. Deux plasmas sont formés, un entre une électrode de tungstène et la buse, et un entre l'électrode et le substrat. La poudre va être projetée et fondue en vol par le plasma afin de former le revêtement sur le substrat. Une partie du substrat est également fondue lors du dépôt afin d'améliorer la liaison entre le revêtement et le substrat. Plusieurs types de gaz peuvent être utilisés, argon, ou mélange argon, hydrogène ou hélium... ce gaz de protection est utilisé pour limiter l'oxydation et offrir un meilleur contrôle du jet de poudre.

Les paramètres gouvernant la qualité du dépôt sont : le débit du gaz plasma, le débit de poudre, la vitesse de déplacement de la torche ou du substrat, l'intensité de l'arc et la distance entre la torche et l'arc.

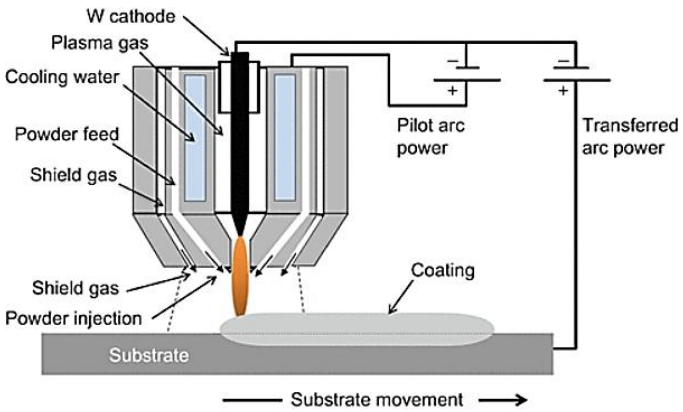

Figure 7 : Schéma du procédé PTAW [28].

1.1.2.3. Projection laser

La projection laser aussi appelée *Directed Energy Metal Deposition (DEMD)*, *Laser Metal Deposition (LMD)* ou *Direct Laser Deposition (DLD)* est un procédé qui fait partie de la fabrication additive, par opposition aux méthodes de fabrication dites « soustractives » comme l'usinage, pour laquelle la pièce finale est réalisée par enlèvement de matière. C'est un procédé industriellement utilisé pour

fabriquer des pièces, réaliser des revêtements dits épais (plusieurs mm) ou encore pour réparer des pièces existantes, dans ce cas c'est la pièce abîmée qui sert de support.

Une poudre est projetée dans un bain de fusion formé par un laser sur un substrat (Figure 8), le déplacement simultané du laser et de la source de poudre entraîne la formation d'un cordon de matière. Le dépôt de plusieurs cordons compose la première couche de la pièce, puis cette étape est répétée sur la couche nouvellement formée jusqu'à l'obtention de la pièce finale. Elle est composée d'une superposition de couches qui est générée préalablement par ordinateur à l'aide de différents logiciels. La poudre est dans la plupart des cas projetée de manière coaxiale au laser afin d'obtenir un meilleur rendement de fusion. En effet, la poudre n'est pas fondue en vol mais uniquement dans le bain de fusion, ainsi un faisceau de poudre fin permet de projeter la poudre directement dans le bain liquide. Il est nécessaire d'utiliser un gaz porteur (hélium ou argon en général) pour projeter la poudre, un second flux de gaz est utilisé afin de protéger les optiques des ricochets éventuels de particules de poudre qui ne pénètre pas dans le bain. Il est également possible d'utiliser un troisième flux de gaz afin d'effectuer une protection locale de la pièce, cela est nécessaire dans les cas où la fabrication a lieu sous atmosphère afin de protéger la pièce de l'oxydation. En général la construction se déroule dans une enceinte fermée sous atmosphère d'argon.

Le procédé de DLD est très intéressant pour élaborer rapidement de nombreux échantillons avec des compositions différentes. En effet, avec des appareils possédant plusieurs distributeurs de poudre il est possible de co-projeter des poudres. Le contrôle indépendant des débits permet de réaliser plusieurs échantillons avec des compositions différentes ou même des matériaux à gradient de composition. En effet, il est possible d'effectuer des gradients afin d'assurer une liaison entre deux matériaux différents [29], du TA6V au vanadium pur mais aussi du 304L à l'Invar36. Il est aussi envisageable de réaliser des matériaux multicouches en alternant les matériaux déposés [30]. Les gradients permettent également d'étudier l'influence d'un élément sur la microstructure comme pour les AHE/ACC par exemple. Ainsi on peut réaliser des gradients de composition d'un alliage $Ti_{25}Zr_{50}Nb_0Ta_{25}$ vers un alliage $Ti_{25}Zr_0Nb_{50}Ta_{25}$ et étudier l'influence du zirconium et du niobium sur la microstructure [31], ou étudier l'influence du vanadium dans un alliage $AlCrFeMoV_x$ [32].

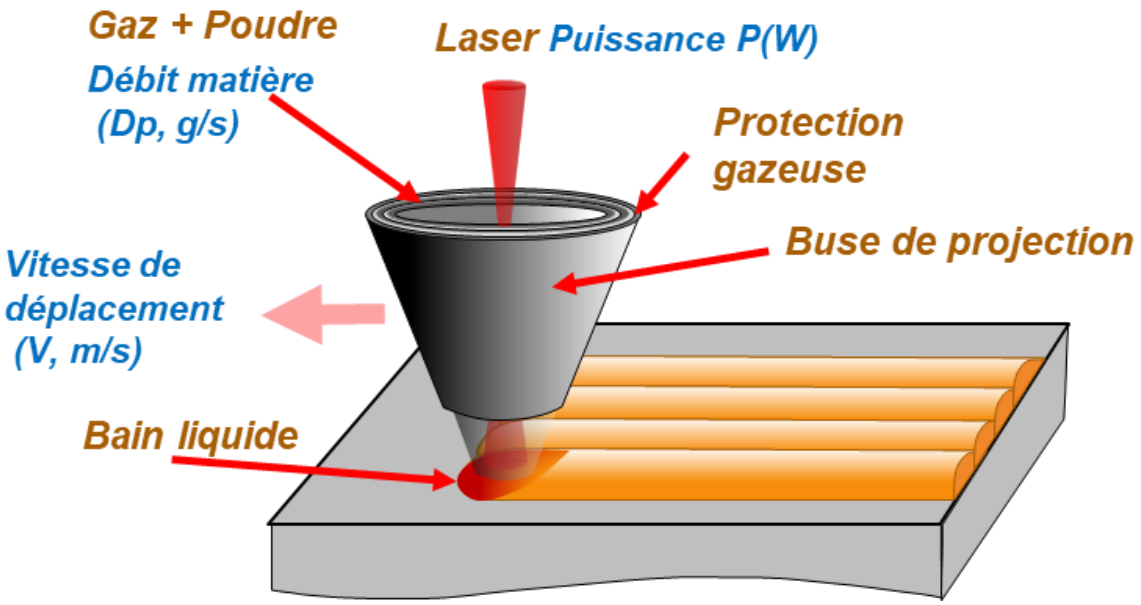

Figure 8 : Schéma du procédé de projection laser

Les paramètres du premier ordre du système sont [33] :

- la puissance moyenne du laser et sa distribution surfacique ;
- le débit massique de poudre et sa distribution surfacique ;
- la vitesse de déplacement de la buse ou du support ;
- le diamètre du faisceau laser et du faisceau de poudre.
- …

Les paramètres du second ordre :

- les caractéristiques de la poudre : distribution de taille, morphologie, coulabilité ;
- les propriétés du jet de gaz : vitesse et forme ;
- la condition de défocalisation du faisceau laser et du faisceau de poudre ;
- la distance d'interaction entre le laser et la poudre ;
- la conductivité thermique et la chaleur spécifique du substrat et de la poudre.

On peut noter que la densité volumique d'énergie est aussi un facteur important. Elle dépend de la puissance du laser, de la vitesse de balayage et de la taille du faisceau. Cependant ce n'est pas un paramètre absolu car il faut borner les valeurs en vitesse et en puissance. Industriellement il est beaucoup plus intéressant de réaliser des pièces avec un débit volumique plus important car cela permet de réaliser plus de pièces en un temps plus court.

Le bain de fusion possède une hauteur *H* (Figure 8) supérieure en général à celle d'une couche, ainsi on observe une refusion de la couche inférieure à chaque passe. Cela entraîne un mélange entre les couches, on peut donc toujours observer la présence d'éléments provenant du substrat dans plusieurs couches successives. Ce phénomène est nommé : dilution du substrat.

La chaleur apportée par le haut de la pièce au cours de la fusion de la poudre est dissipée par les différents phénomènes thermiques possibles comme la diffusion, la convection et le rayonnement. En début de fabrication, la forme de dissipation prédominante est la conduction thermique du support. Au cours la fabrication la zone fondue s'éloigne graduellement du substrat, la convection et le rayonnement prennent pas sur la conduction [34]. En cours de fabrication, la pièce subit donc un cyclage thermique et la cinétique de refroidissement rapide (entre 10^2 et 10^3K/s) [35] du procédé entraîne la formation de microstructures fines.

Cette technique utilise en général des spots laser avec un diamètre de l'ordre du millimètre au point focal, une vitesse d'avancée du faisceau laser de l'ordre du $m.min^{-1}$ et des débits de poudre d'un à plusieurs dizaines de grammes par minute. Il est également possible de travailler avec un faisceau défocalisé afin d'obtenir un bain de fusion de taille plus importante (typiquement de 1 à plusieurs mm). Le diamètre des particules de poudres projetées est en général compris entre 45 µm et 150 µm. Ces valeurs sont à mettre en lien avec la morphologie et la densité de la poudre pour assurer une bonne coulabilité.

Dans le cas de la fabrication de matériaux à gradient de composition, il est nécessaire d'effectuer la co-projection de poudres différentes. Si les poudres présentent des densités distinctes, la distribution spatiale des poudres dans le faisceau peut être inhomogène. C'est par exemple le cas lorsque l'on effectue la projection de poudres d'aluminium et de cuivre pré-mélangées [36]. En effet, avec des poudres de même diamètre, on aura une plus grande proportion d'aluminium en début de dépôt. Pour résoudre ce problème il est nécessaire de choisir une poudre de cuivre avec des grains plus petits afin que la vitesse des deux poudres soit la même. Ce problème peut aussi avoir lieu en effectuant une co-projection avec plusieurs distributeurs.

Lors de la fabrication d'un composite en TA6V contenant des particules de TiC par co-projection [37], par exemple, la vitesse de balayage doit être suffisamment élevée pour limiter l'interaction laser-matière et limiter la dilution du TiC dans l'alliage. Si la vitesse de balayage est trop importante, la fusion du métal n'est pas complète et il en résulte une mauvaise liaison entre le TiC et le TA6V.

Des dépôts d'éléments réfractaires sont aussi susceptibles d'être réalisés. Cependant pour fondre totalement certains éléments il est indispensable d'effectuer une refusion, c'est-à-dire d'apporter de l'énergie supplémentaire avec le laser sans apport de poudre afin de permettre la fusion des éléments les plus réfractaires. Pour la projection d'un mélange de poudre Ti, Zr, Nb, Hf et Ta, une refusion a été nécessaire afin d'obtenir un alliage homogène [38].

La projection laser est donc un procédé très intéressant pour effectuer des dépôts épais ainsi que pour réaliser des matériaux à gradient ou un « *screening* » de composition, ce qui est particulièrement adapté à la conception de nouveaux alliages. C'est un donc un procédé de choix pour cette étude.

1.1.2.4. Compression isostatique à chaud (CIC)

La CIC (*Hot Isostatic Pressing* ou HIP, en anglais) est un procédé de métallurgie des poudres et de frittage permettant de réaliser des pièces de formes complexes [39].

On place les poudres dans un conteneur de forme voulue que l'on va positionner dans une enceinte. L'intérieur de cette enceinte sera par la suite soumis à l'effet couplé d'une haute température (jusqu'à 0,8 fois la température de fusion du matériau) et d'une haute pression (1000-2000 bar) afin de fritter la poudre métallique ou céramique (Figure 9). Sous l'effet de la pression, la taille du conteneur va être réduite lorsque la poudre va se densifier. On obtient alors une pièce dense avec des propriétés isotropes sans atteindre la température de fusion des matériaux. Il est possible de fabriquer des matériaux métalliques ainsi que des céramiques.

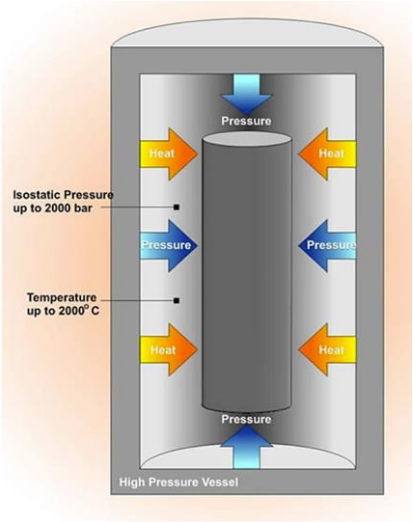

Figure 9 : Schéma de fonctionnement du procédé de CIC [40].

Ce procédé est également utilisé pour densifier des pièces obtenues par d'autres méthodes de fabrication comme la fonderie ou la fabrication additive [41], cela va aussi permettre de diminuer l'anisotropie de la microstructure [42, 43]. Les pores du matériau vont se résorber, excepté ceux contenant un gaz insoluble comme de l'argon. L'isotropie provient d'une homogénéisation de la taille des grains.

La troisième application, correspond à celle qui intéresse la réalisation de revêtements épais par soudage diffusion [44]. En effet, il est possible d'assembler deux matériaux solides ou de déposer une couche de poudre puis de la fritter sur un substrat en utilisant la CIC [45]. On peut par exemple réaliser des revêtements riches en carbures d'une épaisseur pouvant atteindre 35mm sur un substrat en acier [46] afin d'augmenter la résistance à l'usure. De plus, les microstructures obtenues sont très différentes de celles des autres procédés comme la DLD, car la fusion de la matière n'est pas atteinte, ce qui peut engendrer des comportements tribologiques très différents.

1.2. Stellite et alliages de remplacement existants

1.2.1. Stellites

Les stellites® sont en général des alliages Co-Cr-W-C ou Co-Cr-Mo-C. Il existe de nombreuses compositions différentes, les plus utilisés sont les stellite6® et les stellite21® (Tableau 2).

%massique	Co	C	Cr	Ni	W	Mo	Si	Fe	Mn	Cu
Stellite1®	48.6	2.5	33	1	15.5	-	1.3	1	0.1	-
Stellite6®	62.3	1.2	28.4	1.5	4.5	0.5	1.2	0.3	0.1	-
Stellite20®	46.5	2.5	33	18	-	-	-	-	-	8.78
Stellite21®	63.5	0.3	26.6	2.9	-	5.5	0.8	0.3	0.1	-

Tableau 2 : Compostions massique de quelques nuances de Stellite®[47].

La microstructure se compose de dendrites de phase cubique à faces centrées (FCC) riches en cobalt et de zones interdendritiques formées par l'eutectique Co+M_7C_3 (Figure 10). Les carbures sont riches en chrome, de composition typique est $(Cr_{0,85}Co_{0,14}W_{0,01})_7C_3$ [24]. Cette composition peut varier en fonction des conditions de refroidissement et des techniques d'élaboration mises en œuvre. Il est aussi possible d'observer la présence des carbures de types $M_{23}C_6$ riches en chrome et molybdène et des carbures M_6C riches en molybdène [48]. On peut donc contrôler les propriétés de l'alliage en modifiant la quantité de carbone et donc la fraction volumique et le type de carbures. Cependant la présence de ces carbures diminue la ductilité ou encore la résistance à la corrosion en réduisant la quantité de Cr dans la matrice de Co surtout lors de la précipitation de carbures $M_{23}C_6$. Cet alliage peut également être durci par effet de solution solide en présence de W ou de Mo [49].

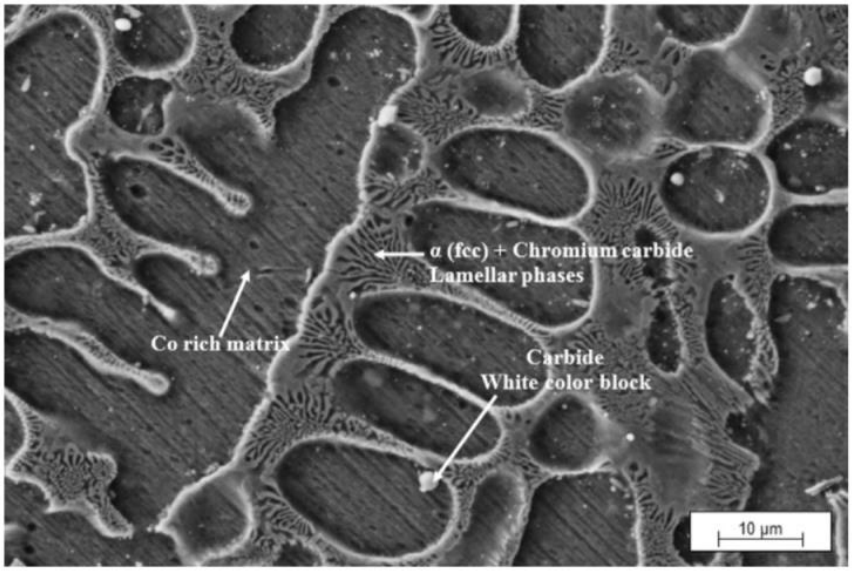

Figure 10 : Cliché MEB de la microstructure d'un alliage stellite® 6 [50]

L'influence de la vitesse de refroidissement et du taux de dilution du métal de base a été étudiée pour une stellite® 6 [24] à l'aide de trois procédés de soudage différents : le *manual metal arc welding (MMAW),* le procédé *tungsten inert gas (TIG)* et la *DLD*. La *DLD* avec sa vitesse de refroidissement la plus élevée et son taux de dilution le plus faible permet d'obtenir le revêtement le plus dur. A l'inverse le *MMAW* conduit à la microstructure la plus grossière et donc la dureté la plus faible. Ces différences vont entraîner des disparités au niveau du comportement tribologique, un effet similaire est également obtenu en modifiant les paramètres opératoires du procédé ce qui rend les comparaisons difficiles.

Le bon comportement en frottement des stellites est dû à la transformation de phase (FCC -> HCP) induite par la déformation en surface de la matrice riche en cobalt (effet *TRIP, Transformation induced plasticity)* au cours du frottement. La phase HCP étant plus dure que la phase mère FCC [51] il en résulte une diminution de la déformation plastique [24]. Le facteur prédominant expliquant le bon comportement est la formation d'un tribofilm [52], d'environ 30 nm d'épaisseur. Ce tribofilm contient principalement du cobalt et de l'oxygène et possède une structure HCP avec le plan basal {0001} parallèle à la surface de contact [53]. C'est cette texturation qui est facilement cisaillable et explique le faible coefficient de frottement de ce matériau : entre 0,2-0,3 et l'augmentation du taux d'usure. De plus ce tribofilm est capable de remplir les pores et les défauts de surface, limitant ainsi leur impact. La présence d'oxygène dans le tribofilm permet d'obtenir un contact de type oxyde/métal qui diminue l'adhérence entre le revêtement et le pion frottant.

Le très faible coefficient de frottement du stellite® est son principal intérêt, faible coefficient que l'on retrouve dans plusieurs études avec différentes conditions de frottement (Figure 11 et Figure 12). En résumé, les stellites® possèdent des propriétés tribologiques remarquables avec un coefficient de frottement de l'ordre de 0,2 dans une grande gamme de température, qui s'explique par une transition de phase. Trouver un remplaçant est une tâche difficile et complexe. Parmi les différents alliages testés, aucun ne présente pour l'instant l'ensemble des propriétés du stellite®.

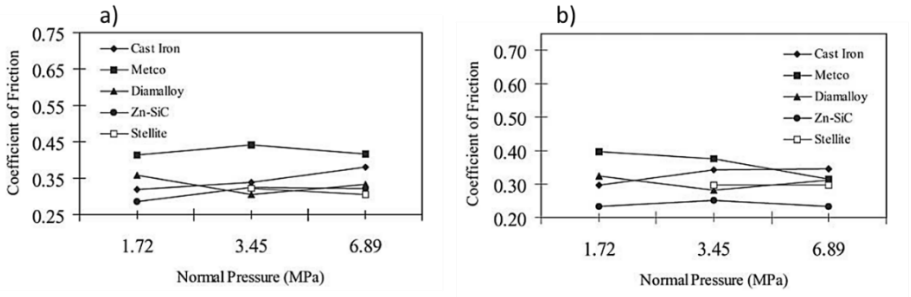

Figure 11 : Evolution du coefficient de frottement de plusieurs alliages contre un matériau de disque de frein sans amiante lors d'essai pion-disque en fonction de la charge pour une vitesse de (a) 1m.s^{-1} et (b) 3m.s^{-1} [54].

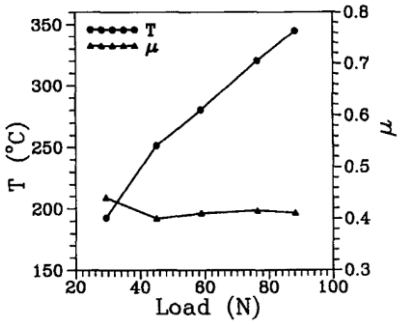

Figure 12 : Evolution de la température de contact T et du coefficient de frottement μ en fonction de la charge lors d'essais pion disque (disque : stellite, pion : acier AISI 4140) [55].

1.2.2. Autres alliages développés pour leur résistance au frottement

Plusieurs familles d'alliages ont été développées et utilisées pour leur comportement en frottement, afin de protéger des aciers inoxydables comme le 316L par exemple. Certaines d'entre elles ont été des candidates au remplacement du stellite®. On peut distinguer deux familles, les alliages base fer et les alliages base nickel. Les premiers sont supposés avoir un bon comportement mécanique et peuvent être utilisés afin d'obtenir des transformations de phases sous contraintes comme pour le stellite®. Alors que les alliages base nickel sont utilisés pour leur bon comportement mécanique à haute température.

1.2.2.1. Norem

Le Norem correspond à une famille d'alliages base fer avec une quantité importante de chrome pour la résistance à l'oxydation, et de carbone pour former des carbures et augmenter la dureté de l'alliage (Tableau 3). Sa structure est principalement composée de dendrites austénitiques avec une présence de ferrite au cœur, le tout, renforcé par des carbures de types M_7C_3 et $M_{23}C_6$ dans la zone interdendritique.

%massique	Fe	Cr	Mn	Ni	Si	Mo	C
Norem02	Bal	25.4	4.3	4.0	3.38	2.0	1.23
Norem04	Bal	22.5	4.5	4.5	2.8	1.9	1.1

Tableau 3 : Compostions massique de différentes nuances de Norem [47].

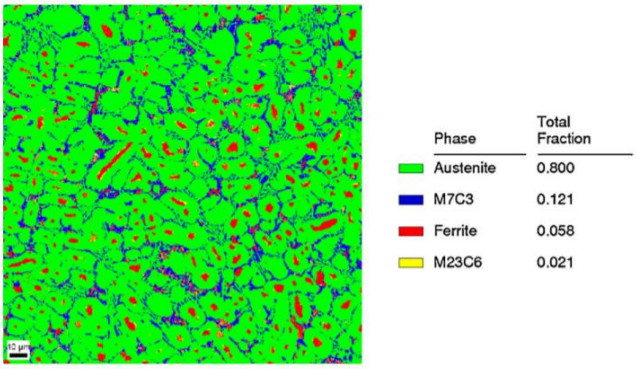

Figure 13 : Cartographie EBSD d'un alliage Norem02 [56]

Les Norem présentent des propriétés de résistance au grippage comparables voire supérieures à celles des stellites® à température ambiante [57]. Ce comportement s'explique grâce à une transformation de phase martensitique sous contrainte permettant de diminuer le coefficient de frottement lors de la formation de cette phase. Cependant, une chute importante de leur résistance en tribologie à partir de 453K (Figure 14 et Figure 15) qui est due à l'absence de transformation de phase à partir de cette température (lorsque l'on est au-dessus de Ms), va fortement impacter le mécanisme d'usure de ces alliages.

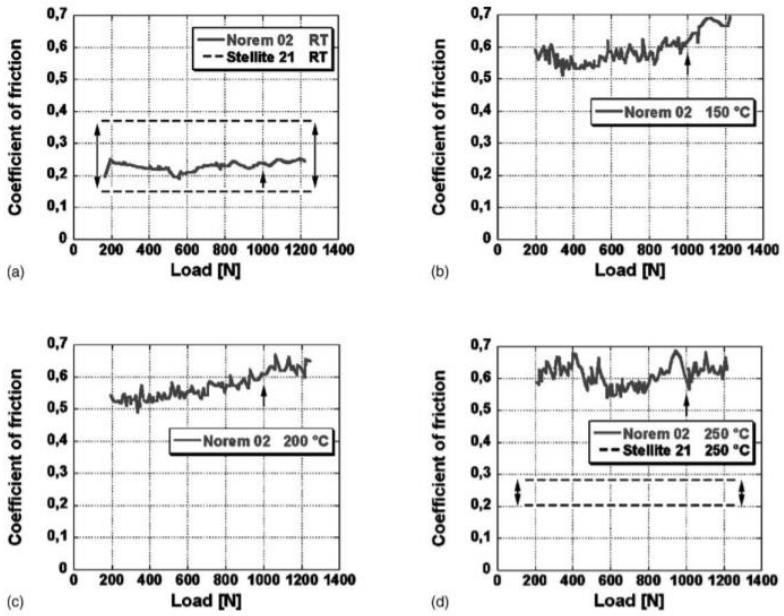

Figure 14 : Coefficient de frottement d'un alliage Norem02 contre un pion Norem02 à différentes températures : (a) température ambiante, (b) 423 K, (c) 473 K et (d) 523 K durant des tests de d'usure linéaire sous air [58].

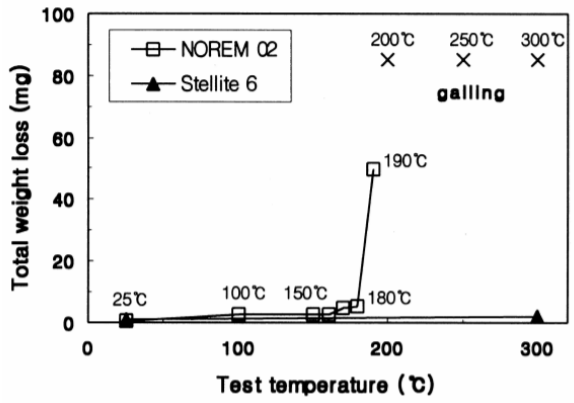

Figure 15 : Perte de masse à plusieurs températures d'alliages Norem02 et Stellite6 après des tests de d'usure linéaire contre le même matériaux sous air [59].

1.2.2.2. Colmonoy

Le Colmonoy est un alliage base nickel principalement renforcé par des phases intermétalliques contenant du bore, du silicium et du carbone (Tableau 4). Les nuances les plus utilisées sont composées de dendrites FCC riches en Ni et d'une zone interdentritique contenants les phases dures (Figure 16.g). Ces phases, qui sont présentes sous la forme d'eutectiques Ni + Ni_3B et Ni + Ni_3Si [60, 61] ainsi que de carbures (Figure 16), fournissent à l'alliage sa résistance à l'usure. Elles sont supposées être réparties de manière homogène dans l'alliage sous différentes morphologies (Figure 16).

%massique	Ni	Cr	Fe	B	Si	C	W
Colmonoy 4	Base	10.00	2.80	2.10	2.40	0.40	
Colmonoy 5	Base	13.80	4.80	2.10	3.30	0.45	
Colmonoy 52	Base	12.30	3.80	2.20	3.70	0.55	
Colmonoy 88	Base	15.00	3.50	3.00	4.00	0.60	15.50

Tableau 4 : Compostions massique de différentes nuances de Colmonoy [47].

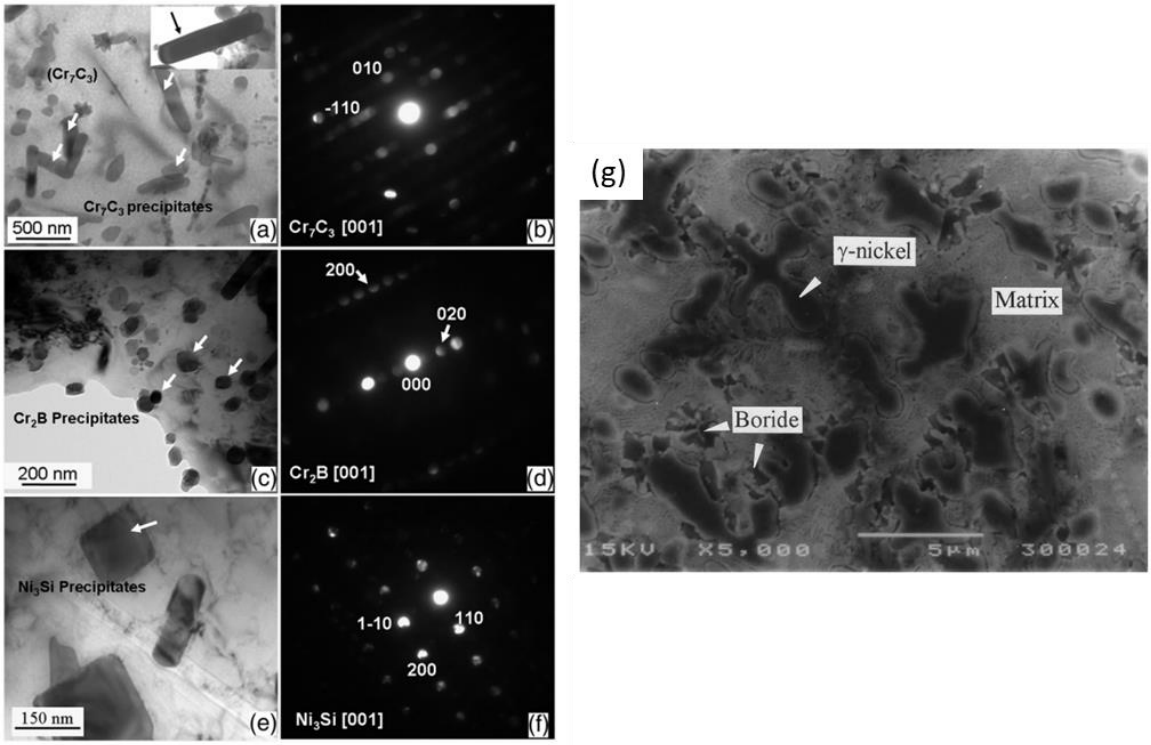

Figure 16 : Clichés MET d'un alliage Colmonoy88, (a) aiguilles du carbure Cr_7C_3, (b) diffraction associée, axe de zone (ZA) [001] de Cr_7C_3 (c) précipités sphériques de Cr_2B, (d) diffraction associée, axe de zone [001] de Cr_2B (e) précipités cubique de siliciure de Nickel Ni_3Si, (f) diffraction associée, axe de zone [001] de Ni_3Si [62], (g) microstructure d'un alliage Colmonoy88 déposé par projection laser [60].

Par exemple, le frottement d'un pion en Colmonoy 88 sur un disque lui-aussi en Colmonoy 88 à température ambiante [62] conduit à une usure abrasive avec un labourage de la surface. En augmentant la température de l'essai à 573 K puis à 873 K une couche discontinue d'oxyde se forme et l'usure devient adhésive avec un labourage de surface plus faible entraînant une baisse du coefficient de frottement et une baisse du taux d'usure (Figure 17). Dans ce cas la formation de la couche d'oxyde va être bénéfique au comportement en tribologie. On peut noter qu'il n'a, là encore, pas été possible de reproduire le comportement tribologique du Stellite®.

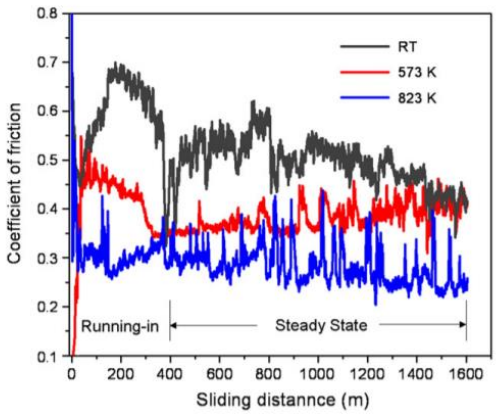

Figure 17 : Coefficient de frottement pour des dépôts de Colmonoy par PTA en essai pion-disque à différentes températures. Conditions opératoires : pion et disque en Colmonoy, vitesse de glissement de 0,25 m/s et une charge de 60 N [62].

1.2.2.3. Tribaloy

Le Tribaloy est une famille d'alliages base cobalt ou base nickel chargée en molybdène et en chrome et dans une moindre mesure en silicium (Tableau 5). On s'intéressera principalement aux alliages base nickel comme substituts des Stellites®. La présence de chrome offre à l'alliage une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion, quant au molybdène, il permet d'avoir une meilleure tenue à haute température.

%massique	Co	Ni	Mo	Cr	Si
T-400	Bal	-	28.5	8.5	2.6
T-700	-	Bal	32	15	3
T-745	-	Bal	26	26	1.5
T-800	Bal	-	28	17	3
T-900	Bal	16	23	18	3

Tableau 5 : Compostions massique de différentes nuances de Tribaloy [47].

Afin d'étudier le comportement tribologique du Tribaloy 700 en milieu sodium de 503 K à 898 K, on a déposé ce dernier sur un substrat en acier inoxydable de type AISI 316 suivant deux procédés différents : canon à détonation (HVOF) et dépôt plasma [63]. L'alliage se compose d'une matrice riche en nickel renforcée par des phases de Laves dures de type AB_2 avec A=Ni ou Si et B= Cr ou Mo. Ces alliages contiennent en général 60 % de phases intermétalliques. Il a été aussi possible d'observer une phase de type Mo_5Si_3 dans des revêtements obtenus par HVOF [64].

Comme la plupart des alliages base nickel, la forte teneur en nickel implique une faible énergie de faute d'empilement (200 $mJ.m^{-2}$) entraînant un faible écrouissage et une déformation à l'échelle microscopique où le glissement dévié est favorisé. En général plus la fraction volumique de phase de Laves est importante plus l'alliage est résistant à l'usure abrasive et adhésive. Cependant elle diminue la ductilité et la résistance à la propagation de fissure. Il est donc nécessaire d'obtenir un bon équilibre entre la quantité de phase de Laves et la matrice afin obtenir les propriétés recherchées.

Ainsi, le Tribaloy 700 possède un coefficient d'usure qui lui permet d'avoir un bon comportement en tribologie en milieu sodium [63]. L'usure est abrasive sur des alliages durs (tribaloy 700) et adhésive sur de l'Inconel 718. Dans le cas d'un Tribaloy 700 déposé par HVOF [64], le coefficient de frottement est supérieur à 0,6 lors d'essai pion disque contre une bille en Al_2O_3. L'usure dans ce cas est abrasive. Malgré une faible perte de masse, cet alliage possède un coefficient de frottement nettement supérieur à celui d'un Stellite® (entre 0,2-0,3).

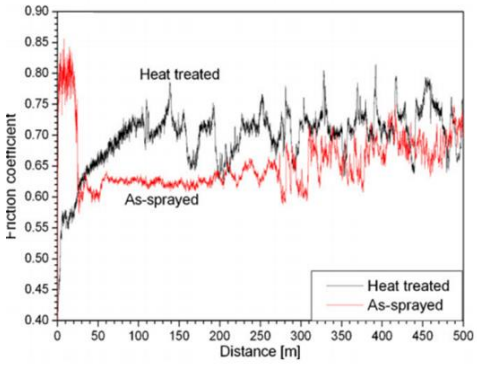

Figure 18 : Coefficient de frottement lors d'un essai pion disque d'un pion d'alumine sur un disque de Tribaloy 700 déposé par HVOF, état brut de fabrication et état recuit [64].

1.3. Alliage haute entropie (AHE) et alliage à composition complexe (ACC)

1.3.1. Définitions des AHE purs et ACC

Les alliages conventionnels sont, le plus souvent, formés d'un ou deux élément(s) majoritaire(s) comme le fer, le nickel etc. auquel(s) on additionne des éléments minoritaires afin de piloter les propriétés. Par exemple pour les aciers, le carbone sert à augmenter leur résistance mécanique, le chrome et le nickel à augmenter la résistance à la corrosion. On a alors des alliages avec une base (solvant) et des éléments d'alliage (solutés). Cantor [65] et Yeh [66] ont proposé, de manière indépendante en 2004, un nouveau concept d'alliage : les alliages à haute entropie. Cantor a élaboré des alliages comportant jusqu'à 20 éléments métalliques en proportion équimolaire. Il a ainsi réalisé un alliage quinaire équimolaire (Fe, Co, Ni, Cr et Mn) formé d'une phase unique cubique à faces centrées (FCC), composition maintenant souvent nommé alliage de « Cantor ». Cet alliage est très intéressant car, contrairement aux alliages classiques, il ne possède pas d'éléments majoritaires et est seulement composé d'une seule phase. De son côté, Yeh a introduit la dénomination « HEA » pour « *High Entropy Alloy* ». Ses études ont porté sur des alliages composés de plusieurs éléments, 4 à 7 en proportion équimolaire ou quasi-équimolaire. Certains d'entre eux présentent des solutions solides uniques et désordonnées. La première hypothèse qui a été avancée pour expliquer leur caractère monophasé est que le nombre important d'éléments et leur concentration relativement importante permet de maximiser l'entropie de configuration de l'alliage tout en conservant une enthalpie assez faible, d'où la dénomination : alliages à haute entropie. Le grand intérêt de ces alliages est que certains possèdent une ductilité supérieure à celle des alliages classiques en ayant des duretés et des valeurs de résistance en traction similaires.

Historiquement les AHE sont des alliages contenant 5 ou plus éléments principaux en proportion équimolaire ou en concentration atomique de 5 à 35% [66]. Il existe au moins deux grandes familles de AHE, qui sont les plus étudiées : celle des métaux de transition de la sous-couche 3d et celle des métaux réfractaires. Certains AHE contiennent aussi des éléments légers (aluminium par exemple) ainsi que des lanthanides de la sous-couche 4f. Il existe aussi des AHE qui possèdent des éléments de plusieurs des familles mentionnées plus haut.

Il est possible d'obtenir des microstructures monophasées dans les AHE grâce à leur forte entropie de mélange. En effet, une phase est stable si sa variation d'enthalpie libre de mélange ΔG_{mix} est faible (sous des conditions isotherme et isobare) [67]:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta Smix \qquad \textit{Eq. 7}$$

Avec ΔH_{mix} la variation d'enthalpie de mélange du système, T la température du système et ΔS_{mix} la variation d'entropie de mélange du système.

Une maximisation de l'entropie de mélange entraîne une baisse de l'enthalpie libre ΔG_{mix} ce qui est favorable à la formation d'une solution solide tant que la variation d'enthalpie n'est pas trop positive ou trop négative.

Selon les hypothèses de Boltzmann, ΔS_{mix} d'un alliage de *n* éléments qui passe d'un état idéal (liquide dans notre cas) à une solution solide aléatoire est :

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^{N} c_i \, ln \, c_i \qquad \textit{Eq. 8}$$

Avec *R* la constante des gaz parfaits, *N* le nombre d'éléments présents dans l'alliage et c_i la concentration molaire de l'élément *i*.

On a $\Delta S_{mix} = R.ln(N)$ pour un alliage équimolaire comportant *N* éléments. Ainsi plus l'alliage est composé d'éléments et plus l'entropie de mélange est importante.

Depuis leur découverte, quatre « effets de cœur » sont souvent évoqués pour justifier les propriétés des AHE :

- Effet haute entropie qui augmente le domaine d'existence des solutions solides : il est supposé que la nature chimique des éléments dans les AHE n'ait aucune influence sur l'entropie de mélange et donc il suffirait de mélanger 5 éléments métalliques quelconques pour obtenir une solution solide unique désordonnée.
- Effet de la diffusion lente : elle serait due à la présence de la solution solide désordonnée multi-élémentaire, ainsi qu'à l'absence d'ordre à courte distance
- Effet de la distorsion importante du réseau : les atomes de tailles différentes limitant le mouvement des dislocations et entraînant ainsi une amélioration des propriétés mécaniques.
- Effet cocktail : cet effet a été nommé en 2003 Ranganathan [68], avant la mise en évidence des alliages à haute entropie. C'est la capacité à modifier facilement les propriétés d'un alliage en ajustant la composition.

On peut noter que les quatre « effets » sont souvent évoqués pour justifier les propriétés des AHE et définis dans les premiers travaux sont encore non vérifiés voire erronés, en particulier l'entropie de configuration [69, 70] qui n'est pas le seul effet gouvernant la formation d'une solution solide unique et la diffusion qui, par ailleurs, n'est pas forcément lente [71–74].

Cependant, certains alliages composés de cinq éléments présentent plusieurs phases et ne sont donc plus définis comme AHE mais comme Alliages à Composition Complexes (ACC). Plus précisément, on peut adopter les définitions suivantes. Un AHE est considéré comme un alliage composé d'au moins cinq éléments en proportion comprise entre 5 et 35% atomique et qui présente une unique solution solide à état coulé ou après un traitement thermique. Un ACC est un alliage composé d'au moins cinq éléments et qui peut présenter plusieurs phases. Cette distinction est nécessaire car les ACC peuvent tout de même posséder des propriétés intéressantes. En effet, la présence de plusieurs phases permet d'obtenir des alliages avec de meilleures propriétés mécaniques, il est également possible de renforcer ces alliages à l'aide de carbures, de borures, de nitrures ou encore par précipitation.

1.3.2. Méthode de prévision : empirique, CALPHAD

Devant l'ensemble des compositions possibles, être capable de prédire les microstructures qui seront formées est nécessaire afin d'effectuer une exploration efficace des AHE. Il existe plusieurs outils pour prédire les phases qui se forment dans les alliages.

1.3.2.1. Critères se basant sur différents paramètres (rayon atomique, enthalpie de mélange, concentration en électrons de valence…)

Une première méthode pour prédire les phases se formant dans les AHE/ACC est d'utiliser des critères empiriques comme la différence de tailles des atomes, des températures de fusion, des enthalpies de mélange par exemple.

Le premier critère de prédiction est l'entropie de configuration [66]. Cependant il n'est pas suffisant pour déterminer la présence d'un domaine monophasé ou non et il n'est pas capable de différencier les phases présentes. L'énergie libre de Gibbs comprend un terme entropique mais également un terme enthalpique. Il est nécessaire de comparer l'entropie de mélange à l'enthalpie de mélange :

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j\neq i}^{n} 4\Delta H_{mix\ ij}\, c_i c_j \qquad \textit{Eq. 9}$$

Avec c_i et c_j les concentrations des éléments *i* et *j*, et ΔH_{mixij} l'enthalpie de mélange du binaire des éléments *i* et *j* sous forme liquide.

Les valeurs des enthalpies de mélange des liquides ont été calculées par A. Takeuchi et A. Inoue en utilisant le modèle de Miedema [75]. Ce modèle a permis la formation de ACC possédant des microstructures eutectiques [76].

Pour faciliter les comparaisons un terme Ω a été introduit [77, 78] :

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \qquad \textit{Eq. 10}$$

Avec $T_m = \sum_{i=1}^{N} x_i . T_{mi}$, ΔS_{mix} et ΔH_{mix} les enthalpies et entropies de mélange, x_i la fraction molaire de l'espèce *i*, T_m la température moyenne de fusion de l'alliage obtenue avec la loi des mélanges et T_{mi} la température de fusion de l'espèce *i*.

Si $\Omega > 1$, le terme entropique est supérieur (à la température de fusion) au terme enthalpique favorisant la formation d'une solution solide.

Selon Ye [79], pour être composé d'une unique solution solide un alliage doit posséder les caractéristiques suivantes : -15 kJ.mol^{-1} < ΔH_{mix} < 5 kJ.mol^{-1} et $0 < \delta < 5$, pour avoir des alliages amorphes il faut : ΔH_{mix} < -15 kJ.mol^{-1} et $\delta > 8$.

Avec :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^{n} c_j . r_j}\right)^2} \qquad \textit{Eq. 11}$$

Et c_i la fraction molaire de l'élément i et r_i le rayon atomique de l'espèces i.

Guo [80] a lui trouvé des valeurs légèrement différentes mais les résultats sont cohérents. Cependant ces conditions sont nécessaires mais pas suffisantes pour la prédiction du nombre de phases obtenues, il est toujours possible d'obtenir des composés intermétalliques.

Des critères de prédiction basés sur les rayons atomiques [81–83], la VEC (*Valence Electron Concentration*) [84] ou sur le terme d'excès de l'entropie de configuration [85, 86] ont également été développés :

Dans le cas du paramètre VEC, il est possible de prédire la nature de la solution solide : BCC, FCC ou un mélange des deux. Par exemple, si VEC > 8 on aurait une phase FCC et si VEC < 6.87 on aurait la phase BCC [87].

Tous ces critères permettent des prévisions plus ou moins exactes sur le type ou le nombre de phases présentent dans les alliages. Le plus abouti semble être le critère VEC car il permet d'avoir une information sur la nature des phases présentes. Cependant ces prédictions faites avec des critères empiriques ne sont pas toujours exactes et il existe des différences avec les observations expérimentales. De plus, il n'est pas possible d'avoir accès à la composition des phases, ni d'identifier le type de phases intermétalliques présentes dans les alliages. Ces critères ne permettent pas une analyse concluante et fiable des phases présentent dans les alliages, il est nécessaire d'utiliser d'autres outils afin de calculer les phases composant les AHE/ACC.

1.3.2.2. Méthode de calcul CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram)

L'une des techniques principalement utilisées pour prévoir les phases est la méthode CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams) [88]. Cette technique utilise des données thermodynamiques pour prédire la formation des phases dans les alliages. Elle fonctionne très bien pour déterminer les phases dans des alliages simples ou des ternaires si les bases de données sont bien connues. Cette technique est fondée sur le calcul de l'énergie de Gibbs de chacune des phases qui peuvent être présentes dans un alliage. Cette énergie de Gibbs est par la suite minimisée afin de déterminer les phases qui sont les plus stables à l'équilibre thermodynamique. Cette technique se base sur l'entropie et l'enthalpie des phases provenant des diagrammes binaires et ternaires qui seront extrapolées à des systèmes plus complexes contenant un plus grand nombre d'éléments, dans notre cas les AHE/ACC. Avec cette méthode on peut estimer à l'équilibre la fraction des différentes phases, leur composition ainsi que leur stabilité thermique. Les phases d'alliages composées de 3 à 6 éléments parmi 27 éléments ont été calculées avec cette méthode [89]. Cela correspond à environ 100000 compositions. Ce screening permet de savoir quelles sont les phases se formant en fonction des éléments choisis et leur composition afin d'identifier les compositions d'alliages qui sont monophasées et celles qui contiennent des composés intermétalliques dans le but d'orienter les recherches vers des compositions qui sont intéressantes pour des applications données.

Il faut cependant discuter la validité de tels résultats. En effet les calculs CALPHAD dépendent grandement des bases de données utilisées. Il a été montré que pour des alliages CoCrFeMnNi les prédictions pour la phases FCC sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [90]. En effet, plus de 10000 calculs ont été effectués afin de cartographier le domaine de composition de cet alliage pour déterminer le domaine d'existence de la solution solide. Cependant ce n'est pas le cas pour la phase σ dont la quantité est sous-estimée en utilisant cette base de données. Cette étude s'est appuyée sur la base de données TCHEA1 de Thermocalc. Cette base a par la suite été améliorée plusieurs fois jusqu'à une version TCHEA4 à ce jour.

Il semble que les extrapolations de diagrammes binaires et ternaires permettent d'obtenir de bons résultats pour les éléments de transition de la ligne 3d. Les résultats concernant les solutions solides sont bons mais concernant les intermétalliques il manque encore des données pour avoir une description plus proche des résultats expérimentaux [91]. Il est également possible d'obtenir de bonnes prédictions sur certains alliages réfractaires [92] comme HfNbTaTi ou CrMoTaTi. Cependant, pour des alliages qui contiennent de l'aluminium les prédictions sont plus éloignées des observations expérimentales. Il y a parfois des phases secondaires non prévues qui se forment à cause de l'enthalpie de mélange fortement négative entre l'aluminium et les autres éléments. On observe également des différences au niveau de la composition des phases. Ces résultats ont été obtenus à l'aide de la base TCHEA2. Les différences entre des observations expérimentales et la simulation sont

causées par différents facteurs. Certains diagrammes binaires ou ternaires sont peu voire pas décrits. De plus, les bases de données sont principalement développées pour déterminer les phases dans les alliages classiques, où les bords des diagrammes de phases sont les plus étudiés. Or pour déterminer les phases dans les AHE c'est le centre des diagrammes qui est le plus intéressant. La méthode CALPHAD fournit également des résultats à l'équilibre thermodynamique. Afin d'effectuer des comparaisons avec des résultats expérimentaux, il faut pouvoir observer des échantillons à l'équilibre thermodynamique. Par exemple l'alliage CoCrFeMnNi a été étudié après un traitement thermique de 150 h à 1000h à 973 K [93] afin de montrer la formation d'une phase σ à cette température. De son côté Otto [94] a fait des traitements thermiques de 500 jours à plusieurs températures pour mettre en évidence le domaine d'apparition de la phase σ dans l'alliage de Cantor. Malgré quelques différences entre les prédictions et les résultats expérimentaux, la méthode CALPHAD est très efficace et rapide pour l'exploration et la prédiction des phases dans les AHE/ACC, des comparaisons avec des échantillons recuits permettront le cas échant d'apporter les corrections nécessaires pour améliorer les bases de données.

1.3.3. Propriétés des AHE/ACC

Les AHE/ACC présentent l'intérêt de combler certains vides des diagrammes d'Ashby (Figure 19). Ainsi certains AHE/ACC possèdent des limites d'élasticité supérieures à celles d'alliages commerciaux actuellement utilisés. Il semble possible de les voir remplacer certains alliages conventionnels.

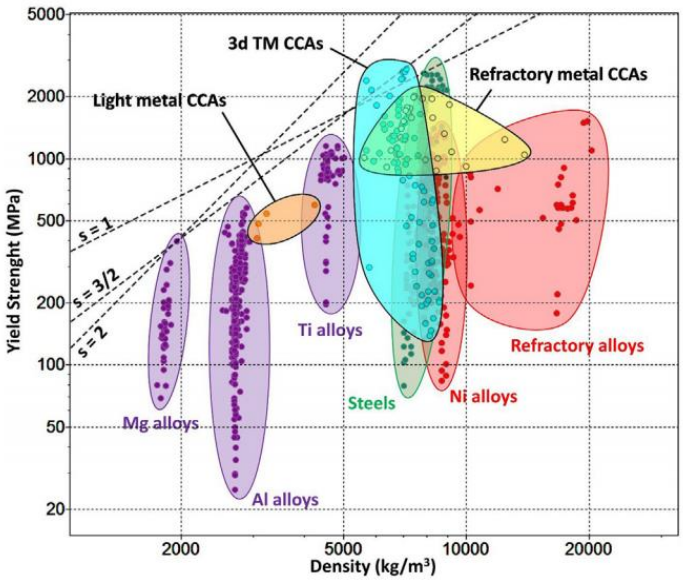

Figure 19 : Diagramme d'Ashby comparant la limite d'élasticité en fonction de leur masse volumique des ACC/ACC et des alliages conventionnels [95]

1.3.3.1. Propriétés et intérêt des AHE

Les AHE monophasés peuvent être répartis en différentes catégories : ceux à base d'une solution solide FCC et ceux à base d'une solution solide BCC. Généralement, la phase BCC possède un écrouissage assez faible et une ductilité plus faible que celle de la phase FCC, en revanche, la dureté est souvent plus importante [96].

L'alliage le plus étudié ou alliage de Cantor (FeNiCoMnCr) est composé d'une unique phase FCC, si l'on ne considère pas des recuits infiniment longs. De très nombreux résultats d'études mécaniques ont été publiés à son sujet. Ses propriétés mécaniques ont, par exemple, été mesurées à des températures comprises entre 77 K et 1073 K (Figure 20). Cet alliage possède un comportement particulier car il présente, lorsque la température diminue, une augmentation à la fois de la limite

d'élasticité, de la résistance à la traction et de la ductilité. Cela est vrai pour les trois tailles de grains testées : 4,4-50-155 µm en moyenne, excepté qu'un minimum de ductilité est présent à 673 K pour les grains de 4,4 µm. Ce phénomène est en partie dû à l'activation du maclage à plus basse température qui permet d'augmenter la ductilité tout en maintenant l'activation d'autres modes de déformation, ou en facilitant le mouvement des dislocations [97, 98] ce qui va augmenter le taux d'écrouissage. Cependant on observe sur cet alliage une très forte baisse de la limite d'élasticité à partir de 1073 K. Ce comportement est en accord avec les résultats trouvés par Gludovatz [99].

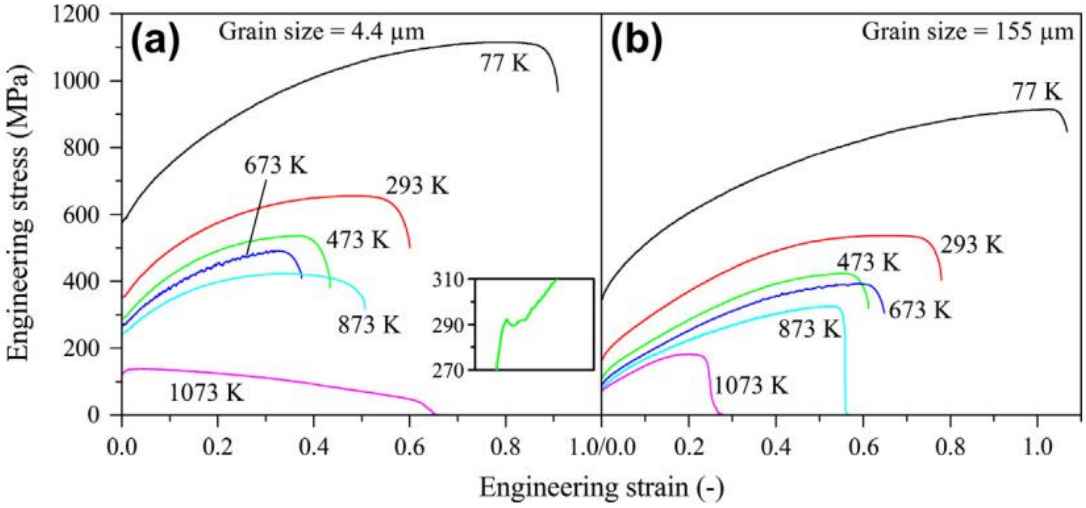

Figure 20 : Courbe de traction d'un alliage FeNiCrMnCo en fonction de la température et de la taille de grains [100]

Une des particularités des AHE réfractaires, souvent formés d'une solution solide BCC, est de conserver de bonnes propriétés mécaniques et ce même à haute température. Senkov a réalisé une série d'alliages réfractaires à haute entropie avec une bonne tenue mécanique jusqu'à 1473 K dont on peut citer deux exemples : $Al_{0,4}Hf_{0,6}NbTaTiZr$ et $AlMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr$ [101]. Ils sont composés tous les deux de phases BCC. Le second présente à 1273 K et à 1473 K un $\sigma_{0,2}$ de 745MPa et 255MPa respectivement. Un autre alliage réfractaire présentant des propriétés intéressantes est l'alliage HfNbTaTiZr [102–105], qui possède un allongement à la rupture pouvant atteindre 10% permettant un traitement de laminage à froid sur cet alliage.

1.3.3.2. Propriétés et intérêt des ACC

Afin d'améliorer le comportement mécanique, et en particulier d'augmenter la limite d'élasticité, une solution consiste à précipiter une seconde phase mais souvent au détriment de la ductilité. Cette seconde phase est obtenue par durcissement structural ou par l'ajout d'éléments comme le bore, le carbone ou l'azote. Ces éléments sont connus dans la métallurgie conventionnelle pour former des phases durcissantes (borures, carbures et nitrures) qui permettent d'augmenter la dureté des alliages donc la limite d'élasticité et d'améliorer par exemple le comportement en tribologie.

Dans le cas d'un alliage $FeCoCrNiAlB_x$ [106], l'ajout de bore va avoir plusieurs effets sur la microstructure : formation de précipités de type M_2B, diminution de la taille de grains dû à un phénomène de germination hétérogène favorisé par le bore. Ces deux phénomènes entraînent un durcissement de l'alliage ce qui va améliorer son comportement tribologique, passant d'une usure adhésive pour l'alliage sans bore à une usure abrasive à partir de x=0,25, tout en diminuant le coefficient de frottement ainsi que la perte de masse.

Par ailleurs, l'ajout de carbone à un alliage CoCrFeMnNi [107] entraîne la formation de carbures de type M_7C_3 et $M_{23}C_6$ aux joints de grains mais également au sein des grains pour des teneurs en

carbone supérieures à 1,38 at%. Ce résultat est en contradiction avec les observations de Stepanov qui pour un ajout de 1 at% de carbone trouve des carbures à l'intérieur des grains exclusivement [108]. De plus, pour un même traitement thermique, l'alliage de Cantor voit sa la taille de grain passer de 11,3 µm à 3,2 µm, avec un ajout de 1,84 at% de carbone. Une augmentation de la quantité de macles en fonction de l'ajout de carbone est aussi observée, cependant ce résultat est une fois encore en contradiction avec ceux de Stepanov pour un ajout de 1 at% de carbone [108]. Une explication peut être que la comparaison de Stepanov a été effectuée entre deux alliages fabriqués par différentes méthodes alors que ceux de Ko [107] ont été réalisés dans les mêmes conditions. Le carbone est alors supposé diminuer la SFE et activer le maclage. La diminution de la taille de grain et la formation de carbures augmentent la limite d'élasticité de l'alliage de 147 MPa et 127 MPa respectivement.

Le renforcement d'alliages par l'azote est en général utilisé pour la réalisation de couches minces lors de dépôt par pulvérisation cathodique [109–111]. Il est aussi possible d'effectuer un post traitement de nitruration, comme la nitruration par plasma d'un alliage $Al_{1,3}CoCuFeNi_2$ [112]. Cet alliage est composé d'une phase FCC et d'une phase BCC. Après nitruration on observe principalement des phases AlN et Fe_4N sur une épaisseur de 5,9µm. La comparaison du comportement en frottement de l'alliage avant et après nitruration permet d'étudier l'influence de la nitruration. L'alliage nitruré présente des coefficients de frottement égaux ou inférieurs à ceux de l'alliage « classique » dans trois milieux : air, eau désionisée et environnement type pluie acide. Les mécanismes d'usure dépendent du milieu et du traitement de nitruration choisi.

Le renfort par des cermets est également envisagé, en utilisant par exemple des carbures de tungstène ou des carbures de titane. Ces composites peuvent être élaborés par SPS. L'influence de la quantité de carbure de tungstène a été évaluée sur un alliage de type $(FeCoCrNi)_{1-x}(WC)_x$ élaboré par SPS [113]. L'alliage est composé d'une matrice FCC, de carbures de tungstène mais aussi de carbures de chrome. Une augmentation de la quantité de WC entraîne une augmentation de la dureté de l'alliage et va donc impacter son comportement en tribologie. Des tests de frottement linéaire ont permis de montrer que l'ajout de WC entraîne une diminution du coefficient de frottement et du taux d'usure après une période de transition.

Cependant ces renforcements par des particules de type « carbure » ont déjà été étudiés pour remplacer le Stellite® (1.2.2). Il est également envisageable d'améliorer les caractéristiques de l'alliage en utilisant plusieurs solutions solides ou des phases intermétalliques.

Il est aussi possible d'ajouter des éléments d'alliage qui vont générer une autre solution solide (mélange FCC et BCC par exemple) [114, 115]. On obtient alors un alliage avec des propriétés intermédiaires. Par exemple l'alliage $Al_xCoCrFeNi$ [116], une augmentation de sa concentration en aluminium entraîne un changement de phase (Figure 21). Pour x=0,35 l'alliage se compose d'une unique phase FCC, pour x=0,6 un mélange FCC, BCC et B2, et enfin pour x=0,85 une solution solide BCC et une phase B2. On peut observer un changement des propriétés mécaniques en fonction de la microstructure (Figure 22). Ainsi la phase FCC est bien la plus ductile alors que l'alliage composé de phase BCC a une rupture fragile.

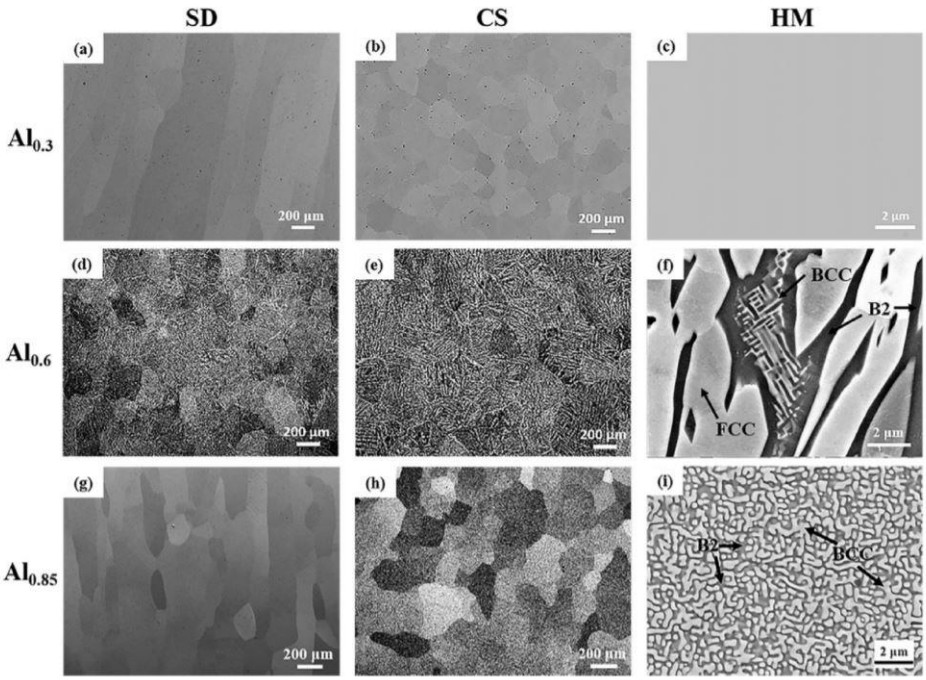

Figure 21 : Microstructures d'alliages $Al_xCoCrFeNi$ avec x=0,3 (a-c), x=0,6 (d-f) et x=0,85(g-f) fait par DLD, observation parallèle au sens de construction (SD), perpendiculaire au sens de construction (CS) et avec un grandissement plus important (HM) [116]

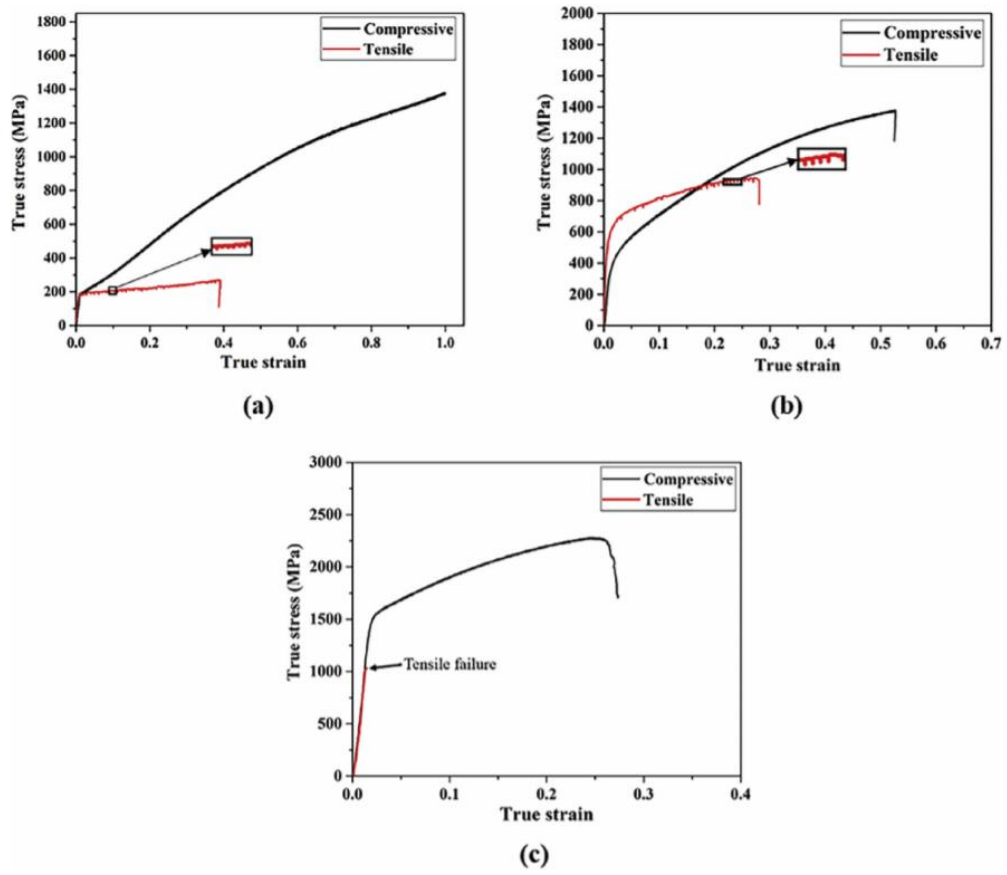

Figure 22 : Courbes de traction et compression à température ambiante d'alliages $Al_xCoCrFeNi$ avec x=0,3 (a), x=0,6 (b) et x=0,85(c) élaborés par DLD [116]

L'effet de phases intermétalliques a aussi été étudié pour améliorer des propriétés plus classiques comme le module d'Young ou la limite d'élasticité. On retrouve alors la phase σ [117]–[119] ainsi que les phases de Laves [120, 121] entraînant une augmentation de la limite d'élasticité et une baisse de la ductilité, le résultat est une amélioration du comportement en tribologie.

Cette amélioration du comportement tribologique peut encore être induite par la formation de phases intermétalliques. Un alliage $AlCoCrFe_xMo_{0,5}Ni$ est composé d'une solution solide BCC et d'une phase σ pour des valeurs de x comprises entre 0,6 et 2,0 [122]. Pour x=1,5 ou 2, la quantité de phase σ diminue par rapport aux plus faibles valeurs de x ce qui entraîne une baisse de la dureté et du comportement en tribologie. Elle induit aussi, avec le mode d'élaboration utilisé, une modification de la microstructure qui passe de dendritique à granulaire. Lors d'essai pion-disque, l'usure de ces alliages a été de type abrasive. Dans les aciers, la phase σ est souvent supposée nocive pour le comportement mécanique à cause de sa fragilité. Cependant la dureté de phase σ est aussi capable d'entraîner un bon comportement en tribologie, de plus la quantité de cette phase est importante pour la tenue à l'usure dans cet alliage.

L'effet de la phase σ sur les propriétés en tribologie reste cependant difficile à évaluer. Par exemple, l'ajout de vanadium à un alliage $Al_{0,5}CoCrCuFeNiV_x$ fait passer la microstructure de FCC (x=0,0), à FCC+BCC (x=0,4), FCC+BCC+σ (x=0,6-1,1) puis BCC (x=1,1-2,0) [123]. Les compositions les plus dures sont celles possédant la phase σ. Cependant ce ne sont pas ces compositions qui ont le meilleur comportement en tribologie, l'alliage composé uniquement de phase BCC a un taux d'usure plus faible.

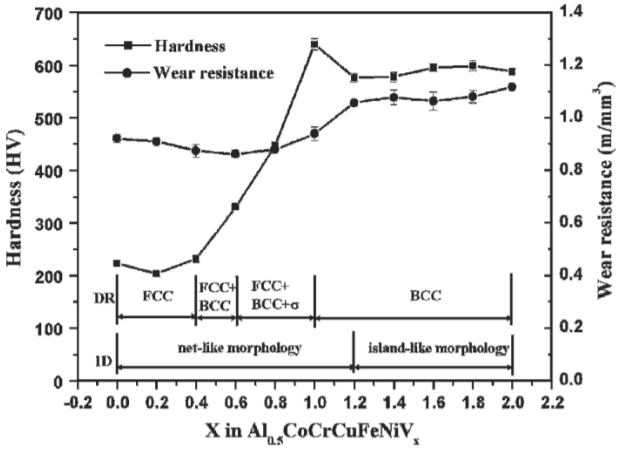

Figure 23 : Evolution de la dureté et du taux d'usure en fonction de la quantité de vanadium dans un alliage $Al_{0,5}CoCrCuFeNiV_x$ [123]

L'ajout de vanadium à un alliage CoCrFeNi implique un changement de dureté drastique (Figure 24), la microstructure passe d'une solution solide FCC seule à un mélange de phase σ et de phase FCC présente aux joints de grains et dans la phase σ. Seuls les alliages équiatomiques ont été étudiés avec une différence de quantité de phase σ de 20% atomique. Salishchev [124] mentionne qu'il est possible d'ajuster la composition de l'alliage pour contrôler la quantité de phase σ et FCC dans le but d'ajuster les propriétés de l'alliage.

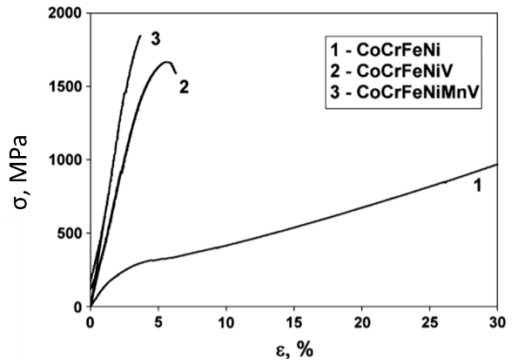

Figure 24 : Courbe contrainte déformation lors d'essai de compression de trois alliages : CoCrFeNi, CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV [124].

L'ajout de niobium à un alliage CoCrCuFeNi [125], entraîne la formation d'une phase de Laves dans une solution solide FCC. Cette phase va augmenter la dureté de l'alliage et diminuer la perte de masse lors d'essai d'abrasion par des particules céramiques, par rapport à un alliage sans niobium.

Un comportement similaire est retrouvé sur l'alliage TiVCrAlSi déposé sur du Ti–6Al–4V [126]. La formation de la phase $(Ti,V)_5Si_3$ dans une matrice BCC améliore grandement le comportement en tribologie de l'alliage ainsi que sa dureté. En effet, l'usure de cet alliage lors d'essais tribologiques linéaires est abrasive et adhésive, les phase dures de type siliciure fournissent la dureté à l'alliage et la matrice BCC limite la propagation de fissures.

Les AHE/ACC sont des alliages avec des propriétés mécaniques intéressantes. L'unique solution solide permet d'atteindre des niveaux de déformation très importants tout en ayant bonne limite élastique. Cependant les ACC sont plus adaptés pour servir de revêtements pour la tenue à l'usure. La combinaison de plusieurs phases permet d'obtenir des alliages avec des matrices ductiles renforcées par des phases dures. Leur importante dureté permet d'améliorer leur comportement en tribologie comparé à des alliages constitués uniquement d'une solution solide. Une particularité intéressante des ACC est l'influence de la composition sur la fraction molaire de chaque phase et sur les propriétés mécaniques par la même occasion. L'effet cocktail semble beaucoup plus fort dans ces alliages que dans les AHE, la capacité de former des phases intermétalliques est plus influente sur les propriétés que le changement des éléments au sein de la solution solide dans les AHE.

Certaines propriétés n'ont que peu été étudiées comme la tenue à la fatigue, le comportement en fluage ou le comportement en corrosion. C'est l'étude de ces propriétés qui pour l'instant limite l'utilisation des AHE/ACC.

1.4. Conclusion et cadre de l'étude

Au cours de cette revue bibliographique, le besoin de remplacement des alliages Stellite® a été démontré. L'usure de cet alliage entraine la formation dans le circuit primaire de cobalt 60 radioactif, ce qui complique les opérations de maintenance. Malgré de nombreuses études sur des alliages base fer et base nickel renforcés par des carbures ou des borures, aucun de ces substituts n'est en mesure d'égaler le comportement du Stellite®.

Il semble que les AHE et ACC peuvent être des candidats potentiels au remplacement du Stellite®. Ce sont des alliages sans constituant principal, composés d'au moins 5 éléments. Les AHE présentent une solution solide unique alors que les ACC sont multi-phasés. Certains de ces alliages peuvent présenter des propriétés comparables voire supérieures aux alliages classiques, ce constat est

particulièrement visible sur un diagramme d'Ashby (Figure 19). Ces types d'alliages présentent ainsi un potentiel important pour le remplacement du Stellite® car ils peuvent posséder des couples de propriétés comme une dureté importante et une forte déformation à la rupture qui facilitent l'obtention d'un bon comportement tribologique.

Les ACC sont plus adaptés pour servir de revêtements anti-usure. En effet, les phases dures qu'ils peuvent contenir leur permettent d'avoir une dureté plus importante et ainsi un meilleur comportement en tribologie que les AHE. Plusieurs types d'ACC sont susceptibles de posséder un bon comportement tribologique : les alliages renforcés par des carbures/nitrures/borures, par des cermets, par plusieurs solutions solides ou par des phases intermétalliques.

L'objectif de ce travail est d'explorer les AHE/ACC pouvant remplacer le Stellite®. Pour cela une approche couplant simulation et expérimentation devrait permettre de déterminer une composition d'alliage dont le comportement tribologique pourra être comparé à celui des Stellites®.

Dans un premier temps, les calculs CALPHAD conduiront à la simulation des phases présentes dans les alliages afin d'en déduire leur mécanisme de formation et de sélectionner les compositions qui semblent les plus prometteuses. Cela permettra aussi de réduire de manière drastique le nombre d'échantillons à fabriquer et ainsi d'analyser leur microstructure et leur comportement en tribologie de façon fine. Dans un deuxième temps, une composition sera étudiée en détail à partir de sa poudre atomisée; des revêtements seront également réalisés avec plusieurs procédés afin de déterminer l'influence du procédé sur la microstructure et ainsi sur le comportement en tribologie.

Récapitulatif :

- Il est nécessaire de trouver un remplaçant au Stellite® utilisé dans les centrales nucléaires à cause de leur fort taux de cobalt qui s'active en cobalt 60 ;
- La tribologie est un phénomène complexe comportant de nombreux mécanisme d'usure, deux grandeurs sont principalement utilisées pour quantifier le comportement en tribologie, le coefficient de frottement et la perte de masse ;
- Le procédé de projection laser est particulièrement adapté à la réalisation de revêtements épais et à l'exploration de nouvelles compositions d'alliages ;
- Le bon comportement du Stellite® est dû à la présence de carbure de chrome et à une transformation de surface sous contrainte de la matrice FCC en phase HCP ;
- Il n'a pas été possible de reproduire le comportement du Stellite® avec des alliages sans cobalt, aucun des alliages base fer ou nickel renforcé par des carbures ou des borures testés n'a pu atteindre le coefficient de frottement cible de 0,2 ;
- Les AHE/ACC sont des alliages relativement nouveaux avec des caractéristiques mécaniques intéressantes. Le domaine de composition explorable est gigantesque ;
- La simulation CALPHAD est un outil adapté à l'exploration des AHE/ACC, il est possible de prédire les phases présentes dans un alliage en fonction de sa composition à condition de posséder les bases de données adaptées ;
- Les ACC sont mieux adaptés au remplacement des Stellites®. En effet, leur caractère multi-phasé leur confère des propriétés permettant probablement un meilleur comportement tribologique.

Chapitre 2

2. Techniques et méthodes expérimentales 33

2.1. Techniques de caractérisation 33

2.1.1. Caractérisation microstructurale..... 33

2.1.2. Caractérisation tribologique..... 36

2.2. Procédés d'élaboration 37

2.2.1. Projection laser (DLD)..... 37

2.2.2. Fusion laser de poudre en creuset 40

2.2.3. Fusion en four à induction et four à arc 41

2.2.4. CIC..... 42

2.2.5. Alliages bruts de solidification..... 43

2.2.6. Poudres métalliques..... 43

2.2.7. Influence du procédé d'élaboration sur les microstructures *as-cast*..... 44

2.3. Simulation CALPHAD 47

2.4. Choix de la base de données..... 50

2.4.1. Les différentes bases de données pour les calculs CALPHAD 50

2.4.2. Alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ recuit à l'équilibre 51

2.4.3. Evaluation de la base TCHEA1 pour les compositions $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ 54

2.4.4. Pourcentage et compositions des phases à l'équilibre 56

2.5. Conclusions..... 58

2.5.1. Démarche du travail 58

2.5.2. Récapitulatif de l'élaboration des alliages..... 59

2. Techniques et méthodes expérimentales

Ce chapitre présente le matériel et les techniques d'analyse utilisés dans le cadre de ce travail.

L'objectif de ce travail est de trouver une composition d'alliage capable de remplacer le Stellite®, donc d'égaler son comportement en tribologie. Cependant, il est souvent difficile, avec les outils numériques et les moyens de calcul actuels d'estimer la réponse d'un alliage métallique lors d'essais de tribologie en fonction de sa microstructure [127, 128]. C'est le cas, en particulier, des ACC multiphasés pour lesquels les caractéristiques physiques des phases ne sont pas connues avec précision. De plus les interactions entre ces phases et la nature des débris d'usure restent méconnues. C'est pourquoi, seules des analyses expérimentales permettront de déterminer le comportement en frottement de ces alliages. Comme cela est présenté dans la section 1.1, la microstructure des échantillons va fortement impacter le comportement tribologique et va principalement dépendre de la composition mais aussi des conditions de fabrication. Afin de ne pas complexifier l'étude de ces compositions, ce dernier point ne sera pas étudié tout de suite. C'est bien l'influence de la composition sur la microstructure du AHE ou du ACC qui sera au cœur de ce travail.

Dans un premier temps, les techniques de caractérisation seront présentées, puis une description des différents moyens d'élaboration sera effectuée et enfin une rapide introduction sur l'utilisation de la méthode CALPHAD ainsi qu'une justification du choix de la base de données seront présentées.

2.1. Techniques de caractérisation

2.1.1. Caractérisation microstructurale

2.1.1.1. Préparation des échantillons

Afin d'être analysés, les échantillons sont découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse métallographique équipée d'une lame diamantée (Accutom-5 de Struers). En fonction du procédé d'élaboration, la surface des échantillons analysés après découpe sont comprises entre 25 mm² et 490 mm².

Après découpe, les échantillons sont enrobés dans de la résine PolyFast puis polis mécaniquement.

- échantillons pour tests de dureté et analyses DRX : le polissage débute avec du papier SiC 500 jusqu'au papier 2000 ;
- échantillons pour analyse MEB : le polissage débute avec du papier SiC 500 jusqu'au papier 2000, puis un polissage avec des suspensions diamantées de 3 puis 1 µm et enfin à l'aide d'une suspension de silice colloïdale (OPS). Les échantillons sont montés sur un porte-échantillon et fixés à l'aide de scotch aluminium ;
- échantillons pour analyses EBSD : après une préparation similaire aux échantillons MEB, on effectue un polissage vibrant à l'aide d'un Vibromet2 pendant au moins 5h permettant de limiter l'écrouissage de surface. Les échantillons sont ensuite placés sur un porte-échantillon avec de la laque d'argent afin d'assurer une bonne conduction électrique.

2.1.1.2. Mesure de dureté

Les mesures de dureté ont pour but d'estimer le comportement de l'alliage en tribologie, c'est un critère nécessaire mais non suffisant au bon comportement en tribologie de l'alliage.

Les mesures de dureté Vickers ont été effectuées sur un appareil DuraScan G5 (Figure 25). Une charge de 5 kg pendant 10 secondes a été appliquée. Vingt-cinq mesures ont été effectuées pour chaque échantillon, l'erreur relative est égale à la déviation standard.

Figure 25 : Photo de l'appareil DuraScan G5

2.1.1.3. DRX

La diffraction des rayons X permet de déterminer les phases présentes dans un alliage ainsi que leurs paramètres cristallins.

Le diffractomètre utilisé est un BRUKER D8-ADVANCE (Figure 26) doté d'une anticathode en cuivre, dont la longueur d'onde d'émission $K\alpha_1$ est de 0,154 nm, un montage de type θ-2θ en géométrie Bragg-Brentano a été utilisé. Les mesures sont effectuées sur un intervalle 2θ de 20 à 120° avec un pas de 0,01° et un temps de comptage de 5 s par pas.

Après des analyses DSC des poudres ont été analysées par DRX, devant la faible quantité de poudre disponible, il a été nécessaire de placer cette poudre sur un substrat de silicium dit « *low background* ». Ce substrat, lorsqu'il est placé dans une un sens particulier permet de fortement réduire les pics de diffraction du silicium pour obtenir uniquement ceux de la poudre.

Le traitement des diffractogrammes et l'identification des phases cristallines présentes ont été réalisés sur le logiciel EVA (distribué par BRUKER) avec la base de données du « Joint Comittee on Powder Diffraction Standards » (JCPDS).

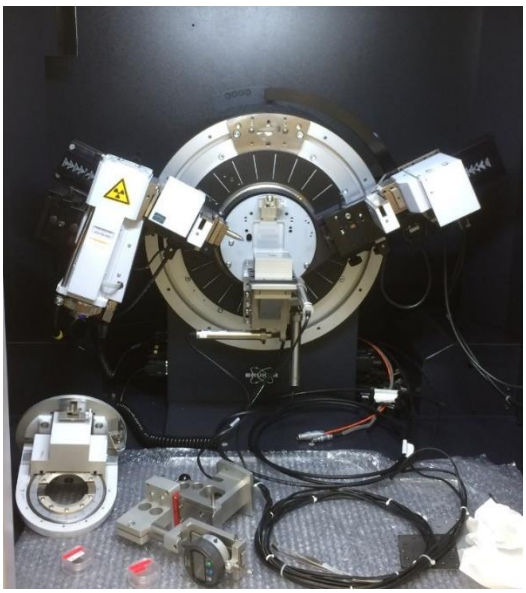

Figure 26 : Photo de l'appareil BRUKER D8-ADVANCE

2.1.1.4. MEB EBSD

Le MEB permet l'obtention d'images avec une importante profondeur de champ, il est possible d'observer la topologie de l'échantillon, la répartition chimique des éléments le constituant ainsi que de déterminer la nature des phases le composant.

Les observations ont été réalisées sur un MEB FEG JEOL JSM-7000F (Figure 25) sous vide secondaire à la fois en électrons rétrodiffusés (contraste chimique) et en électrons secondaires (topographie). Les paramètres de réglage choisis pour notre étude sont 2 nA pour l'intensité du courant et 15 kV pour la tension d'accélération des électrons. Les analyses EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) ont été effectuées afin de déterminer les compositions chimiques élémentaires de certaines phases. Le MEB est également équipé d'un détecteur EBSD (*Electron BackScatter Diffraction*) Brucker Nano « Quantax ». Ce dispositif permet d'identifier les phases présentes dans l'alliage mais également l'orientation des grains composant chaque phase. Une tension d'accélération de 20 kV et une intensité du courant de 7 nA ont été utilisées pour les analyses EBSD. L'échantillon est observé avec un angle d'inclinaison de 70°. Le temps d'intégration utilisé est de 5 ms, les post-traitements des données EBSD ont été effectués avec le logiciel Esprit 2.0. Les fractions de phases ont été mesurées sur les cartographies EBSD présentées dans ce manuscrit, la surface mesurée est de 2000 µm².

Figure 27 : Photo de l'appareil MEB FEG JEOL JSM-7000F

Un second MEB a été utilisé afin d'effectuer l'analyse des traces tribologiques (section 2.1.2). C'est un MEB Tescan Vega 3 possédant un filament de tungstène comme source d'électrons. Les paramètres de réglages choisis sont 0,08 nA et 15 kV pour les clichés SE (*Secondary Electron*) et BSE (*Back Scattering Electron*) et 0,9 nA et 15 kV pour effectuer les analyses EDS.

Au cours de la thèse, pour des raisons de planning, un troisième MEB a été utilisé pour les analyses EBSD. C'est un MEB-FEG Merlin de la société Carl Zeiss sous vide secondaire. Des analyses EBSD ont été réalisées avec une caméra CCD Nordlys Nano de Oxford Instruments. Une tension d'accélération de 20 kV et une intensité de 4 nA ont été utilisées. L'échantillon est observé avec un angle d'inclinaison de 70°, les post-traitements des données EBSD ont été effectués avec le logiciel Tango.

2.1.1.5. DSC (Calorimétrie différentielle à balayage)

Afin de caractériser la poudre pré-alliée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, des analyses DSC ont été réalisées sur une machine thermobalance Setsys 16/18 EVO de Sétaram (Kep Technologies) équipée soit d'une canne platine TG/DSC (Thermo-Gravimétrie / D*ifferential Scanning Calorimetry*) pour les

essais jusqu'à 1473 K ; soit d'une alumine TG/DTA (Thermo-gravimétrie / *differential scanning analysis*) pour les essais jusqu'à 1723 K, ainsi que des thermocouples de type S. L'ensemble des analyses a été réalisé sous atmosphère argon.

Des rampes de températures de 20 $K.min^{-1}$ ont été principalement effectuées, pour certaines analyses, des rampes de 5 $K.min^{-1}$ ont été nécessaires afin de distinguer certaines transformations de phase.

2.1.2. Caractérisation tribologique

Les tests tribologiques permettent d'évaluer le comportement tribologique d'un alliage pour des conditions données. Des efforts importants et des vitesses de déplacement faibles correspondent aux efforts subis par les vannes de circuit primaire.

Les revêtements tribologiques en AHE/ACC sont usinés après élaboration afin que la surface sur laquelle l'essai va prendre place soit plane. Puis cette surface sera polie avec du papier SiC jusqu'au grade 2000.

Les essais tribologiques conduisent à la mesure du coefficient de frottement et de la perte de masse ou taux d'usure. Ces valeurs permettront de comparer les différents échantillons, testés par la même machine et dans les mêmes conditions, en premier lieu entre eux, mais aussi avec le Stellite®. Cette dernière comparaison aidera à estimer la potentialité de l'alliage mais ne pourra pas préjuger de son comportement en milieu circuit primaire. La référence Stellite® utilisée a été réalisée dans le cadre d'une autre étude avec des paramètres de dépôt optimisé.

Deux types d'essais ont été réalisés, des essais pion-disque (donc circulaires) et des essais de frottement linéaire. Les tests de tribologie n'ont pas été réalisés en milieu REP (Réacteur à Eau Pressurisé) ou milieu sodium car ces milieux sont trop contraignants et difficiles à maîtriser dans le cas d'un développement d'alliages. Il a été choisi de les effectuer sous atmosphère argon et de comparer le comportement des AHE/ACC avec une référence Stellite6®.

2.1.2.1. Essais pion-disque

Afin de caractériser les propriétés tribologiques les essais pion-disque ont été réalisés sur un tribomètre rotatif THT de CSM Instrument (Figure 28.a) dont le pion est une bille en rubis.)

Les conditions des essais sont les suivantes :

- Diamètre de la bille en rubis = 6 mm
- Pression de Hertz = 1 GPa
- Vitesse de rotation = 5 $mm.s^{-1}$
- Distance d'usure = 100 m
- Balayage constant d'argon pendant le test
- Température ambiante
- Diamètre de la trace d'usure = 6 mm

Ces paramètres sont considérés comme représentatifs des conditions mécaniques rencontrées en centrale (1.1.1).

Le taux d'usure est estimé en mesurant le volume de matière enlevé dans la trace à l'aide d'un microscope interférométrique. Après l'essai il est possible d'étudier la morphologie de la trace d'usure au MEB afin de déterminer les mécanismes d'usure.

Dans le cas des essais pion-disque, le pion est une sphère en rubis. Ainsi, seul le revêtement AHE/CCA va être usé et le troisième corps éventuel proviendra exclusivement du revêtement et non d'une interaction avec le pion. Ce choix a été fait dans un premier temps afin de faciliter la sélection des alliages. De plus, les essais pion-disque demandent peu de matière pour être réalisés, un cylindre de 20 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur est suffisant.

2.1.2.2. Essais linéaires

Les essais de tribologie linéaire ont été réalisés sur un tribomètre rectiligne alternatif (Figure 28.b), avec un pion en acier inoxydable 316L.

Les conditions des essais sont les suivantes :

- Pion en 316L de diamètre = 10 mm, la face en contact avec le revêtement a un rayon de courbure de 600mm
- Pression de Hertz = 130 MPa
- Vitesse de déplacement = 1 $mm.s^{-1}$
- Distance d'usure = 100 m
- Balayage constant d'argon pendant le test
- Température = 473 K

La perte de masse est mesurée en effectuant des pesés du pion et du revêtement avant et après l'essai. Après l'essai il est possible d'étudier la morphologie de la trace d'usure au MEB afin de déterminer les mécanismes d'usure. La formation du troisième corps sera affectée par le pion, il devient alors nécessaire d'étudier l'usure du pion en 316L.

Afin d'effectuer ces essais, il est nécessaire d'obtenir des échantillons de taille plus importante, au moins 50 mm de long sur 20 mm de large.

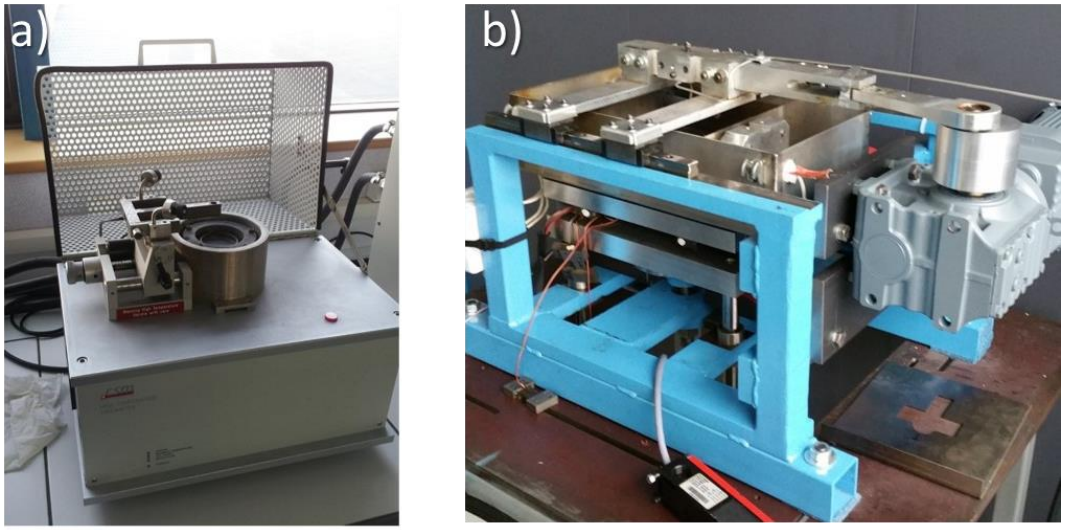

Figure 28 : a) Image du tribomètre pion-disque, b) image du tribomètre linéaire

2.2. Procédés d'élaboration

2.2.1. Projection laser (DLD)

Une machine de projection laser OPTOMEC MR-7 a été utilisée pour réaliser des revêtements (Figure 29.a). Elle est équipée d'une fibre laser ytterbium avec une longueur d'onde de 1064 nm et de type

pseudo-gaussien, avec une puissance maximale de 3 kW. La chambre de construction est sous atmosphère d'argon régénérée de manière continue, le taux d'oxygène est régulé, en fonctionnement il est inférieur à 100 ppm. Il est possible d'effectuer les manipulations à l'intérieur de la chambre par l'intermédiaire de gants montés sur un écran de protection transparent absorbant la longueur d'onde du laser (Figure 30.a). Les échantillons sont introduits par l'intermédiaire d'un sas qui est placé sous vide puis rempli par l'atmosphère de la chambre de construction. Ce processus est répété trois fois pour limiter les risques d'introduction d'oxygène. Les substrats sont placés sur une table dont le déplacement est possible selon deux axes (x et y), il est possible d'avoir accès à deux rotations sur cette table qui n'ont pas ici été utilisées. La tête optique qui comporte la buse de projection est montée sur un troisième axe (z). La source laser est émise par l'intermédiaire de la buse et va former un bain de fusion sur un substrat, la poudre est projetée grâce à un gaz porteur (argon la plupart du temps) de manière coaxiale au laser (Figure 29.b). Ainsi le laser est émis dans l'axe de la buse et la poudre est projetée par le cône extérieur. Un gaz de protection est utilisé afin d'empêcher d'éventuelles projections de matière qui pourraient endommager les optiques. La buse et la tête sont refroidies par eau pour empêcher la détérioration de ces éléments lors de la construction.

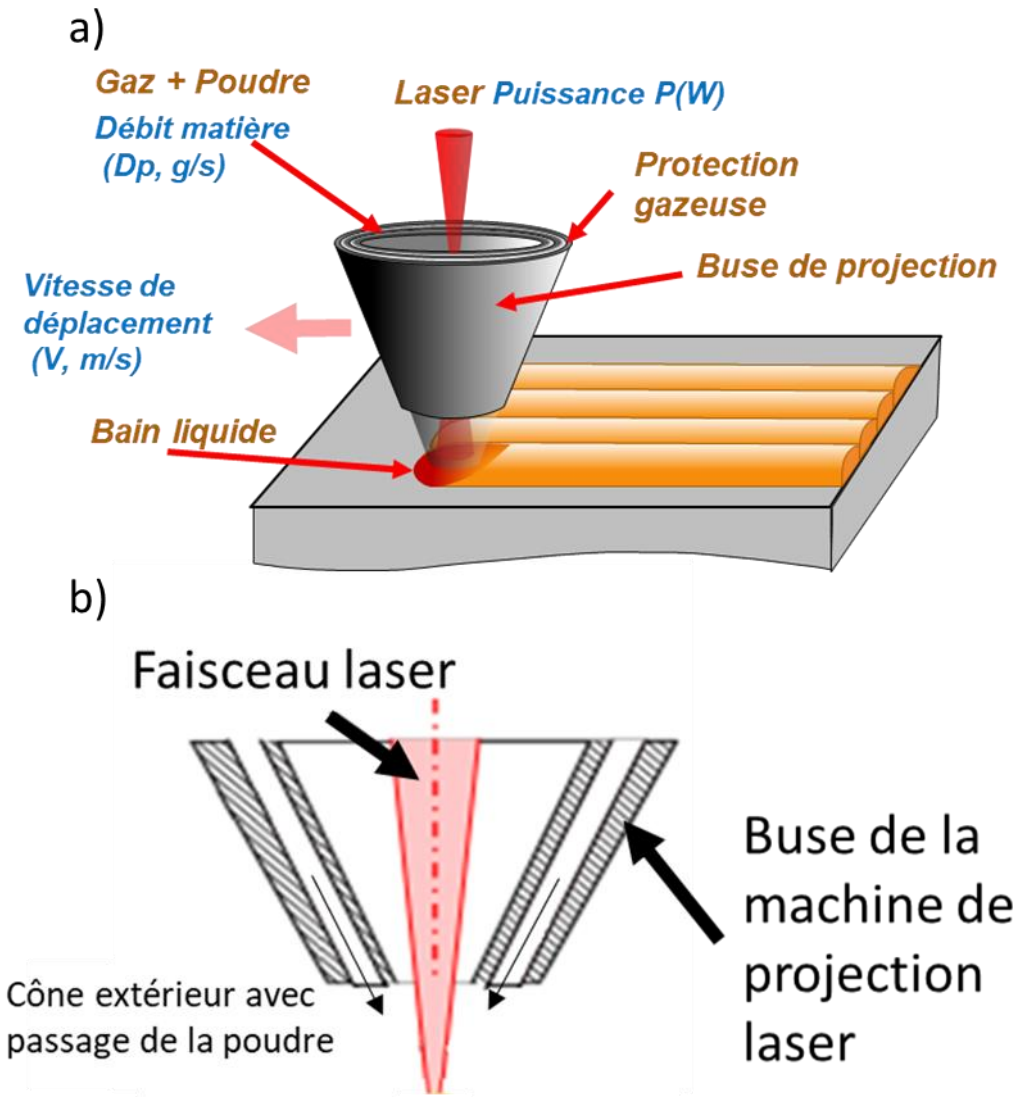

Figure 29 : a) Schéma du procédé de projection laser, b) schéma de la buse de projection avec passage du laser et de la poudre

La particularité de cet appareil est la présence des quatre distributeurs de poudre permettant de réaliser des mélanges de poudre *in-situ* et des gradients de composition (Figure 30.b). Les distributeurs sont remplis en boîte à gants pour limiter la contamination par l'oxygène. Après être reliés à l'Optomec MR-7 et avant chaque utilisation, ils sont purgés par un flux d'argon pendant 1 minute.

Dans un premier temps, trois poudres ont été projetées afin de réaliser plusieurs compositions d'alliage : un mélange équiatomique CrFeNi (99wt%) atomisé par Sandvik, du Ti (99.5wt%) atomisé par AP&C et du Mo (99.5wt%) aggloméré fritté par H.C. Starck (section 2.2.6), le choix de ces éléments sera discuté et détaillé dans la section 3.2. Chacune de ces poudres est placée dans un distributeur différent (Figure 30.b), elles sont transportées puis mélangées sous un flux d'argon avant d'atteindre la buse de projection. Il est alors possible de modifier le débit de chaque distributeur indépendamment pendant la construction afin de réaliser des gradients de composition.

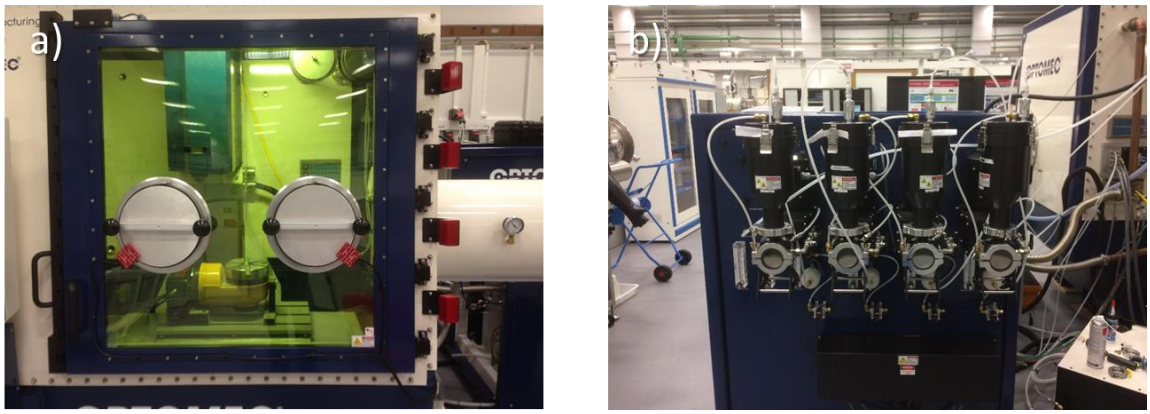

Figure 30 : a) Machine Optomec MR-7, b) 4 distributeurs de poudre

Les distributeurs de poudres sont équipés d'un disque vertical tournant percé de petits trous qui déplace la poudre jusqu'au flux de gaz porteur. La grandeur pilotable par la machine est donc la vitesse de rotation de ce disque. Il est alors nécessaire de calibrer les distributeurs afin d'obtenir la corrélation entre la vitesse de rotation et le débit massique de poudre. Le débit de poudre est aussi influencé par la granulométrie, la densité et la coulabilité des poudres.

La construction se fait par l'intermédiaire d'opérations rédigées en G-code, un langage informatique traditionnellement utilisé dans le milieu de l'usinage. Cependant il est possible de l'adapter pour des machines de projection laser. Ce code permet facilement la réalisation d'échantillons avec des géométries simples.

Dans le but de déterminer les bonnes conditions opératoires et d'effectuer des analyses microstructurales, des murs monocordons ont été réalisés (longueur = 30 mm, largeur= 4-6 mm, et hauteur = 20 mm).

Pour étudier le comportement en tribologie, il est nécessaire de réaliser des revêtements. Dans notre cas les revêtements font 30*30 mm ou 30*70 mm et environ 6 mm d'épaisseur. Les paramètres choisis ont été déterminés lors de l'élaboration des murs et peuvent varier en fonction des compositions déposées. Ces paramètres sont : une puissance laser de 1,1 kW pour un diamètre de faisceau de 4 mm, une vitesse de déplacement de 250 $mm.min^{-1}$, un débit de poudre de 13 $g.min^{-1}$, sous atmosphère d'argon.

Comme cela est expliqué dans la section 1.1.2.3, la co-projection de poudre entraîne une inhomogénéité du faisceau de poudre affectant la composition des alliages. Un autre problème

provient de la différence de température de fusion ou d'ébullition des éléments mélangés. En effet, cela va favoriser la présence d'infondus des éléments les plus réfractaires et de l'évaporation des éléments les plus volatils modifiant la composition de l'alliage obtenu.

C'est pourquoi la composition avec le meilleur comportement tribologique sera atomisée afin d'obtenir des échantillons avec le moins de défauts possibles. Ainsi, une poudre de l'alliage développé au cours de l'étude a été fabriquée par Nanoval et a été utilisée afin de supprimer l'influence de la co-projection de plusieurs poudres et permettre une étude avec un matériau plus homogène et des conditions opératoires moins lourdes.

Pour des raisons de planning, les constructions avec la poudre atomisée ont été réalisées avec une machine de projection laser à l'IWS Fraunhofer de Dresden. Les échantillons de revêtements ont été fabriqués avec une diode laser de puissance laser de 2 kW pour un diamètre de faisceau de 3.8 mm, une vitesse de déplacement de 500 $mm.min^{-1}$, un débit de poudre de 10 $g.min^{-1}$ sous atmosphère argon. De plus, un préchauffage du substrat à environ 553 K a été réalisé afin de limiter la formation de fissures.

2.2.2. Fusion laser de poudre en creuset

Ce procédé permet de réaliser des échantillons à partir des poudres métalliques comme matière première. On utilise le laser de la machine Optomec MR-7 présentée dans la section précédente afin de faire « fusionner » les différentes poudres entre elles. Ce procédé a été mis en œuvre en début de thèse car les premières poudres élémentaires reçues présentaient des morphologies non sphériques limitant grandement leur coulabilité. Il était alors impossible de les utiliser en projection laser. Une première série d'échantillon a été réalisée en utilisant la poudre CrFeNi mentionnée section (2.2.6) ainsi que des poudres pures de titane, vanadium, manganèse et molybdène.

Une seconde série de fabrication en creuset a ensuite été conduite avec les poudres adaptées à la machine DLD (section 2.2.1) afin de réaliser des tests de comportement tribologique, les paramètres de fabrication ont également été changés afin d'obtenir des échantillons avec une taille plus importante.

Pour ces deux séries d'élaboration la méthode est la suivante : après avoir pesé les différentes poudres afin d'obtenir les compositions voulues, elles ont été mélangées manuellement sous argon dans une boîte à gants. Puis 75 g de poudre mélangée ont été versés dans un creuset en alumine de 25,4 mm de diamètre préalablement introduit dans l'enceinte de construction de la machine de projection laser (Figure 31.a). La source laser est alors placée à une distance de 250 mm du creuset afin d'avoir un faisceau laser défocalisé et ainsi de fondre les poudres sur un diamètre suffisant pour obtenir une taille d'échantillon qui permette la réalisation d'analyses microstructurales et tribologiques. Pour les premiers essais la puissance laser a été de 2 kW pendant 6 s. Lors de la seconde élaboration, une puissance de 2,5 kW maintenue pendant 20 s a permis d'obtenir des échantillons de taille plus importante. Après fusion, les échantillons refroidissent dans l'atmosphère de la chambre de construction. Les échantillons sont pseudo-sphériques avec un diamètre moyen d'environ 10 mm pour la première série et 25 mm lors de la seconde élaboration (Figure 31.b et c). Cependant, on a toujours conservé une partie de la poudre infondue entre le creuset et le métal liquide afin d'empêcher une réaction entre le creuset et l'alliage formé. Les paramètres importants lors de ces essais sont la puissance du laser qui permet d'apporter suffisamment d'énergie pour entraîner la fusion des éléments et le temps de maintien du laser qui assure un mouvement dans la zone liquide assurant un mélange homogène et la taille de l'échantillon.

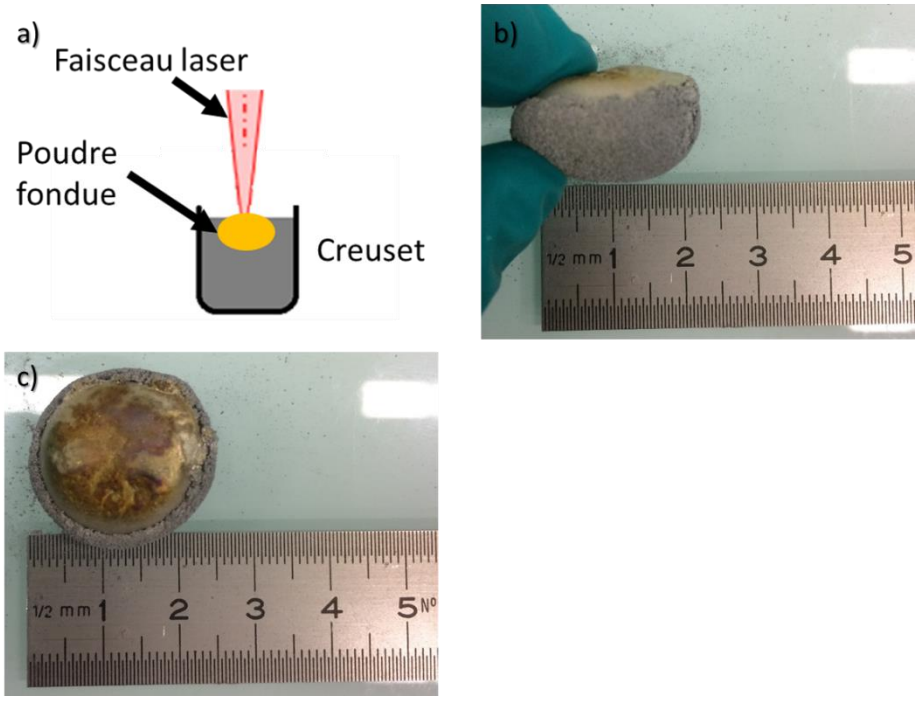

Figure 31 : a) Schéma du procédé de fusion laser par creuset, b) Echantillon fabriqué par fusion en creuset vue de côté et c) vue de dessus

Cette technique d'élaboration a été utilisée au début de l'étude lorsqu'il n'était pas encore possible d'utiliser le procédé de projection laser dans sa totalité. Cela a permis de réaliser des échantillons avec les mêmes matières premières que celles utilisées pour la projection laser, cependant les conditions de refroidissement sont différentes et influenceront la morphologie de la microstructure.

2.2.3. Fusion en four à induction et four à arc

L'intérêt de ce procédé provient de la pureté des échantillons obtenus. En effet, les matières premières étant sous forme « massive » et non finement divisées, la diminution de surface entraîne une plus faible concentration en éléments interstitiels comme l'oxygène, l'azote et le carbone dus à la contamination.

Les échantillons sont élaborés à partir des d'éléments purs (minimum 99.95wt%). Ces métaux sont limés afin de limiter la présence d'impuretés en surface comme les oxydes, ils sont ensuite fondus dans un four à induction haute fréquence sous atmosphère d'hélium dans un creuset à secteurs en cuivre, refroidi par une circulation d'eau. L'élément avec le point de fusion le plus élevé est placé en dessous des autres afin de faciliter sa fusion (molybdène dans notre cas). Deux fusions sont réalisées afin d'assurer le mélange des échantillons par brassage électromagnétique.

La mise en forme des échantillons est faite par une dernière fusion en four à arc sous atmosphère d'argon dans une sole en cuivre refroidie à l'eau (Figure 32.a, b). On obtient alors des échantillons de forme allongée qui seront découpés pour réaliser des analyses microstructurales (Figure 32.c).

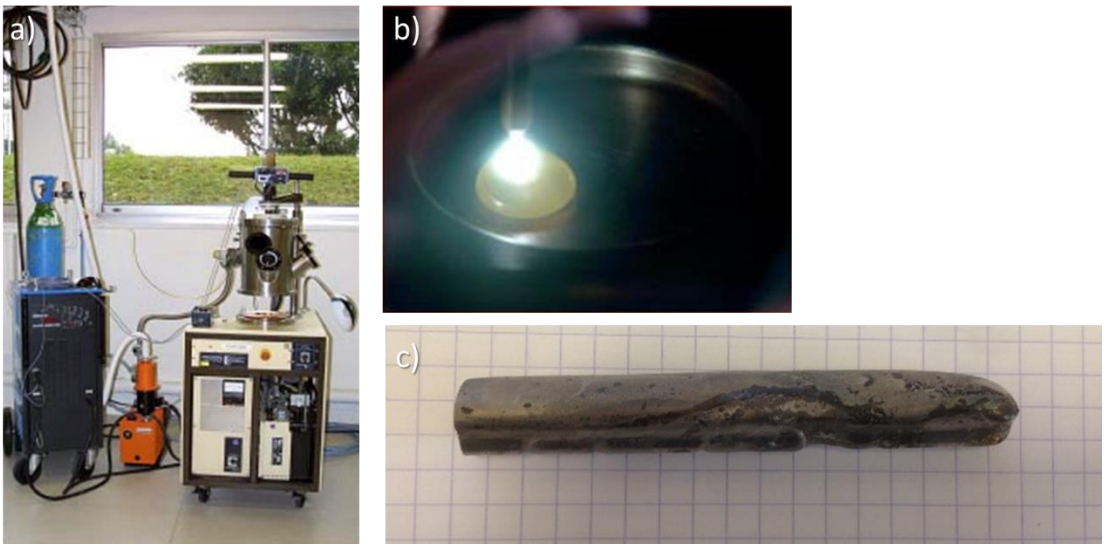

Figure 32 : a) Four à arc utilisé pour réaliser les échantillons, b) intérieur du four, c) échantillon réalisé par four à arc dans la sole longue

2.2.4. CIC

L'intérêt de ce procédé est qu'il est le second après la DLD à permettre la fabrication de revêtement épais (section 1.1.2.4). Ce procédé a été utilisé en fin de thèse après l'atomisation d'une poudre de composition précise. La poudre a été introduite dans un conteneur cylindrique en acier inoxydable 304L de hauteur 134 mm et de diamètre 60,5 mm, les parois latérales font 1,7 mm d'épaisseur et les parois circulaires font 2 mm d'épaisseur. 1,6 kg de poudre a été introduit par le haut du cylindre, puis l'ouverture a été close en soudant une tige équipée d'un filtre en acier inoxydable 316L. Ensuite le conteneur a subi un cycle à 1433 K et 1200 bar pendant 2h au sein de l'enceinte CIC (Figure 33.a), suivi par un refroidissement de l'ordre de 1 $K.s^{-1}$. Après densification, l'échantillon ACC mesure 111 mm de haut pour 48 mm de diamètre (Figure 33.b).

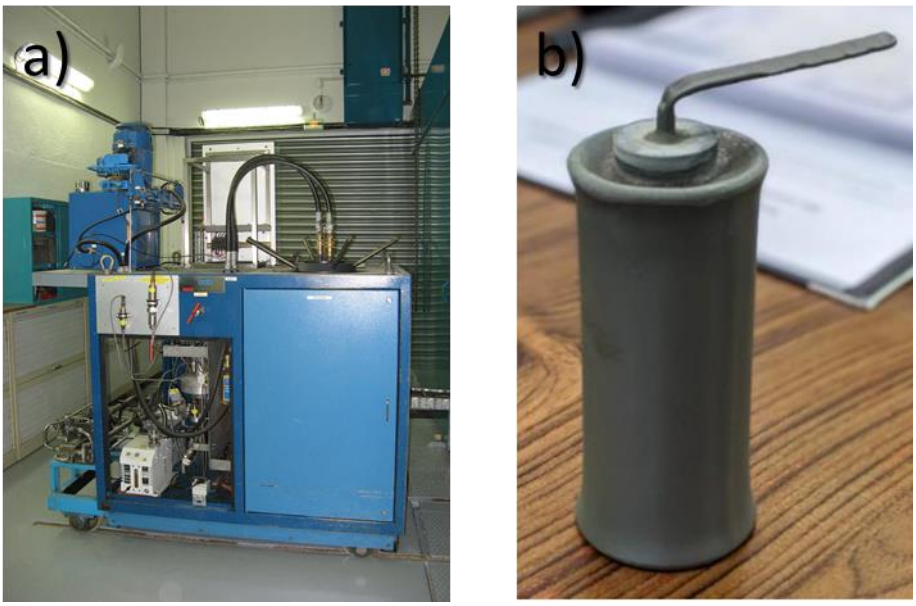

Figure 33 a) Enceinte CIC utilisée pour densifier le conteneur, b) conteneur CIC après densification

2.2.5. Alliages bruts de solidification

Au cours de ce travail, la plupart des analyses microstructurales ont été réalisées sur des microstructures brutes de coulée. En effet, hormis des traitements thermiques de détensionnement, la diffusion des éléments entre le substrat et le revêtement lors de traitements à haute température est néfaste pour le comportement en tribologie [129]. Il faut prendre garde à ne pas modifier les propriétés du substrat de manière trop importante, en entraînant une transformation de phase ou en modifiant fortement la taille de grains. De plus ajouter une étape de traitement thermique après l'élaboration est une opération non souhaitable qui entraîne des coûts de fabrication plus élevés et nécessite la mise en place d'une installation capable de faire ces traitements sur toutes les pièces peu importe leur géométrie.

2.2.6. Poudres métalliques

La plupart des premières poudres métalliques reçues en début de thèse présentaient des morphologies limitant grandement leur coulabilité, en particulier, celles de titane, de vanadium, de manganèse et de molybdène (Figure 34). Comme cela a été discuté plus haut, ces poudres n'ont pas pu être utilisées en projection laser à cause de leur morphologie. Néanmoins il a été possible de s'en servir pour la fusion laser en creuset.

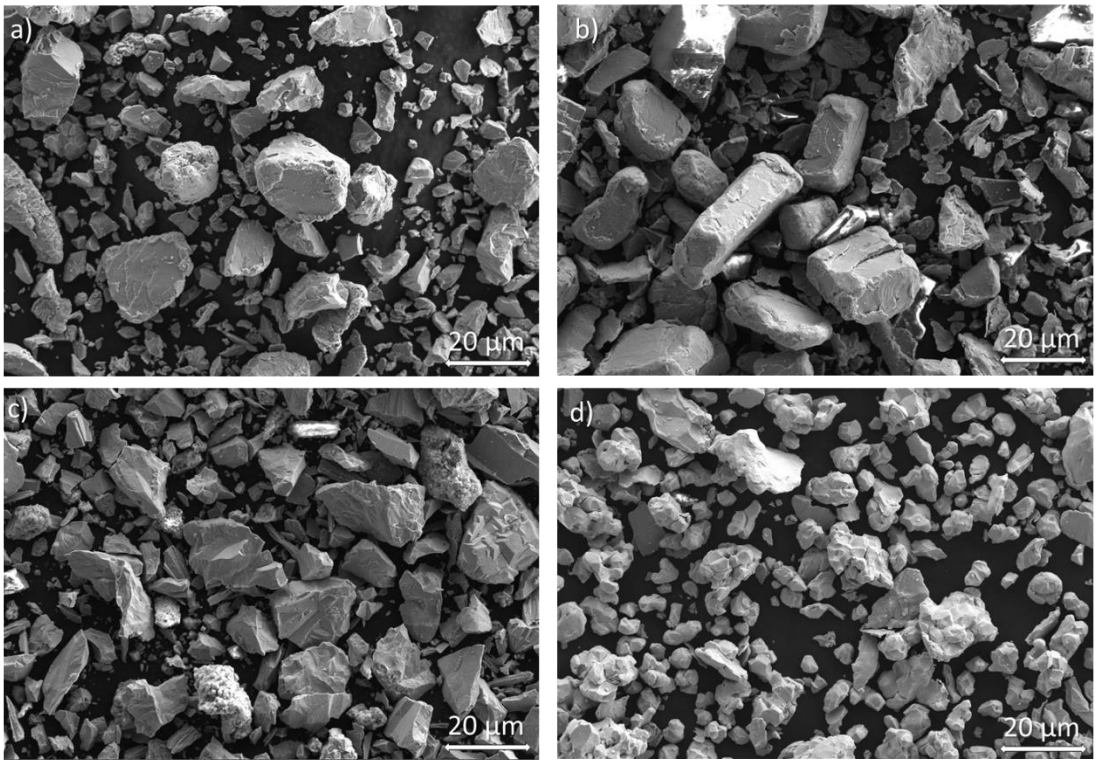

Figure 34 : Clichés MEB-SE des poudres des éléments purs : a) titane, b) vanadium, c) manganèse et d) molybdène

Afin d'effectuer les essais de projection laser, 4 nouvelles poudres ont été utilisées : une poudre CrFeNi de composition équiatomique atomisée, une poudre de molybdène agglomérée-frittée, une poudre de titane pur atomisée et une poudre de AHE atomisée (Figure 35). Ces poudres sont sphériques et possèdent une coulabilité qui est compatible avec le procédé de projection laser. Certaines d'entre elles ont aussi été utilisées en fusion de poudre en creuset afin de faciliter les comparaisons. Il faut noter que la poudre de AHE atomisée (Figure 35.d) présente une quantité importante de particules non sphériques, il a été nécessaire de la tamiser afin de pouvoir l'employer avec le procédé de DLD.

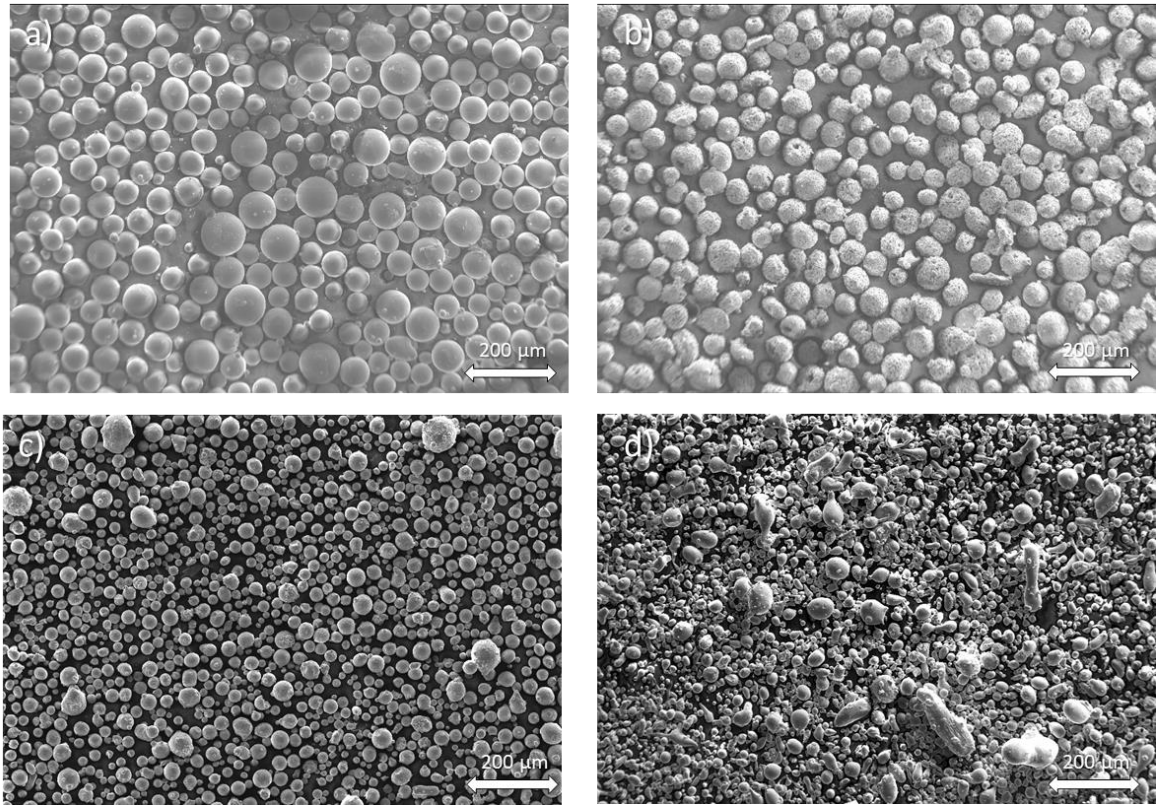

Figure 35 : Clichés MEB-SE des poudres a) CrFeNi, b) molybdène, c) titane et d) poudre AHE atomisée

2.2.7. Influence du procédé d'élaboration sur les microstructures *as-cast*

Quatre procédés d'élaboration métallurgique ont été utilisés pour fabriquer les alliages étudiés. Les trois premiers possèdent des vitesses de refroidissement importantes, ils correspondent à la fusion en four à induction à partir de grenaille suivie d'une mise en forme au four à arc, la fusion du mélange des poudres dans un creuset par un tir laser et la projection directe par DLD d'un mélange de trois poudres mais aussi d'une seule poudre à la composition nominale. Enfin, le dernier type d'élaboration mis en œuvre est la CIC c'est-à-dire un frittage de la poudre sans étape de fusion suivi d'un refroidissement relativement lent. Ces différentes méthodes conduisent à un éventail de vitesses de refroidissement donc à des microstructures différentes. L'influence du procédé d'élaboration sur les microstructures brutes de fabrication sera détaillée au travers de l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ choisi comme référence.

La composition de référence $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ a été élaborée avec différents procédés : chauffage par induction puis four à arc, DLD, fusion en creuset et CIC afin d'étudier le comportement tribologique de cet alliage en fonction du type d'élaboration, donc de la microstructure brute de solidification, qui dépend de la vitesse de refroidissement au cours de la solidification. Le procédé de DLD possède une vitesse de refroidissement comprise entre 200 et 6000 $K.s^{-1}$ [35] en fonction des conditions expérimentales ; alors que les vitesses de refroidissement des procédés de fusion en four à arc et de fusion en creuset sont de l'ordre de 1-10 $K.s^{-1}$ [130]. La microstructure des échantillons mis en forme au four à arc n'est pas homogène et dépend de la position des observations par rapport à la sole en cuivre refroidie (3.4.2). Ainsi, il est raisonnable de penser que la vitesse de refroidissement de la zone la plus proche de la sole en cuivre refroidie par eau est nettement plus élevée que la valeur théorique de 10 $K.s^{-1}$. Quant à l'échantillon réalisé par fusion laser en creuset, la présence de poudre infondue autour du noyau métallique conduit un refroidissement plus homogène, mais de plus faible vitesse. Enfin, le procédé de CIC est particulier car les échantillons sont réalisés sans atteindre la

fusion de la matière première, les échantillons sont maintenus à haute température puis subissent un refroidissement lent de l'ordre de 1 $K.s^{-1}$.

L'analyse des microstructures obtenues en fonction du procédé permet de comprendre l'influence de la vitesse de refroidissement sur la formation des phases (Figure 36). Ainsi les échantillons réalisés en four à arc, co-projection par DLD et par fusion en creuset possèdent des microstructures proches : une phase σ dendritique noyée dans la phase FCC interdendritique et le composé intermétallique Ni_3Ti à l'interface de ces deux phases. Le composé Ni_3Ti, présent en trop faible quantité, n'est cependant pas détecté par DRX, mais seulement observé sur les cartographies EBSD ; ce composé est par ailleurs absent de la zone inférieure de l'échantillon mis en forme au four à arc, la vitesse de refroidissement de cette partie en contact avec la sole en cuivre refroidie étant trop rapide. Ainsi, une vitesse de refroidissement élevée contribue à diminuer la fraction volumique de Ni_3Ti comme cela a déjà été observé dans les alliages base nickel [131]. Concernant la composition réalisée par CIC, la fraction de phase σ est plus importante et la matrice de l'échantillon n'est pas identifiable clairement. Cependant, l'analyse de cet échantillon réalisé avec une vitesse de refroidissement particulièrement lente, montre bien la présence de la phase Ni_3Ti sous forme d'aiguille, elle est même présente en proportion suffisante pour être détectée en DRX.

Les compositions chimiques de la phase σ pour les alliages mis en forme au four à arc par DLD ou par CIC sont légèrement enrichies en titane par rapport à celles de l'alliage fondu en creuset (Tableau 6). Le procédé DLD conduit aussi à une vitesse de refroidissement élevée il est donc normal qu'il possède une microstructure proche de celle de l'échantillon mis en forme au four à arc. Cependant une vitesse de refroidissement plus faible où les recuits successifs lors de l'élaboration ont permis à la phase Ni_3Ti de se former. On peut noter que pour les alliages élaborés en four à arc et par DLD, la somme du titane en solution dans les phases σ et FCC est inférieure à la concentration du titane introduit initialement dans l'alliage, la partie manquante se retrouvant sous forme d'oxydes et/ou de nitrures de titane. Il n'a pas été possible de mesurer la quantité d'éléments interstitiels dans ces échantillons.

Procédé	Phase	Composition (at%)				
		Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Creuset	Fcc	3,6	27,6	32,0	33,3	3,4
	σ	3,4	38,0	29,5	21,3	7,8
	Ni_3Ti	18,2	9,2	16,3	55,3	1,0
Four à arc	Fcc	4,9	25,8	30,8	35,2	3,4
	σ	4,4	34,9	29,9	24,1	6,8
DLD	Fcc	5,0	26,8	30,6	33,9	3,6
	σ	4,0	35,9	30,5	23,4	6,2
CIC	Fcc	5,3	23,0	31,7	38,5	1,5
	σ	3,5	40,1	30,6	19,9	5,9
	Ni_3Ti	17,0	10,9	11,4	59,6	1,2

Tableau 6 : Composition des différentes phases de l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ brut de fabrication après élaboration par les différents procédés. Les compositions ont été mesurées en MEB-EDS.

On constate donc que la vitesse de refroidissement subie par l'échantillon mis en forme au four à arc est supérieure à celle de l'échantillon élaboré par DLD. Katayama et Matsunawa ont relié les distances des bras de dendrites primaires et secondaires pour des échantillons d'acier inoxydables à la vitesse de refroidissement obtenue après un chauffage avec un laser de soudage type Yag [132]. On obtient alors les expressions suivantes :

$$\lambda_1 = 80.(\varepsilon)^{-0.33} \quad \textit{Eq. 12}$$

$$\lambda_2 = 25.(\varepsilon)^{-0.28} \quad \textit{Eq. 13}$$

où λ_1 et λ_2 sont respectivement les distances en µm entre les bras des dendrites primaires et secondaires et ε la vitesse de refroidissement en K.s^{-1}. En considérant que la distance entre les phases σ est équivalente à la distance interdendritique, λ_1, on obtient une estimation de la vitesse de refroidissement de l'ordre de 3000 K.s^{-1} supérieure à celle obtenue avec la DLD. Cette vitesse de refroidissement élevée peut expliquer l'absence du composé Ni_3Ti dans l'alliage mis en forme au four à arc, cette augmentation entraînant à la fois une diminution de la taille des dendrites σ et de la distance interdendritique.

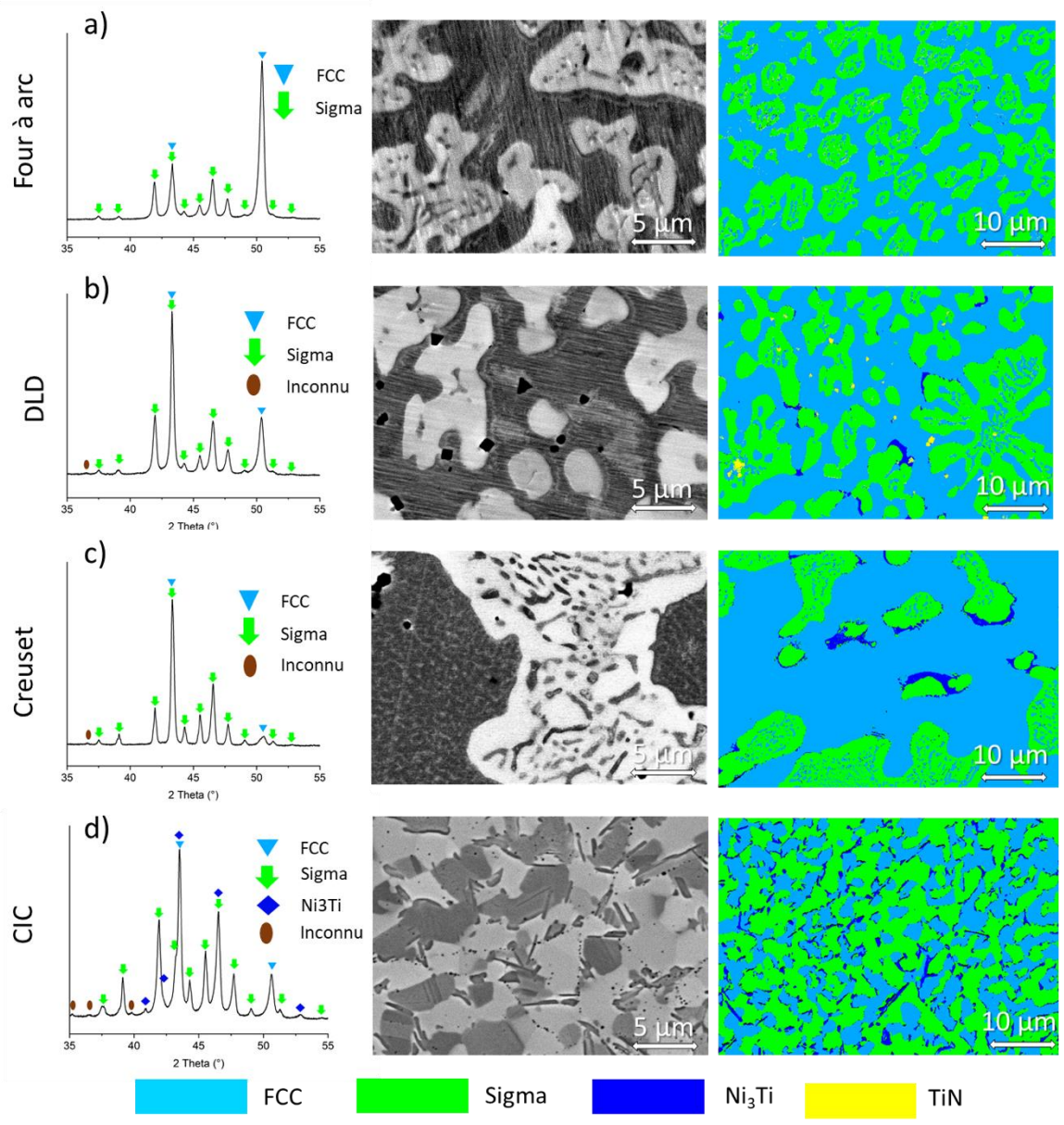

Figure 36 : Caractérisation de l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ élaboré par différents procédés, a) four à arc, b) co-projection par DLD c) fusion en creuset, d) CIC. (Gauche) DRX, (centre) cliché MEB-BSE, (gauche) cartographie EBSD.

Les fractions de phases σ et FCC ont été déterminées par l'analyse d'images pour les échantillons bruts de solidification issus des quatre procédés. On observe une fraction de phase σ identique de

45% pour les procédés à l'arc et DLD alors qu'elle n'est plus que de 39% pour la fusion en creuset. A contrario, pour la composition réalisée par CIC, la fraction de phase σ est de 54%. Par ailleurs, les valeurs de dureté mesurées sont respectivement de 598±27 Hv, 563±53 Hv, 462±18 Hv et 696±12 Hv pour les procédés à l'arc, DLD, creuset, et CIC ; valeurs conformes à la vitesse de refroidissement décroissante des trois premiers procédés. Mais, comme on pouvait s'y attendre, la fraction volumique de phase σ à un impact direct sur la dureté des alliages. Cet effet est moins marqué entre les alliages mis en forme au four à arc et par DLD, leur pourcentage de phase σ étant équivalent. Cependant le procédé de DLD est susceptible de générer de fortes contraintes internes et résiduelles après élaboration [133], contraintes qui peuvent induire une augmentation de la dureté. La taille de la microstructure a aussi une influence, les deux échantillons avec la dureté la plus importante sont aussi ceux qui ont la microstructure la plus fine. Malgré la vitesse de refroidissement faible, l'échantillon fait par CIC présente une microstructure plus fine que celles des autres procédés, ce qui est une observation commune dans la bibliographie [44, 134].

2.3. Simulation CALPHAD

Le principe de la simulation CALPHAD est de décrire l'énergie de Gibbs de toutes les phases appartenant à un système afin de déterminer les phases les plus stables. Cela se traduit par le calcul de l'enthalpie et l'entropie de ces phases en fonction de la température, de la pression et de la composition chimique. Cette méthode est particulièrement adaptée pour les systèmes binaires et ternaires. Les données permettant d'effectuer ces calculs comme les enthalpies de formation et les températures de changement d'état par exemple, proviennent d'études expérimentales mais aussi de calculs *ab-initio*. Il est possible d'extrapoler ces systèmes simples afin d'étudier des systèmes multi-élémentaires plus complexes comme les AHE et ACC.

Par exemple dans le cas d'un système binaire qui forme une solution solide, on peut exprimer son enthalpie libre G^{φ} de la façon suivante :

$$G^{\varphi} = {}^{ref}G^{\varphi} + {}^{id}G^{\varphi} + {}^{ex}G^{\varphi} + {}^{mag}G^{\varphi} \qquad \textit{Eq. 14}$$

Avec :

$${}^{ref}G^{\varphi} = \sum_{i=A,B} x_i^{\varphi}\, G_i^{\varphi} \qquad \textit{Eq. 15}$$

$${}^{id}G^{\varphi} = RT \sum_{i=A,B} x_i^{\varphi} \ln(x_i^{\varphi}) \qquad \textit{Eq. 16}$$

$${}^{ex}G^{\varphi} = x_A^{\varphi} x_B^{\varphi} L_{A,B}^{\varphi} \qquad \textit{Eq. 17}$$

$$L_{A,B}^{\varphi} = \sum_{k}{}^{k} L_{A,B}^{\varphi}(x_A^{\varphi} - x_B^{\varphi})^k \qquad \textit{Eq. 18}$$

Ainsi :

- ${}^{ref}G^{\varphi}$ est le terme de référence (Eq. 15). Il est égal à la pondération par la fraction molaire des enthalpies libres des espèces pures A et B de structure φ ;
- ${}^{id}G^{\varphi}$ est l'enthalpie de mélange idéal (Eq. 16) liée à l'entropie de configuration des éléments A et B ;
- ${}^{ex}G^{\varphi}$ est l'enthalpie libre d'excès (Eq. 17). Elle dépend du paramètre $L_{A,B}^{\varphi}$ qui traduit les interactions entre les espèces A et B. Ce paramètre est modélisé par le polynôme de Redlich-Kister (Eq. 18) [135] ;
- ${}^{mag}G^{\varphi}$ est le terme qui prend en compte la contribution magnétique
- $L_{A,B}^{\varphi}$ est le paramètre d'interaction entre les espèces A et B. Il peut dépendre de la température.

Un paramètre d'interaction $L_{A,B}^{\varphi}$ positif traduit une répulsion entre les atomes des espèces A et B, ce qui conduit à une démixtion en deux solutions solides. Dans le cas d'un paramètre négatif on observe une attraction entre ces atomes et la formation d'une solution solide ordonnée. Enfin s'il est nul ou proche de zéro, aucune interaction n'est présente entre les atomes et on forme une solution solide aléatoire désordonnée.

L'un des paramètres qui va permettre de calculer G^{φ} avec précision est la détermination du coefficient k du polynôme de Redlich-Kister et ainsi des termes d'interactions. Dans le cas d'un système plus complexe comme un ternaire, il est possible d'étudier des paramètres d'interactions reliant trois espèces. Les interactions entre 4 éléments ou plus sont considérées comme négligeables et ne sont jamais prises en compte.

Afin de déterminer les phases présentes dans une composition donnée, il est nécessaire de minimiser l'enthalpie du système. Cette enthalpie libre G^{tot} s'exprime comme la somme des enthalpies libres de chaque phase pondérée par leur fraction molaire:

$$G^{tot} = \sum_{j=1}^{nb_{phase}} x_j \, G_j^{\varphi} \qquad \textit{Eq. 19}$$

Avec nb_{phase} le nombre de phases du système, x_j la fraction molaire de la phase j et G_j^{φ} l'enthalpie libre de la phase j.

Chaque phase est construite à partir de différents sous-réseaux qui traduisent l'occupation préférentielle de certains atomes à certaines positions du cristal. En effet, ces différentes positions vont aussi avoir une influence sur l'enthalpie libre de Gibbs. En fonction de la complexité de la structure, le nombre de sous-réseaux est différent allant de deux pour des solutions solides binaires de type FCC ou BCC jusqu'à cinq pour des phases intermétalliques comme la phase σ. Cependant, il

faut alors avoir les données nécessaires afin de calculer l'énergie de Gibbs de tous les arrangements spatiaux possibles. Hormis pour les structures les plus communes, il peut avoir un manque important de données expérimentales. Les données sur les structures restantes proviennent alors de simulation ab-initio. Afin de les exploiter pleinement, il existe des méthodes pour extrapoler les données calculées par la DFT (*Density Functional Theory*) de 0 K à des températures plus élevées. Ces valeurs peuvent ensuite être vérifiées lors d'analyses expérimentales. Cependant une autre difficulté se pose pour l'obtention de données pour les sous-réseaux, il est difficile, voire impossible de vérifier toutes les organisations structurelles possibles. En effet, certaines d'entre elles ne sont pas suffisamment stables expérimentalement pour les étudier et les données ne pourront alors pas être vérifiées. Ces données non vérifiées sont en accord avec les données expérimentales mais elles manquent de précision, ce qui peut engendrer des erreurs lors d'extrapolation à des systèmes d'ordre supérieur. De plus, les calculs *ab-initio* requièrent des temps de calculs particulièrement longs. Ainsi il y a encore des compositions ternaires pour lesquelles le domaine de composition n'est que peu, voire pas renseigné et ce même par la simulation (Tableau 7).

La minimisation de l'énergie de Gibbs peut se faire par la méthode des moindres carrés ou l'utilisation de multiplicateur de Lagrange sur chacun des paramètres mentionnés plus haut. Dans le cas du logiciel Thermocalc, c'est la méthode Newton-Raphson qui est utilisée. Il est nécessaire de déterminer le point d'initialisation en utilisant une minimisation globale de l'énergie de Gibbs [136, 137].

Une explication plus complète de la méthode CALPHAD dans son entièreté et des méthodes mathématiques de minimisation de l'énergie de Gibbs peuvent être trouvées dans l'ouvrage de Lukas *et al* [138].

Tout cela est valable afin de déterminer les phases présentes dans un système contenant deux ou trois éléments. Afin d'étendre cette méthode à des systèmes plus complexes comme les ACC, il est nécessaire d'extrapoler et de combiner les résultats de plusieurs systèmes simples (binaires et ternaires). Ainsi, on néglige les interactions d'ordre quatre ou supérieur, les interactions d'ordre inférieur étant supposées suffisantes.

Plusieurs méthodes d'extrapolation existent, elles ne seront pas décrites ici. Dans le cas des AHE/ACC, on s'intéresse à l'extrapolation des systèmes ternaires qui n'ont pas toujours été décrits expérimentalement et qui n'ont pas non plus été calculés à l'aide d'une méthode *ab-initio*. En effet, comme cela a déjà été mentionné, les informations usuelles sur ces diagrammes concernent leurs bords, or c'est bien le centre des diagrammes qui nous intéresse dans le cas des AHE/ACC. Pour les diagrammes ternaires non renseignés, une technique d'extrapolation est utilisée afin de de les compléter en se basant sur les systèmes binaires. Dans ce cas, les interactions d'ordre trois ne sont pas prises en compte, ce qui peut entraîner des erreurs de calculs et impacter les calculs des systèmes complexes. En effet, les composés d'ordre trois non pris en compte dans le reste de l'extrapolation seront alors absents du résultat final. Cela peut être la cause de l'absence de certaines phases dans les résultats et/ou entraîner des erreurs sur la composition des phases ou sur leur quantité, ou encore les deux. C'est pourquoi il est nécessaire de s'intéresser aux bases de données utilisées et d'être conscient des imperfections qu'elles peuvent contenir.

L'utilisation de la simulation CALPHAD permet tout de même le plus souvent de déterminer le domaine d'existence des phases présentes en fonction de la composition de l'alliage et de la température. Ainsi, le calcul massif d'un très grand nombre de compositions peut limiter le nombre d'alliages à élaborer et à caractériser par un choix judicieux de criblage. Cependant, dans le cas des AHE/ACC, comme cela vient d'être mentionné, il est nécessaire de s'intéresser aux bases de données

utilisées afin de pouvoir connaître la fiabilité des résultats. En effet, pour des compositions comme l'alliage de Cantor, la simulation CALPHAD est en mesure d'évaluer avec précision les phases qui vont se former [90]. Mais pour des alliages plus « exotiques », il est nécessaire de comparer les calculs avec des observations expérimentales.

Le logiciel Thermo-Calc a été utilisé pour réaliser l'ensemble des calculs CALPHAD. Les calculs entrepris sont principalement des courbes de refroidissement, qui précisent les pourcentages des différentes phases formées en fonction de la température pour une composition nominale donnée. Il est possible d'effectuer ces calculs à l'équilibre thermodynamique ou « hors équilibre » avec l'hypothèse de Scheil-Gulliver [139]. On peut aussi avoir accès à la composition des phases, aux paramètres de maille théorique, et à l'évolution de l'énergie libre du système par exemple. Les bases de données les plus utilisées pour réaliser des AHE/ACC sont les bases TCHEA. Au cours de ces travaux trois bases auront été testées : TCHEA1, TCHEA3 et TCHEA4, la précision entre les différentes bases de données et les analyses expérimentales sera discutée. En effet, il est nécessaire de réaliser des alliages expérimentalement afin de s'assurer de la précision des calculs CALPHAD.

2.4. Choix de la base de données

Les bases de données TCHEA ayant évoluées au cours de la thèse, il a fallu avant tout choisir celle susceptible de fournir des résultats cohérents afin de limiter les élaborations et l'étude de leur microstructure. Ce choix sera réalisé en étudiant une famille quinaire particulière, la famille $(CrFeNi)_{100-x-y}Mo_xTi_y$ où les concentrations en chrome, fer et nickel sont égales et qui possède des microstructures complexes. Ainsi, la composition de référence, $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ sera recuite à trois températures différentes (1173 K, 1273 K et 1373 K) de façon à atteindre l'équilibre thermodynamique. Les microstructures observées seront comparées aux prévisions CALPHAD obtenues à l'aide des différentes bases TCHEA. Enfin, trois autres compositions de la même famille $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ et $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ seront recuites à une seule température, 1173 K, et là encore comparées aux calculs CALPHAD.

2.4.1. Les différentes bases de données pour les calculs CALPHAD

En fait, seule la comparaison des résultats entre les bases TCHEA1 et TCHEA4 (base la plus récente au moment de la rédaction) pour certaines compositions de l'alliage $(CrFeNi)_{100-x-y}Mo_xTi_y$ sera proposée dans les sections suivantes. Ainsi, la base TCHEA3 ne sera pas détaillée ici, car après une analyse des différents diagrammes binaires et ternaires qui la composent, le diagramme ternaire FeCrMo est erroné pour cette base ; la phase σ étant absente alors que sa présence a été confirmée expérimentalement Figure 37 [140]. Cette erreur a, par la suite, été corrigée dans la base TCHEA4. Les calculs effectués avec la base TCHEA3 sont donc erronés et sous-estiment fortement la fraction de phase σ. Aucun calcul réalisé avec la base TCHEA3 ne sera présenté car l'erreur introduite entraîne une forte sous-estimation de la fraction de phase σ dans toutes les compositions de la famille d'alliages (CrFeNi)MoTi. Même si les diagrammes ternaires obtenus avec les bases TCHEA1 et TCHEA4 ne sont pas rigoureusement identiques à ceux déterminés expérimentalement, ils restent proches des résultats expérimentaux. C'est pourquoi seules ces deux bases de données seront investiguées.

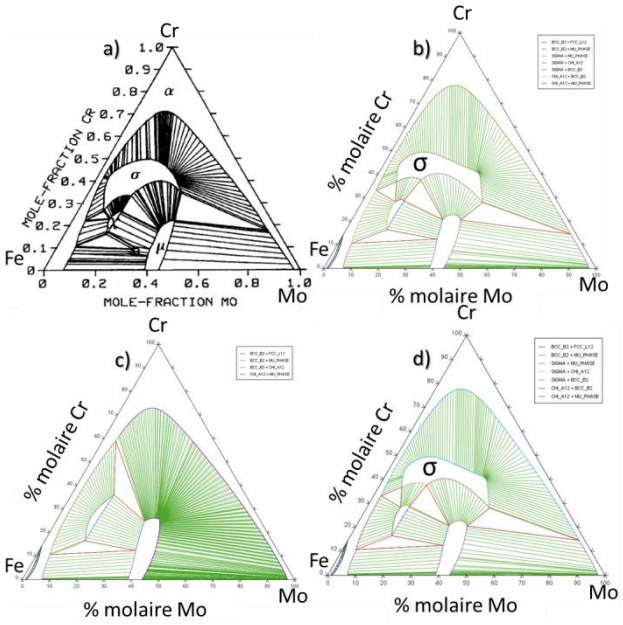

Figure 37 : Diagramme ternaire FeCrMo à 1273 K : a) déterminé expérimentalement [140], b) calculé avec la base TCHEA1, c) calculé avec la base TCHEA3, d) calculé avec la base TCHEA4.

Ces deux bases, TCHEA1 et TCHEA4 s'appuient toutes les deux sur 10 diagrammes ternaires dont les données seront extrapolées afin de réaliser des systèmes plus complexes. Dans le cas de la famille d'alliages $(CrFeNi)_{100-x-y}Mo_xTi_y$, certains de ces diagrammes sont déjà des extrapolations partielles voire totales de systèmes binaires (Tableau 7). Ainsi la base TCHEA4 est censée fournir des résultats plus fiables car elle est mieux renseignée. On peut aussi remarquer que pour les deux bases, ce sont en général les ternaires contenants à la fois du molybdène et du titane qui sont les moins bien évalués. Cela s'explique par la faible quantité d'alliages commerciaux qui contiennent à la fois une quantité importante de molybdène et de titane.

a)

Ternaire de la base TCHEA1		
Evalué en totalité	**Partiellement évalué**	**Non évalué**
CrFeMo	CrFeTi	CrMoTi
CrFeNi	FeMoTi	MoNiTi
CrMoNi	FeNiTi	
CrNiTi		
FeMoNi		

b)

Ternaire de la base TCHEA4		
Evalué en totalité	**Partiellement évalué**	**Non évalué**
CrFeMo	CrFeTi	MoNiTi
CrFeNi	CrMoTi	
CrMoNi	FeMoTi	
CrNiTi		
FeMoNi		
FeNiTi		

Tableau 7 : Qualité de l'évaluation des ternaires pour les bases de données a) TCHEA1 et b) TCHEA4 du logiciel Thermocalc®

2.4.2. Alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ recuit à l'équilibre

Les diagrammes de refroidissement pour la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ sont présentés sur la Figure 38. Il est possible de noter des différences majeures entre les deux calculs. Pour la base TCHEA1, les phases σ et FCC se forment au cours de la solidification, la phase σ étant la première à solidifier, et au cours du refroidissement la phase Ni_3Ti précipite à son tour au détriment de la phase FCC (Figure 38.a). En revanche, pour la base TCHEA4 (Figure 38.b), des phases FCC et BCC vont se former au cours de la solidification, ces deux phases se transformant en partie en Ni_3Ti et σ à partir d'une température légèrement inférieure à 1373 K. Par ailleurs, la phase σ nouvellement formée devrait se décomposer en une deuxième phase σ et une nouvelle phase BCC à plus basse température.

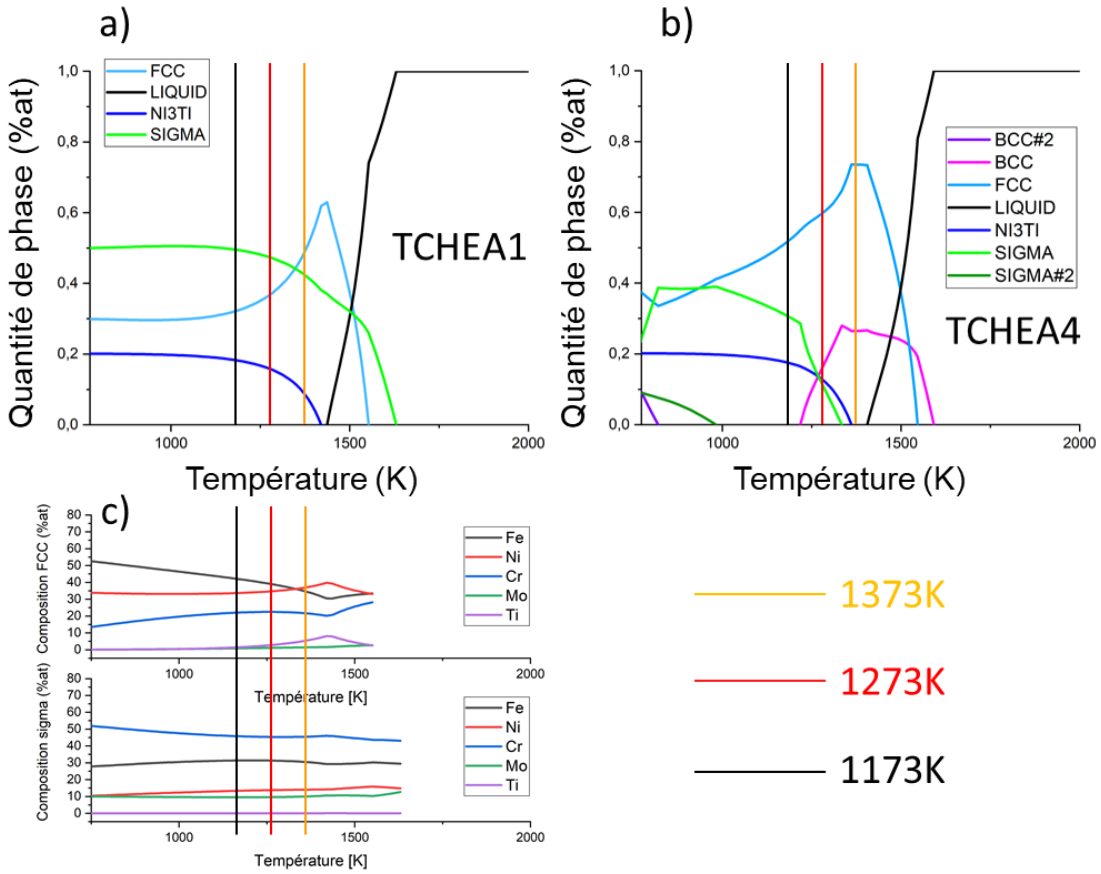

Figure 38 : Diagrammes de refroidissement de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ calculés avec les bases de données a) TCHEA1, b) TCHEA4 c) Évolution de la composition des phases FCC et σ en fonction de la température (base TCHEA1). Les traits verticaux symbolisent les différentes températures auxquelles les recuits ont été effectués.

Ainsi, la différence principale entre les résultats de ces bases de données est la stabilité de la phase σ à haute température. Selon la base TCHEA4, une phase BCC se forme en premier et va se transformer en phase σ au cours du refroidissement. Alors que pour la base TCHEA1, la phase BCC ne se forme pas et la phase σ est stable sur l'ensemble du domaine de température étudié. C'est pourquoi trois températures ont été sélectionnées pour effectuer les recuits, 1173 K, 1273 K et 1373 K, avec des temps de maintien respectifs de 18 jours, 6 jours et 6 jours afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Il sera alors possible de déterminer si la phase BCC ou σ se forme à haute température (1373 K).

L'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ a été élaboré par fusion par induction dans un creuset à secteur à partir de grenaille ou de lingotins des éléments purs puis mis en forme à l'aide d'un four à arc (section 2.2.3) et enfin recuit en ampoules scellées sous vide secondaire. Les microstructures obtenues à ces trois températures ainsi que les analyses des différentes phases en présence par DRX et EBSD sont présentées sur la Figure 39. Le diffractogramme montre qu'après un recuit de 6 jours à 1373 K (Figure 39.a), l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ est composé uniquement des phases σ et FCC qui correspondent respectivement aux zones claires (phase σ) et aux zones sombres (phase FCC) des micrographies électroniques. On constate que les calculs CALPHAD effectués avec la base TCHEA4 sont erronés car les phases calculées à l'équilibre sont les phases FFC+BCC, en désaccord avec les observations expérimentales (Figure 38.b et Figure 39.a). En revanche, avec la base TCHEA1, la simulation prévoit à 1373 K, 47,3% de phase σ, 43,7% de phase FCC et 9% de Ni_3Ti, or expérimentalement à cette température, on observe 35,2% de phase σ, 64,8% de phase FCC et la

phase Ni_3Ti n'est pas présente (Figure 39.a et Tableau 8). Les quantités des phases FCC et σ obtenues par simulation sont donc compatibles avec celles de la cartographie EBSD de la Figure 39.a même si le composé Ni_3Ti n'est pas détecté en EBSD. De plus, les pourcentages de phases mesurés grâce à l'analyse EBSD semblent correspondre à celles que l'on pourrait obtenir par simulation avec la base TCHEA1 pour une température un peu supérieure à 1373 K, ce qui impliquerait de décaler le diagramme de la Figure 38.a, donc les transformations de phases, vers les basses températures d'environ 50 K.

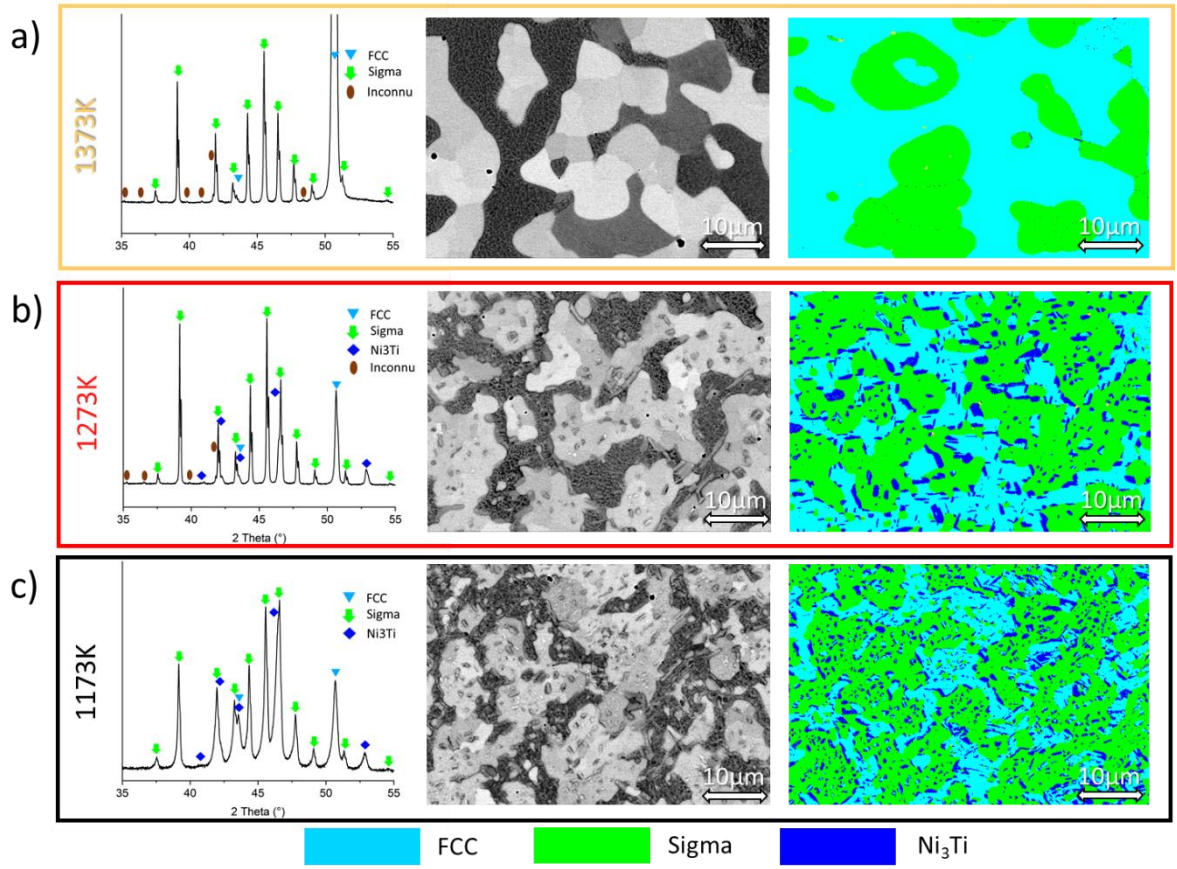

Figure 39 : Caractérisation de l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ élaboré en fusion par induction et après différents recuits : a) 6 jours à 1373 K, b) 6 jours à 1273 K, c) 18 jours à 1173 K. (Gauche) DRX, (centre) cliché MEB-BSE, (gauche) cartographie EBSD.

Après le recuit de 6 jours à 1273 K, le diffractogramme de la Figure 39.b indique la présence des phases σ, FCC et Ni_3Ti, en accord qualitatif avec les simulations CALPHAD réalisées avec la base TCHEA1 (Figure 38.a) mais, là encore, en désaccord avec celles menées avec la base TCHEA4 (Figure 38.b). Le cliché électronique présente des contrastes similaires au précédent (Figure 39.a) avec la phase FCC en sombre, la phase σ en clair, mais aussi la phase Ni_3Ti, difficilement discernable, en gris. L'analyse des phases en EBSD est bien plus parlante et l'on constate que la microstructure est plus fine que pour le recuit à 1373 K, on identifie clairement la présence de la phase Ni_3Ti. On peut remarquer que cette dernière s'est formée à partir de la phase FCC, en accord avec la diminution du pourcentage de titane et de nickel dans la phase FCC au cours de sa formation (Figure 38.c.) et que Ni_3Ti précipite principalement à l'interface FCC/σ (germination hétérogène) mais aussi dans la phase FCC (germination homogène) en accord avec le diagramme de refroidissement de la Figure 38.a. obtenu avec la base de données TCHEA1. Enfin pour le recuit le plus long (18 jours) à la plus basse température (1173 K), les observations sont identiques à celles réalisées à 1273 K mais avec une microstructure encore plus fine.

Les échantillons recuits à 1273 K et 1373 K présentent tous deux un dédoublement des pics de diffraction, principalement de la phase σ, qui correspondent à la diffraction de la raie $\lambda_{K\alpha 2}$ de l'anticathode cuivre (Figure 39.a, b). En conclusion, pour la nuance $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ il convient d'utiliser la base de données TCHEA1 pour que les calculs CALPHAD soient en accord avec les observations expérimentales réalisées. Un décalage du diagramme calculé d'environ 50 K vers les basses températures est tout de même nécessaire afin d'obtenir une concordance entre simulation et observations expérimentales.

2.4.3. Evaluation de la base TCHEA1 pour les compositions $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$

Les diagrammes de refroidissement calculés par la méthode CALPHAD avec la base de données TCHEA1 pour les compositions $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ de la famille $(CrFeNi)_{100-x-y}Mo_xTi_y$ sont représentés sur la Figure 40. Pour la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, la phase σ se forme en premier au cours de la solidification, la fin de la solidification correspond à un eutectique entre la phase σ, la phase de Laves C14 et le composé intermétallique Ni_3Ti. On peut noter qu'à partir de 800 K environ une phase BCC est susceptible se former à l'état solide (Figure 40.a).

La lecture du diagramme de refroidissement de la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ est moins simple car la Figure 40.b montre qu'une phase BCC se forme en premier dans le liquide pour disparaître ou se transformer avant la fin de la solidification. En faisant abstraction de cette première phase BCC, la solidification de l'alliage $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ se déroule de manière quasi analogue à celle de la nuance $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$. Une phase σ, proeutectique cristallise en premier suivie de la formation d'une phase de Laves C14, elle aussi proeutectique, la température de fusion de cet alliage étant plus faible que celle de la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$. La fin de la solidification reste identique avec la précipitation de l'eutectique entre la phase de Laves C14, la phase σ et Ni_3Ti. La formation de la phase BCC à l'état solide devrait avoir lieu, selon les calculs vers 1250 K, c'est à dire à beaucoup plus haute température que pour la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$. Enfin, la diminution de la teneur en molybdène de la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ par rapport à celle de l'alliage $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ conduit à une diminution importante de la phase σ et à une augmentation notable de la phase de Laves C14, la fraction volumique du composé intermétallique Ni_3Ti restant du même ordre de grandeur.

Le diagramme de refroidissement de la nuance $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ présente une forme totalement différente (Figure 40.c). La forte teneur en molybdène est responsable de la formation d'une importante fraction volumique de phase σ au cours de la solidification (plus de 60%) ainsi que d'une forte diminution des fractions de phases FCC et Ni_3Ti.

Afin d'apprécier les calculs effectués avec la base de données TCHEA1, des recuits de 18 jours à 1173K ont été effectués pour les trois compositions $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ et $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$, élaborées par fusion laser en creuset. La température de 1173K, l'une des trois précédentes (section 3.2.3), a été choisie afin de conforter ou non la présence d'une phase BCC à l'équilibre pour la nuance $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$, en supposant que l'équilibre thermodynamique soit atteint au bout de 18 jours de traitement. Les microstructures des différents alliages après recuit sont présentées sur la Figure 41.

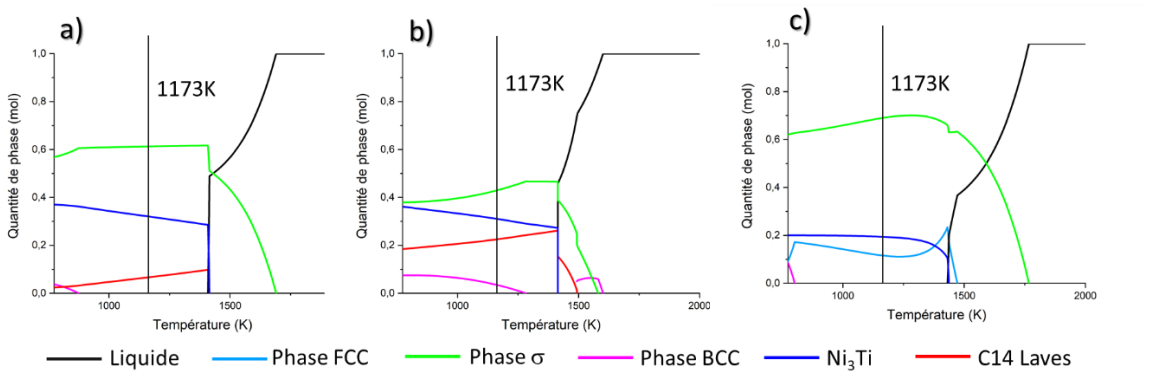

Figure 40 : Diagrammes de refroidissement calculés avec la base de données TCHEA1. a) $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, b) $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ et c) $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$.

Après le recuit, les DRX effectuées sur les différentes nuances montrent que les alliages $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ et $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ sont composés de trois phases : σ, Ni_3Ti et C14 avec une augmentation de l'intensité des pics relatifs à Ni_3Ti et C14 pour la nuance moins riche en molybdène (Figure 41.a, b). De même, on identifie les phases σ, Ni_3Ti et FCC pour la dernière composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ (Figure 41.c). Cependant, aucune phase BCC n'est détectée pour l'alliage $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ contrairement aux prévisions CALPHAD. Les clichés MEB-BSE et les cartographies EBSD précisent ces résultats (Figure 41).

Pour ces trois nuances, la phase σ est bien la première à se former sous forme dendritique dans le liquide (Figure 40 et Figure 41). C'est donc la fraction volumique de cette phase et la microstructure de la zone interdendritique qui vont différentier les alliages. Dans le cas de la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, cette zone interdendritique eutectique est bien composée des phases Ni_3Ti et C14. Cependant, deux types de phase C14 de Laves ont été identifiés sur les clichés MEB-BSE, une première, fine avec un contraste très clair et une seconde avec un contraste plus sombre, elles sont toutes deux de tailles similaires. Cela indique une différence de composition marquée entre ces phases, différence confirmée par des analyses EDS. Par ailleurs, des aiguilles et des nodules de Ni_3Ti sont observés au sein de la phase σ, ils peuvent être dus à une réduction de la sursaturation en Ni et/ou en Ti de la phase σ lors du retour à l'équilibre à la température d'homogénéisation de 1173 K (Figure 41.a). De plus, on identifie sur la cartographie EBSD (Figure 41.a), pour ces trois alliages élaborés par induction, la présence d'un composé de type TiN qui provient des pollutions présentes dans les matières premières utilisées.

La microstructure du composé $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ recuit à 1173 K est proche de celle de la nuance précédente. On observe cependant, en accord avec le diagramme de refroidissement simulé, deux phases proeuctectiques, la phase σ et la phase de Laves C14 (grandes plages rouges sur la cartographie EBSD de la Figure 41.b). La zone interdendritique se compose de l'eutectique entre les phases C14, σ et Ni_3Ti qui a déjà été observée pour la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$. Là encore, il est possible de noter la présence d'aiguilles de phase Ni_3Ti dans la phase σ. La phase BCC calculée n'a pas, comme en DRX, été identifiée en MEB ou sur les cartographies EBSD.

La microstructure de la nuance $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ est constituée, après le recuit de 18 jours à 1173K, des phases σ, FCC, Ni_3Ti mais aussi d'une phase de Laves identifiée sur les cartographies EBSD et non prévue par le calcul. La matrice de l'alliage est principalement composée de la phase σ avec là encore une morphologie dendritique, cette phase est présente en quantité plus importante (Figure 41.c) que dans les autres compositions. Dans la zone interdendritique, un mélange des phases FCC, C14 et Ni_3Ti

est visible. Des aiguilles très fines sont aussi observées dans la phase σ et sont supposées être le composé intermétallique Ni_3Ti.

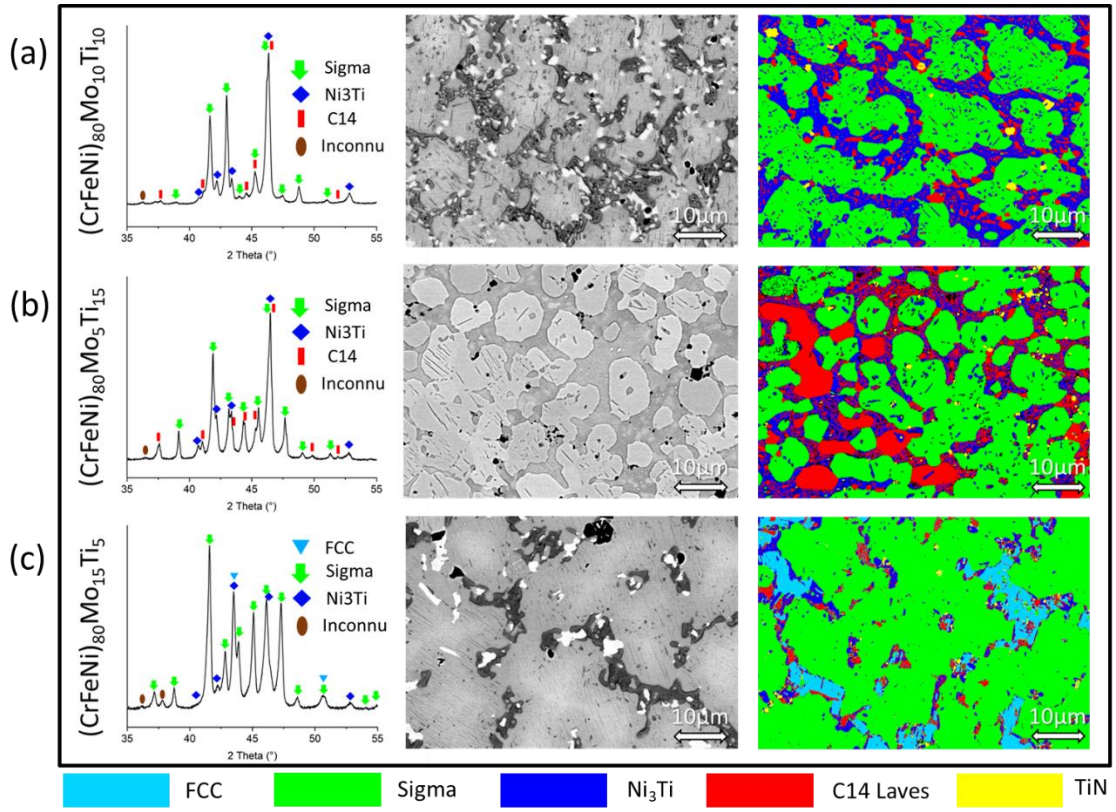

Figure 41 : DRX (gauche), Cliché MEB-BSE (centre) et cartographie EBSD (droite) des alliages élaborés par fusion laser en creuset par induction et recuit 18 jours à 1173 K. a) $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, b) $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ et c) $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$.

Si les calculs CALPHAD correspondent assez bien aux microstructures observées à l'équilibre à 1173 K pour ces trois alliages, quelques divergences subsistent. En particulier, la phase BCC qui doit cristalliser la première dans le liquide pour la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ semble ne pas exister. De même la seconde phase BCC qui devrait se former à partir de 1250 K environ pour le même alliage n'est pas détectée pour un recuit de 18 jours à 1173 K. Peut-être aurait-il aurait fallu réaliser des recuits de plus longues durées et/ou à plus basses températures afin de vérifier si cette phase BCC précipite réellement mais à une température inférieure ou si elle ne se forme pas. Enfin, pour la nuance $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ les calculs CALPHAD prévoient à 1173 K la présence de trois phases (σ, FCC, Ni_3Ti) alors que l'on parvient à en identifier une quatrième (C14) sur les cartographies EBSD.

2.4.4. Pourcentage et compositions des phases à l'équilibre

Le Tableau 8 rassemble les pourcentages et la composition des phases observées expérimentalement et calculées pour les quatre alliages de la famille CrFeNiMoTi recuits. En premier lieu, on constate que la fraction volumique du composé intermétallique Ni_3Ti est systématiquement surévaluée dans les calculs par rapport à la fraction mesurée sur les cartographies EBSD pour les Figure 39 et Figure 41. Cette divergence peut en partie s'expliquer par le faible nombre de mesures de fraction volumique mais aussi par une possible inexactitude de la base de données qui considère que la solubilité du titane dans la phase σ est nulle ou non significative aux trois températures des recuits. Or expérimentalement on observe une solubilité de Ti dans σ, certes faible mais réelle ; solubilité qui augmente avec la température mais aussi avec la concentration nominale en titane de l'alliage. Le titane dissous dans la phase σ ne peut alors plus contribuer à la formation du composé intermétallique Ni_3Ti. Ce dernier ne présente pas d'écart à la stœchiométrie important que pour le

fer, cet écart calculé étant cependant plus élevé que celui mesuré. En revanche, le chrome quant à lui est peu soluble et le molybdène quasiment pas dans Ni_3Ti, l'accord entre calcul et expérience étant bon pour ces deux éléments. De même, lorsque la phase FCC est présente, on mesure une concentration en titane légèrement supérieure à celle calculée, ce qui, là encore, contribue à une surévaluation de la fraction volumique de Ni_3Ti dans les calculs. Pour l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ recuit à la température de 1373K, les concentrations en titane mesurées dans les phases σ et FCC sont suffisantes pour limiter voire empêcher la formation du composé intermétallique Ni_3Ti à cette température comme cela est observé.

Malgré ces légères divergences, la simulation CALPHAD avec la base TCHEA1 reste généralement cohérente avec les mesures expérimentales. Néanmoins, le désaccord s'amplifie de façon importante dès que la phase de Laves C14 est présente. Par exemple, pour la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, la seconde phase de Laves C14, plus riche en molybdène et en fer n'est pas calculée par la simulation CALPHAD. Cela s'explique probablement par une mauvaise définition de la base de données, comme cela est présenté sur le Tableau 7. En effet, les diagrammes ternaires extrapolés à partir des diagrammes binaires et/ou des diagrammes ternaires contenant à la fois du molybdène et du titane sont les moins bien définis et peuvent être la cause de cet écart.

Température de recuit (K)	Alliage	Expérimental							Calcul						
		Nature des phases	%Volumique	Composition (at%)					Phase	%Volumique	Composition (at%)				
				Ti	Cr	Fe	Ni	Mo			Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
1173	$(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$	Fcc	28,1	1,9	22,8	38,9	34,8	1,5	Fcc	31,3	1,5	22,1	41,9	33,7	0,8
		σ	57,2	1,7	40,9	32,9	16,6	7,8	σ	50,7	0,0	45,8	31,4	13,4	9,5
		Ni3Ti	14,7	21,3	4,0	6,4	68,2	0,0	Ni3Ti	18,0	24,6	1,3	5,7	68,4	0,0
	$(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$	σ	60,7	2,5	40,0	36,3	7,8	13,3	σ	63,5	0,0	42,6	32,1	9,2	16,1
		Ni3Ti	27,9	22,5	3,8	7,0	65,9	0,9	Ni3Ti	30,2	24,8	1,3	10,9	63,0	0,0
		C14	11,4	12,3	22,1	28,9	24,5	12,3	C14	6,3	30,5	2,1	52,3	13,5	1,7
		C14#2		12,0	19,1	37,5	11,7	19,7							
	$(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$	σ	60,7	3,9	45,3	37,3	7,7	5,8	σ	44,9	0,0	51,7	28,4	8,7	11,1
		Ni3Ti	15,7	24,3	2,3	5,5	67,8	0,1	Ni3Ti	30,5	24,9	2,4	8,8	63,8	0,0
		C14	23,6	21,8	16,9	38,2	15,4	7,8	C14	21,5	32,2	4,3	49,1	13,9	0,6
		BCC	0,0						Bcc	3,1	0,1	80,1	17,2	1,1	1,5
	$(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$	Fcc	10,3	3,5	18,2	34,0	40,9	3,4	Fcc	10,6	2,0	14,9	48,0	33,1	1,9
		σ	77,8	1,0	33,4	30,7	16,8	18,1	σ	71,6	0,0	35,9	28,7	14,1	21,4
		Ni3Ti	6,6	22,9	1,9	4,1	71,1	0,0	Ni3Ti	17,7	24,6	0,8	6,8	67,7	0,1
		C14	5,3	1,5	19,2	28,7	15,9	34,6							
1273	$(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$	Fcc	31,4	3,4	23,4	35,4	35,9	1,9	Fcc	35,6	2,9	22,5	38,7	34,8	1,1
		σ	56,2	1,6	41,3	32,7	16,7	7,8	σ	48,6	0,0	45,3	31,3	13,8	9,6
		Ni3Ti	12,4	22,6	2,8	5,6	69,1	0,0	Ni3Ti	15,7	24,5	1,8	6,6	67,1	0,1
1373	$(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$	Fcc	64,8	6,1	22,7	29	39,7	2,5	Fcc	47,3	5,7	21,5	34	37,3	1,4
		σ	35,2	3,2	39,2	28,5	20,2	8,9	σ	43,7	0,0	45,5	30,3	14,1	10,1
		Ni3Ti	0,0						Ni3Ti	9,0	24,4	2,5	7,3	65,7	0,1

Tableau 8 : Fraction volumique et composition expérimentale et calculée avec la base TCHEA1 pour les échantillons recuits à différentes températures. Les compositions ont été mesurées en MEB-EDS.

De même, on peut noter des écarts très importants sur la composition de la phase de Laves C14 entre valeurs simulées et expérimentales, mais aussi entre les valeurs expérimentales elles-mêmes. En effet, une fraction de fer d'environ 50 at% est calculée pour la phase C14 ce qui est très loin de la fraction mesurée comprise entre 29 et 38 at% en fonction des nuances. Des écarts de compositions sont alors logiquement présents pour les quatre autres éléments des alliages, écarts qui peuvent devenir très importants pour le molybdène par exemple et qui sont probablement causés par des lacunes de la base de données. Il semble donc que la composition de la phase de Laves C14 soit particulièrement mal définie dans la base TCHEA1 causant, lorsqu'elle est présente dans la microstructure, des erreurs à la fois sur les fractions de phases mais aussi sur la composition des phases. Cependant, c'est bien cette base de données qui fournit les résultats les plus proches des observations expérimentales dans le cas de la famille d'alliages (CrFeNi)MoTi.

Récapitulatif :

- Des comparaisons entre des calculs CALPHAD avec différentes bases de données et des observations microstructurales sur des échantillons recuits à haute température ont été réalisées ;

- Pour toutes les compositions testées, les calculs sont plus proches des observations expérimentales en utilisant la base TCHEA1 ;
- Il a été possible de comprendre des mécanismes de formation des microstructures de plusieurs compositions ;
- Les calculs sont en accord relatif avec les mesures expérimentales ;
- Les principales erreurs sont obtenues sur les phases de Laves C14 et dans une moindre mesure sur le composé Ni_3Ti ;
- **On utilisera donc la base TCHEA1 pour réaliser les calculs nécessaires au « screening » des compositions.**

2.5. Conclusions

2.5.1. Démarche du travail

Comme cela a été présenté au début de ce chapitre, un point clé de ce travail est l'étude de la microstructure des AHE/ACC en fonction de leur composition.

L'étude de ce paramètre peut s'effectuer en couplant des calculs CALPHAD avec des observations expérimentales. Ainsi la méthode CALPHAD est utilisée afin d'estimer les phases présentes pour un nombre important de compositions. Les plus prometteuses seront ensuite élaborées afin d'étudier en détail la microstructure et aussi la morphologie des phases qui n'est pas accessible en utilisant la méthode CALPHAD. Un schéma récapitulatif de la démarche scientifique de cette thèse est présenté Figure 42. Par soucis d'efficacité, un nombre important de compositions sera étudié en utilisant des calculs CALPHAD afin de réduire le nombre d'échantillons à analyser et d'étudier un nombre raisonnable de famille d'alliages.

De cette manière, des échantillons parmi dix familles d'alliages seront réalisés. Il est connu qu'une dureté importante est requise pour obtenir un bon comportement tribologique, il devient alors possible de diminuer encore le nombre d'alliages à étudier en utilisant l'analyse de leur dureté.

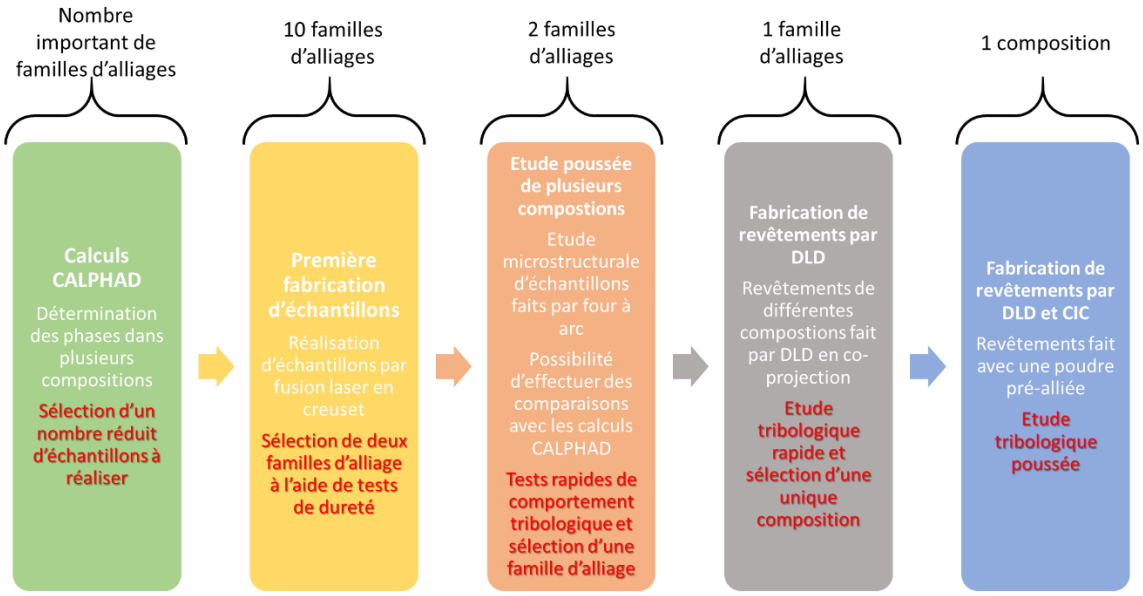

Figure 42 : Schéma de la démarche expérimentale de la thèse

En réduisant le nombre de familles à deux, il est concevable de fabriquer des échantillons par four à arc afin de s'intéresser à la microstructure de certaines compositions dans le but de comprendre les mécanismes entraînant leur dureté. De plus, le comportement tribologique de compositions fabriquées par fusion en creuset sera étudié.

Ces résultats permettront de déterminer une famille d'alliages qui sera fabriquée par DLD en co-projection. Par soucis d'efficacité, l'influence du procédé de fabrication sur le comportement sera abordée sur une seule composition considérée comme le meilleur remplaçant potentiel du Stellite®. Une fois encore, la microstructure sera étudiée tout comme le comportement tribologique.

Enfin, une seule composition est analysée après fabrication par CIC et DLD. Des tests tribologiques plus poussés seront effectués afin d'analyser les mécanismes d'usure des échantillons.

2.5.2. Récapitulatif de l'élaboration des alliages

Afin de faciliter la lecture de ce document, un récapitulatif des échantillons est présenté ici (Tableau 9). On peut ainsi voir les études qui ont été faites sur ces échantillons en fonction de la technique d'élaboration utilisée. De plus, il est important de noter que les échantillons fabriqués par projection laser ont été faits avec deux matières premières différentes. Une partie de ces échantillons a été faite par co-projection des trois poudres CrFeNi, Ti et Mo, alors que l'autre partie a ensuite été réalisée avec une poudre pré-alliée contenant les cinq éléments. C'est cette même poudre qui a aussi été utilisée en CIC.

Procédé	Sélection des échantillons	Etudes microstructurales	Etudes microstructurales et tribologiques
Fusion laser en creuset	$(CrFeNi)_{60}Mn_{20}Ti_{20}$ $(CrFeNi)_{90}Mn_5Ti_5$ $(CrFeNi)_{60}Mn_{20}V_{20}$ $(CrFeNi)_{90}Mn_5V_5$ $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Mn_{20}$ $(CrFeNi)_{90}Mo_5Mn_5$ $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$ $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ $(CrFeNi)_{60}Ti_{20}V_{20}$ $(CrFeNi)_{90}Ti_5V_5$		$(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$ $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ $(CrFeNi)_{65}Mo_{15}V_{20}$ $(CrFeNi)_{75}Mo_5V_{20}$ $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$
Fusion induction + four à arc		$(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$ $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$	
DLD			***$(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$*** ***$(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$*** ***$(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$*** ***$\underline{(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5}$***
CIC			***$\underline{(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5}$***

$(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$: co-projection de 3 poudres

$\underline{(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5}$: utilisation de poudre pré-alliée

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des échantillons réalisés au cours de la thèse

Récapitulatif :

- L'objectif de l'étude est de réduire le nombre de remplaçants possibles jusqu'à étudier une seule composition ;

- **Au cours du travail, les caractérisations réalisées deviennent plus précises en diminuant le nombre d'échantillons ;**
- On utilisera donc la base TCHEA1 pour réaliser les calculs nécessaires au « screening » des compositions ;
- Utilisation de deux procédés différents pour réaliser des revêtements : DLD et CIC.

Chapitre 3

3. Exploration des alliages et choix d'une composition.....62

3.1. Introduction..... 62
3.2. Sélection d'éléments d'alliage..... 62
3.2.1. Simulation CALPHAD de différentes compositions d'alliage..... 64
3.2.2. Recherche de phases durcissantes..... 64
3.3. Elaboration des six familles de composition retenues..... 67
3.3.1. Caractérisation microstructurale..... 67
3.3.2. Dureté des alliages..... 71
3.4. Caractérisation fine des familles : $(CrFeNi)_{100-x-y}Mo_xTi_y$ et $(CrFeNi)_{100-x-y}Mo_xV_y$..... 73
3.4.1. Diagrammes de refroidissement calculés..... 74
3.4.2. Caractérisation microstructurale..... 75
3.5. Essais de tribologie sur les nuances élaborées en creuset..... 83
3.5.1. Choix des nuances..... 83
3.5.2. Dureté..... 84
3.5.3. Essais de tribologie pion-disque..... 85
3.5.4. Conclusions..... 87
3.6. Revêtements par co-projection de poudre en DLD..... 88
3.6.1. Réalisation : limites et méthodes..... 88
3.6.2. Caractérisation microstructurale..... 90
3.6.3. Tests de tribologie sur des revêtements fabriqués par DLD..... 93
3.7. Résumé et conclusions..... 99

3. Exploration des alliages et choix d'une composition

3.1. Introduction

Une part importante des ACC présentés dans le premier chapitre possède encore du cobalt ou bien n'est pas utilisée pour revêtir un acier inoxydable. Il est donc nécessaire de déterminer une composition d'alliage qui pourrait revêtir ces aciers et qui ne contienne pas de cobalt. La stratégie retenue est de formuler des AHE/ACC sans renfort céramique (carbures, borures et nitrures…), cette possibilité ayant déjà été testée pour les alliages de type Norem ou Colmonoy sans réel avantage (1.2.2). Le durcissement escompté doit donc provenir de la présence de phases intermétalliques formées directement au cours de la construction du revêtement, la matrice FCC seule ne pouvant pas fournir une amélioration significative des propriétés tribologiques par rapport à celles des alliages base fer ou base nickel. Il est aussi possible de renforcer un alliage à l'aide d'une solution solide BCC.

Ce chapitre décrit la démarche et les résultats permettant l'exploration de différents ACC pour remplacer le Stellite®. La nature même des AHE/ACC donne accès à une très grande quantité de compositions. Il a d'abord été nécessaire de sélectionner un nombre restreint d'éléments compatibles avec l'application nucléaire visée. Ensuite, les calculs CALPHAD ont servi à simuler les phases présentes dans les alliages. Après leur fabrication, une analyse de dureté donne une estimation de l'impact des phases intermétalliques.

3.2. Sélection d'éléments d'alliage

Comme cela a été dit précédemment, l'objectif de ce travail est de remplacer les revêtements Stellite® dans les centrales nucléaires. Comme les pièces revêtues sont en acier inoxydable austénitique 316L, donc principalement composées de fer, de nickel et de chrome, il est nécessaire de favoriser la formation d'une liaison métallique entre le substrat et le revêtement. Ces trois éléments sont aussi présents dans plusieurs alliages conçus pour avoir un bon comportement tribologique. C'est pourquoi ces trois éléments ont été conservés dans la formulation finale. Cependant, la machine de projection laser ne possédant que 4 distributeurs de poudre, il est impossible de co-projeter cinq poudres. Il a donc été choisi d'utiliser une poudre atomisée équiatomique de CrFeNi et de faire varier la nature et le pourcentage des deux éléments d'addition M1 et M2, un choix qui limite le nombre de compositions possibles. Cette composition équiatomique ternaire ne présente aucune phase intermétallique (Figure 43). La simulation de son refroidissement à partir de l'état liquide montre la formation d'une phase FCC à haute température, dans laquelle précipite une phase BCC au cours du refroidissement. Ainsi, la présence des phases assurant la dureté et le « bon comportement » de l'alliage est gouvernée principalement par les deux éléments d'addition, limitant l'influence des compositions relatives en fer, nickel et chrome. L'étude porte donc sur des alliages de type $(CrFeNi)_{100-x-y}M1_xM2_y$ avec M1 et M2 des éléments métalliques différents de Fe, Ni ou Cr.

Le choix des éléments M1 et M2 est plus vaste. Ceux-ci doivent favoriser la formation de phases considérées comme dures avec le fer, le nickel, le chrome et l'autre élément d'alliage. Ce choix peut se porter sur de nombreux métaux voire des métalloïdes. Les éléments « précieux » ont été exclus (or, palladium, platine etc.) tout comme ceux à très bas point de fusion (étain, zinc etc..).

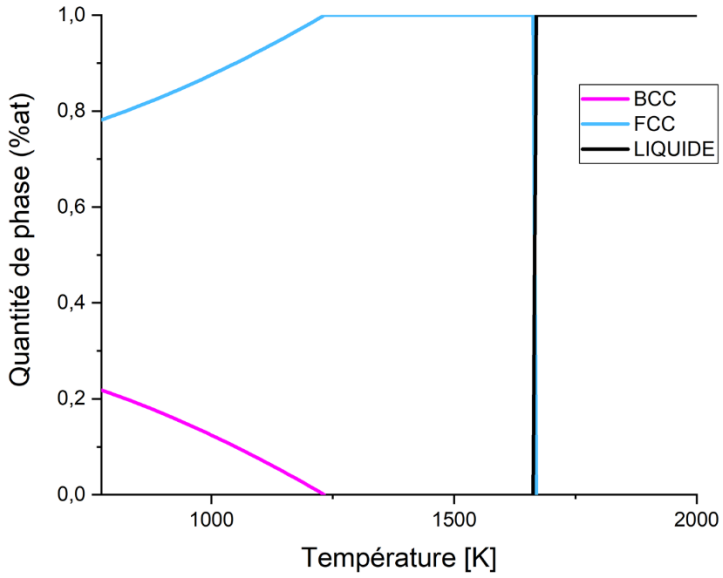

Figure 43 : Diagramme de refroidissement de l'alliage ternaire équiatomique CrFeNi calculé à l'aide de la base TCHEA1

Au regard de ces simples critères, les éléments Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta et W pourraient être de bons candidats. Certains de ces métaux sont onéreux sous forme de poudre et peu d'atomiseurs sont en mesure de réaliser des poudres de ces métaux purs en limitant les contaminations (principalement oxygène ou azote). On a donc retenu dans un premier temps les éléments Al, Ti, V, Mn et Mo.

	(CrFeNi)75M25				
Nature de l'élément M	**Al**	**Mn**	**Mo**	**V**	**Ti**
Phases présentes	BCC#1, BCC#2	BCC, FCC, σ	σ, FCC	BCC, FCC, σ	BCC, C14 Laves, Ni3Ti

	Phase intermétallique
	Plusieurs solutions solides
	Unique solution solide

Tableau 10 : Phases calculées à l'aide de Thermocalc entre 2273 K et 873 K en utilisant la base de données TCHEA1 pour des alliages de type $(CrFeNi)_{75}M_{25}$ en fonction de la nature de M.

Afin de mieux comprendre l'influence de chacun de ces éléments sur la microstructure, des simulations CALPHAD sur des alliages quaternaires $(CrFeNi)_{75}M_{25}$ ont été réalisées (Tableau 10). Ainsi, l'aluminium favorise la formation de la phase BCC, un effet qui a été particulièrement observé dans de nombreuses publications [114, 141–143]. Le vanadium et le manganèse privilégient la présence des phases σ et BCC et permettent encore la formation de la phase FCC. Le titane favorise l'obtention des phases BCC, C14 Laves et Ni_3Ti. Le molybdène facilite la constitution de la phase σ. La formation des composés intermétalliques est renforcée par les interactions entre les éléments M1 et M2 mais aussi avec le fer, nickel et chrome qui composent le reste de l'alliage, en particulier le chrome et le fer qui favorisent l'existence de la phase σ.

A l'issue de cette section 3.2, deux familles d'alliages seront sélectionnés afin d'effectuer une étude plus poussée de la microstructure et du comportement tribologique de plusieurs compositions de ces familles.

3.2.1. Simulation CALPHAD de différentes compositions d'alliage

Les calculs sur les alliages quinaires se sont déroulés au début de la thèse et ont été réalisés avec la base de données TCHEA1, seule base de données conçue pour les alliages à haute entropie [144] à ce moment. Cette base est supposée être une version améliorée de la base TCNI (pour les alliages base nickel) avec des données supplémentaires sur les centres des diagrammes de phases peu utilisés pour les alliages conventionnels. Depuis les bases TCHEA3 et TCHEA4 ont été proposées. Néanmoins, une étude des différentes bases de données (section 2.4) a conclu que les calculs effectués avec la base TCHEA1 donnaient les résultats les plus proches des observations expérimentales, du moins pour la famille $(CrFeNi)_{100-x-y}Mo_xTi_y$.

3.2.2. Recherche de phases durcissantes

Dans un premier temps, le calcul des phases prévues pour le Stellite6® par la méthode CALPHAD peut se révéler intéressant. Aussi, une courbe de refroidissement de la composition de la Stellite6® à l'équilibre thermodynamique est présentée sur la Figure 44. Thermocalc ne propose pas de base cobalt. De plus, la base TCHEA1 ne comprend pas de données sur la formation de carbures. Les résultats obtenus sont similaires pour les bases TCNI9 et TCHEA4. Généralement, le Stellite 6 possède une fraction volumique de carbure d'environ 20% [145]. Une fraction similaire de carbures M_7C_3 et $M_{23}C_6$ a été calculée entre 1600 K et 950 K. Cependant, les échantillons observés expérimentalement sont principalement fabriqués dans des conditions hors équilibre, ce qui limite la validité de ces comparaisons. De plus, aucune base de données spécifique aux alliages base cobalt n'ayant été développée, les comparaisons entre la simulation et les observations expérimentales s'avèrent moins fiables. En effet, certaines phases calculées ne sont pas observées expérimentalement, comme la décomposition de la phase FCC, la phase R, la phase σ ou la phase HCP. Cette dernière n'est observée expérimentalement que lors de l'application d'une contrainte de frottement par exemple.

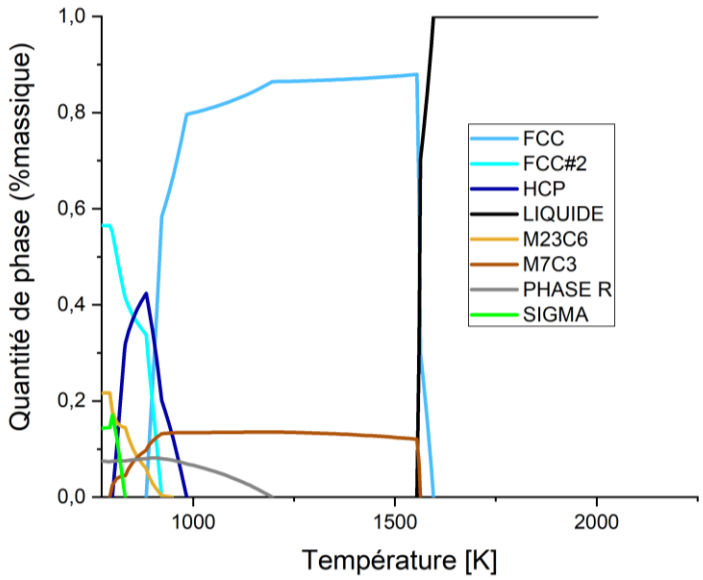

Figure 44 : Courbe de refroidissement du Stellite6® effectuée avec la base TCNI9

Malgré cela, la fraction de carbures a été correctement calculée. Obtenir une fraction similaire de phase peut se révéler intéressant pour le choix d'une composition. Cependant, l'absence de carbone dans la réalisation des ACC ne permet pas d'obtenir des phases dures de même nature et il peut alors être difficile d'obtenir des phases conférant un niveau de dureté proche de celle des carbures M_7C_3 et $M_{23}C_6$. En effet, la dureté de ces carbures, dans le cas du chrome, est comprise entre 1050 Hv et 1500 Hv [146], alors que pour la phase σ, la dureté est comprise entre 600 Hv et 700 Hv dans un

acier inoxydable [147] par exemple. Ainsi, lorsque les phases dures obtenues ont une dureté inférieure à celle des carbures de chrome, il semble raisonnable d'obtenir des ACC avec des fractions volumiques de phases dures supérieures à 20% afin d'atteindre un niveau de dureté global suffisant.

C'est dans cette optique que des diagrammes de refroidissement pour seize compositions de type $(CrFeNi)_{100-x-y}M1_xM2_y$ ont été réalisés, avec (x,y) ∈ [5-20at%] en effectuant des variations de x et y de 5% avec Mi = Al, Ti, V, Mn et Mo. Les phases présentes dans ces alliages pour des températures supérieures à 873 K pour les cent-soixante calculs sont indiquées dans le Tableau 11. Hormis une composition pour laquelle le calcul ne convergeait pas une seconde constituée d'une unique solution solide, et quinze autres présentant plusieurs solutions solides, les cent-quarante-trois restantes contiennent au moins une phase intermétallique. Six phases intermétalliques différentes ont été recensées dans ces simulations :

- la phase σ de structure tétragonale [148], présente dans de très nombreux systèmes binaires ou ternaires comme : Fe-Cr, Fe-Cr-Mo au HEA [149]. Cette phase est commune à tous les ACC comportant du molybdène, du manganèse et du vanadium.
- la phase de Laves C14 de structure hexagonale de type $P6_3/mmc$ avec une stœchiométrie de type AB_2 [150] ou $MgZn_2$ correspond à de nombreux composés intermétalliques [151, 152]. Elle est surtout présente pour de nombreuses compositions qui contiennent du titane.
- la phase μ de structure hexagonale avec une symétrie rhomboédrique peut revêtir différentes compositions comme par exemple $Fe_{58}Mo_{42}$ ou $Fe_{20}Ni_{34}Mo_{46}$ [153]. On peut la retrouver dans des alliages base nickel comme le Hastelloy C-276 [154]. Elle est surtout prédite pour les compositions qui contiennent du molybdène.
- la phase Ni_3Ti de structure hexagonale de type $P6_3/mmc$ (D024) [155] peut se trouver dans des aciers Maraging [156] ou dans les superalliages base nickel où elle est dénommée η [157].
- une phase de type D019 de structure hexagonale de type $P6_3/mmc$ qui correspond principalement à Ti_3Al [158]. Cependant cette phase est aussi calculée dans des compositions sans aluminium. Il est donc raisonnable de penser que l'atome d'aluminium de cette structure peut être substitué par d'autres éléments.
- une phase HL21 dite de Heusler de type $MnCu_2Al$ [159]. Cette structure cubique de type $L2_1$ ($Fm\bar{3}m$) a été uniquement calculée pour la composition TiAl. En effet une phase de Heusler de type Ni-Ti-Al a été identifiée dans la littérature [160].

	$(CrFeNi)_{100-x-y}M1_xM2_y$									
x-y composition (%at)	**MnAl**	**MnTi**	**MnV**	**MoAl**	**MoMn**	**MoTi**	**MoV**	**TiAl**	**TiV**	**VAl**
20-20	BCC, σ	BCC, C14, FCC, σ	BCC, FCC	BCC, σ, mu	FCC, sigma	BCC, C14, σ	BCC, FCC, σ	BCC, H_L21, C14	BCC, C14, Ni3Ti, FCC	BCC, σ
20-15	BCC, σ	BCC, C14, FCC, σ, Ni3Ti	BCC, FCC	BCC, σ, mu	FCC, sigma	BCC, C14, FCC	BCC, FCC, σ	BCC, H_L21, C14	BCC, C14, Ni3Ti	BCC, σ
20-10	BCC, FCC, σ	BCC, C14, FCC, σ, Ni3Ti	BCC, FCC, σ	BCC, σ, FCC, mu	FCC, sigma	BCC, C14, Ni3Ti	BCC, FCC, σ	BCC, H_L21, C14	BCC, C14, Ni3Ti	BCC, σ, FCC
20-5	BCC, FCC, σ	BCC, FCC, Ni3Ti, σ	BCC, FCC, σ	σ, FCC, BCC	FCC, sigma	σ, Ni3Ti, FCC	FCC, σ	BCC, C14, H_L21, Ni3Ti	BCC, C14, Ni3Ti	BCC, FCC, σ
15-20	BCC, σ	BCC, C14, FCC, σ, Ni3Ti	BCC, FCC	BCC, σ, mu	FCC, sigma	BCC, C14, σ, Ni3Ti, D019	BCC, FCC, σ	BCC, H_L21	BCC, C14, Ni3Ti	BCC, σ
15-15	BCC, σ	BCC, C14, FCC, σ, Ni3Ti	BCC, FCC	BCC, σ, mu	FCC, sigma	BCC, C14, σ, Ni3Ti	BCC, FCC, σ	BCC, H_L21, C14	BCC, C14, Ni3Ti	BCC, σ
15-10	BCC, FCC, σ	BCC, C14, FCC, σ, Ni3Ti	BCC, FCC	σ, BCC, FCC	FCC, sigma	σ, C14, Ni3Ti	BCC, FCC, σ	BCC, C14, H_L21, Ni3Ti, σ	BCC, C14, Ni3Ti, σ	BCC, FCC, σ
15-5	BCC, FCC, σ	BCC, FCC, Ni3Ti	BCC, FCC	σ, FCC, BCC	FCC, sigma	σ, FCC, Ni3Ti	FCC, σ	BCC, C14, H_L21, Ni3Ti, sigma	BCC, C14, Ni3Ti, σ	BCC, FCC, σ
10-20	BCC, σ	BCC, C14, Ni3Ti	BCC, FCC, σ	BCC, σ, mu	FCC, sigma, BCC	BCC, σ, C14, Ni3Ti, D019	BCC, FCC, σ	BCC, H_L21	BCC, C14, Ni3Ti, σ	BCC, σ
10-15	BCC, FCC, σ	BCC, C14, FCC, σ, Ni3Ti	BCC, FCC	BCC, σ	FCC, sigma	σ, C14, Ni3Ti, BCC	BCC, FCC, σ	BCC, H_L21	BCC, C14, Ni3Ti, σ	BCC, σ
10-10	BCC, FCC, σ	BCC, C14, Ni3Ti, FCC	BCC, FCC	σ, FCC, BCC	FCC, sigma	σ, C14, Ni3Ti	BCC, FCC, σ	BCC, HL_21, FCC, Ni3Ti, Sigma	BCC, Ni3ti, C14, σ	BCC, σ
10-5	BCC, FCC	BCC, FCC, Ni3Ti	BCC, FCC	σ, FCC, BCC	FCC, sigma	σ, Ni3Ti, FCC	FCC, σ	BCC, HL_21, FCC, C14, Ni3Ti, σ	BCC, C14, Ni3Ti, FCC, σ	BCC, FCC, σ
5-20	BCC	BCC, C14, Ni3Ti	BCC, FCC, σ	BCC, FCC, σ	FCC, sigma, BCC	BCC, C14, σ, Ni3Ti	BCC, FCC, σ	BCC, H_L21	BCC, FCC, Ni3Ti, σ	BCC, σ
5-15	BCC, FCC, σ	BCC, C14, Ni3Ti, FCC	BCC, FCC, σ	BCC, σ, FCC	FCC, sigma, BCC	BCC, C14, σ, Ni3Ti	BCC, FCC, σ	BCC, HL_21, FCC, σ	BCC, FCC, Ni3Ti, σ	BCC, FCC, σ
5-10	BCC, FCC	BCC, C14, Ni3Ti, FCC	BCC, FCC	Impossible à calculer	FCC, sigma, BCC	σ, C14, Ni3Ti	BCC, FCC, σ	BCC, HL_21, FCC, σ	BCC, FCC, Ni3Ti, σ	BCC, FCC, σ
5-5	BCC, FCC	BCC, FCC, Ni3Ti	BCC, FCC	σ, FCC, BCC	FCC, sigma	σ, Ni3Ti, FCC	BCC, FCC, σ	BCC, HL_21, Ni3Ti, FCC, σ	BCC, FCC, Ni3Ti, σ	BCC, FCC

	Phase intermétallique
	Plusieurs solutions solides
	Unique solution solide

Tableau 11 : Phases calculées par Thermocalc entre 2273 K et 873 K en utilisant la base de données TCHEA1 pour des alliages de type $(CrFeNi)_{100-x-y}M1_xM2_y$ en fonction de la nature de M1 et M2 et de x et y.

Hormis la famille d'alliages contenant à la fois du Mn et du vanadium, toutes les compositions simulées ou presque présentent des phases intermétalliques. Avec sa température de fusion de 933 K, l'aluminium peut rendre la fabrication des alliages difficiles par projection laser ou par four à arc. En effet, dans le cas d'un apport d'énergie trop important, c'est le premier élément qui peut se vaporiser. Ainsi, la présence d'aluminium demandera un faible apport d'énergie qui pourra être insuffisant pour fondre les éléments possédant les points de fusion les plus élevés. De plus, c'est un élément qui favorise peu la formation de phases intermétalliques ou du moins en plus faible quantité que les autres. Il a donc été choisi de ne pas poursuivre l'étude des alliages en comportant. Un problème similaire peut se produire avec le manganèse et son point d'ébullition à 2334 K, mais l'étude a tout de même été poursuivie avec cet élément. Six familles ont finalement été retenues : (CrFeNi)MnTi, (CrFeNi)MnV, (CrFeNi)TiV, (CrFeNi)MoTi, (CrFeNi)MoMn et (CrFeNi)MoV.

Parmi ces six familles et en se fondant uniquement sur les phases prédites dans les alliages par les calculs CALPHAD, il est possible d'identifier deux catégories d'alliages. La première est composée de différentes phases intermétalliques en fonction de la composition étudiée comme les familles MnTi, MoTi et VTi, leur comportement tribologique sera influencé par la fraction de phases intermétalliques mais aussi par leur nature. On a alors accès à un domaine de propriétés particulièrement vaste, mais il sera difficile d'identifier la contribution de chaque phase. Dans la deuxième catégorie, seule la phase σ est présente, elle se compose des familles MnV, MoMn et MoV. Pour ces familles, le comportement tribologique sera uniquement fonction de la fraction de phase σ. Ainsi, il y aura moins de paramètres en mesure d'influencer la réponse de ces alliages, ce qui rendra leur étude éventuellement plus simple. Cependant, cela restreint également le domaine de propriétés de ces familles. De cette façon, choisir une famille parmi ces deux groupes permettra d'étudier deux stratégies de durcissement.

3.3. Elaboration des six familles de composition retenues

3.3.1. Caractérisation microstructurale

Les premières poudres élémentaires reçues au début de cette thèse présentaient une mauvaise coulabilité qui ne permettait pas de les utiliser à l'aide du procédé de projection laser. Pour pallier cela, les six familles d'alliage ont été élaborées par fusion en creuset en attendant la livraison de poudres adaptées à la machine DLD. Deux compositions ont été réalisées par famille, une composition diluée $(CrFeNi)_{90}M1_5M2_5$ et une composition concentrée correspondant à l'alliage équimolaire $(CrFeNi)_{60}M1_{20}M2_{20}$, soit en tout 12 fusions. Elles représentent les extrémités du domaine de composition étudié et doivent permettre d'estimer les microstructures, voire les propriétés des alliages à l'intérieur de ce domaine au regard des calculs CALPHAD (Tableau 11).

Les échantillons obtenus ont une forme sphérique avec une couche de poudre infondue mais frittée sur la partie inférieure lors de l'élaboration (Figure 45), les conditions de fabrication sont décrites (section 2.2.2). La vitesse de refroidissement est supposée être comprise entre 1 et 10 $K.s^{-1}$. Cela s'explique par le creuset en alumine ainsi que par la présence de la couche de poudre métallique qui est relativement isolante comparés au cuivre métallique composant certains creusets par exemple. Excepté à l'extrême surface, le refroidissement de ces échantillons est ainsi relativement homogène.

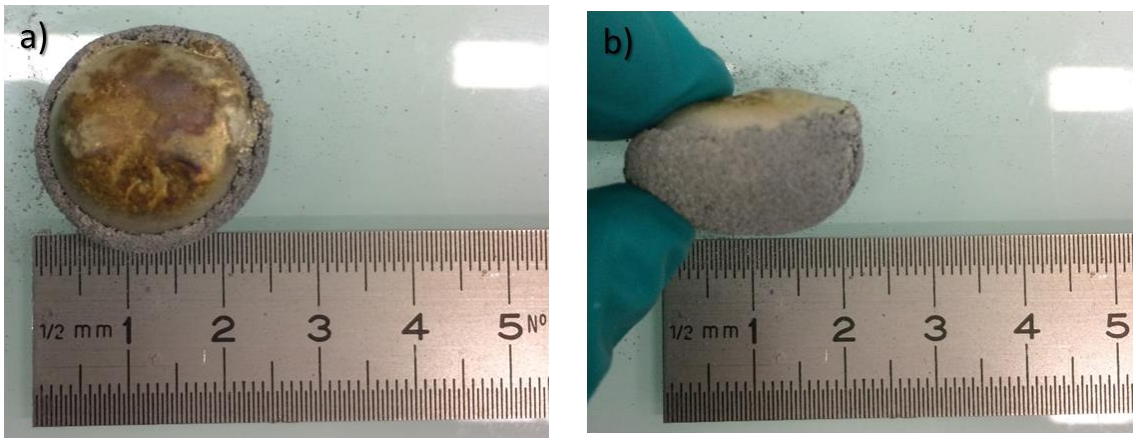

Figure 45 : Echantillon élaboré par fusion laser en creuset, a) vue de dessus, b) vue de coté

Globalement, la microstructure de toutes les compositions est relativement homogène (Figure 46 et Figure 47) dans l'ensemble de l'échantillon. On peut néanmoins relever une quantité importante de pollution de type oxyde ou nitrure (en contraste sombre sur les clichés BSE). Les éléments comme le titane, le vanadium et le manganèse sont particulièrement sensibles à l'oxydation. Des porosités et des fissures sont également présentes, en particulier pour les compositions concentrées (Figure 46 et Figure 47). Cela s'explique par leur dureté importante qui entraine une baisse de ténacité et sensibilise ces compositions aux chocs thermiques et aux contraintes lors du refroidissement. Il est possible de noter que les compositions concentrées contenant du titane sont celles qui possèdent le plus grand nombre de phases Figure 46.a et Figure 47.g, e) comme cela est prévu par les calculs CALPHAD, alors que les alliages dilués possèdent tous une matrice sombre qui compose une part importante de l'échantillon. Ces échantillons ont des duretés comprises entre 180 Hv et 500 Hv et la phase FCC est calculée comme présente pour toute ces compositions (Tableau 11). Cette phase est la moins dure parmi toutes les phases calculées et pourrait alors composer la matrice des compositions diluées expliquant ainsi leur faible dureté. Différentes morphologies de solidification sont observées sur ces échantillons : dendritique (Figure 46.e, f et Figure 47.a, b, d, e) ou équiaxe (Figure 46.a, b, c, d et Figure 47. c, f). Aucune corrélation entre la composition chimique et les modes de solidification n'a pu être identifiée.

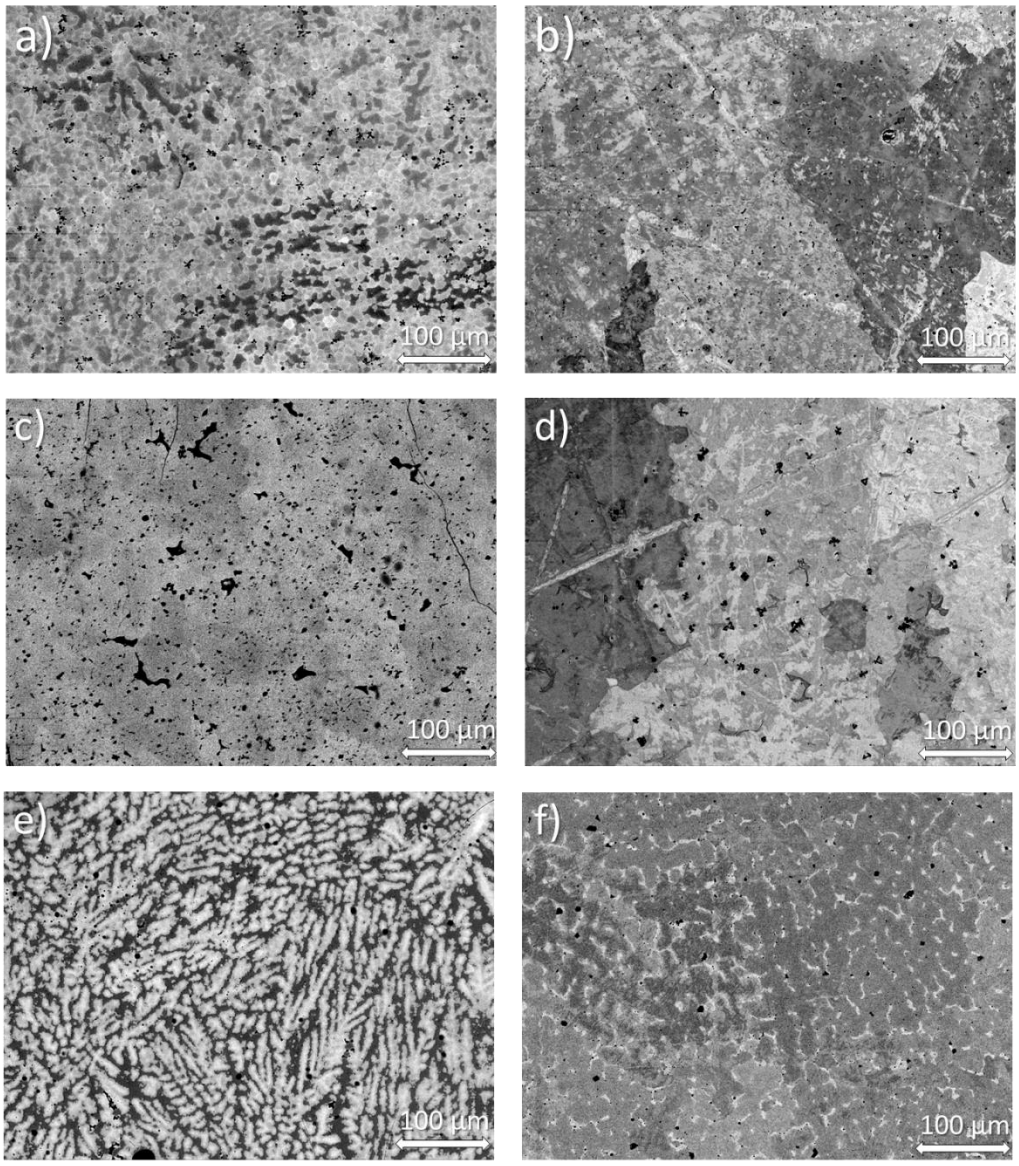

Figure 46 : Clichés MEB BSE a) $(CrFeNi)_{60}Mn_{20}Ti_{20}$, b) $(CrFeNi)_{90}Mn_5Ti_5$, c) $(CrFeNi)_{60}Mn_{20}V_{20}$, d) $(CrFeNi)_{90}Mn_5V_5$, e) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Mn_{20}$, f) $(CrFeNi)_{90}Mo_5Mn_5$

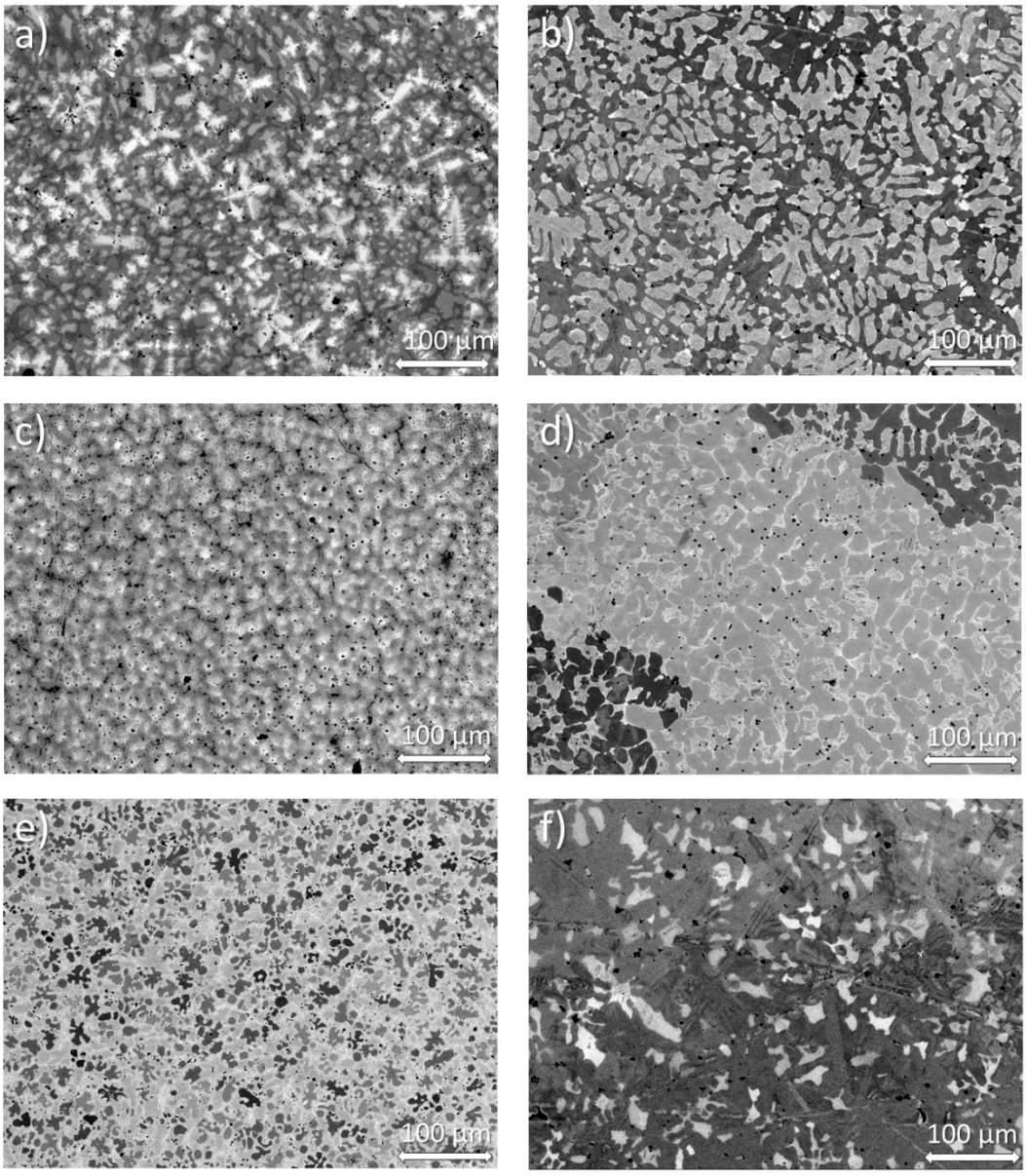

Figure 47 : Clichés MEB BSE a) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, b) $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$,ci) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$, d) $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$, e)$(CrFeNi)_{60}Ti_{20}V_{20}$, f) $(CrFeNi)_{90}Ti_5V_5$

En observant le clichés des compositions $(CrFeNi)_{60}Mn_{20}Ti_{20}$, $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$ et $(CrFeNi)_{60}Ti_{20}V_{20}$ (Figure 46.a et Figure 47.a, e), le contraste chimique est très marqué dans chacune de ces compositions. Elles semblent alors composées d'au moins 3 phases distinctes. Pour les compositions $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Mn_{20}$ et $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ (Figure 46 .e et Figure 47.i), ce contraste est aussi présent mais seules deux phases sont facilement identifiées. Concernant la composition $(CrFeNi)_{60}Mn_{20}V_{20}$ (Figure 46.c), elle est particulièrement homogène chimiquement et semble composée d'une unique phase.

A propos des échantillons dilués, il semble que les compositions $(CrFeNi)_{90}Mo_5Mn_5$, $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ et $(CrFeNi)_{90}Ti_5V_5$ (Figure 46.f et Figure 47.b, c, f) présentent un contraste chimique important que l'on peut voir sur les clichés BSE (Figure 46 et Figure 47). On peut alors supposer la présence de deux phases différentes, à l'inverse des compositions $(CrFeNi)_{90}Mn_5Ti_5$ et $(CrFeNi)_{90}Mn_5V_5$ (Figure 46.b, d), qui sont relativement homogènes chimiquement et où une seule phase semble visible. A ce niveau de comparaison, les calculs CALPHAD (Tableau 11) sont en accord

avec les observations expérimentales. On observe un nombre de phases globalement similaire et les microstructures obtenues, brutes de solidification, impliquent des différences potentielles avec les calculs réalisés à l'équilibre thermodynamique. Des études plus poussées sont nécessaires afin d'effectuer une comparaison plus fine entre la simulation et les observations expérimentales.

Les conditions de solidification de ce procédé sont forcément différentes de celle du DLD. Cependant, la présence de poudre non fondue autour de l'échantillon ainsi que le creuset en alumine réduisent la diffusion thermique, donc la vitesse de refroidissement, et rendent les microstructures entre le bord et le centre de l'échantillon plus homogènes ce qui permet une étude éventuellement simplifiée de ces échantillons.

3.3.2. Dureté des alliages

Dans un premier temps, le critère simple utilisé pour estimer le comportement d'un alliage sera sa dureté. Le Stellite possède une dureté comprise entre 450 et 500Hv [161]. De plus, les nuances commerciales de substitution au Stellite présentées dans la section 1.2.2 possèdent des duretés allant de 450 à 750Hv. En étendant cette fourchette de dureté à des valeurs allant de 400 à 800Hv, on obtient un premier critère de sélection des alliages. La présence et la longueur d'éventuelles fissures sont des indications de la fragilité d'un alliage, ce critère plus empirique a également été pris en compte afin de sélectionner deux familles. La dureté moyenne des alliages est présentée sur la Figure 48. Les éléments ajoutés à la base ternaire permettent d'atteindre des niveaux de dureté très importants (supérieurs à 850Hv pour certains). Les alliages concentrés possèdent les duretés les plus importantes, entre 600 et 890HV. Certaines compositions diluées comme le Mn_5Ti_5, Mn_5V_5 et le Mo_5Mn_5 sont peu renforcées, alors que d'autres comme Mo_5Ti_5 et Mo_5V_5 possèdent déjà une dureté supérieure à 340HV, en particulier l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ aux alentours de 500Hv. Il est alors possible d'obtenir des alliages pour lesquels la plupart des compositions possibles permettent d'obtenir des ACC avec une dureté correspondant aux valeurs recherchées. L'alliage équimolaire CrFeNiMoMn ne présente pas une plage de dureté suffisamment étendue et les alliages CrFeNiMoTi et CrFeNiMoV possèdent les domaines de composition qui semblent les plus prometteurs. En effet, l'ensemble du domaine de composition de l'alliage CrFeNiMoTi et une grande partie du domaine de l'alliage CrFeNiMoV sont situés dans la zone ciblée, ce qui permet d'étudier l'influence de la composition sur leur comportement en tribologie sur la quasi-totalité du domaine de composition sélectionné.

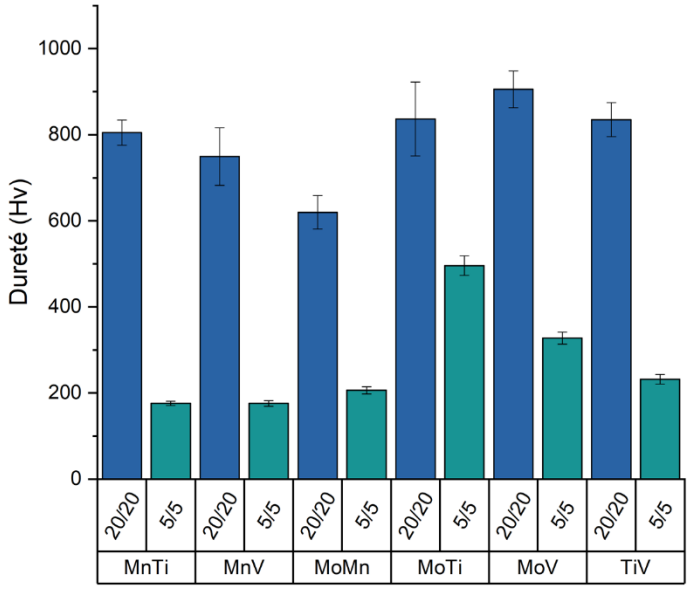

Figure 48 : Dureté Hv_{10} des alliages de type $(CrFeNi)_{100-2x}M1_xM2_x$ élaborés par fusion en creuset. La barre d'erreur représente l'écart-type standard

Les essais de dureté engendrent la formation de fissures aux angles des empreintes Vickers dans la plupart des compositions équimolaires (Figure 49). Seule la composition (CrFeNi)MoMn, de plus faible dureté que les autres CCA, avec environ 620 Hv, ne montre pas de fissure. Les compositions (CrFeNi)MoTi et (CrFeNi)TiV ont développé les fissures les plus courtes avec des valeurs de dureté d'environ 835Hv. En revanche, les compositions (CrFeNi)MnTi et (CrFeNi)MoV qui présentent des valeurs de dureté similaires ou plus faibles possèdent des fissures plus longues démontrant une ténacité plus faible. La composition (CrFeNi)MoV, avec un niveau de dureté plus élevé, est plus fragile avec des fissures plus longues. Il faut aussi mettre en regard ces observations avec l'état de surface des échantillons. En effet, certains d'entre eux comme les compositions (CrFeNi)MnV et (CrFeNi)MoV présentent des porosités visibles (Figure 49.b, e) qui peuvent faciliter la propagation de fissures et augmenter la dispersion des résultats. Ainsi, les compositions (CrFeNi)MoMn, (CrFeNi)MoTi et (CrFeNi)TiV peuvent être considérées comme celles avec la ténacité la plus élevée parmi les compositions concentrées.

Un autre critère est la compatibilité avec le procédé de DLD. Les éléments d'ajout seront projetés sous forme de poudres pures, il est donc préférable d'éviter les éléments trop sensibles à l'oxydation. De plus, avec une température d'ébullition de 2334 K, le manganèse est susceptible de s'évaporer pendant le procédé d'élaboration (projection laser, four à arc, fusion par creuset), entrainant des échantillons appauvris en manganèse et une porosité accrue. Aussi, bien qu'il soit possible qu'un alliage contenant du manganèse puisse disposer d'un meilleur comportement tribologique, il a été choisi d'exclure cet élément. Parmi les alliages restants, les deux nuances qui seront étudiées en détail sont MoV et MoTi. Elles appartiennent aux deux catégories d'alliages introduites plus haut et ont les domaines de dureté les plus intéressants. De plus, ce choix a été orienté par les calculs CALPHAD (section 3.2.2), il a été choisi de sélectionner une composition parmi les alliages possédant un nombre important de phases participant à la dureté (MnTi, MoTi et TiV) et une autre parmi les compositions exclusivement durcies par la phase σ (MoMn, MoV, MnV).

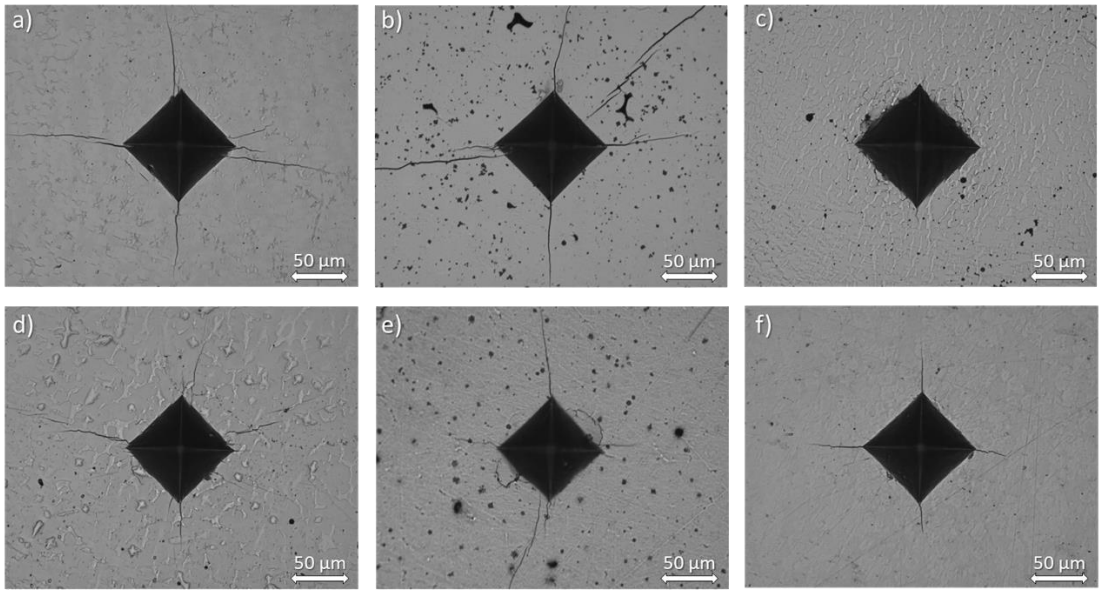

Figure 49 : Empreinte de dureté des compositions concentrées, a) $(CrFeNi)_{60}Mn_{20}Ti_{20}$, b) $(CrFeNi)_{60}Mn_{20}V_{20}$, c) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Mn_{20}$, d) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, e) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ et f) $(CrFeNi)_{60}Ti_{20}V_{20}$

Récapitulatif :

- Des alliages de type $(CrFeNi)_{100-x-y}M1_xM2_y$ ont été étudiés par simulation CALPHAD ;
- De nombreuses compositions parmi ces alliages possèdent au moins une phase intermétallique susceptible d'entrainer une dureté importante. Les familles (CrFeNi)MnTi, (CrFeNi)MnV, (CrFeNi)TiV, (CrFeNi)MoTi, (CrFeNi)MoMn et (CrFeNi)MoV ont été retenues ;
- Deux compositions $CrFeNi)_{90}M1_5M2_5$ et $(CrFeNi)_{60}M1_{20}M2_{20}$ bornant le domaine de composition de chaque famille ont été élaborées par fusion en creuset, soit 12 AC ;
- Elles possèdent toutes des valeurs de dureté allant de 190Hv à 890HV. La dureté seule n'a pas permis de sélectionner directement les alliages recherchés pour poursuivre l'étude. Il a donc été nécessaire de se fier à la compatibilité de certains éléments avec les procédés de mise en forme pour effectuer les derniers choix ;
- Parmi les différents alliages étudiés, les deux familles qui semblent montrer les potentialités les plus importantes sont (CrFeNi)MoTi et (CrFeNi)MoV, du fait de leur valeur de dureté qui permettent l'exploitation d'un domaine de composition important.

3.4. Caractérisation fine des familles : $(CrFeNi)_{100-x-y}Mo_xTi_y$ et $(CrFeNi)_{100-x-y}$ Mo_xV_y

L'application visée étant l'obtention d'un revêtement résistant au frottement, il est nécessaire de s'intéresser aux microstructures obtenues à l'état brut de solidification. Dans un premier temps, la microstructure des alliages $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ et $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ sera étudiée et observée. Ensuite, plusieurs compositions seront réalisées par fusion en creuset afin d'effectuer les premiers tests tribologiques, cela dans le but de sélectionner un seul alliage sur lequel poursuivre l'étude. Pour disposer d'échantillons ayant des dimensions suffisantes pour effectuer les tests tribologiques, c'est le procédé de fusion en creuset qui sera utilisé. En effet, comme le présentera la section 3.4.2, les échantillons réalisés par four à arc ne possèdent pas des microstructures homogènes en fonction de la position dans la section de l'échantillon.

3.4.1. Diagrammes de refroidissement calculés

L'étude des diagrammes de refroidissement des compositions concentrées et diluées des deux familles sélectionnées permet de mieux comprendre la formation de la microstructure (Figure 50). Il faut tout de même noter que ces calculs sont réalisés à l'équilibre thermodynamique et que les microstructures observées sont obtenues dans un état hors équilibre. Le diagramme de refroidissement de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ (Figure 50.a) a déjà été présenté dans la section 2.4.

Concernant la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, la Figure 50.b indique qu'une phase BCC se forme en premier lieu dans le liquide, suivie par la phase σ et la phase de Laves C14. Une fois l'alliage solidifié, une seconde phase BCC se forme aux dépens de la première phase BCC et de la phase de Laves C14. Enfin à 1000 K, une troisième phase BCC devrait précipiter.

Dans le cas de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ (Figure 50.c), les phases FCC et BCC se forment en premier avec un écart liquidus-solidus très restreint, ce qui indique une possible transformation eutectique. Ensuite, la phase BCC se transforme en phase σ au cours du refroidissement.

Enfin, à propos la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ (Figure 50.d), une phase BCC devrait cristalliser dans le liquide, suivie par une faible quantité de phase FCC à la fin de la solidification. Au cours du refroidissement, la quantité de phase BCC diminue jusqu'à sa disparition au profit d'une phase σ, dont la fraction volumique vers 1000 K est d'environ 90%.

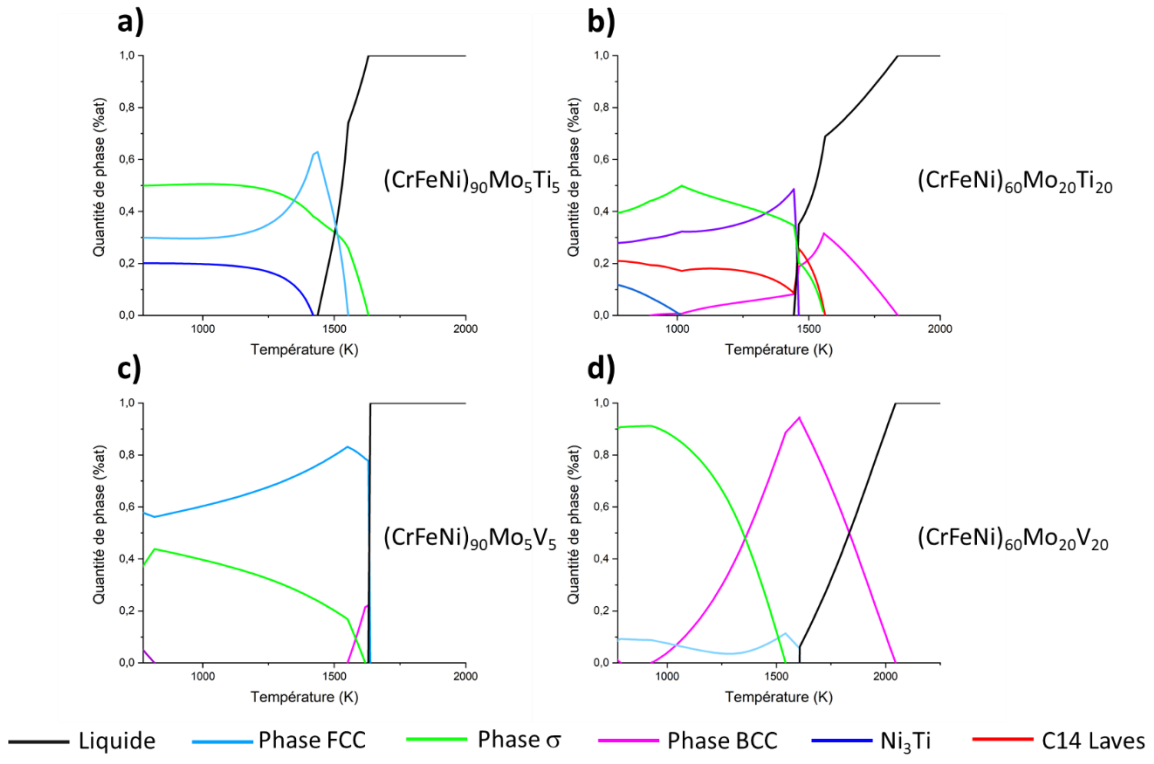

Figure 50 : Diagrammes de refroidissement des compositions a) $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, b) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, c) $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ et d) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ calculés avec la base TCHEA1.

Comme cela a été présenté dans la section (3.3.1), les échantillons élaborés par fusion en creuset présentent une quantité importante d'oxydes et de nitrures. Afin de limiter leur formation, les quatre alliages $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ et $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$, dont

l'étude de la microstructure est détaillée ci-dessous, ont été élaborés au four à induction à partir de grenaille ou de lingotins des éléments purs, puis mis en forme dans un four à arc (section 2.2.3).

Lors de son l'élaboration au four à induction, l'alliage $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ s'est fissuré puis fracturé en plusieurs morceaux, ce qui indique une ténacité très faible et une forte sensibilité aux chocs thermiques lors du refroidissement, un comportement que l'on peut associer à la très grande fraction volumique de phase σ, mise en évidence sur le diagramme de refroidissement. Il a cependant été possible de refondre les morceaux sous la forme d'un petit lingot en utilisant le four à arc (Figure 51).

Après la mise en forme et la découpe des échantillons, on peut distinguer trois zones sur la section des alliages : la zone basse, en contact avec la sole en cuivre refroidie par une circulation d'eau, dont la vitesse de refroidissement est la plus rapide, puis les zones centrale et supérieure qui possèdent des vitesses de refroidissement de moins en moins rapide. On s'attend donc à observer un gradient de microstructures du bas vers le haut du lingot [162]. Afin de comparer les microstructures observées aux calculs CALPHAD, il a été choisi de de privilégier les zones centrale ou supérieure, leur refroidissement étant plus lent et donc moins éloigné de l'équilibre. Ainsi, des valeurs de dureté du même ordre de grandeur que celles des alliages réalisés par creuset ont été obtenues (voir Figure 58).

Figure 51 : Echantillon $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ élaboré au four à induction et mis en forme au four à arc, a) échantillon massif, b) section de l'échantillon. Indications de trois zones en fonction de la vitesse de refroidissement qui décroît du bas vers le haut.

3.4.2. Caractérisation microstructurale

3.4.2.1. Composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$

La solidification de cette composition est globulaire (Figure 52.a, b) voir pseudo dendritique (Figure 52.c). L'alliage se compose principalement de phases FCC et σ. La phase Ni_3Ti est également présente mais en faible quantité et il est difficile de l'identifier sur les clichés MEB-BSE, elle est seulement visible sur la cartographie EBSD (Figure 52.e). La phase blanche sur les clichés MEB-BSE correspond à la phase σ et la matrice plus sombre représente la phase FCC. Des nodules de phase FCC sont également visibles dans la phase σ. La phase Ni_3Ti se situe à l'interface des deux autres phases, il est supposé se former lorsque la solubilité en titane diminue dans les deux autres phases, le titane diffusant vers cette interface. La quantité de phase Ni_3Ti est beaucoup plus faible que celle obtenue dans les compositions recuites à hautes températures (section 2.4.2). Ainsi, la vitesse de refroidissement relativement rapide de ce procédé limite la diffusion du titane et donc la formation de cette phase.

De plus, avec une vitesse de refroidissement plus rapide à la base de l'échantillon, la phase σ a une morphologie pseudo dendritique, alors que dans les zones refroidies plus lentement, la morphologie est globulaire. La taille ainsi que la morphologie des nodules de phases σ sont également affectées par la vitesse de refroidissement mais aucune corrélation n'a pu être déterminée. Cette phase apporte la dureté dans l'alliage, une variation de sa morphologie et de sa fraction ou de sa composition permettraient de facilement influencer le comportement tribologique de l'alliage.

Un léger contraste gris est présent dans la matrice FCC, cependant les analyses MEB-EDS ou EBSD ne parviennent pas à identifier une autre phase potentielle. A l'interface entre la phase σ et la matrice FCC, on observe un contraste chimique important, probablement causé par la diffusion des éléments gammagènes hors de la phase σ (Figure 52.d). Ces zones sont enrichies en titane et nickel, ce qui confirme la présence de la phase Ni_3Ti

Pour cette composition, on retrouve une nouvelle fois le molybdène et le chrome dans la phase σ (Figure 52.d, e). Le nickel, le chrome et le fer sont présents dans la matrice FCC. La phase Ni_3Ti devient visible sur ces cartographies, où l'on peut l'observer dans les zones enrichies en titane ou bien appauvries en chrome et en molybdène. Hormis dans la phase Ni_3Ti, le fer est réparti de manière relativement homogène dans l'alliage.

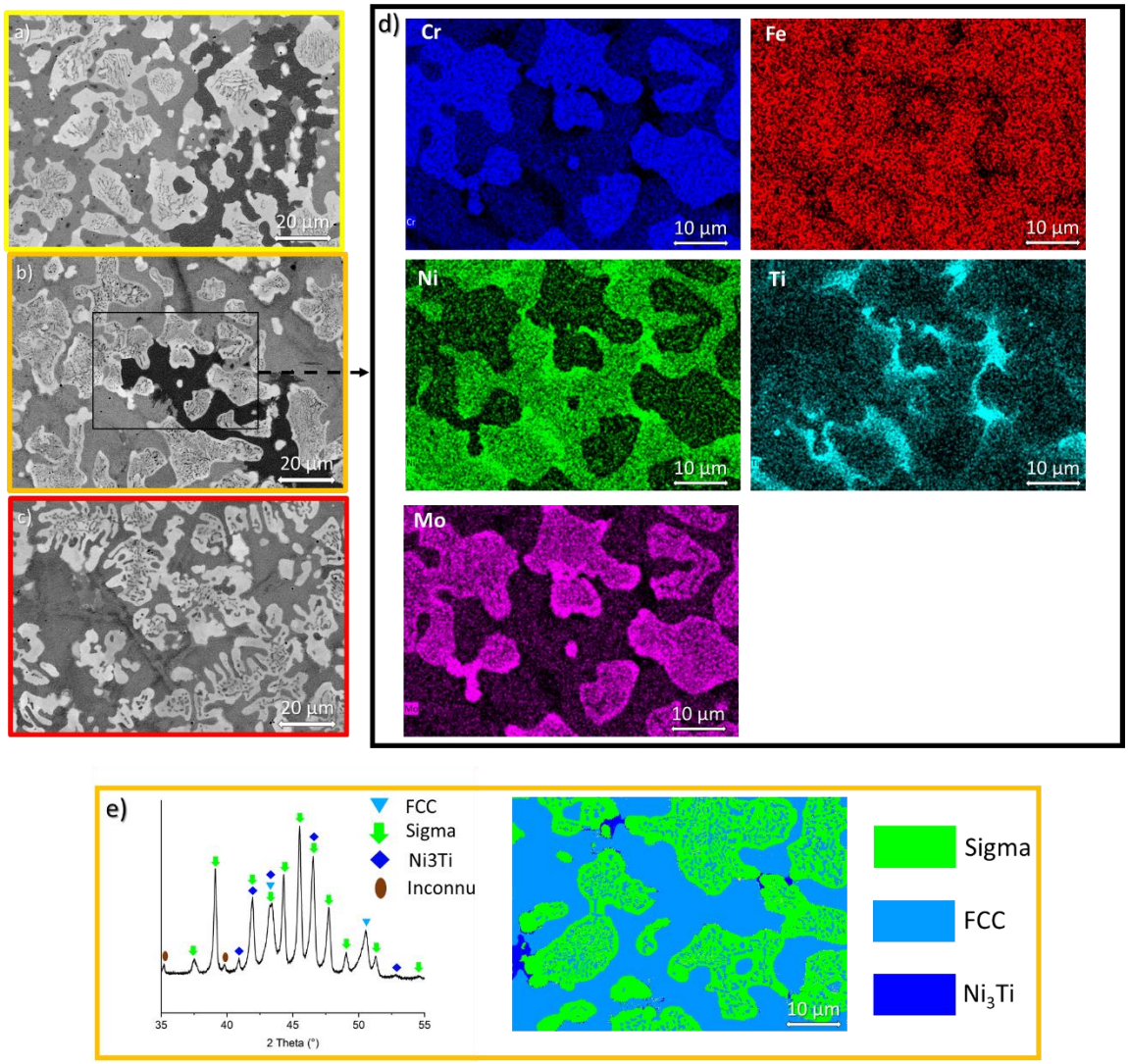

Figure 52 : a) Clichés MEB-BSE de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, b) cliché MEB-BSE de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, c) cliché MEB-BSE de la zone basse de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, d) cartographie EDS de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, e) Diffractogramme X de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ et cartographie EBSD de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$

On observe aussi un fort contraste sur les clichés MEB-BSE (Figure 52.b) entre différentes zones de la phase FCC. Cela n'est pas dû à un contraste chimique mais à une différence d'orientation des grains. La phase FCC est composée de grains pouvant être très étendus. Certains mesurent en effet plusieurs

centaines de micromètres (Figure 53), à l'exception toutefois des grains de phase FCC qui sont présents dans la phase σ et dont le diamètre moyen est bien plus faible (Figure 53).

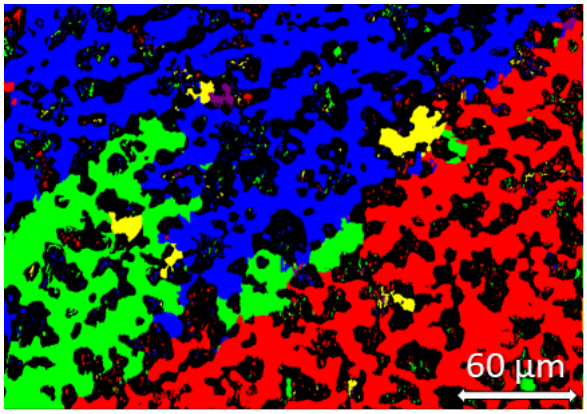

Figure 53 : Cartographie EBSD montrant en différentes couleurs les orientations des grains pour la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, les zones noires correspondent aux phases σ et Ni_3Ti

3.4.2.2. Composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$

Pour cette composition, il est possible de voir trois morphologies différentes en fonction de la zone d'observation (Figure 54.a, b, c). Il y a un très fort contraste chimique visible sur les clichés MEB-BSE. Cependant, il n'a pas été possible d'identifier avec certitude toutes les phases présentes dans cette composition. En effet, sur le diffractogramme X et la cartographie EBSD (Figure 54.e), il est possible d'identifier clairement une phase BCC et une phase hexagonale C14. La phase σ calculée par simulation CALPHAD n'a pas été identifiée en EBSD et certains pics sont absents du diffractogramme X. Il en est de même pour la phase Ni_3Ti, même si cette dernière n'est pas calculée par la simulation CALPHAD et est absente de la cartographie EBSD, certains pics sont observés sur le diffractogramme X. Sur la Figure 54.d, on peut observer une zone particulièrement enrichie en nickel et en titane. Des pointés EDS ont été réalisés sur cette phase, indiquant une quantité de titane et de nickel semblable à celle de la phase Ni_3Ti. Ainsi, la présence de ces phases est seulement une hypothèse. Il convient également de noter qu'il reste encore des pics non indexés sur le diffractogramme X, ce qui indique la présence potentielle d'une autre phase ou alors de phases avec des structures différentes que les deux dernières évoquées ci-dessus. Pour la suite de cette section, les phases σ et Ni_3Ti seront mentionnées pour faciliter le discours, mais il faut garder à l'esprit que leur présence reste hypothétique.

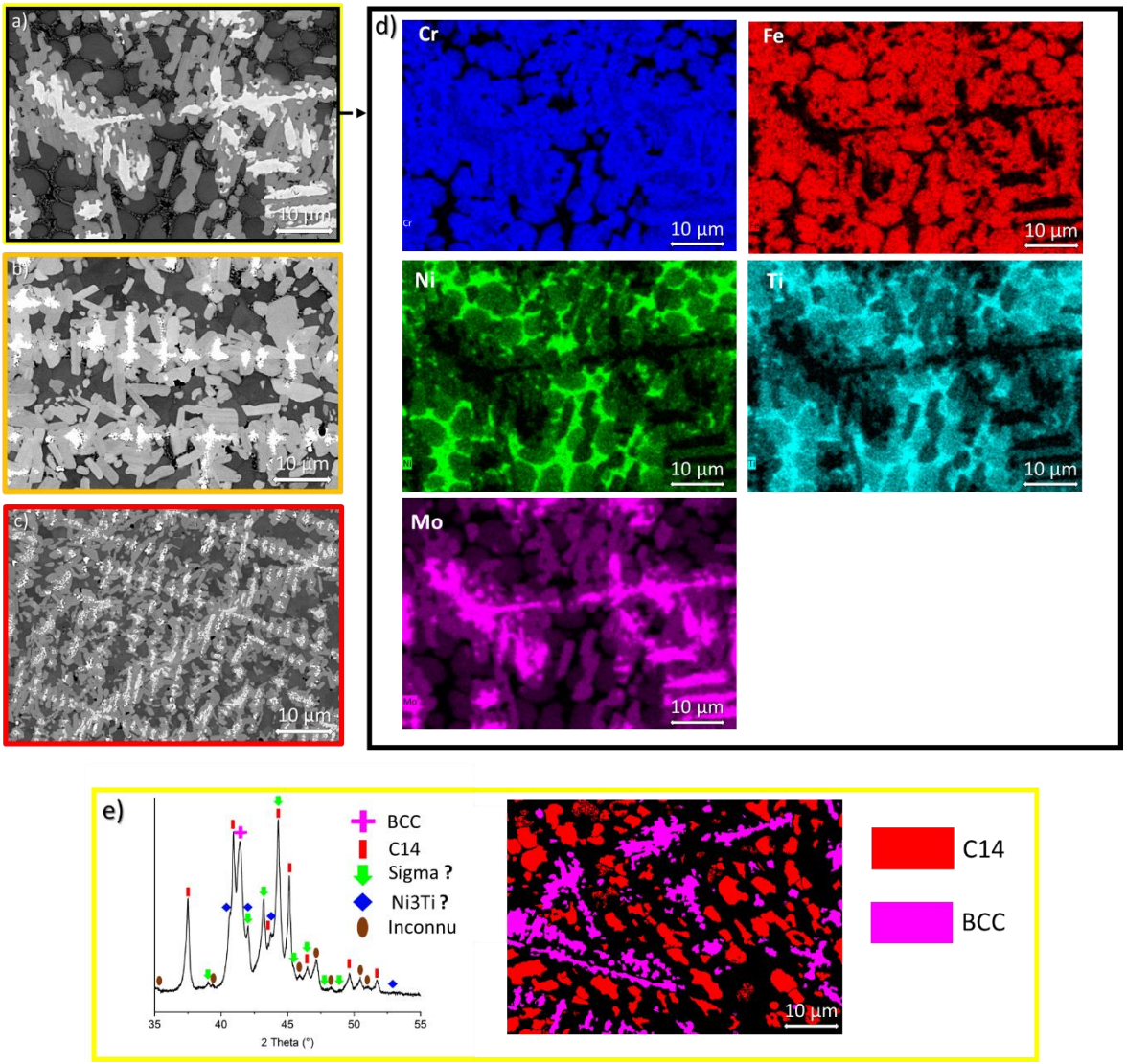

Figure 54 : a) Clichés MEB-BSE de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, b) cliché MEB-BSE de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, c) cliché MEB-BSE de la zone basse de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, d) cartographie EDS de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, e) Diffractogramme X de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$ et cartographie EBSD de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$

Ainsi, les deux phases les plus claires composent les dendrites et les deux phases plus sombres la région interdendritique (Figure 55). La phase BCC est la première à se former et est située au centre des dendrites, suivi par la phase σ qui germe préférentiellement autour des dendrites BCC et conserve une géométrie similaire. Dans un second temps, la phase C14 Laves proeutectique se forme dans la zone interdendritique, suivi par une transformation eutectique dans laquelle on peut retrouver la phase Ni_3Ti. On observe des changements importants de morphologie entre les différentes zones observées.

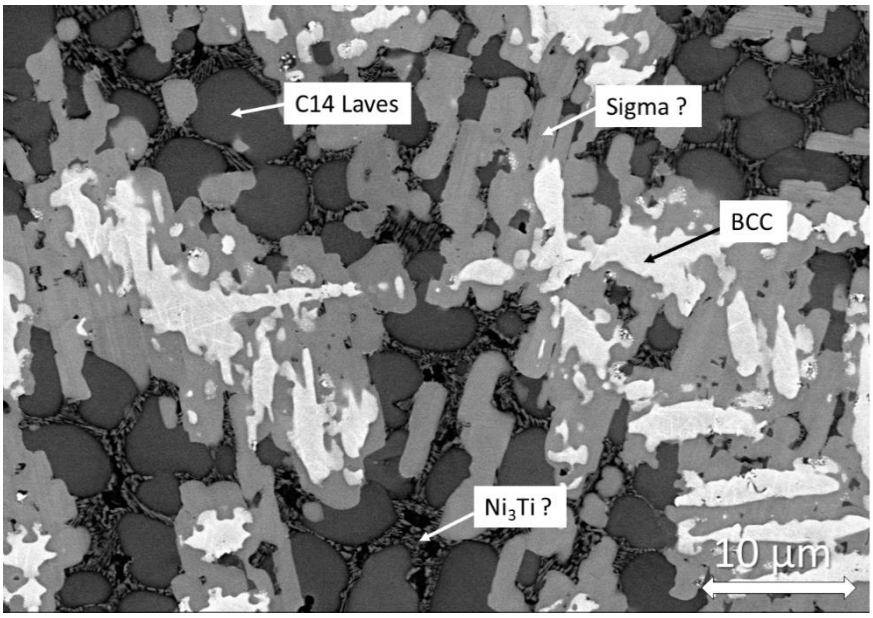

Figure 55 : Cliché MEB-EBSD de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, les phases identifiées avec un point d'interrogation sont hypothétiques

Dans la zone haute, on observe 4 voire 5 phases (Figure 54.a et Figure 55). Les phases BCC et σ composent les dendrites, puis on trouve dans la région interdendritique la phase globulaire C14 de Laves et deux autres phases eutectiques très fines (diamètre inférieur à 500nm), dont la phase Ni_3Ti.

Concernant les dendrites de la zone centrale (Figure 54.b), la phase BCC a un aspect « granulaire », elle semble formée de petits grains. La phase σ quant à elle est composée de nombreux grains colonnaires. Par ailleurs, la fraction de phases eutectiques située dans la région interdendritique diminue de manière importante, cette région étant principalement composée de la phase C14 Laves. Enfin dans la zone basse (Figure 54.c), les phases dendritiques sont les mêmes que pour la zone centrale, mais la région interdendritique est uniquement composée de la phase globulaire (C14).

On peut noter l'influence de la vitesse de refroidissement sur la taille des dendrites. La zone basse, qui est la plus proche de la sole en cuivre, possède les dendrites les plus fines et les plus rapprochées. Elle influence également la fraction de phases eutectiques : lorsque la vitesse de refroidissement augmente, leur quantité diminue jusqu'à empêcher leur formation en bas de l'échantillon.

Une très forte ségrégation chimique est observée entre les différentes phases de l'alliage (Figure 54.d) : la phase BCC est particulièrement enrichie en molybdène et chrome ;la phase σ l'est en chrome, fer et molybdène ;la phase C14 en chrome, fer, nickel et titane ; la phase Ni_3Ti enfin, possède une forte concentration en nickel et titane. Ainsi, les premières phases à se former sont riches en molybdène et en chrome alors que les dernières phases sont enrichies en nickel et titane. Le fer quant à lui, est absent de la première et dernière phase.

Cependant ces différences de morphologie et de phase ne semblent pas avoir un effet particulièrement important sur la dureté du matériau. En effet l'écart type standard est comparable à celui des autres alliages testés. L'ensemble des phases observées explique le haut niveau de dureté de l'alliage, les phases σ [163] et C14 de Laves [164] étant connues pour leur forte dureté. Toutefois, au regard du grand nombre de phases disposant de morphologies différentes, il semble difficile de corréler la microstructure avec la dureté et a fortiori, avec le comportement tribologique de l'alliage.

3.4.2.3. Composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$

Une fois encore, la microstructure de cette composition présente une morphologie dendritique. On observe deux phases avec un contraste important sur les clichés MEB-BSE (Figure 56.a, b, c) : des dendrites sombres et des zones interdendrites claires. Peu de changements sont constatés avec une modification de la vitesse de refroidissement. Après analyses DRX et EBSD, la phase claire interdendritique est constituée de phase σ et les dendrites de phase FCC (Figure 56.e). Cette microstructure est semblable à celle de l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$. Les dendrites FCC possèdent également un contraste très fin qui là encore, est non identifié en MEB-EDS et en MEB-EBSD. On peut également observer un contraste chimique substantiel au niveau de l'interface entre les deux zones sur les cartographies EDS (Figure 56.d), celui-ci provient des éléments alphagènes qui diffusent vers la phase σ.

Pour cet alliage, la dureté provient essentiellement de la fraction de phase σ et de sa morphologie. Une variation de la vitesse de refroidissement ou de la composition permettra de modifier la quantité de phase σ et ainsi, la dureté. Il est possible d'observer une forte ségrégation chimique entre la phase σ et la matrice FCC. On trouve une nouvelle fois la phase σ enrichie en molybdène, en chrome et légèrement en vanadium. La phase FCC quant à elle, est enrichie en nickel et plus légèrement, en fer.

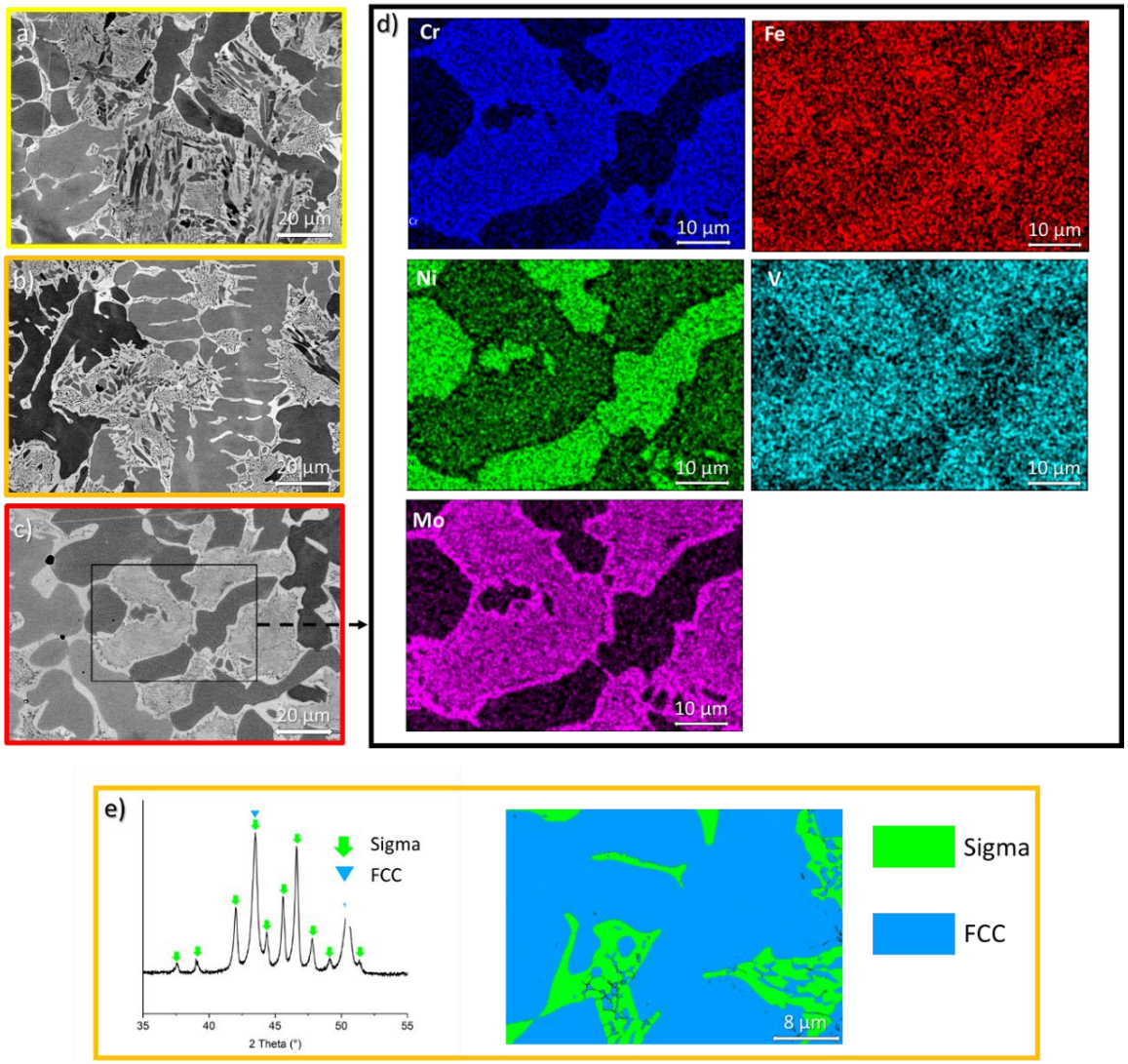

Figure 56 : a) Clichés MEB-BSE de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ mise en forme au four à arc, b) cliché MEB-BSE de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$, c) cliché MEB-BSE de la zone basse de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$, d) cartographie EDS de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$, e) Diffractogramme X de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ et cartographie EBSD de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$

3.4.2.4. Composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$

Contrairement aux autres alliages étudiés jusqu'à présent, cette composition est beaucoup plus homogène chimiquement. En effet, la différence de contraste chimique est beaucoup plus faible sur les clichés MEB-BSE (Figure 57.a, b, c). L'alliage possède une microstructure dendritique composée de deux phases en zone centrale et haute, ainsi qu'une microstructure équiaxe qui semble-t-il, correspond à une seule phase en zone basse. Une différence de contraste chimique particulièrement faible est observable dans cette zone. Après analyse du diffractogramme X, l'alliage est composé, dans les zones intermédiaire et haute, de phase BCC et de phase σ, la présence de ces phases est confirmée par les cartographie EBSD (Figure 57.e). Les dendrites sont constituées de la phase BCC et la matrice de phase σ. Dans la zone basse, l'alliage contient uniquement de la phase σ. Il est également possible d'observer les grains de la phase σ directement sur les clichés MEB-BSE, notamment dans la zone basse (Figure 57.c). Ainsi, plus la vitesse de refroidissement est importante, moins la phase BCC se forme. Pour cette composition, un refroidissement rapide favorise la formation d'une phase σ équiaxe.

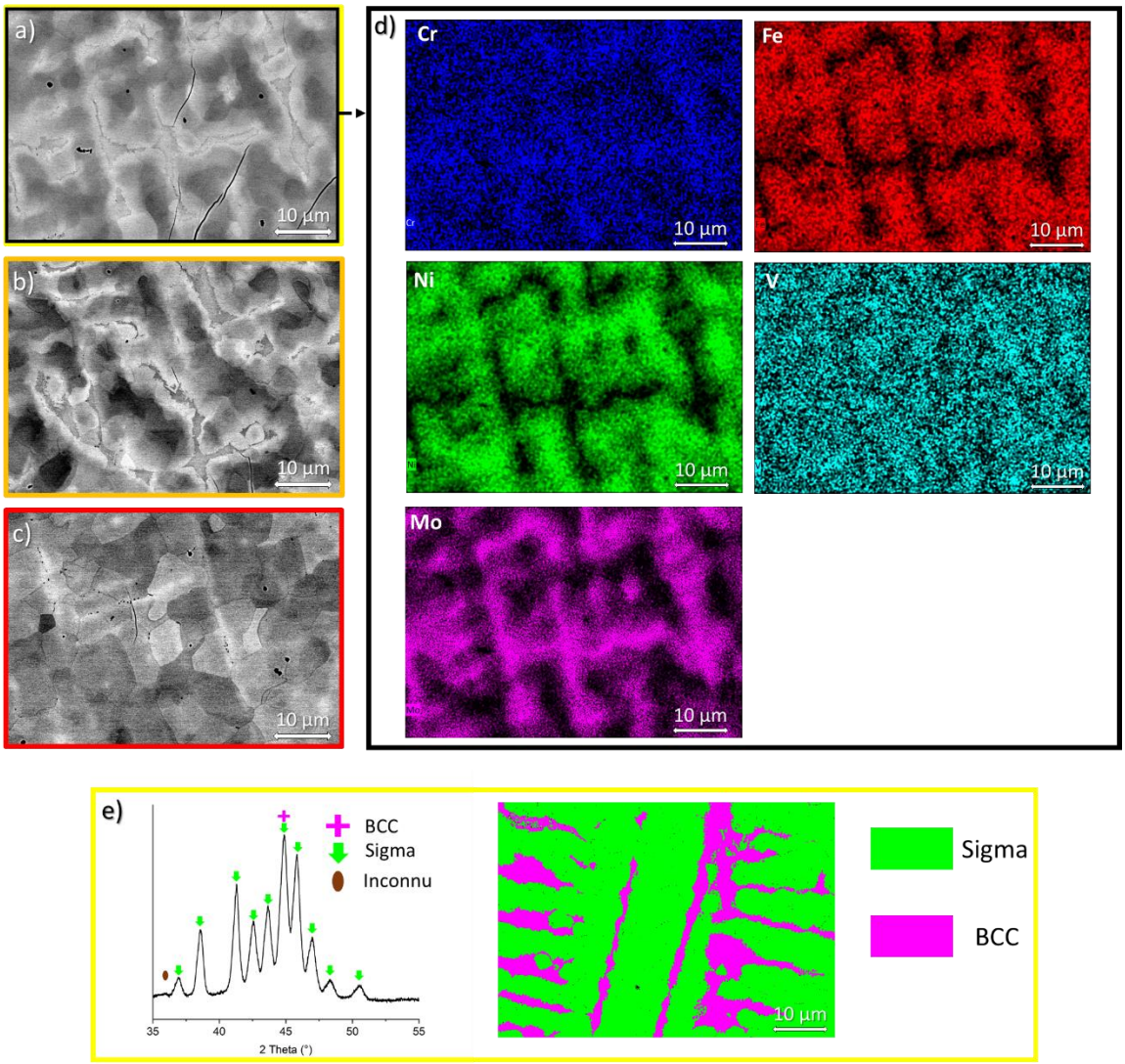

Figure 57 : a) Clichés MEB-BSE de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$, b) cliché MEB-BSE de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$, c) cliché MEB-BSE de la zone basse de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$, d) cartographie EDS de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$, e) diffractogramme X de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ et cartographie EBSD de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$

La phase σ est principalement responsable de la forte dureté de l'alliage. Cependant, il est aussi possible d'observer des fissures sur cet alliage mettant en évidence la fragilité notable de cette phase. De plus, malgré une dureté similaire, aucune fissure n'a été observée dans la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$. L'éclatement du lingot obtenu au cours du refroidissement à la fin de l'élaboration au four à induction confirme la fragilité plus importante de la nuance $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$.

Dans cette composition, les dendrites sont encore particulièrement riches en molybdène, ainsi qu'en chrome (Figure 57.d). Toutefois celles-ci sont composées de phases BCC. La matrice σ est enrichie en nickel, fer et chrome. Le vanadium est réparti de manière homogène dans l'alliage.

Parmi ces quatre compositions, on retrouve des observations communes. La première phase qui se forme est riche en éléments réfractaires comme le molybdène et le chrome, et cela, qu'il s'agisse d'une phase σ ou d'une phase BCC. Le fer et le vanadium se répartissent en général de manière globalement homogène. Comme les calculs CALPHAD le prévoient, la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$ possède une microstructure particulièrement complexe, tandis que la microstructure de la famille d'alliages (CrFeNi)MoV s'avère beaucoup plus simple, au même titre que celle de la composition

$(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$. Pour ces compositions, la microstructure observée correspond globalement aux calculs réalisés à l'équilibre thermodynamique (Figure 50). Des écarts sont possibles comme par exemple l'absence de phase FCC pour la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$. Cependant, il n'a pas été possible d'identifier la totalité des phases avec certitude pour la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$. La dureté de toutes ces compositions provient essentiellement de la présence de la phase σ. Les phases de types C14 de Laves, BCC et Ni_3Ti étant également en mesure de contribuer à la dureté. Il est néanmoins impossible de déterminer quelle nuance possède le meilleur comportement en se fondant uniquement sur l'étude de la microstructure. Des essais de tribologie sont donc nécessaires pour sélectionner une des familles d'alliage.

3.5. Essais de tribologie sur les nuances élaborées en creuset

3.5.1. Choix des nuances

Hormis la sensibilité plus forte de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ à la fissuration, il est impossible de déterminer la famille d'alliages susceptible de posséder le meilleur comportement en frottement en effectuant uniquement des analyses microstructurales. Il convient donc de s'intéresser au comportement tribologique de ces compositions. De plus, il est indispensable d'utiliser le procédé de fusion en creuset. En effet, le four à arc ne permet pas d'obtenir des échantillons dotés de surfaces suffisamment grandes pour effectuer les essais. De surcroît, recourir au four à arc entraine l'obtention de microstructures très hétérogènes au sein de l'échantillon (section 3.4.2). A l'inverse, le procédé de la fusion laser en creuset favorise une meilleure homogénéité de la microstructure (section 3.3.1) grâce à la couche de poudre et au creuset qui harmonise le refroidissement de l'échantillon.

Afin de déterminer le comportement de ces deux familles en tribologie, plusieurs compositions ont été réalisées en se fondant sur les calculs CALPHAD. Pour étudier le domaine plus complexe de la famille CrFeNiMoTi, cinq compositions ont été élaborées (Tableau 12) :

- $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ avec une microstructure principalement composée des phases FCC et σ, ainsi qu'une faible quantité de phase Ni_3Ti ;
- $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ avec les phases σ, C14 de Laves et Ni_3Ti ;
- $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ constituée d'un mélange des phases σ, C14 de Laves et Ni_3Ti avec une faible quantité de phases BCC ;
- $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ avec une fraction importante de phase σ ainsi que les phases FCC et Ni_3Ti ;
- $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$ composée d'un mélange de phases σ, C14 de Laves, Ni_3Ti et BCC.

Dans la même logique, trois compositions ont été réalisées avec la famille CrFeNiMoV (Tableau 12) :

- $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ présentant une microstructure FCC + σ ;
- $(CrFeNi)_{75}Mo_5V_{20}$ avec un microstructure FCC + BCC + σ ;
- $(CrFeNi)_{65}Mo_{15}V_{20}$ composée des phases BCC + σ ;
- l'alliage $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ n'a pas été testé à cause de la présence de fissures observées lors des analyses MEB sur l'échantillon mis en forme au four à arc (section 3.4.2.4). Il a été supposé qu'une diminution de la quantité de molybdène devrait permettre d'augmenter la ténacité de l'alliage en diminuant le pourcentage de phase σ.

Composition	Phases présentes
$(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$	σ, Ni3Ti, FCC
$(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$	σ, C14, Ni3Ti
$(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$	BCC, C14, σ, Ni3Ti
$(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$	σ, FCC, Ni3Ti
$(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$	BCC, C14, σ, Ni3Ti
$(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$	FCC, σ
$(CrFeNi)_{65}Mo_{15}V_{20}$	BCC, FCC, σ
$(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$	BCC, FCC, σ

Tableau 12 : Phases calculées par Thermocalc entre 2273 K et 873 K en utilisant la base de données TCHEA1 pour les compositions qui seront fabriquées par fusion en creuset

Ces différents alliages permettent d'étudier globalement le comportement tribologique de ces deux familles. Les différentes compositions choisies engendrent, par ailleurs, des microstructures différentes dans le domaine étudié. Bien que le procédé de fusion par creuset ne permette pas de fabriquer des revêtements, il est tout de même possible d'effectuer une étude comparative entre ces différentes nuances, ainsi que de confronter leur comportement avec le Stellite®. Ainsi, les compositions dont le comportement est proche de cette référence seront celles susceptibles de posséder le meilleur potentiel pour remplacer les alliages base cobalt.

A ce stade de l'étude, le procédé de projection laser n'était pas encore totalement fonctionnel. Aussi, ces huit alliages ont été réalisés par fusion en creuset. Ce choix est d'autant plus pertinent que ce procédé utilise la même matière première que celui de projection laser. Il a été nécessaire de produire des échantillons avec des tailles plus importantes que ceux réalisés dans la section 3.3. En effet, une surface circulaire de diamètre minimum de 20mm était nécessaire pour effectuer les essais de tribologie pion disque. On a donc choisi d'élaborer ces échantillons en augmentant le temps durant lequel la puissance laser était utilisée, à savoir avec les paramètres P = 2kW et t = 20s. Ce changement de conditions opératoires a entrainé des différences de cinétique de refroidissement, et par conséquent, des modifications de la morphologie des microstructures. Il est même possible d'influencer la nature des phases comme cela a été présenté dans la section (section 3.4.2.).

3.5.2. Dureté

Les mesures de dureté permettent d'estimer l'influence de la vitesse de refroidissement sur ces alliages. Ainsi, les alliages $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$ et $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ possèdent des duretés plus faibles lors de cette seconde élaboration en creuset (3.3.2). La vitesse de refroidissement est supposée plus lente avec un maintien plus long de la puissance laser. Cette différence provient aussi de l'augmentation de la taille des échantillons, qui provoque une cinétique de refroidissement plus lente en particulier au centre de l'échantillon.

Les échantillons présentant des valeurs de dureté importantes possèdent également un écart type standard plus fort que ceux des échantillons précédents. Cela est dû à la présence de nombreuses porosités et de fissures qui sont en partie causées par les nouveaux paramètres utilisés afin d'augmenter la taille des échantillons.

On observe un palier de dureté pour les échantillons contenant du molybdène et du titane. En effet, la dureté n'augmente plus de manière significative entre les alliages possédant un taux de molybdène et de titane X_{Mo+Ti} égal à 20%at et l'alliage équimolaire avec X_{Mo+Ti} égal à 40%at. On obtient des valeurs de dureté similaires pour ces quatre alliages, même si les phases présentes sont différentes selon les calculs CALPHAD. La dureté de l'alliage contenant du molybdène et du vanadium est plus importante lorsque le taux de ces deux éléments augmente. Cette tendance n'est pas totalement vérifiée puisque les valeurs de dureté de seulement trois alliages ont été comparées.

Les mesures de dureté Vickers des quatre alliages ont été effectuées dans la zone centrale. La Figure 58 montre que les valeurs obtenues suivent la même tendance que celles des alliages élaborés par fusion laser en creuset. Cependant, les valeurs de dureté des alliages mis en forme au four à arc restent légèrement plus importantes, la vitesse de refroidissement étant plus rapide que dans le creuset céramique au contact de poudre métallique non fondue.

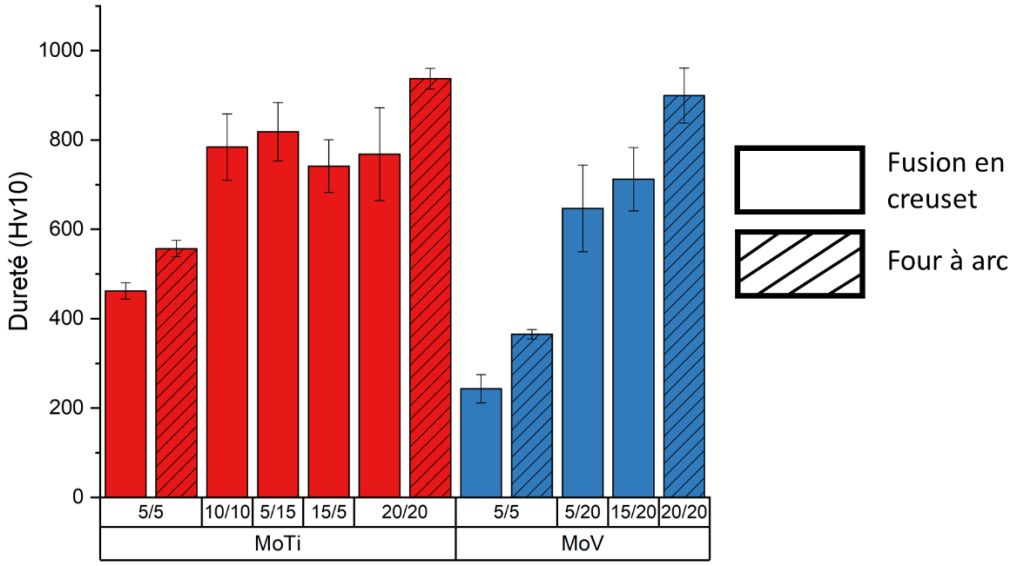

Figure 58 : Dureté Hv_{10} des alliages $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ et $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ élaborés par fusion laser en creuset et par fusion en induction puis mise en forme au four à arc. La barre d'erreur représente l'écart-type standard

3.5.3. Essais de tribologie pion-disque

Le comportement tribologique de ces alliages a été évalué lors de tests pion-disque et les coefficients de frottements ainsi que les taux d'usure mesurés (Figure 60.a, b).

Les compositions qui possèdent le coefficient de frottement le plus faible sont $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$, $(CrFeNi)_{75}Mo_5V_{20}$ $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ et $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$. Ce dernier est par ailleurs particulièrement stable en comparaison des autres alliages testés. Ces coefficients de frottement sont d'environ 0,3 voire inférieurs, ce qui est tout fait acceptable pour une étude rapide sans optimisation du procédé. Les compositions $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ montrent, quant à elles, une période de rodage sur une longueur de 40 mètres avec une fluctuation du coefficient de frottement. Pour la nuance $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$, la distance de rodage est plus faible et d'environ 20 mètres. Dans les mêmes conditions opératoires, le coefficient de frottement du Stellite®, d'environ 0,2, reste plus faible mais avec un taux d'usure un peu plus important que ceux mesurés chez ces nouveaux alliages, à l'exception de la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$.

Les compositions $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ et $(CrFeNi)_{65}Mo_{15}V_{20}$ possèdent toutes un taux d'usure acceptable. Cependant, leur coefficient de frottement d'environ 0,5 est bien trop élevé et présente des

fluctuations particulièrement importantes, potentiellement nuisibles pour les applications visées. De plus, une période de rodage pour laquelle une fluctuation particulièrement longue est observée pendant les 40 premiers mètres. A contrario, la nuance $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ possède à la fois un coefficient de frottement et un taux d'usure très supérieurs à ceux du Stellite®.

D'une façon générale, le comportement tribologique des alliages de la famille (CrFeNi)MoTi, à l'exception de la nuance $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15,}$ possède globalement un meilleur comportement tribologique que ceux de la famille (CrFeNi)MoV. Cependant, certaines compositions n'ont pas pu être testées convenablement. En effet certaines nuances n'ont pas pu être obtenues sans un nombre important de fissures et de pores. Ces défauts, à l'origine de perturbations lors des essais de tribologie, peuvent influencer les résultats, au point de les rendre difficilement exploitables, à l'instar des compositions $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ et $(CrFeNi)_{75}Mo_5V_{20}$ représentées en pointillés (Figure 60). On observe en effet que les coefficients de frottement et les taux d'usure de ces alliages sont anormalement bas. La dureté des alliages combinée à la présence de pores et de fissures (Figure 59), entrainent une oscillation forte de la position de la bille en rubis, ce qui influence la force exercée sur la bille lorsqu'elle entre en contact avec ces défauts. On constate alors un effet de « rebond » de la bille sur la surface du revêtement, ce qui peut entrainer un effort appliqué moins important sur l'échantillon. De plus, les débris d'usure sont évacués à l'intérieur de ces pores et de ces fissures et ainsi, ne participent pas à l'usure, ce qui peut expliquer le faible coefficient de frottement et le taux d'usure nul ou très faible.

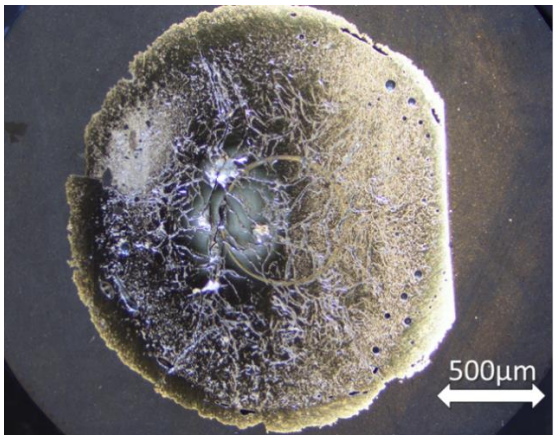

Figure 59 : Photo de l'échantillon $(CrFeNi)_{75}Mo_5V_{20}$ après l'essai tribologique

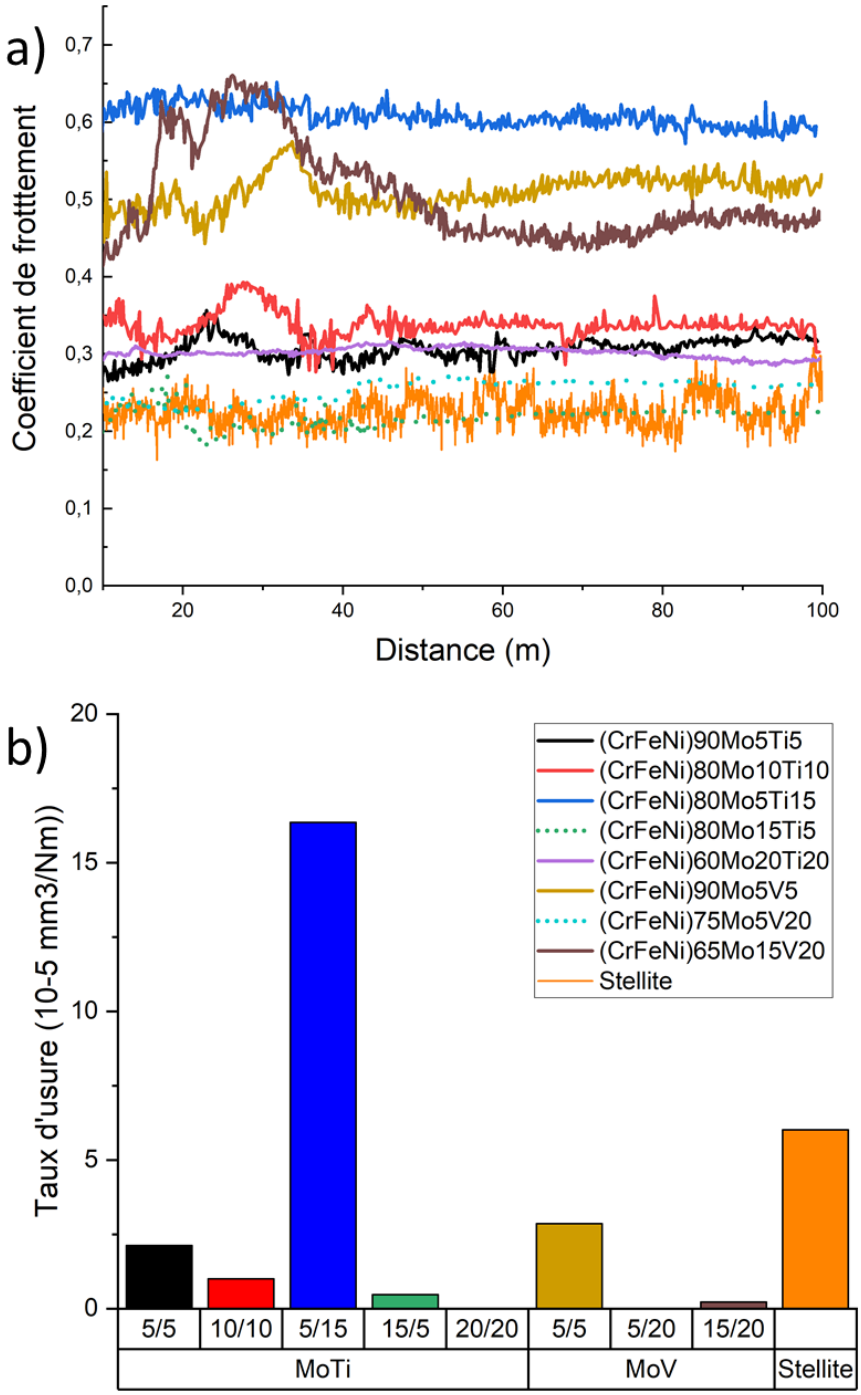

Figure 60 : Résultats des essais pion-disque sur les échantillons fait en creuset : a) coefficient de frottement, b) taux d'usure. Les courbes en pointillées représentent les échantillons pour lesquels l'état de surface rend les résultats discutables

3.5.4. Conclusions

La famille CrFeNiMoTi possède les microstructures les plus complexes et les plus variées que celles de la famille CrFeNiMoV sur l'ensemble du domaine de composition étudié. Cette dernière est particulièrement homogène, ce qui peut être une caractéristique intéressante. Effectivement, le comportement tribologique d'alliages durs avec une microstructure homogène composée principalement d'une phase intermétallique n'a peu, voire pas été étudié en détails à notre connaissance. Cependant, cette même famille peut être considérée comme la plus fragile du fait de la présence de fissures après élaboration, visibles sur les clichés MEB. On peut également supposer en se basant sur les résultats des tests préliminaires de tribologie, que les ACC contenant du

vanadium possèdent un coefficient de frottement plus élevé. La nature des phases présentes évoluant peu en fonction de la composition (Tableau 11), il est donc raisonnable de penser qu'il sera difficile de faire varier le comportement de ce type d'alliage. Cependant, il n'est en aucune manière possible d'assurer que la famille CrFeNiMoTi possède un meilleur comportement tribologique. Par ailleurs, le vanadium est le métal le plus onéreux parmi les éléments utilisés et figure parmi les matières premières dont l'approvisionnement est considéré critique par l'union européenne [165]. Ce dernier critère permet de sélectionner la famille d'alliages (CrFeNi)MoTi pour une étude plus poussée de sa microstructure et de son comportement tribologique en fonction de sa composition chimique.

Récapitulatif :

- Dans un premier temps les compositions $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ et $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ ont été élaborées par four à arc afin de limiter la présence d'oxydes ;
- Il a été possible d'identifier les phases se formant dans ces alliages, principalement renforcés par la présence d'une phase σ ;
- Dans un second temps, un nombre plus important de compositions a été réalisé par fusion en creuset afin d'effectuer des essais pion disque ;
- Malgré quelques échantillons avec des états de surface perturbant les essais, il a été possible de montrer que, globalement, les compositions testées de la famille (CrFeNi)MoTi possèdent un meilleur comportement tribologique que celui des compositions de la famille (CrFeNi)MoV.

3.6. Revêtements par co-projection de poudre en DLD

Il a été choisi d'étudier uniquement des revêtements de type $(CrFeNi)_{100-x-y}Mo_xTi_y$ fabriqués par co-projection de poudres. En se fondant sur les résultats des essais tribologiques précédents, plusieurs compositions seront élaborées : $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ et $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$. La composition $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ n'a pas été retenue car elle présentait un coefficient de frottement et un taux d'usure trop élevés lors des essais tribologiques (section 3.5.3).

3.6.1. Réalisation : limites et méthodes

Bien que l'objectif de cette étude ne soit pas l'optimisation des paramètres de dépôt et que la présence de défauts de type pores ou fissures n'influence pas les caractérisations métallurgiques, il a été nécessaire d'effectuer des essais rapides de dépôts afin d'estimer les paramètres permettant l'obtention de revêtements sains. La présence de fissures peut en effet impacter le coefficient de frottement ou le taux d'usure mesuré lors des essais de tribologie. Il est donc préférable d'obtenir des dépôts avec une faible quantité de défauts afin d'étudier le plus fidèlement possible leur comportement tribologique. Les premiers critères de caractérisation de ces dépôts sont d'ordre visuel comme la présence de fissures. En effet, ces compositions possèdent une forte dureté ce qui implique une faible ductilité, une forte sensibilité au choc thermique et une faible résilience.

Par exemple, certaines compositions présentent des fissures pendant ou après le dépôt, en fonction de leur position, ces fissures peuvent influencer les résultats des essais tribologiques lorsque celles-ci sont situées au niveau de la trace d'usure. Il est aussi possible d'observer des enlèvements de matière lorsque ces fissures se propagent, dégradant ainsi l'intégrité de la pièce déposée. Il est parfois difficile d'obtenir une liaison métallique entre le substrat et l'échantillon, ce qui rend de fait impossible la réalisation de murs et de revêtements (Figure 61).

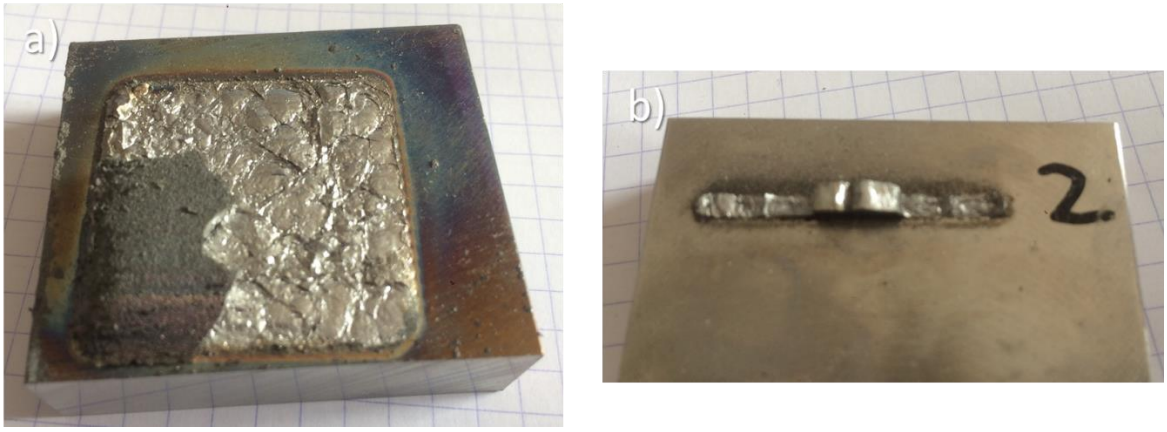

Figure 61 : a) Revêtement avec problème d'accroche sur le substrat, b) Décrochage d'un mur après fabrication

La formation d'une liaison métallurgique entre le substrat et le revêtement dépend de la microstructure de la composition déposée mais aussi du taux de dilution. Par exemple, la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ avec sa dureté relativement élevée ne présente pas de fissures au niveau de l'interface ou dans le dépôt. Cela s'explique en partie par la présence de sa matrice FCC qui s'accommode bien avec celle du substrat austénitique en acier inoxydable 316L. Pour des compositions plus riches en molybdène et titane comme $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, le dépôt de mur peut se révéler plus difficile. Cependant, ce genre de phénomène est moins marqué lors du dépôt de revêtements.

Comme cela est expliqué dans la section 1.1.2.3, la co-projection de poudres ayant des températures de fusion différentes peut engendrer la présence d'infondus. Dans notre cas, c'est le molybdène avec sa température de fusion de 2896 K qui compose principalement ces infondus. Les grains de molybdène non fondus sont particulièrement visibles sur les clichés BSE-MEB (Figure 62). En effet le numéro atomique du molybdène étant supérieur à celui des autres éléments dans l'alliage, les particules seront observables avec un contraste clair. Si l'énergie fournie n'est pas suffisante, de nombreuses particules infondues sont observables. Afin d'obtenir une fusion de ces éléments, le plus simple consiste à augmenter la puissance fournit par le laser. Il est également possible d'augmenter le temps d'interaction laser/matière afin d'apporter plus d'énergie, en diminuant la vitesse de balayage. Il faut toutefois veiller à ne pas fournir une quantité d'énergie trop importante. En effet, cela pourrait entraîner la vaporisation des autres éléments dotés de point de fusion plus bas et les appauvrir, générant ainsi la présence de pores.

Les alliages $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, et $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ sont « fabricables » par projection laser, ils peuvent présenter des fissures, cependant elles n'entrainent pas de décrochement d'une partie ou de l'ensemble du mur. Concernant les dépôts, il est pour l'instant difficile d'estimer l'impact des défauts de type fissure et pore sans réaliser les tests de tribologie.

Cependant, la microstructure singulièrement complexe, les teneurs élevées en molybdène et titane et les nombreuses phases de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$ limitent la formation d'une liaison métallique suffisamment forte pour garantir l'accroche du revêtement : En effet, un décrochement de mur construit est observé pour cette composition même en modifiant fortement les paramètres du dépôt. Puisque la réalisation d'un dépôt sain n'est pas assurée, il a été choisi de ne pas poursuivre l'étude sur cette composition. L'analyse du comportement en tribologie des échantillons élaborés en DLD portera donc sur les trois compositions suivantes : $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ et $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$.

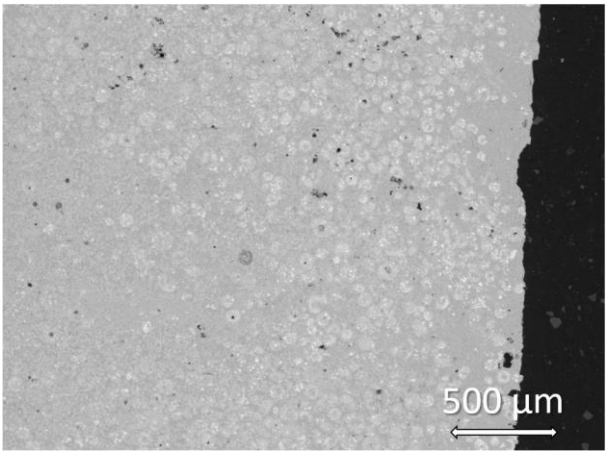

Figure 62 : Cliché BSE-MEB d'un échantillon fait par DLD, présence d'infondus riches en molybdène en blanc

Il faut aussi noter que les paramètres utilisés ne sont pas totalement optimisés pour effectuer des dépôts sains. En effet, l'objectif principal et de pouvoir fondre les grains de molybdène, ce qui nécessite l'utilisation d'une densité d'énergie particulièrement importante. Cela va entraîner une dilution relativement forte du substrat en 316L (Figure 63) sur une distance d'environ 1,3mm. Or, cette dilution importante n'est généralement pas souhaitée dans le cas de dépôts de revêtements plus ou moins épais [166]. En effet, elle entraîne une homogénéisation de la composition chimique qui, dans la plupart des cas, diminue les caractéristiques mécaniques du revêtement telle que sa dureté. Cela peut également impacter la qualité de la liaison entre le substrat et le revêtement. Cependant, cet effet est plus complexe à prévoir. En effet, une forte dilution peut tout aussi bien faciliter la transition entre le substrat et le revêtement en diminuant la dureté de ce dernier, aboutissant ainsi à un gradient de dureté plus long avec le substrat.

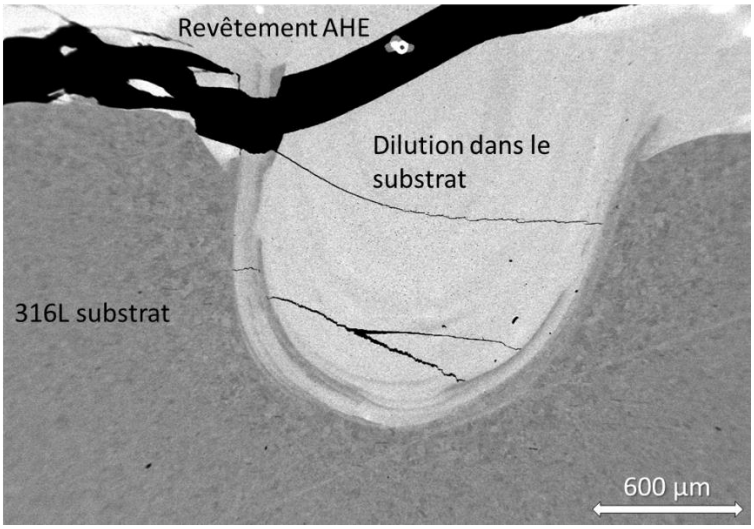

Figure 63 : Cliché BSE-MEB de la zone fondue dans le substrat, présence de fissures et d'un décrochement du mur déposé

3.6.2. Caractérisation microstructurale

Dans cette section, les compositions $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ ont été réalisées avec des paramètres de projection permettant de limiter les infondus, mais ces paramètres n'ont pas permis l'obtention de revêtements sans fissures ou porosités. Néanmoins, il a été choisi de privilégier la fusion du molybdène, et cela malgré la formation des fissures et des porosités. Notre

objectif principal est en effet l'étude métallurgique, une démarche réalisable en dépit de la présence de porosités ou de fissures dans l'alliage. Il n'en reste pas moins que ces défauts peuvent perturber les essais tribologiques. Leur prise en considération le cas échéant sera donc nécessaire.

3.6.2.1. Composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$

La microstructure de l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ obtenu par DLD reste proche de celle du même alliage élaboré par fusion en creuset et étudiée à la section (3.4.2.1). Les mêmes phases sont présentes (Figure 64.a), seules les fractions de phases ainsi que les morphologies diffèrent. La phase σ cristallise avec une structure dendritique et la phase FCC compose l'espace interdendritique. La phase Ni_3Ti se forme préférentiellement à l'interface entre les deux autres phases. Une fois encore, cette phase est présente en quantité trop faible pour diffracter, la visualiser n'est donc possible qu'en EBSD. On peut aussi observer la présence de nodules de phases FCC dans la phase σ comme ceux décrits pour la même composition mise en forme au four à arc (3.4.2.1).

3.6.2.2. Composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$

La nuance $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ est composée des phases Ni_3Ti, C14 Laves, FCC et σ (Figure 64.b). La phase σ proeutectique est la première à se former, suivie par une phase FCC proeutectique. Enfin, une transformation eutectique prend place dans le liquide restant entre les phases Ni_3Ti et C14 Laves. Par ailleurs, on observe une plus grande quantité de phase Ni_3Ti. La matrice de cette composition semble composée de l'eutectique Ni_3Ti + C14 ainsi que de la phase FCC proeutectique. L'augmentation simultanée de la quantité de molybdène et de titane entraîne la formation des phases Ni_3Ti et C14.

3.6.2.3. Composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$

L'alliage $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ est composé des phases σ et FCC (Figure 64.c). La microstructure de l'alliage est dendritique avec des dendrites composées de phase σ, la phase FCC se situe en région interdendritique. Pour cet alliage, la phase σ représente la matrice. L'augmentation de la quantité de molybdène fait augmenter la quantité de cette phase dans l'échantillon.

Ainsi, la dureté des compositions $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ et $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ est essentiellement dictée par la quantité de phase σ, alors que dans le cas de la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, la dureté et par extension le comportement tribologique dépend aussi de la quantité des autres phases dures qui sont présentes en proportion plus importante, à l'instar des phases Ni_3Ti et C14 de Laves.

Il est possible de distinguer une différence de contraste chimique dans la phase σ de toutes les compositions, ce qui démontre que cette phase n'est pas chimiquement homogène. Les zones les plus riches en molybdène sont les premières à se former car elles sont situées au centre de la phase σ.

Ces échantillons bruts de fabrication possèdent des microstructures proches de celles des alliages recuits (2.4). Il est tout de même possible de mettre en lumière des différences entre ces deux types d'échantillon. Un recuit à des températures comprises entre 1173 K et 1273 K permet d'augmenter sensiblement la quantité de phase Ni_3Ti formée dans la nuance $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$. Un refroidissement rapide diminue ainsi la fraction de phase Ni_3Ti dans l'échantillon. On observe un phénomène similaire pour la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$: les phases Ni_3Ti et C14 ne sont pas observées sur l'état brut de solidification après l'élaboration en DLD. Dans tous les alliages avec 80%at de (CrFeNi), des aiguilles de phases Ni_3Ti ont précipité dans la phase σ après le recuit. Ces phases fines sont absentes des échantillons bruts de solidification, la vitesse de refroidissement rapide du procédé limitant leur formation. De plus, on observe la présence de phase FCC proeutectique dans la composition

$(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$. Toutefois cette phase n'est pas observée à l'équilibre et n'est pas prévue par la simulation CALPHAD.

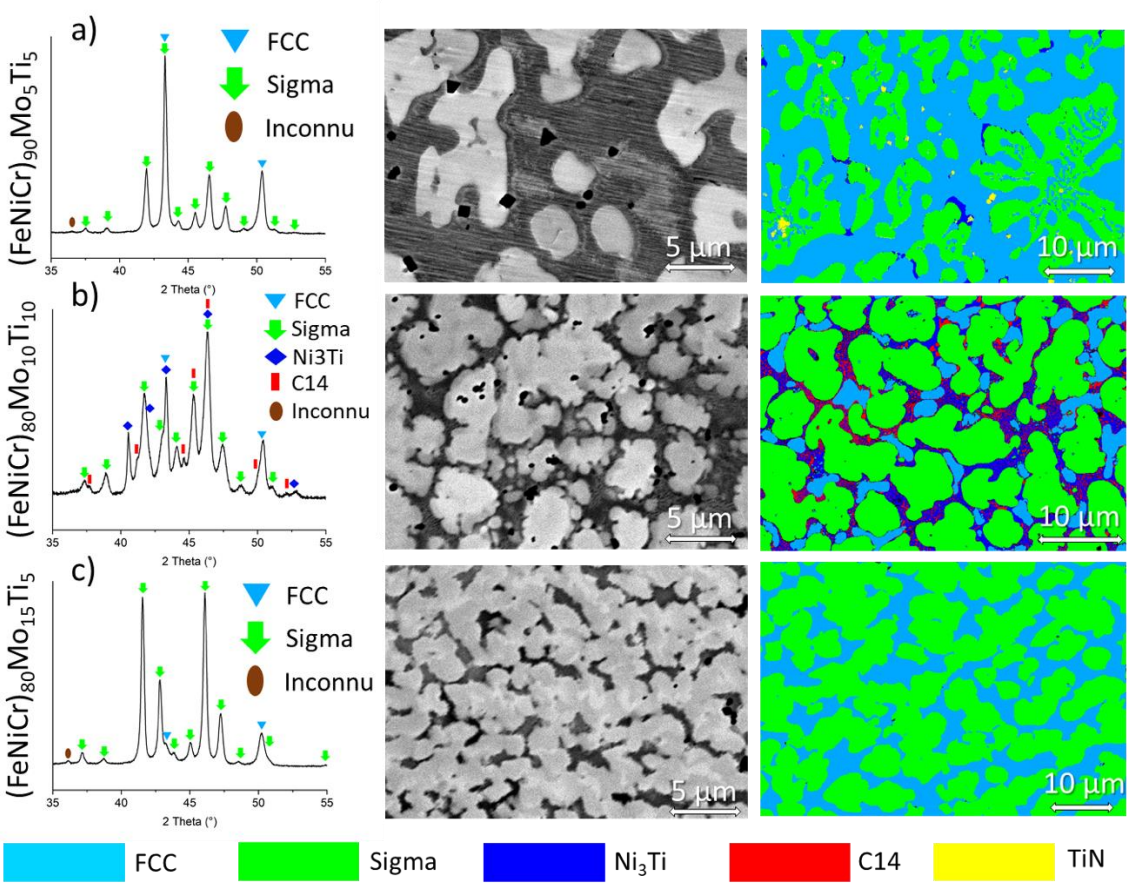

Figure 64 : Diffractogramme (gauche), Cliché MEB-BSE (centre) et cartographie EBSD (droite) des alliages élaborés par DLD en co-projection de poudre. a) $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ b) $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, et c) $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$.

En comparant la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ avec les autres, il possible de mieux comprendre l'influence des éléments sur la microstructure. Ainsi, une augmentation du pourcentage de molybdène entraîne une augmentation de la quantité de phase σ. Cela modifie également la morphologie de l'alliage, le faisant évoluer d'une morphologie globulaire ou pseudo dendritique à une solidification dendritique. L'augmentation de la teneur en titane entraîne une diminution de la quantité de phase FCC au profit des phases C14 Laves et Ni_3Ti. Les effets de ces deux éléments se couplent très bien comme on peut le constater pour la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$: l'alliage possède à la fois des phases riches en titane comme C14 Laves et Ni_3Ti, la phase σ riche en molybdène, et la phase FCC.

La présence de nodules de phases FCC dans la phase σ de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ (Figure 64.a) fabriquée par DLD et par four à arc s'explique par la baisse de la solubilité du nickel et du fer dans la phase σ. Ainsi la simulation CALPHAD prédit à l'équilibre thermodynamique une baisse de la quantité de nickel et de fer dans la phase σ et un enrichissement de la phase FCC en ces mêmes éléments (Figure 65). Cela se traduit par la formation de petits nodules FCC dans la phase σ lors du refroidissement. Ce phénomène n'est pas observé sur une fine bande de quelques micromètres d'épaisseur à l'extérieur des grandes plages de phase σ à cause de la diffusion des éléments gammagènes directement dans la matrice FCC, qui limite la formation de phase FCC à cet endroit dans la phase σ. Aussi, à partir d'une certaine distance, la phase FCC ne peut se former que dans la

phase σ lors du refroidissement. Ce phénomène est également observé pour les recuits à 1173 K, 1273 K et 1373 K pour lesquels les hautes températures combinées à un temps de recuit long permettent une diffusion de ces éléments sur l'ensemble de l'échantillon, supprimant ainsi la formation de phase FCC dans la matrice σ.

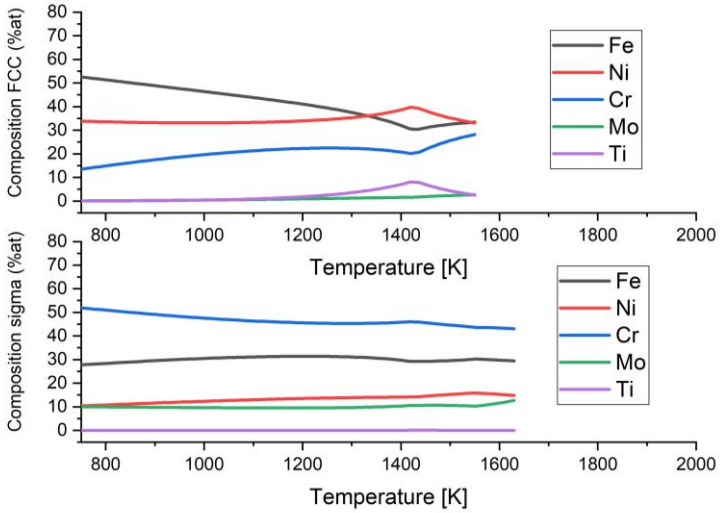

Figure 65 : Calculs CALPHAD à l'équilibre thermodynamique avec la base TCHEA1 montrant l'évolution de la composition des phases FCC et σ en fonction de la température pour la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$

Ainsi, l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ est le seul à comporter des nodules de phase FCC dans la phase σ. Cela ne se produit ni dans la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$, qui possède elle aussi une phase FCC, ni pour la nuance $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ avec une phase riche en titane. L'augmentation de la fraction de molybdène renforce fortement la stabilité de la phase σ, en particulier pour la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$. De même, l'augmentation de la teneur en titane va faire baisser la quantité de nickel disponible dans l'alliage, le nickel étant piégé dans la phase Ni_3Ti. La formation de phase de Laves C14 quant à elle, vient minimiser la quantité de fer présente dans le reste de l'alliage. Lors de l'ajout de molybdène et de titane, on observe un phénomène couplé de stabilisation de la phase σ et de déstabilisation de la phase FCC en formant des phases intermétalliques riches en éléments gammagènes. Par conséquent, pour une faible fraction de molybdène et de titane x_{Mo+Ti}, la phase σ n'est plus suffisamment stable et la phase FCC précipite à l'intérieur de cette phase au cours du refroidissement. Pour une fraction x_{Mo+Ti} plus importante, à partir de x_{Mo+Ti}=20%at, la stabilité de la phase σ augmente au détriment de la phase FCC qui n'est alors plus présente dans la phase σ.

3.6.3. Tests de tribologie sur des revêtements fabriqués par DLD

Dans cette section, les tests tribologiques rotatifs (section 2.1.2.1) sont réalisés sur des échantillons de type revêtement, qui ont été élaborés par co-projection dans des conditions proches de celles des revêtements de Stellite® (2.2.1). Malgré des conditions de solidification différentes dues à la co-projection, elles sont tout de même représentatives de celles obtenues pour les pièces en usage dans les centrales nucléaires. Le comportement en frottement des trois nuances $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ et $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ élaborées par DLD a ainsi été étudié (Figure 66).

Le comportement des trois nuances est similaire avec un coefficient de frottement moyen d'environ 0,4 après une période de rodage comprise entre 10 et 20m, mais supérieur à celui du Stellite® (Figure 66). Leur taux d'usure respectif reste cependant inférieur à celui du Stellite® avec des valeurs comprises entre 1.10^{-5} et 3.10^{-5} $mm^3N^{-1}m^{-1}$ (Figure 66).

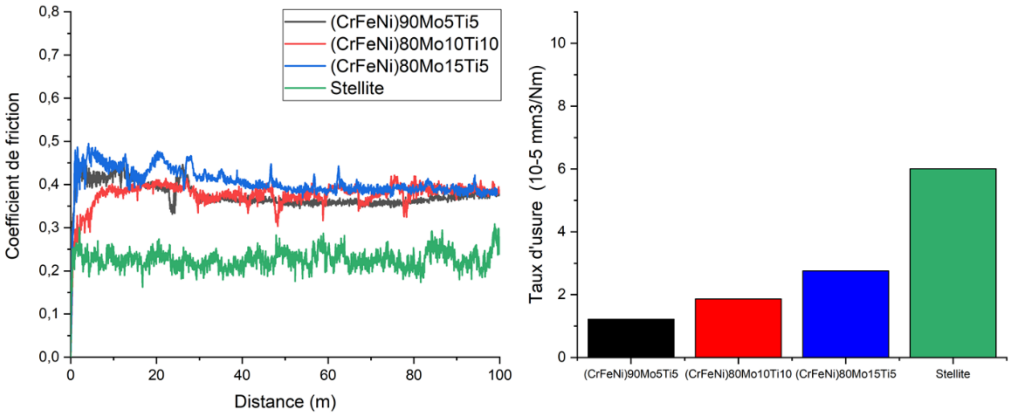

Figure 66 : Résultats des essais tribologiques pour les compositions $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ et $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ comparés avec une référence Stellite®, (gauche) coefficient de frottement (droite) taux d'usure

Afin de comprendre les mécanismes d'usure, une observation MEB de la trace de frottement a été effectuée pour chacun des trois alliages. Pour ces trois ACC, l'usure est abrasive. On peut observer la présence d'une couche d'oxyde en surface (Figure 67, Figure 68 et Figure 69), qui se forme malgré la protection gazeuse réalisée avec un balayage continu d'argon. Cette protection est généralement considérée comme efficace car ce phénomène ne se produit pas sur d'autres revêtements durs testés dans des conditions similaires [167, 168]. Ainsi, ces ACC peuvent être considérés comme sensibles à l'oxydation : la présence d'oxygène résiduel dans l'enceinte de la machine couplée à l'échauffement lors de l'essai tribologique, sont suffisants pour oxyder la surface des revêtements. La formation de cette couche d'oxyde semble protectrice et peut en partie expliquer le faible taux d'usure et le coefficient de frottement relativement modeste [18].

La trace d'usure de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ présente, différentes morphologies d'usure en fonction de la localisation. Ainsi, la couche d'oxyde ne se forme que sur une partie de la trace d'usure (Figure 67). Elle est identifiée par le contraste sombre visible sur les clichés MEB-BSE. Une analyse chimique en MEB-EDS a par ailleurs permis de confirmer la présence d'oxygène. Malheureusement, la poire d'interaction étant trop importante, aucune mesure précise de la composition chimique de cette fine couche n'a pu être effectuée. De plus, elle présente des fissures perpendiculaires à la surface de contact, ce qui démontre un caractère fragile, ainsi que des plissements. Il est également possible d'observer des arrachements de matière (Figure 67.c, d) au niveau de cette couche. De très fines particules métalliques en contraste blanc sur le cliché BSE sont aussi piégées dans la couche d'oxyde (Figure 67.c). Elles possèdent un contraste très clair sur les clichés MEB-BSE, ce qui indique qu'elles correspondent à des particules métalliques provenant du substrat qui ont été peu oxydées, voire pas du tout. Une couche d'oxyde avec une morphologie différente est également observée (Figure 67.e) : elle est moins lisse et présente un aspect rugueux.

Certaines zones de la trace comme le bord montrent une usure abrasive du revêtement sans formation de la couche d'oxyde (Figure 67.f) et ne présente aucune fissure. Cette usure est particulièrement visible grâce aux sillons d'usure parallèle à la direction de déplacement et met en relief la microstructure de l'alliage où seule la zone interdendritique semble s'abraser sur le bord et le centre de la trace. Une partie de ces sillons est issue des débris d'oxydes ou des nitrures arrachés, qui sont colorés en noir sur les clichés MEB-BSE, montrant qu'ils participent à l'usure du revêtement. Dans cette zone de la trace, la microstructure de l'alliage reste visible, ce qui indique une faible modification de la surface, avec une usure préférentielle de la phase FCC la moins dure. Cette même

phase semble plus sensible à l'oxydation, son contraste chimique étant en effet plus sombre en fonction de la zone observée.

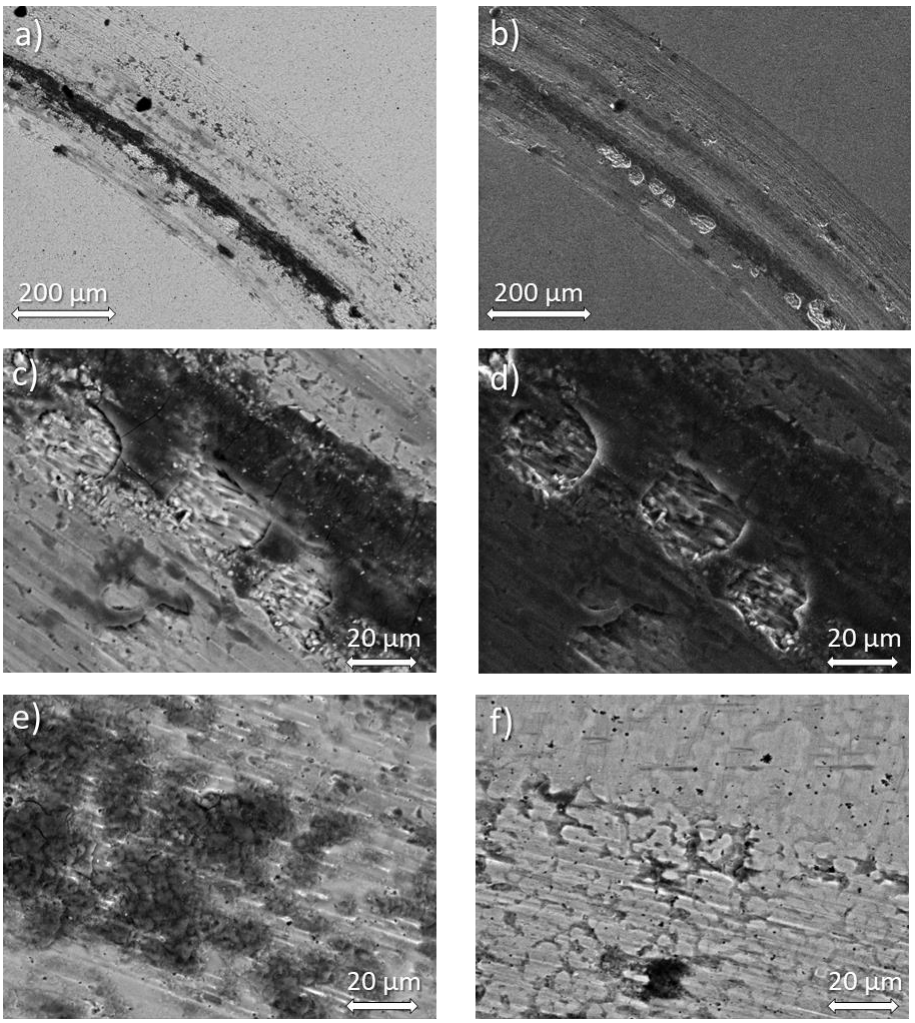

Figure 67 : Clichés MEB de la trace d'usure de la nuance $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ élaborée par DLD, a) MEB-BSE et b) MEB-SE de la trace d'usure, c) MEB-BSE de et d) MEB-SE de la couche d'oxyde. e) cliché MEB-BSE d'une couche d'oxyde avec une morphologie différente, f) cliché MEB-BSE d'une région de la trace sans couche d'oxyde

Pour la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, les observations sont identiques et une couche d'oxyde est aussi présente partiellement dans la trace d'usure (Figure 68.a, b). Elle présente un contraste plus sombre que le reste de l'alliage sur les clichés MEB-BSE et la présence d'oxygène est confirmée par MEB-EDX. Elle possède également des « plissements » bien visibles. On observe des particules d'usures métalliques, également piégées dans cette couche, avec un contraste clair sur les clichés MEB-BSE. Il est également possible de noter la présence de fissures dans cette couche (Figure 68.c). La couche d'oxyde a donc un effet similaire à celle la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$: elle piège des particules d'usure et entraîne une baisse de la surface de contact. On peut aussi noter la présence d'une couche d'oxyde qui semble plus fine, avec un contraste moins sombre au centre de la trace (Figure 68.b). Son comportement diffère de la couche plus épaisse et aucune fissure ou arrachement n'est observé. Dans le reste de la trace pour laquelle on observe le revêtement sans couche d'oxyde, il est possible de distinguer la microstructure grâce au contraste chimique en cliché MEB-BSE (Figure 68.d). Des fissures se propageant dans l'alliage sont présentes dans cette zone et indiquent une fragilité plus importante de cette composition. Elles sont perpendiculaires à la direction de

frottement. Les sillons caractéristiques de l'usure abrasive sont particulièrement visibles dans cette zone, une partie de ces sillons est là encore originaire des nitrures formés au cours de l'élaboration.

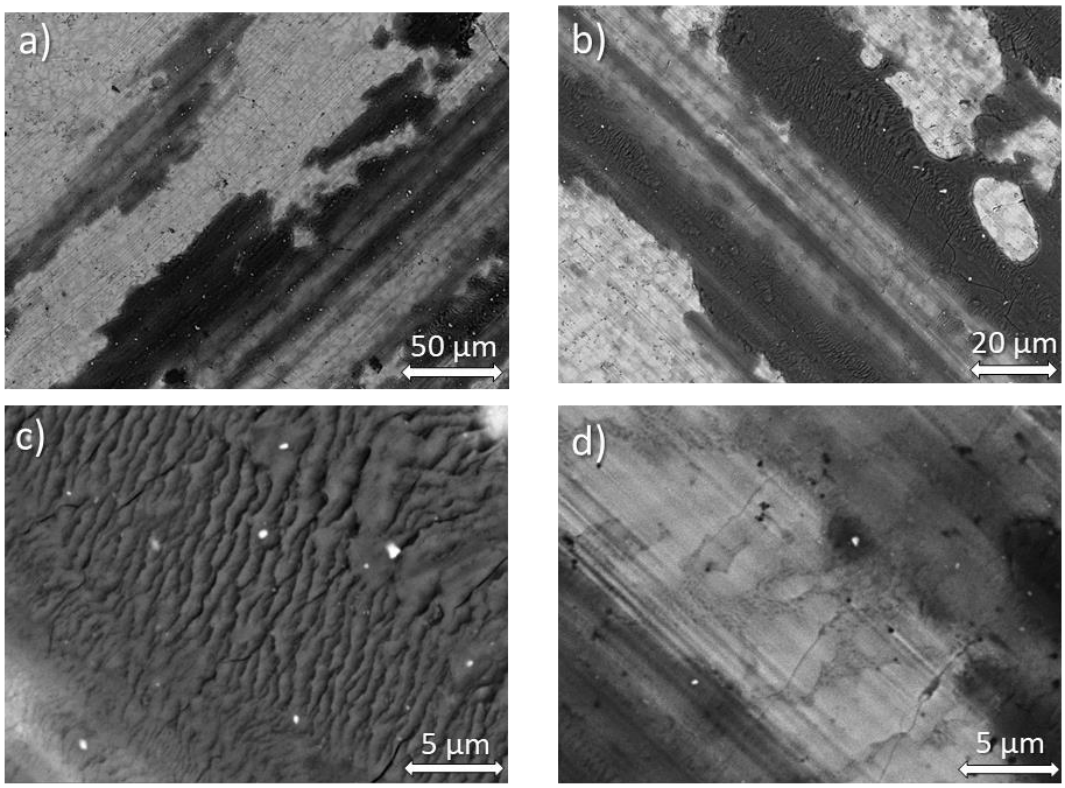

Figure 68 : Clichés MEB de la trace d'usure de la nuance $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ élaborée par DLD, a) MEB-BSE et b) MEB-SE de la trace d'usure. c) cliché MEB-BSE de la couche d'oxyde, d) cliché MEB-BSE d'une région de la trace sans couche d'oxyde

La trace d'usure de la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ comporte elle aussi une couche d'oxyde qui couvre partiellement sa surface (Figure 69.a, b). Une nouvelle fois, elle est, identifiée par son contraste très sombre en cliché MEB-BSE. La présence d'oxygène y est confirmée par MEB-EDS. De nombreuses fissures sont présentes sur cette couche d'oxyde, certaines sont perpendiculaires à la direction du frottement (Figure 69.c, d). Les plissements sont également observés sur cette couche. Ici encore, il est possible d'identifier une couche d'oxyde avec une morphologie différente (Figure 69.e). Cette couche est similaire à celle observée dans la trace de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$. Là-encore, il est difficile de déterminer si cette couche se forme à l'aide d'un autre mécanisme, ou bien s'il s'agit d'une forme transitoire de la couche lisse. Dans le reste de la trace, on peut aussi distinguer la microstructure de l'alliage sur les clichés MEB-BSE, tout comme les sillons d'usure abrasive originaires des oxydes (Figure 69.f). Aucune fissure n'est ici observée directement sur le revêtement.

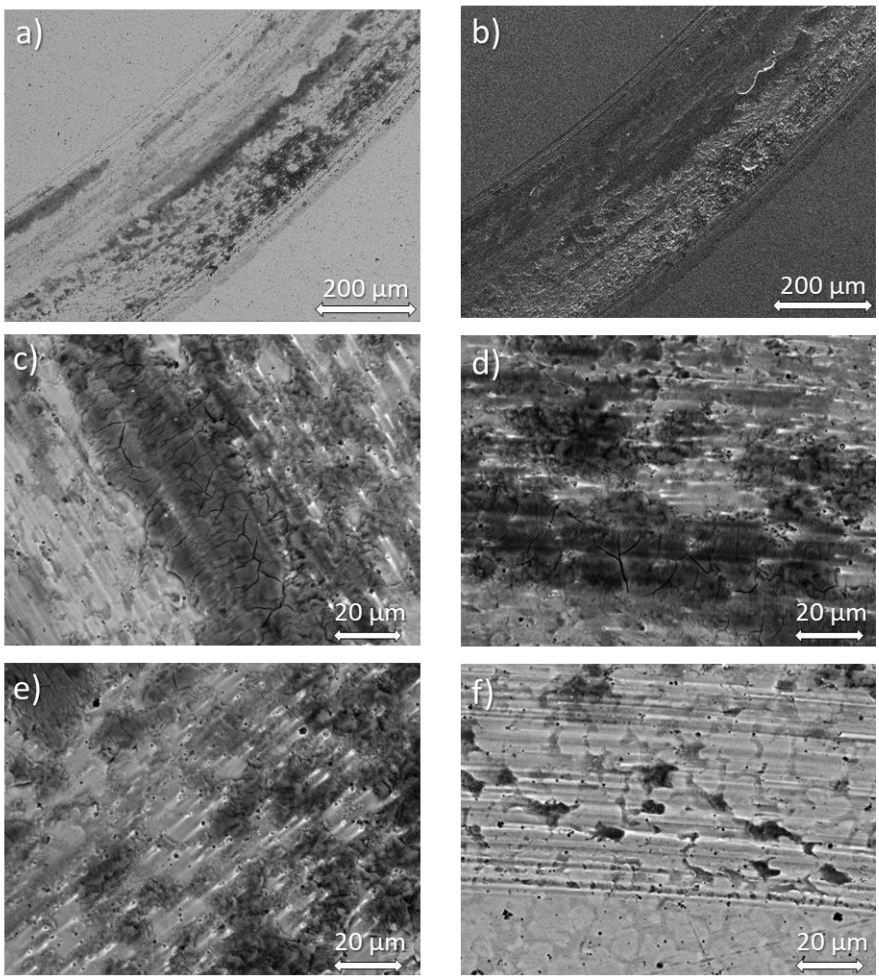

Figure 69 : Clichés MEB de la trace d'usure de la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ élaborée par DLD, a) MEB-BSE et b) MEB-SE de la trace d'usure, c) MEB-BSE et d) MEB-SE de la couche d'oxyde. e) cliché MEB-BSE d'une couche d'oxyde avec une morphologie différente, f) cliché MEB-BSE d'une région de la trace sans couche d'oxyde

Avec ces observations, il est possible de proposer un mécanisme d'usure pour ces trois compositions d'alliage. La couche d'oxyde est formée par l'oxygène résiduelle combinée à l'échauffement produit lors de l'essai tribologique. La couche lisse observée est une couche d'oxyde dite de « *glaze layer* ». Elle permet de réduire le coefficient de frottement et l'usure du matériau. Deux mécanismes peuvent entraîner la formation de ce type de couche [169, 170]:

- la couche d'oxyde se forme directement à partir de la surface. C'est donc le matériau en lui-même qui est sensible à l'oxydation. Celui-ci continue de s'oxyder pendant l'usure, ce qui augmente alors l'épaisseur de la couche ;
- les phases dures présentes dans l'alliage s'abrasent et forment des particules d'usure, qui ensuite se fragmentent. Cette fragmentation diminue leur surface spécifique et ainsi, facilite leur oxydation. Ces particules d'usure sont ensuite agglomérées sur la surface et forment la couche d'oxyde. Ce phénomène peut se produire par compression, déformation et/ou frittage des particules d'usure [171, 172] lors du passage de la bille en rubis. Il est également possible que l'usure de la couche en elle-même génère des particules qui sont ensuite compactées afin de reformer la couche.

Ces deux hypothèses peuvent expliquer la formation de la « *glaze layer* » observée sur l'ensemble des échantillons (Figure 67, Figure 68 et Figure 69). Il est possible qu'une combinaison des deux phénomènes entraîne la formation de la couche observée, l'oxydation du revêtement pouvant se

produire même en présence d'une faible quantité d'oxygène. Pour les aciers, ce phénomène de compaction peut en effet être observé avec des pressions partielles en oxygène comprises entre 10^{-2} et 7.10^{4} Pa [171]. Malheureusement, comme aucun capteur d'oxygène n'était présent dans le tribomètre, il n'a pas été possible de mesurer la teneur en oxygène présente dans l'enceinte. Néanmoins, cela confirme que même une faible pression partielle d'oxygène peut entraîner la formation d'une couche d'oxyde sur ces compositions, ce qui démontre une sensibilité particulièrement importante à l'oxydation. La couche d'oxyde croît ensuite à la surface du revêtement et plus son épaisseur augmente, plus elle devient sensible à la fissuration par fatigue [173] et à la déformation par plissement. Aux bords de la trace, les particules sont plus facilement éjectées du contact, elles ne participent alors plus à l'usure et limitent la formation de la couche d'oxyde dans cette région. On peut tout de même observer une légère oxydation qui peut illustrer un état transitoire lors de la croissance de la couche.

On peut faire l'hypothèse que cette couche d'oxyde croît au cours de l'essai de tribologie et forme des ilots relativement lisses qui deviennent ensuite plus grands et s'agglomèrent pour former une couche d'oxyde bénéfique au comportement tribologique [171]. L'augmentation de l'épaisseur de la couche facilite cependant la formation de fissures de fatigue par passage répété de la bille. Ce passage répété peut aussi expliquer le « plissement » de la couche d'oxyde qui subit des décohésions et des compactions. La propagation des fissures entraîne alors des arrachements de cette couche d'oxyde, voire du revêtement comme cela a été observé (Figure 67.d, Figure 68.b et Figure 69.b). Ces arrachements génèrent alors des nouveaux débris qui peuvent ensuite reformer une couche d'oxyde lorsqu'ils sont fragmentés et subissent le même mécanisme d'arrachement. Il est également possible que les nitrures ou même les phases dures du matériau soient capables d'abraser la couche et de générer de nouveaux débris oxydés. On ne peut pas déterminer avec certitude que la couche d'oxyde rugueuse corresponde à un état transitoire du mécanisme présenté plus haut ou bien s'elle est différente. Il est possible d'observer dans les zones sans couches d'oxydes des sillons d'usure originaires des nitrures déjà présents dans les échantillons mais aussi de particules d'usure. Les débris d'usure résultant peuvent alors être éjectés du contact ou participer à la formation de la couche d'oxyde.

On est probablement en présence d'un mécanisme cyclique d'usure abrasive avec une croissance puis abrasion et/ou arrachement d'une couche d'oxyde de type « *glaze layer* ». Cependant, comme la couche ne recouvre pas totalement la surface de l'échantillon, son efficacité est limitée. Il est également difficile de déterminer quelle surface, celle du revêtement ou de la « *glaze layer* », est en contact avec la bille, ce qui empêche de déterminer avec précision le mécanisme d'endommagement. Ainsi, on rencontre des zones protégées par la « *glaze layer* » et des zones qui subissent une usure abrasive par les particules d'usure. Ces zones sont susceptibles de changer de mode d'usure au cours de l'essai lorsque la couche se forme ou s'écaille.

En fonction de la composition testée, le comportement tribologique varie. En effet, des fissures ont été uniquement observées dans le revêtement de composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ (Figure 68.d), ce qui indique une sensibilité plus grande de cette composition à la fissuration. Il est probable que la phase FCC, présente en plus grande quantité dans les deux autres compositions, limite la propagation des fissures. La composition chimique semble aussi influencer le comportement de la couche d'oxyde. Dans une moindre mesure, certains mécanismes comme le plissement de la couche d'oxyde sont particulièrement présents sur la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ (Figure 68.c). Il s'agit peut-être d'un état transitoire que tous les échantillons rencontrent au cours de l'usure. Pour étudier cette hypothèse, il est nécessaire de réaliser des essais arrêtés à des distances plus courtes. Il n'a cependant pas été possible de comprendre le mécanisme de formation de cette couche d'oxyde, une

étude plus approfondie du mécanisme d'usure n'a pas été réalisée par manque de temps, il a été décidé de prioriser l'étude microstructurale.

Ainsi, les comportements tribologiques de trois compositions sous gaz neutre contre une bille en rubis avec une forte charge et une faible vitesse ont été testés. Ces compositions présentent toutes des comportements tribologiques similaires, avec la formation d'une couche d'oxyde dite « *glaze layer* » recouvrant partiellement la trace d'usure lors des essais. On suppose que cette couche d'oxyde permet d'obtenir un coefficient de frottement raisonnablement bas, tout en limitant fortement l'usure du revêtement. En effet, le taux d'usure des compositions est inférieur à celui du Stellite® mais leur coefficient de frottement reste supérieur. Sur les trois compositions testées, aucune n'a pu atteindre le faible coefficient de frottement du Stellite®. Toutefois, les résultats sont encourageants car le coefficient de 0,4 obtenu pourrait en faire un compromis acceptable. Il faudrait cependant tester le comportement tribologique de ces alliages dans des conditions différentes, plus proches des conditions réelles d'utilisation, par exemple en augmentant la température de l'essai. Il pourrait aussi être pertinent d'étudier le comportement tribologique d'échantillons fabriqués sans effectuer de co-projection. En effet, cette dernière peut impacter la qualité du revêtement obtenue. La réalisation d'essais avec une poudre atomisée de la composition voulue permettra de ne plus recourir à la co-projection et de faciliter la déposition. Il est donc nécessaire de sélectionner une composition à atomiser. Comme les trois alliages possèdent un comportement tribologique similaire, cette seule caractéristique ne permettra pas d'effectuer ce choix. La composition sélectionnée sera $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ car il s'agit de la composition disposant de la plus faible fraction de molybdène et de titane, ce qui permettra une élaboration plus aisée en utilisant le procédé de DLD. Il est également raisonnable de penser que cela facilitera son atomisation. De plus, la fraction importante de phase FCC permettra d'obtenir une liaison métallique plus saine de plus, sa dureté la plus faible la rend moins fragile. C'est donc la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ qui sera atomisée pour effectuer les essais suivants.

Récapitulatif :

- dans cette partie, les microstructures de plusieurs compositions de l'alliage (CrFeNi)MoTi ont été étudiées ;
- il a été possible d'établir un mécanisme de solidification pour chacune de ces compositions ;
- des revêtements ont été réalisés avec trois de ces compositions en utilisant le procédé de DLD ;
- le comportement tribologique de ces trois alliages est similaire avec une usure abrasive et la formation d'une couche d'oxyde, malgré le balayage continu d'argon ;
- la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ possède des propriétés tribologiques équivalentes aux autres compositions testées. Cependant, étant donné que sa plus faible dureté diminue sa sensibilité à la fissuration et que sa quantité importante de phase FCC facilite la formation d'une liaison métallique avec le substrat, le choix d'une atomisation directe s'est imposé.

3.7. Résumé et conclusions

Afin de trouver un substitut au Stellite®, plusieurs ACC sous la forme (CrFeNi)M1M2 ont été étudiés. Tous ces alliages possèdent les éléments CrFeNi pour faciliter la formation d'une liaison métallique entre le revêtement et le substrat en acier inox 316L. Les éléments M1 et M2 ont été sélectionnés parmi les éléments Mo, Ti, V, Mn. Les phases présentes dans ces alliages ont été calculées à l'aide de la méthode CALPHAD. Des phases intermétalliques ont été identifiées dans une grande partie de ces compositions. Après une analyse de la dureté de plusieurs compositions parmi ces alliages, deux

d'entre eux dotés du domaine de dureté le plus intéressant ont été choisis pour réaliser une étude plus poussée. L'analyse des microstructures des compositions $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ et $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ permet de confirmer les calculs CALPAHD et d'avoir accès à la morphologie des phases. Une analyse du comportement tribologique de plusieurs échantillons fabriqués par fusion en creuset a permis de déterminer que les compositions de l'alliage (CrFeNi)MoTi possèdent un comportement globalement intéressant à étudier. Afin d'effectuer une étude plus proche d'un cas réel, des revêtements ont été fabriqués en effectuant la co-projection de poudre par DLD. Cette méthode entraîne quelques défauts sur les pièces, notamment des infondus de molybdène. Pour certaines compositions comme $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, il est difficile de former une liaison métallique avec le substrat. Les phases obtenues sont identiques à celles obtenues par d'autres procédés d'élaboration. Des modifications de la morphologie et de la taille des phases ont été observées, causées par les différences de vitesse de refroidissement des divers procédés d'élaboration. Il a alors été possible d'effectuer des tests du comportement tribologique de ces alliages. Les trois compositions $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ et $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ possèdent un comportement au frottement similaire : un coefficient de frottement autour de 0,4 et une usure faible. Ainsi, bien qu'aucun de ces alliages n'égale le comportement du Stellite® dont le coefficient de frottement est de 0,2, ils possèdent tous une usure plus faible. Les traces d'usure des trois ACC testés présentent tous une usure abrasive et une couche d'oxyde qui se forme pendant le test. Cette couche dite « *glaze* » permet certainement d'obtenir le coefficient de frottement de 0,4 et le faible taux d'usure. Le mécanisme de formation de cette couche est encore incertain mais plusieurs hypothèses ont été avancées. Enfin, une poudre de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ sera atomisée pour réaliser des échantillons plus sains, sans les défauts engendrés par la co-projection. De plus, cette poudre sera utilisée pour réaliser l'alliage par CIC pour étudier l'influence de ce procédé sur la microstructure obtenue et sur son comportement tribologique. Ainsi, cela permettra une comparaison avec le procédé DLD.

Récapitulatif :

- calculs CALPHAD sur plusieurs compositions d'alliages du type (CrFeNi)M1M2 avec M1≠M2=Al, Mn, Mo, Ti et V. Des phases intermétalliques sont supposées être présentes pour une majorité des compositions ;
- après l'analyse de la dureté de plusieurs compositions, sélection des deux familles d'alliages (CrFeNi)MoTi et (CrFeNi)MoV ;
- étude de la microstructure de quatre compositions $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$, $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$. Après des essais tribologique sélection de la famille (CrFeNi)MoTi pour poursuivre l'étude ;
- tests préliminaires de tribologie, sur trois compositions de la famille d'alliages (CrFeNi)MoTi fabriquées sous forme de revêtement en co-projection par DLD ;
- la microstructure et le comportement tribologique des compositions $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ et $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ ont été analysés. L'usure est dans tous les cas abrasives et leur coefficient de frottement d'environ 0,4 est légèrement supérieur à celui du Stellite® (0,2), cependant leur taux d'usure reste inférieur ;
- une couche d'oxyde se forme lors des essais tribologiques qui vient protéger la surface et entraîner le faible coefficient de frottement. Le mécanisme de formation est encore mal compris ;
- **la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ sera atomisée pour poursuivre les essais et des échantillons seront fabriqués par DLD et par CIC.**

Chapitre 4

4. Etude de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ pré-alliée.....102

4.1. Elaboration et caractérisation de revêtements réalisés avec la poudre pré-allié 102

4.1.1. Caractérisation de la poudre pré-alliée 102

4.1.2. Caractérisation des échantillons fabriqués par DLD 110

4.1.3. Caractérisation des échantillons élaborés par CIC 113

4.1.4. Analyse du comportement tribologique 116

4.2. Discussion 128

4.2.1. Présence d'une phase BCC à haute température 128

4.2.2. Microstructure : influence du procédé de fabrication 129

4.2.3. Comportement tribologique 131

4.3. Résumé et conclusion 131

4. Etude de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ pré-alliée

Après une caractérisation fine de la poudre, une étude microstructurale et tribologique des échantillons réalisés par DLD et CIC sera présentée, ces deux procédés d'élaboration permettant la réalisation de revêtements épais. L'influence du procédé sur la microstructure des échantillons sera évaluée. Les essais de tribologie pion-disque, réalisés jusqu'à présent, seront ici complétés par des essais de frottement linéaire à une température de 473 K. Ces essais linéaires sont plus représentatifs des conditions expérimentales en réacteur. En effet, la température de 473 K est proche de celle de fonctionnement nominale dans les centrales nucléaires [174], et l'utilisation d'un pion en acier inoxydable permet de s'approcher d'un couple réel de contact. En effet, dans ce type de contact il est probable que le pion 316L et le revêtement ACC interagissent et forment un troisième corps mixte. En plus de la trace d'usure du revêtement il devient alors nécessaire d'analyser le pion en acier inoxydable afin de mieux comprendre les mécanismes d'usure. Enfin la relation entre la microstructure issue de l'élaboration et le comportement tribologique de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ sera discutée afin de déterminer le procédé permettant d'obtenir le revêtement avec les meilleures propriétés tribologiques. Des comparaisons avec le Stellite® dans des conditions relativement proches de celles rencontrées dans les centrales nucléaires seront aussi réalisées à la suite des essais de frottement linéaires.

4.1. Elaboration et caractérisation de revêtements réalisés avec la poudre pré-allié

4.1.1. Caractérisation de la poudre pré-alliée

Une poudre pré-alliée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ a été atomisée[1] afin de réaliser des échantillons par CIC et DLD avec des paramètres adaptés à la construction de revêtements épais. L'utilisation de cette poudre pré-alliée a, par ailleurs, facilité l'optimisation paramétrique de la projection puisqu'il n'est plus question de co-projeter trois poudres avec des températures de fusion très différentes.

Eléments majeurs		Traces	
Elément	**Concentration (% at)**	**Elément**	**Concentration (ppm wt)**
Ti	5,0	**C**	110
Cr	29,7	**N**	510
Fe	30,4	**O**	210
Ni	29,9	**Al**	270
Mo	5,0	**Si**	120
		P	22
		S	32
		V	44
		Mn	43
		Co	330
		Zr	30
		Nb	4,2

Tableau 13 : Composition de la poudre pré-alliée, la composition des éléments majeurs a été mesurée par ICP-MS (Induced Coupled Plasma- Mass Spectroscopy), la composition des traces a été mesurée par IGA (Instrumental Gas Analysis) pour les éléments légers et GDMS (Glow Discharge Mass Spectroscopy) pour les autres éléments

[1] Cette poudre a été fournie par Nanoval, plusieurs atomisations ont été nécessaire avant d'obtenir une poudre convenable. Cette poudre a été réceptionnée quelques jours avant le confinement, les analyses et les échantillons ont ainsi été réalisés après le confinement ce qui n'a pas permis l'obtention d'analyses complètes

La composition de la poudre est présentée dans le Tableau 13. Le pourcentage des éléments majeurs correspond quasiment à celui du cahier des charges et les teneurs en impuretés, en particulier en oxygène et en azote, même si elles restent faibles, pourront probablement entraîner la formation d'oxydes et/ou de nitrures lors de l'élaboration, en particulier avec le titane.

La granulométrie de la poudre fournie est comprise entre 20-150 µm, ce qui a permis d'obtenir un remplissage plus dense du moule lors de la CIC, les petits grains se plaçant entre les plus grosses particules. Il a cependant été nécessaire de tamiser cette poudre afin d'obtenir une granulométrie entre 45-150 µm pour avoir une poudre avec une coulabilité suffisante pour la projection laser.

La poudre atomisée a également été observée au MEB (Figure 70). On remarque qu'une fraction importante des particules n'est pas sphérique (Figure 70.a, b) mais de forme particulièrement allongée, on distingue aussi des satellites de petites dimensions. Tous ces éléments vont diminuer la coulabilité de la poudre. Une observation de la section des grains de poudres a également permis de montrer que certains grains sont creux (Figure 70.c). Comme l'atomisation a été réalisée sous azote, ces particules creuses ne devraient pas générer de pores puisque l'azote sera soluble dans l'alliage. La microstructure interne des particules de poudres a elle aussi été analysée (Figure 70.d, e), pour les particules les plus grosses, on distingue deux phases. Dans le cas des plus petites, il est plus difficile de conclure sur le nombre de phases présentes (Figure 70.f). Néanmoins la morphologie des phases est différente, les phases les plus claires semblent plus sphériques. Ces différences s'expliquent par la différence de vitesse de refroidissement entre les particules de taille différente. On observe également la présence de fissures dans certaines particules (Figure 70.e).

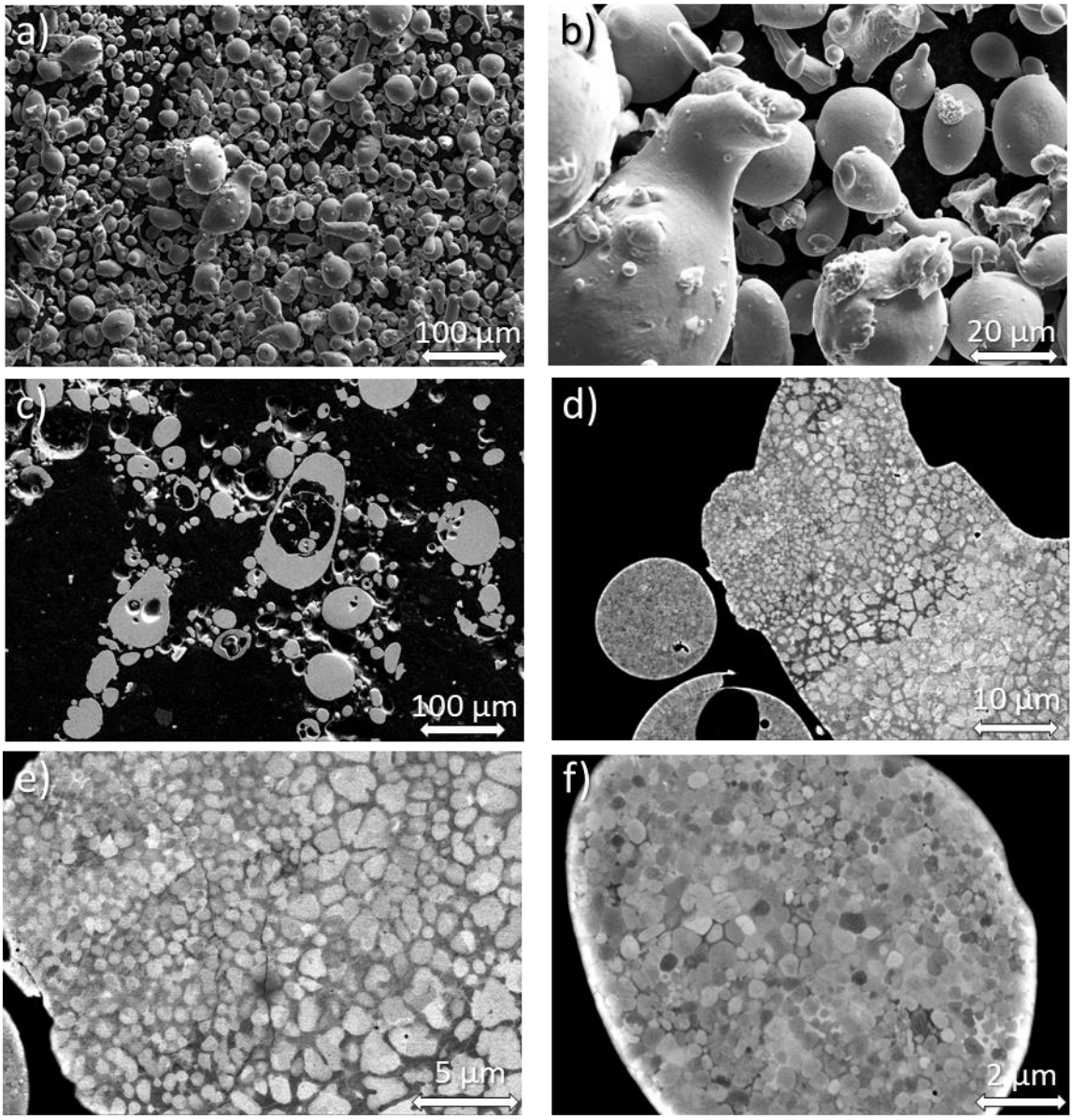

Figure 70 : Clichés MEB de la poudre atomisée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, a) et b) image MEB-SE de la surface des particules de poudre, c) image MEB-SE de l'intérieur des particules de poudre, d) et e) image MEB-BSE de la microstructure d'une grosse particule de poudre, f) clichés MEB-BSE de la microstructure d'une petite particule de poudre.

Une analyse DRX de la poudre a ensuite été effectuée afin de déterminer les phases présentes après l'atomisation. Deux phases, FCC et BCC (Figure 71), sont détectées, le dédoublement des pics correspond à la raie $K\alpha_2$ du cuivre. Cette phase BCC n'a cependant jamais été identifiée sur les échantillons de même composition après fabrication (sections 2.2.7, 3.4.2.1 et 3.6.2.1), indépendamment de la méthode d'élaboration. On peut supposer que la poudre atomisée a subi un refroidissement particulièrement rapide, à une vitesse théorique comprise entre 10^5 et $4{,}8.10^6$ $K.s^{-1}$ [175] et bien plus important que celui des autres procédés. Cette trempe rapide limite la formation des phases σ et Ni_3Ti au profit d'une phase BCC stable à très haute température qui n'avait pas encore été observée pour cette composition (sections 2.4 et 3.4.2.1).

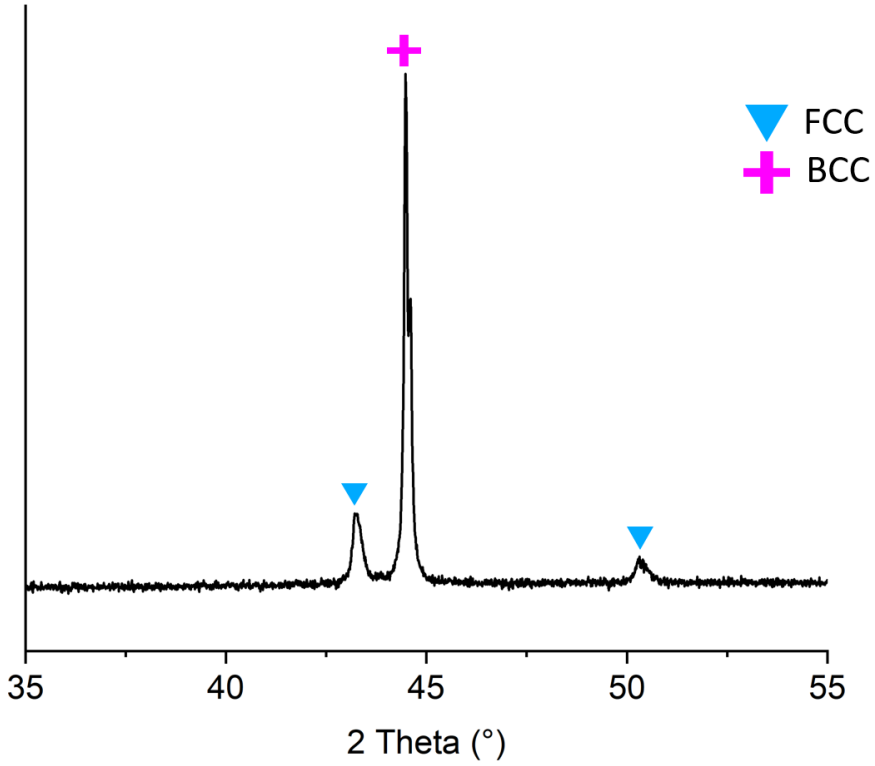

Figure 71 : Diffractogramme X de la poudre pré-alliée de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ après atomisation

Une étude en DSC a été entreprise afin de mieux comprendre la formation des différentes phases au cours du refroidissement pour cette composition. Trois cycles consécutifs de chauffage jusqu'à 1473 K et refroidissement ont permis de détecter de nombreuses transformations (Figure 72). Les pics ou creux aux alentours de 473 K lors des montées et des refroidissements sont dus à la machine utilisée car ils ont aussi été observés lors de l'analyse d'échantillons différents. Lors de la première montée, le premier événement exothermique C1 débute aux alentours de 670 K, le second C2 vers 960 K et un événement endothermique C3 a aussi lieu vers 1240 K (Figure 72.a). Lors de la descente on observe un unique pic exothermique massif R3 vers 1290 K (Figure 72.a) éventuellement suivi par une légère inflexion de la courbe à plus basse température (~1200 K). Lors de cycles supplémentaires, un unique un pic endothermique est visible vers 1240 K à la montée et un seul pic exothermique vers 1290 K à la descente (Figure 72.b, c). On observe également un léger changement de pente entre les évènements C1 et C2 lors des trois études. Ainsi, les pics exothermiques C1 et C2, présents au premier chauffage, ne sont plus observés lors des cycles successifs (Figure 72.b, c) et les transformations qui en découlent ne se produisent que lors de la première montée en température de la poudre, et concernent donc uniquement les phases formées lors du refroidissement rapide de l'atomisation. Alors que les transformations C3 et R3 sont observées à chaque cycle successif et sont des transformations réversibles. Il est aussi possible de remarquer des changements de pente peu marqués, dont on suppose qu'ils peuvent être causés par la précipitation ou la dissolution de phases mineures comme des carbures ou des nitrures. On ne s'intéressera ici qu'aux pics majeurs qui présentent une aire importante. Après trois cycles de chauffage jusqu'à 1473 K et refroidissement, le diffractogramme X de la Figure 72.d montre, à la température ambiante, la présence des trois phases Ni_3Ti, FCC et σ, observées classiquement pour cette composition. Afin de mieux comprendre à quoi correspondent les transformations C1 et C2, des essais de DSC interrompus ont été réalisés avec un chauffage arrêté respectivement à 753 K afin de dépasser le pic à 670 K et à 1043 K pour être au-dessus de celui à 960 K.

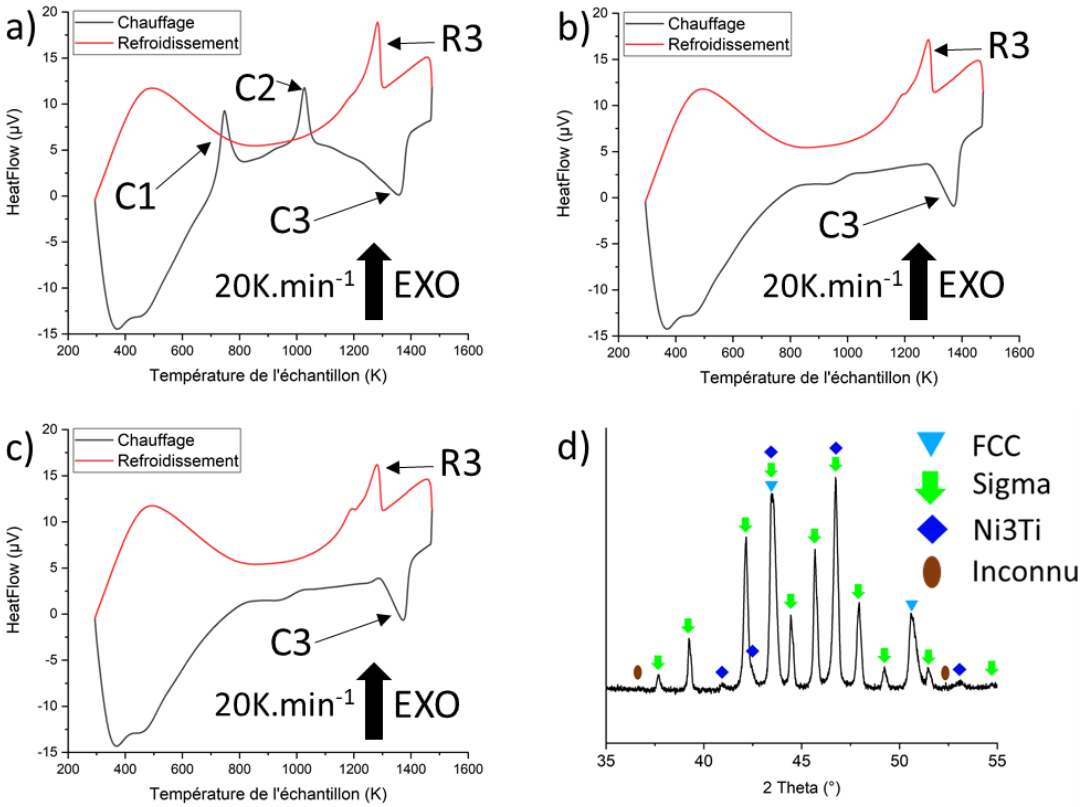

Figure 72 : a) Courbes DSC d'un premier cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 1473 K de la poudre atomisée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, b) courbes DSC du second cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 1473 K sur cette poudre, c) courbes DSC du troisième cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 1473 K de la poudre, d) diffractogramme de la même poudre après les 3 cycles de chauffage-refroidissement jusqu'à 1473 K

Après le chauffage à 753 K, aucun évènement thermique significatif n'est observé lors du refroidissement (Figure 73.a) et l'analyse DRX de la poudre après un retour à la température ambiante montre qu'elle est alors composée des phases BCC, FCC et σ (Figure 73.b). On peut observer un pic provenant du substrat en Si « *low diffraction* » (section 2.1.1.3) vers 47,4°. Le premier pic exothermique C1 correspond donc probablement à la précipitation de la phase σ selon une transformation du type BCC→σ ou BCC→σ + FCC. Dans le cas d'acier duplex, la phase σ germe à l'interface entre la ferrite et l'austénite puis elle croît et consomme la ferrite [176], le mécanisme BCC→σ + FCC est alors le plus probable. La phase BCC est encore présente indiquant que sa transformation n'est pas totale. Ce pic n'étant plus observé à l'issue des cycles successifs de chauffage-refroidissement à 753 K (Figure 72), une autre transformation de phase doit consommer la fraction restante de phase BCC. Il est toujours raisonnable de considérer cette phase comme métastable à cette température puisqu'elle ne se reforme pas après les cycles successifs et qu'aucune transformation de phase n'est observée lors du refroidissement.

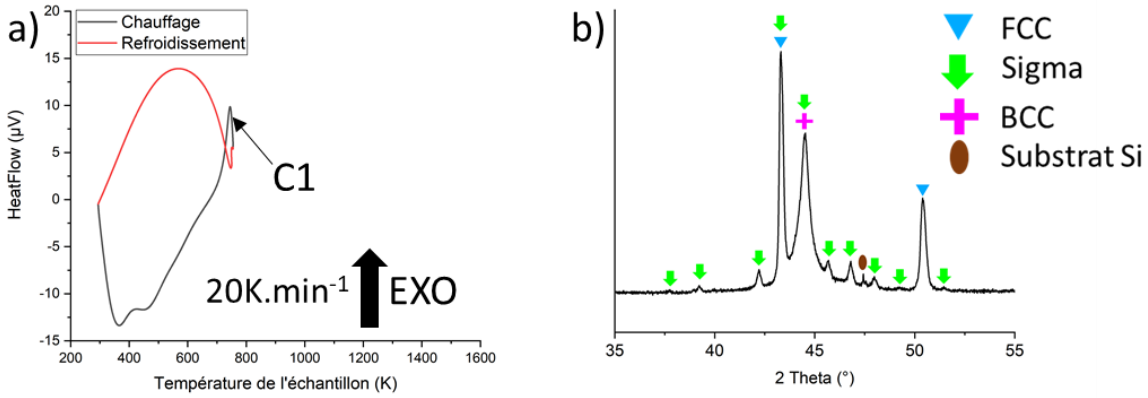

Figure 73 : a) courbe DSC d'un unique cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 753 K de la poudre atomisée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ et b) diffractogramme de la même poudre après un unique cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 753 K

Le cycle DSC de chauffage-refroidissement jusqu'à 1033 K inclus les deux transformations de phases à 670 K et 960 K (Figure 74.a) et une fois encore aucun évènement thermique majeur n'a été détecté durant le refroidissement, démontrant que les phases Ni_3Ti, FCC et σ identifiées sur le diffractogramme de la Figure 74.b sont issues de ces transformations. On retrouve les mêmes phases que celles identifiées après les trois cycles de chauffage-refroidissement à 1473 K (Figure 72.d) et que pour les échantillons de cette composition réalisés jusqu'à présent (sections 2.4 et 3.4.2.1), la phase BCC ayant maintenant disparu au profit de la phase Ni_3Ti qui a précipité. On suppose donc que la transformation C2 à 960 K concerne la formation de la phase Ni_3Ti. Cette température est également en accord relatif avec la littérature. Cette phase, qui correspond à la phase η dans les superalliages base nickel, a été observée dans ce type d'alliages lors de traitements thermiques longs à des températures comprises entre 923 K et 1423 K [155, 177–180]. Par ailleurs, l'intensité des pics de phase σ est bien plus forte sur le diffractogramme après la transformations C2 (Figure 75) indiquant une augmentation de la quantité de cette phase. Le pic C2 lors du premier chauffage traduit donc la précipitation de la phase Ni_3Ti après atomisation, au sein de la microstructure métastable obtenue après solidification rapide. Ce pic n'est plus observé lors des cycles suivants (Figure 72.b, c).

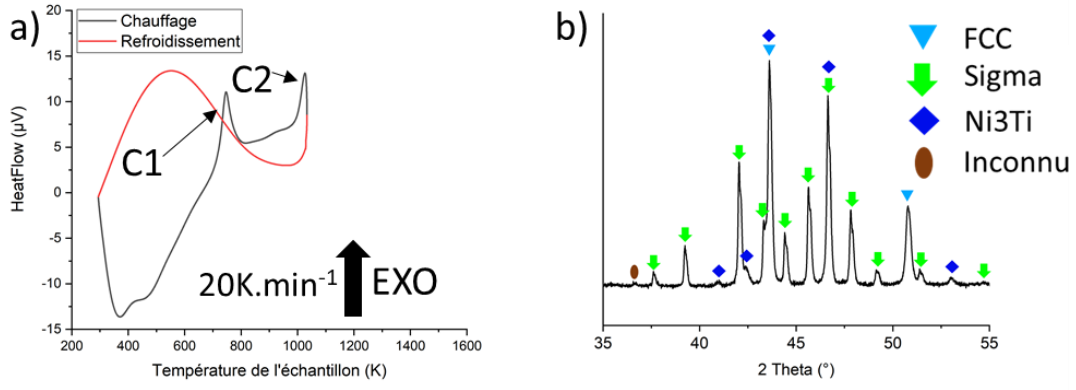

Figure 74 : a) courbes DSC d'un unique cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 1033 K et b) diffractogramme de la poudre atomisée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ après un unique cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 1033 K

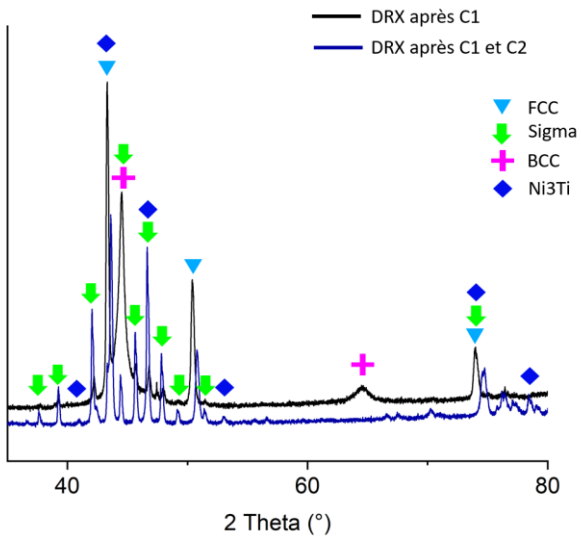

Figure 75 : Diffractogrammes de la poudre atomisée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ après des essais de DSC : noir unique cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 753 K de, bleu unique cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 1033 K. Les diffractogrammes sont tracés avec la même échelle afin de comparer les intensités des pics

En revanche, le pic de dissolution endothermique C3 à 1240 K au chauffage et le pic de cristallisation exothermique R3 à 1290 K au refroidissement, qui sont présents du premier au troisième cycle, correspondent à la dissolution et la précipitation de Ni_3Ti respectivement. En effet, l'analyse des recuits isothermes effectués pour ce même alliage (Figure 39 section 2.4.2) a montré que la phase Ni_3Ti est absente après un recuit à 1373 K et une trempe, mais présente si le recuit est réalisé à 1273 K (Figure 39 section 2.4.2), valeurs en accord avec les analyses DSC. En se basant sur les calculs CALPHAD (Figure 38 section 2.4.2) et les analyses des recuits (Figure 39 section 2.4.2), cette transformation de phase suit le mécanisme suivant : au chauffage $Ni_3Ti+\sigma \rightarrow FCC$ et au refroidissement $FCC \rightarrow Ni_3Ti+\sigma$. En effet, la formation de phase Ni_3Ti diminue la quantité de nickel disponible dans l'alliage et ainsi réduit la quantité de phase FCC au profit de la phase σ.

Une seconde série d'analyses DSC a été conduite jusqu'à 1723 K température supérieure à la température de fusion de l'alliage estimée par les calculs CALPHAD (Figure 38 section 2.4.2), afin de déterminer l'ensemble des transformations de phases qui se produisent au sein de la poudre atomisée (Figure 76). On peut observer 4 évènements thermiques lors du chauffage entre 1473 K (Figure 76.a, b) et 1723 K et seulement 3 lors du refroidissement (Figure 76.c, d), les transformations de phases sont plus nettes lors du refroidissement, on observe trois pics bien définis R5, R6 et R7. En se basant sur les analyses effectuées précédemment (section 2.4.2) et les calculs CALPHAD (Figure 38 section 2.4.2), au moins trois transformations de phase doivent prendre place au refroidissement:

- Liquide→BCC
- Liquide→FCC
- BCC→σ ou BCC→σ+FCC.

Au vu de sa morphologie dendritique observée lors des analyses microstructurales réalisées auparavant (sections 2.4.2, 3.4.2.1 et 4.1.2), la phase BCC qui se transformera en phase σ doit être la première à se former dans le liquide au cours du refroidissement. Il n'est cependant pas possible de déterminer l'ordre des transformations suivantes. En effet, on peut seulement supposer qu'il suit celui calculé avec la base TCHEA4 (Figure 38 section 2.4.2), c'est-à-dire la précipitation de la phase FCC dans le liquide restant, suivie par la transformation de la phase BCC en phase σ. De plus, dans un

alliage $Fe_{55}Cr_{45}$ la transformation σ→BCC lors du chauffage est endothermique [181] pouvant donc être l'un des pics C4, C5 ou C6. Cependant, une quatrième transformation de phase C4 est présente uniquement au chauffage (Figure 76.b) vers 1475 K. Cette transformation n'a pas pu être identifiée. Une tentative d'attribution de l'ensemble des pics est présentée sur le Tableau 14.

Les analyses DSC n'ont pas pu être poursuivies et approfondies par manque de temps, il n'a donc pas été possible de déterminer avec certitude l'ensemble des transformations de phase (Tableau 14) en particulier celles à haute température. On peut cependant supposer la présence d'une phase BCC à haute température en accord avec les calculs CALPHAD effectués avec la base de données TCHEA4 (Figure 38 section 2.4.2), mais à une température supérieure de celle calculée.

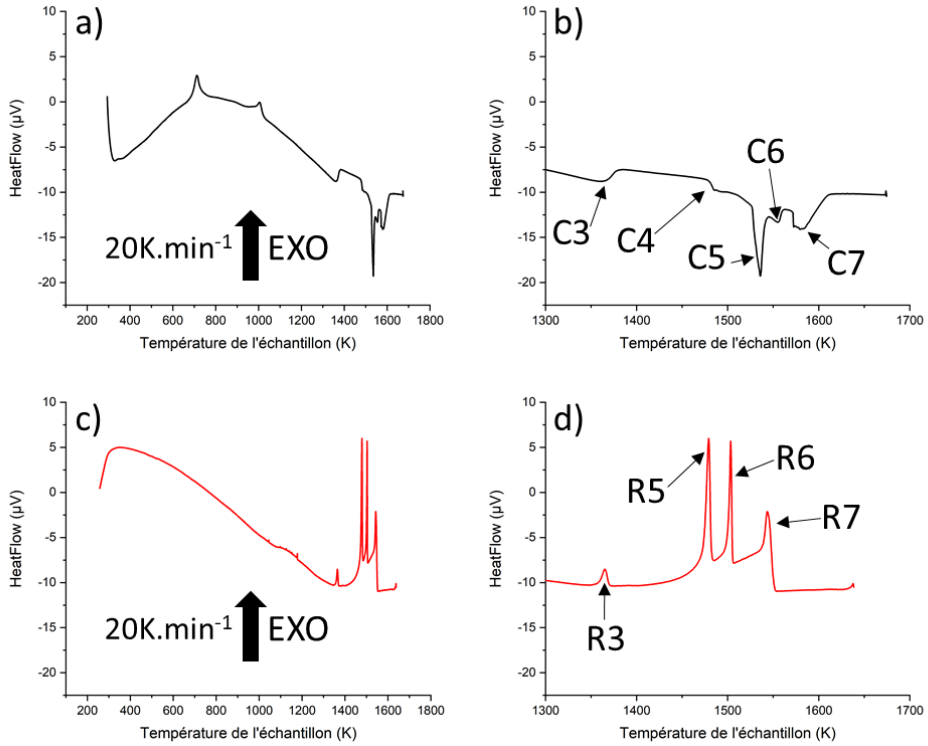

Figure 76 : Courbe DSC de la poudre de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, a) et b) au chauffage, c) et d) au refroidissement

Chauffage				Refroidissement			
Pic	Température (K)	Sens de la transformation	Transformation de phase	Pic	Température (K)	Sens de la transformation	Transformation de phase
C1	670	Exo	BCC→σ+FCC				
C2	960	Exo	Précipitation de Ni3Ti				
C3	1240	Endo	Ni_3Ti+σ→FCC?	R3	1290	Exo	FCC→Ni_3Ti+σ?
C4	1480	Endo	?				
C5	1525	Endo	σ→BCC?	R5	1480	Exo	BCC→σ?
C6	1544	Endo	FCC→liquide?	R6	1505	Exo	Liquide→FCC?
C7	1570	Endo	BCC→liquide?	R7	1550	Exo	Liquide→BCC?

Tableau 14 : Récapitulatif des transformations identifiées dans cette section, les dernières transformations sont des hypothèses basées sur les calculs CALPHAD

Récapitulatif :

- Observation d'une phase BCC lors du refroidissement rapide de la poudre après atomisation, cette phase se forme à haute température ;
- Observation de la transition de phase BCC→σ +FCC au chauffage ;

- Identification de la précipitation et de la dissolution de la phase Ni_3Ti comme pour les superalliages base nickel.

4.1.2. Caractérisation des échantillons fabriqués par DLD

L'étude de la microstructure de l'échantillon élaboré par DLD a été conduit sur une coupe transverse afin d'observer l'interface avec le substrat en 316L et sur un plan parallèle au revêtement permettant une analyse de la face qui sera soumise aux essais tribologiques.

On observe une coloration particulière des revêtements due au film interférentiel d'oxyde (Figure 77), changeante en fonction de la zone observée. Cela s'explique par la dissipation de la chaleur qui dépend de la stratégie de balayage et de la protection gazeuse qui peut ne pas être homogène sur l'ensemble de la pièce. Le même phénomène a, par ailleurs, été observé sur les échantillons réalisés par co-projection (section 3.6).

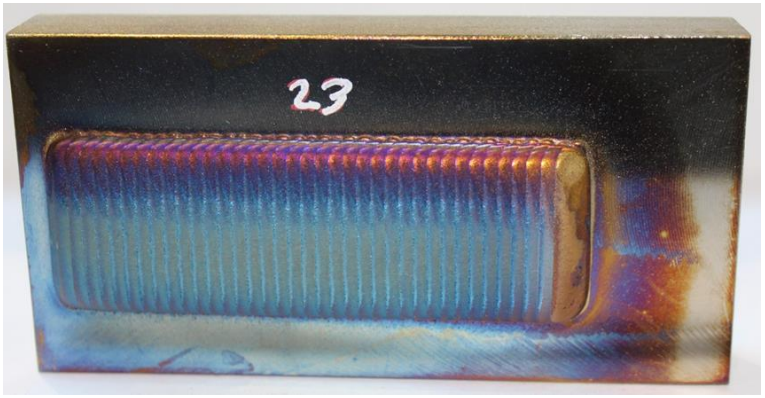

Figure 77 : Revêtement de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ réalisé par DLD

Sur la face parallèle au plan du revêtement, on observe une microstructure comparable à celle mise en évidence sur la même composition élaborée en co-projection (section 3.6.2.1). Les dendrites sont constituées par la phase σ et la phase FCC occupe la région interdendritique qui est aussi la matrice de l'alliage (Figure 78.a, c). On observe une fois encore des nitrures de forme cubique probablement formés au cours de la fabrication et causés par l'importante teneur en azote de la poudre. Seules les phases σ et FCC sont identifiées sur le diffractogramme de la Figure 78.b, mais la phase Ni_3Ti est présente sur l'EBSD (Figure 78.c). Une fois encore, le composé Ni_3Ti est situé à l'interface des deux autres phases et des ilots de phase FCC sont aussi observés au sein de la phase σ. Par ailleurs, on peut noter la présence, dans la phase σ au niveau de l'interface avec la phase FCC, de plaquettes ou bâtonnets sombres particulièrement fins sur les clichés MEB-BSE (Figure 78.a). Des mesure EDS ont permis de déterminer que la composition chimique de cette phase est proche de celle de la phase Ni_3Ti. Cependant, il n'a pas été possible de l'identifier avec certitude car la poire d'interaction est bien plus grande que cette phase elle-même, elle est également trop petite pour être détectée par EBSD. La dureté du revêtement sur cette face est de 641±26Hv.

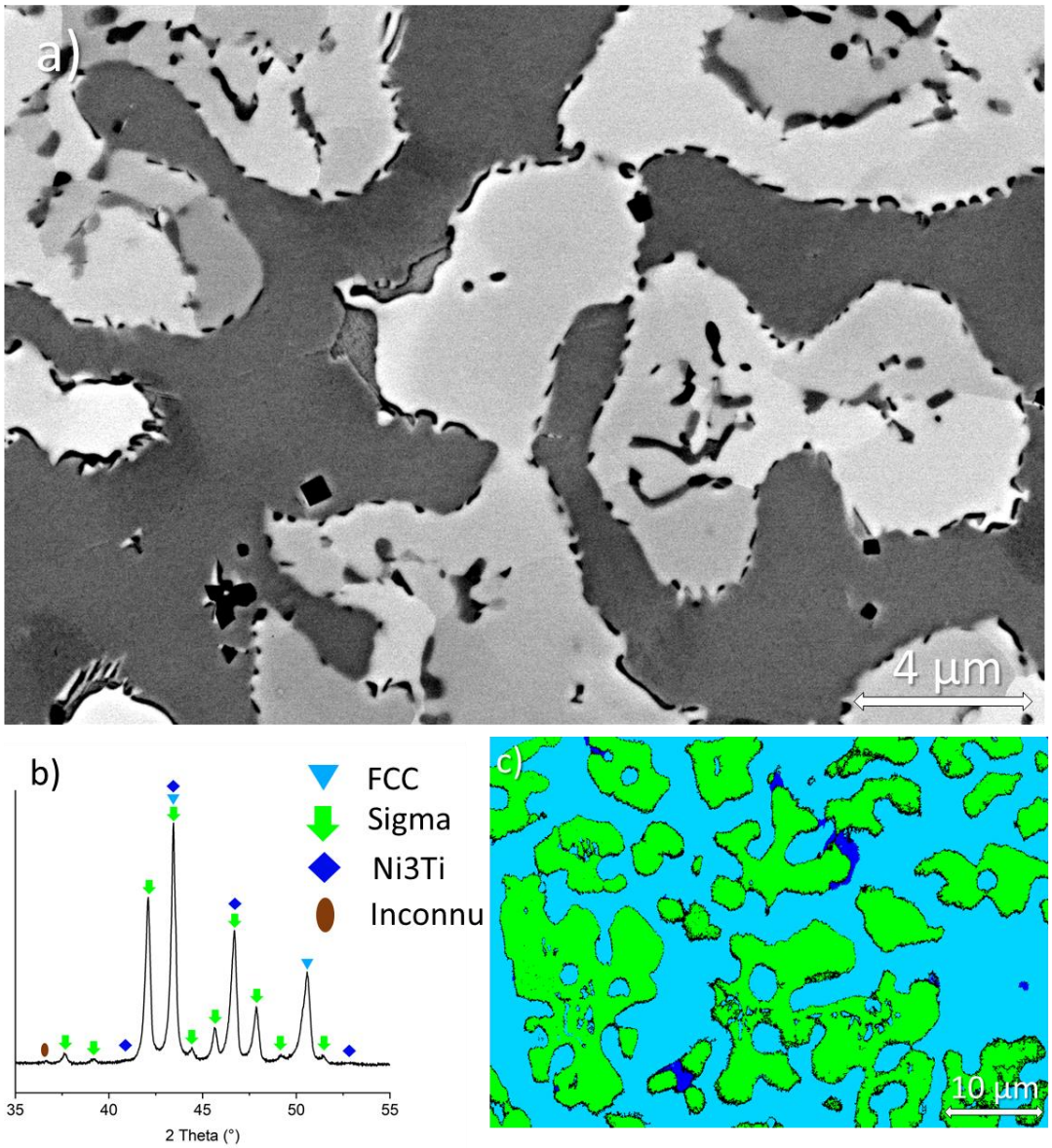

Figure 78 : Caractérisation de la face parallèle au substrat du revêtement de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ élaboré par DLD en utilisant la poudre pré-alliée, a) cliché MEB-BSE, b) diffractogramme X, et c) cartographie EBSD

Sur la coupe transverse, on constate la présence de pores sphériques (Figure 79.c), susceptibles de dégrader le comportement tribologique du revêtement [182–184]. Ces pores sont liés aux conditions d'élaboration du revêtement mais éventuellement aussi aux particules de poudre creuses mis en évidence sur la Figure 70.c. La microstructure au sommet du revêtement est similaire à celle décrite précédemment (Figure 79.a, b) : des dendrites de phase σ, la phase FCC dans l'espace interdendritique et la phase Ni_3Ti à l'interface (Figure 80.a). On peut, là encore, noter la présence de nitrures de forme cubique et de la phase sombre de composition proche de celle de Ni_3Ti en bordure de la phase σ (Figure 79.a). Les grains de phase FCC sont allongés le long de la direction de construction (Figure 79.b), la solidification étant fortement orientée dans cette direction à cause du gradient de vitesse de refroidissement, qui est causé par la diffusion de chaleur vers le substrat ou les couches sous-jacentes. Cette solidification colonnaire est commune dans les procédés de fabrication additive [185, 186].

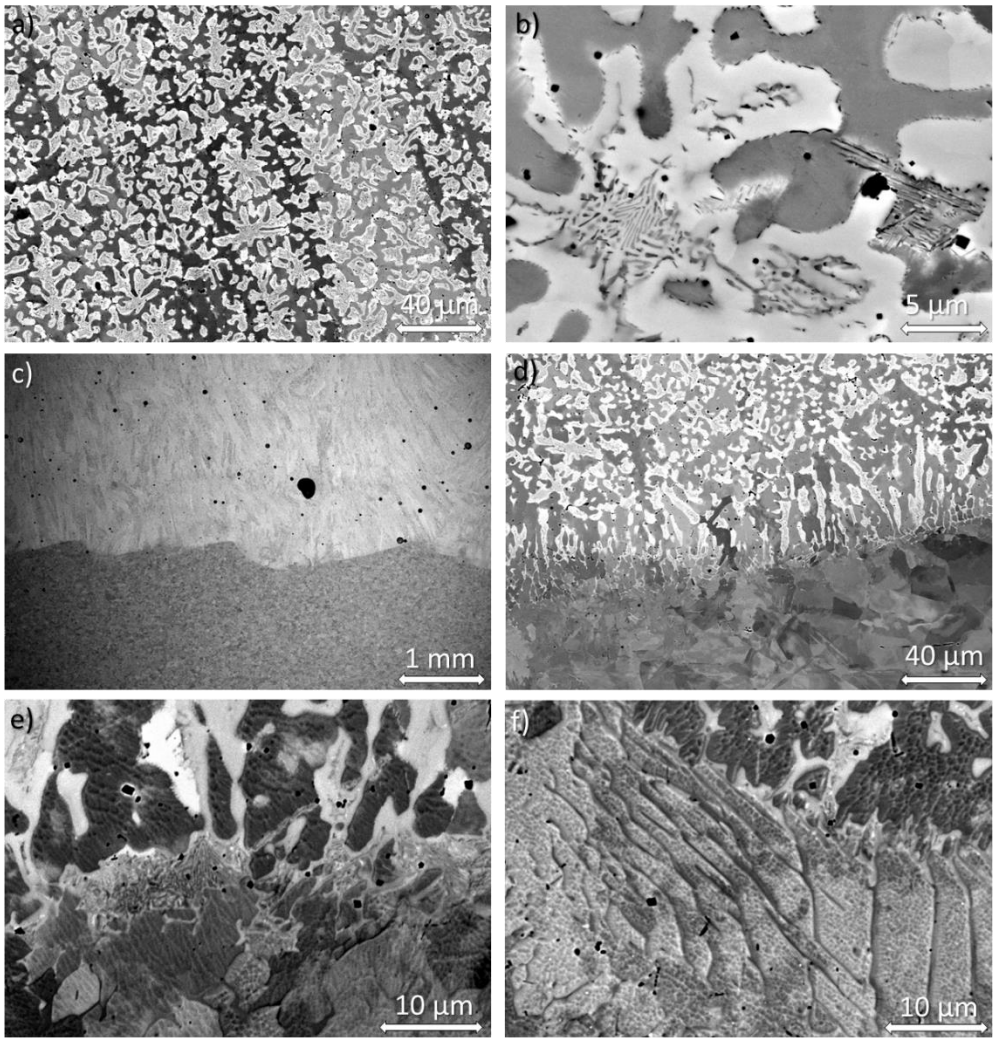

Figure 79 : Clichés MEB-BSE de la coupe transverse du revêtement de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ réalisée par DLD : a) haut du revêtement, b) haut du revêtement, c) interface entre l'ACC et le 316L, d) interface entre l'ACC et le 316L, f) zoom sur l'interface et e) substrat en 316L en dessous de l'interface

Au niveau de l'interface avec le 316L, seules les phases FCC et σ (Figure 80.a) sont présentes, la vitesse de refroidissement particulièrement rapide dans cette région ne permettant pas la précipitation de la phase Ni_3Ti. On observe dans cette zone une croissance colonnaire aussi bien pour la phase FCC que pour la phase σ (Figure 79.d). Au niveau de l'interface entre l'ACC et le 316L, aucune fissure n'est observée. Il y a une transition de microstructure, la phase σ s'affine au-dessus de l'interface dans l'ACC et n'est pas présente dans le 316L (Figure 79.d et Figure 80.b). Une fine phase délimite l'interface entre les deux alliages et est visible sur la quasi-totalité de la jonction (Figure 79.f). Il n'a pas été possible de l'identifier avec certitude en EBSD, néanmoins, les zones diffractantes présentent des clichés compatibles avec la phase σ (Figure 80.b). On observe aussi une nouvelle phase dans le substrat en 316L (Figure 79.e, f) identifiée comme une phase BCC (Figure 80.c). La présence de phase BCC est courante dans les aciers inoxydables lorsqu'ils sont soudés [187] ou lors d'un traitement thermique après une fabrication par DLD [188].

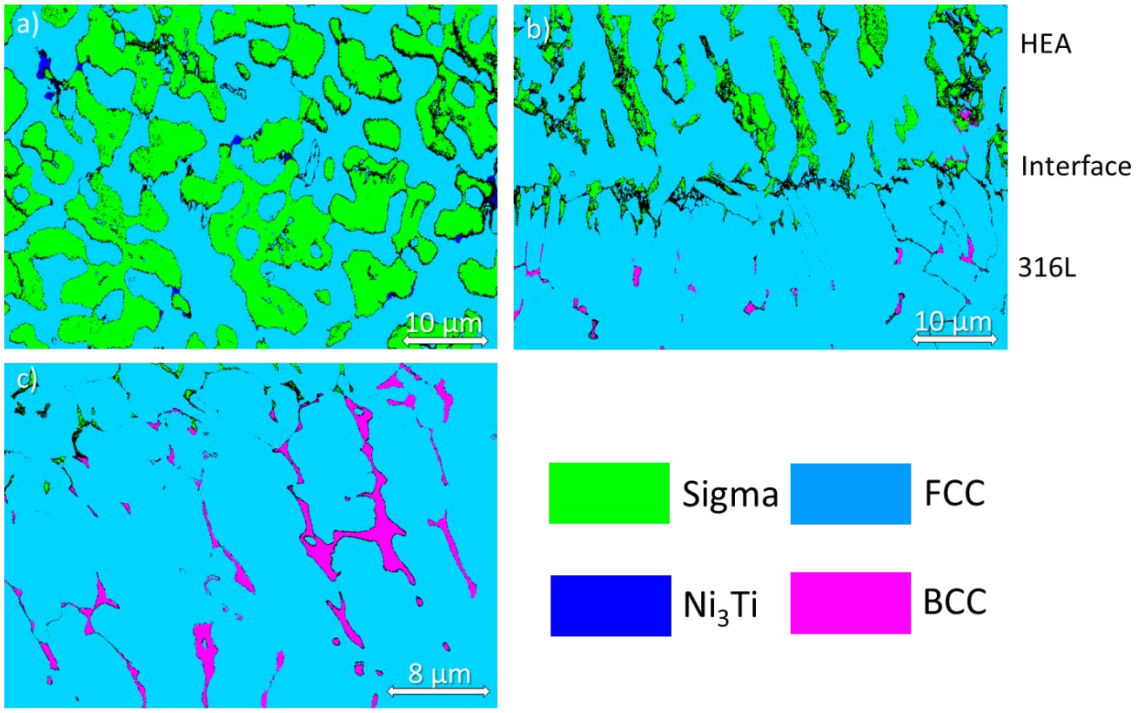

Figure 80 : Clichés EBSD de la coupe transverse du revêtement de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ réalisée par DLD : a) haut du revêtement, b) interface entre l'ACC et le substrat en 316L et c) substrat en 316L juste en dessous de l'interface avec l'ACC

4.1.3. Caractérisation des échantillons élaborés par CIC

La CIC, dont la méthode est décrite dans la section 2.2.4, permet de réaliser des échantillons particulièrement homogènes. Les conditions d'obtention d'un revêtement et d'un alliage massif étant similaires, l'étude d'un échantillon massif pourra être assimilé à celle d'un revêtement. De plus, il est possible d'étudier l'interface entre l'ACC et le conteneur en 304L ou le filtre en 316L qui sont alors analogues à celle d'un revêtement sur ces matériaux. Des revêtements épais similaires à ceux réalisés en DLD n'ont pas été élaborés car la mise en place de ce type de montage est particulièrement complexe et ne fournirait pas de résultats réellement différents.

La microstructure de l'échantillon réalisé par CIC est présentée sur la Figure 81.a et b. On observe les mêmes phases que précédemment, aussi bien sur le diffractogramme X (Figure 81.c) que sur l'image EBSD (Figure 81.d), mais avec des proportions et une morphologie différentes. La fraction de phase σ est ici plus importante (Tableau 15) que celle de l'échantillon élaboré en DLD au détriment de la phase FCC. La phase Ni_3Ti quant à elle se trouve sous forme d'aiguilles à l'interface des phases σ et FCC, comme cela a déjà été mentionné pour le même alliage recuit à 1073 K et 1173 K (Figure 38 section 2.4.2). Ainsi le refroidissement lent du procédé de CIC permet la formation d'une quantité plus importante de phase σ mais aussi de phase Ni_3Ti. La plus forte fraction de phase σ combinée à la microstructure fine entraine une dureté importante de 696±12Hv ce qui en fait la méthode d'élaboration conférant la dureté la plus importante pour cette composition. Ainsi cette technique de fabrication favorise la formation de phase σ.

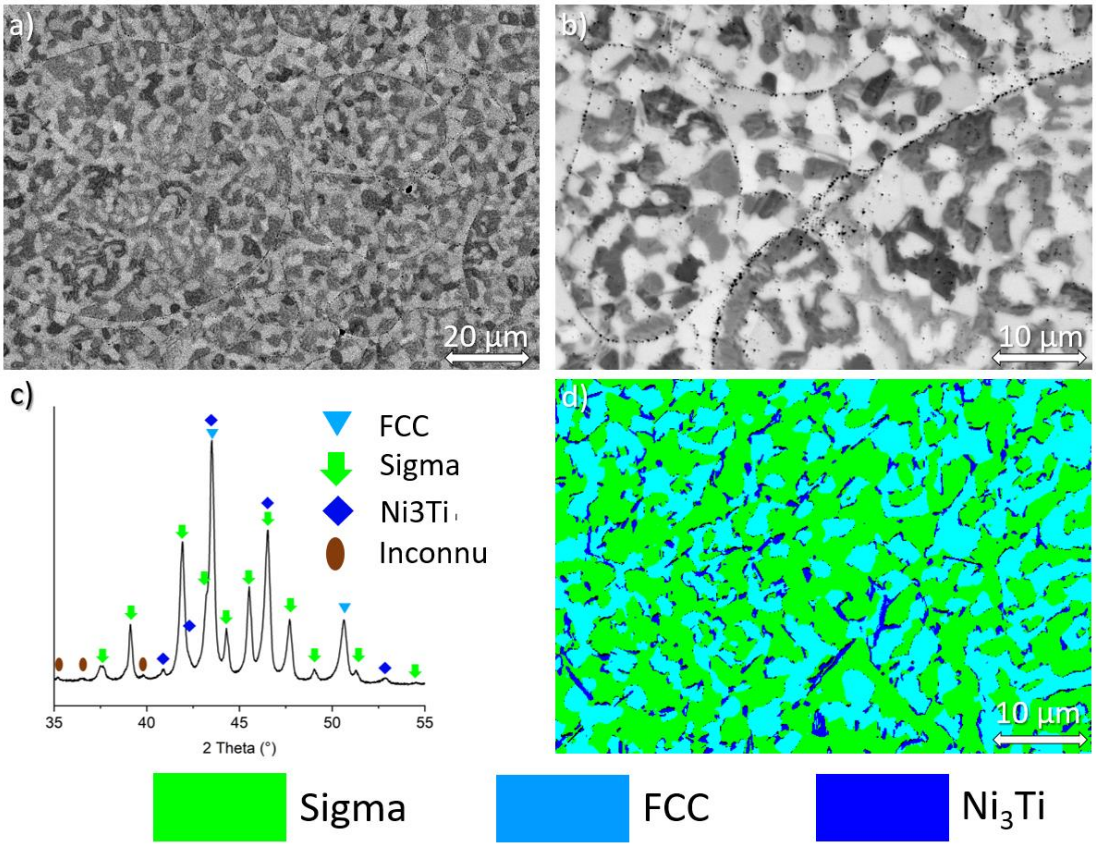

Figure 81 : Caractérisation microstructurale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ réalisé à partir de la poudre pré-alliée en CIC, a) et b) clichés MEB-BSE de la microstructure de l'échantillon, c) diffractogramme X et d) cartographie EBSD

On remarque également la présence de particules plus ou moins globulaires, sombres sur les images MEB-BSE, qui sont des PPB (*Prior Particle Boundaries*) enrichies en titane, azote et oxygène constituant des oxynitrures de titane. Elles se forment lors de l'atomisation, les éléments ayant une grande affinité pour l'oxygène comme le titane vont conduire à une oxydation des particules de poudre en surface. Ces germes d'oxydes peuvent soit croitre, soit permettent la germination d'autres espèces comme des carbures ou des nitrures [189], dans le cas présent, des nitrures semblent se former. Ces oxynitrures de titane restent à la surface et délimitent les particules de poudres frittées que l'on peut ainsi visualiser sur les clichés MEB. Ces PPB dégradent le comportement mécanique de l'échantillon car ils limitent la formation de liaison métallique entre les grains de poudre et ce qui facilitera la propagation de fissures dans ces zones. Cependant, le rôle de ces particules sur le comportement tribologique reste incertain. En effet, en fonction des conditions opératoires, une baisse de la ténacité peut n'avoir qu'un très faible impact lors d'essais tribologiques, cependant ces PBB peuvent potentiellement participer aux différents phénomènes d'usure.

Ces PPB sont toujours présentes à l'interface entre le HEA et le conteneur en 304L (Figure 82.a, c, e), il est donc possible que ces particules affectent également le comportement mécanique de l'interface entre le HEA et le 304L. Une analyse chimique révèle que les PPB proches de l'interface sont riches en azote, en oxygène et en titane comme celles présentes dans le reste de l'échantillon. On observe également une quantité importante de particules sombres de taille sensiblement plus grosses (1-4µm) sous forme de cubes ou d'aiguilles au niveau de l'interface, elles sont elles aussi riches en azote et en titane et correspondent probablement à des nitrures de titane. Ces particules se forment par diffusion de l'azote présent dans le 304L vers l'ACC et du titane présent dans l'ACC vers le 304L. Il n'a cependant pas été possible de mesurer la quantité d'azote dans le 304L afin de confirmer cette hypothèse. On observe une bande de diffusion autour de l'interface dans laquelle la

phase σ est absente, c'est dans cette bande que la quantité de particules riches en azote est la plus importante.

En revanche, les nitrures de titane sont absents à l'interface entre l'ACC et le filtre en 316L (Figure 82.b, d, f) démontrant que leur origine est potentiellement causée par une teneur importante d'azote en solution solide dans le 304L du conteneur. On observe cependant de fines PPB autour des anciennes particules de poudre, on suppose que la quantité d'azote dissoute dans l'alliage en 316L est plus faible que celle de l'ACC et ne permet pas la formation de nitrures de taille plus importante. Cette fois encore une analyse de la teneur en azote des substrats permettrait de confirmer cette hypothèse. La zone de diffusion sans phase σ n'est pas présente à cette interface. Cela est probablement causé par la présence de molybdène à hauteur de 2% environ dans le 316L, réduisant la diffusion de cet élément dans le 316L et limitant l'appauvrissement en molybdène de l'ACC à l'interface.

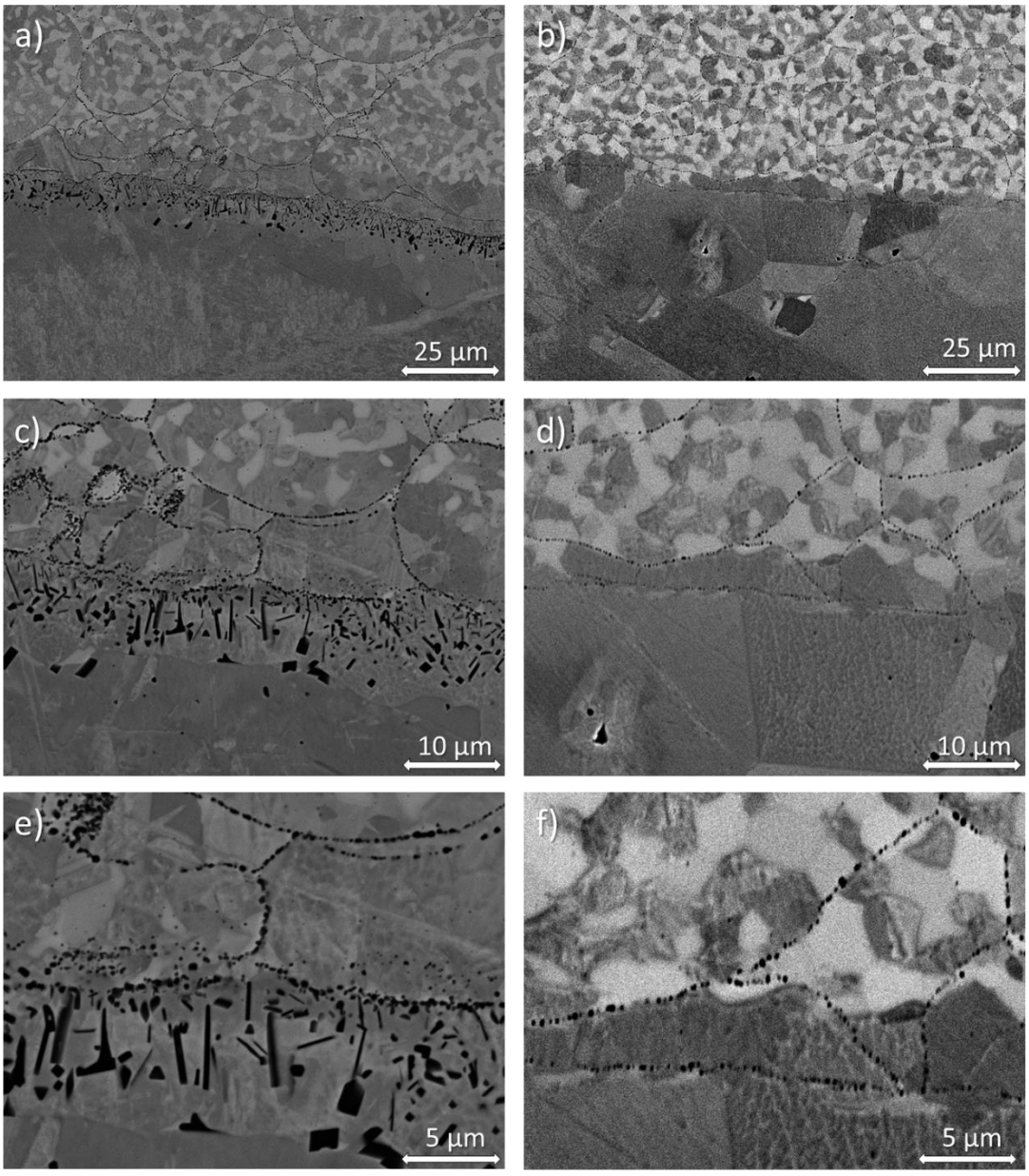

Figure 82 : Image MEB-BSE de l'interface entre a) c) e) l'ACC et le conteneur en acier inoxydable 304L et b) d) f) l'ACC et le filtre en acier inoxydable 316L

La formation des PPB est fortement liée aux taux d'oxygène et d'azote présents dans la poudre. Ainsi, pour des alliages base nickel, il est possible d'observer des PPB pour des poudres contenant entre 180 et 275 ppm d'oxygène alors que pour une teneur de 120 ppm très peu de PPB sont présentes. Ces PPB sont, là aussi, situées sur les anciennes surfaces des particules de poudres dont la taille est comprise entre 40 nm et 200 nm [190]. Si on suppose un comportement analogue pour notre poudre HEA, les 210 ppm d'oxygène mesurés (Tableau 13) peuvent expliquer la présence des PPB dans l'échantillon élaboré par CIC.

4.1.4. Analyse du comportement tribologique

Le comportement tribologique de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ élaborée par DLD et CIC avec la poudre pré-alliée a été étudié en effectuant deux types d'essai : pion-disque à température ambiante et pion linéaire à 473 K. Ces essais linéaires en température, bien que sous gaz neutre, permettent de se rapprocher des conditions de frottement représentatives de l'insertion d'un pied de chandelle dans le sommier dans une configuration qui reste assez simple (la mesure dans des conditions sodium liquide restant trop complexe pour cette étude). Cependant ces essais requièrent des échantillons de taille relativement importante, c'est pourquoi les essais rotatifs à température ambiante, qui nécessitent un plus faible volume de matière, ont d'abord été réalisés afin de faciliter la discrimination entre les différentes nuances dans la section 3.5.

4.1.4.1. Comportement tribologique lors d'essais rotatifs pion-disque

Le comportement tribologique des échantillons fabriqués par DLD et CIC a été testé en essai rotatif à température ambiante contre une bille en rubis (section 2.1.2.1).

Les résultats des essais pion-disque sur la nuance $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ sont présentés sur la Figure 83. Les coefficients de frottement des revêtements élaborés par DLD et CIC sont en moyenne voisins de 0,2, celui obtenu par CIC étant en légèrement supérieur à 0,2 et présentant un aspect plus sinueux au cours du frottement que celui réalisé en DLD qui, quant à lui, est en moyenne légèrement inférieur à 0,2 et beaucoup plus constant. Ces résultats sont proches de ceux obtenus pour le Stellite®, même si son coefficient de frottement moyen est plus proche de 0,25 que de 0,2 et montre des variations importantes au cours du frottement. D'autre part, les taux d'usure de ces deux revêtements sont bien plus faibles que celui du Stellite® (Figure 83). Cette première campagne d'essais de tribologie à température ambiante laisse penser que ces revêtements en $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ élaborés à partir d'une poudre pré-alliée présentent des caractéristiques de frottement proches voir légèrement supérieures à celles de l'alliage base cobalt, et cela quel que soit le mode d'élaboration, DLD ou CIC.

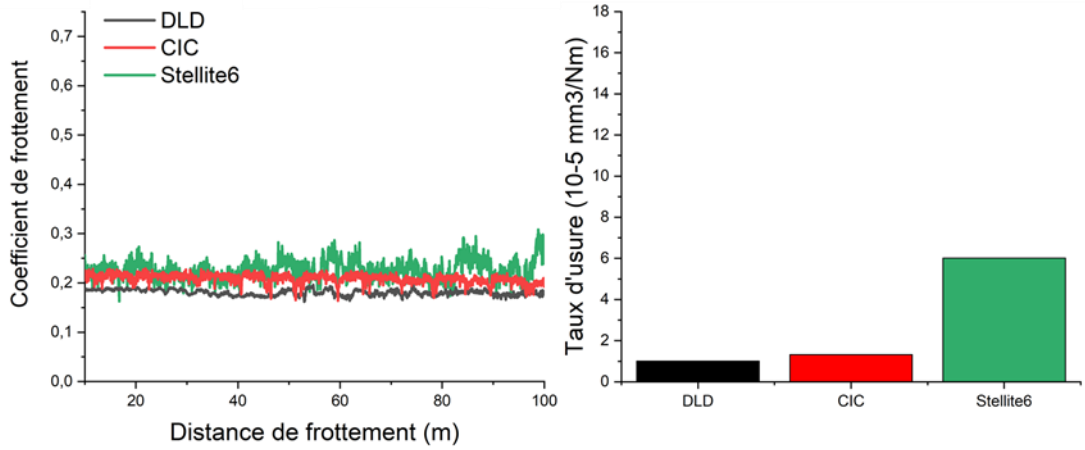

Figure 83 : Coefficient de friction et taux d'usure mesurés lors des essais tribologiques rotatifs sur les échantillons fabriqués avec la poudre pré-alliée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ comparé aux résultats obtenues sur une Stellite6 fabriquée par projection laser

4.1.4.2. Etude des traces de frottement

4.1.4.2.1. Echantillon fabriqué par DLD

La trace d'usure du revêtement élaboré par DLD à partir de la poudre pré-alliée est similaire à celle obtenue lors d'un essai réalisé dans les mêmes conditions mais sur un revêtement construit en co-projection par DLD (section 3.6.3). En effet, on observe clairement la présence d'une couche en contraste sombre sur la trace d'usure (Figure 84.a, b). Des mesures EDS ont permis de montrer que cette couche est riche en oxygène, on a ainsi une couche d'oxyde qui se forme à la surface du revêtement et qui impacte probablement la réponse en frottement de l'ACC. Cependant, elle ne couvre pas la totalité de la trace et présente des décrochements dans certaines zones (Figure 84.c). On peut aussi remarquer des arrachements de matière (Figure 84.d), dont la morphologie laisse penser qu'ils résultent probablement de la propagation de fissures à partir de la couche d'oxydes jusqu'au revêtement. Par ailleurs, différents contrastes sont observés sur la couche d'oxyde (Figure 84.e) indiquant que la couche est plus fine par endroit et probablement en cours de croissance. Dans les zones non couvertes d'oxydes, on peut observer des stries d'usure caractéristiques d'une usure abrasive (Figure 84.f), certaines d'entre elles ont pour origine le déchaussement de nitrures présents dans le revêtement. Enfin sur d'autres zones de la trace, une phase est préférentiellement usée (Figure 84.g), les images BSE (Figure 84.h) permettent d'identifier cette phase comme étant la phase FCC. La phase σ en contraste plus clair sur le cliché BSE (Figure 84.h) est moins usée, probablement grâce à sa dureté plus importante.

Le mécanisme d'usure est donc très proche de celui observé pour le même alliage en co-projection dans la section 3.6.3, mais le coefficient de friction est ici beaucoup plus faible, 0,2 en moyenne au lieu de 0,4 dans le cas de la co-projection (Figure 66 section 3.6.3). On peut attribuer cette amélioration du comportement tribologique à une meilleure qualité du revêtement. En effet, l'utilisation d'une poudre pré-alliée a permis de grandement faciliter les conditions de dépôt. De plus, le pré-chauffage du substrat minimise les contraintes résiduelles et ainsi limite la formation de fissures dans le revêtement.

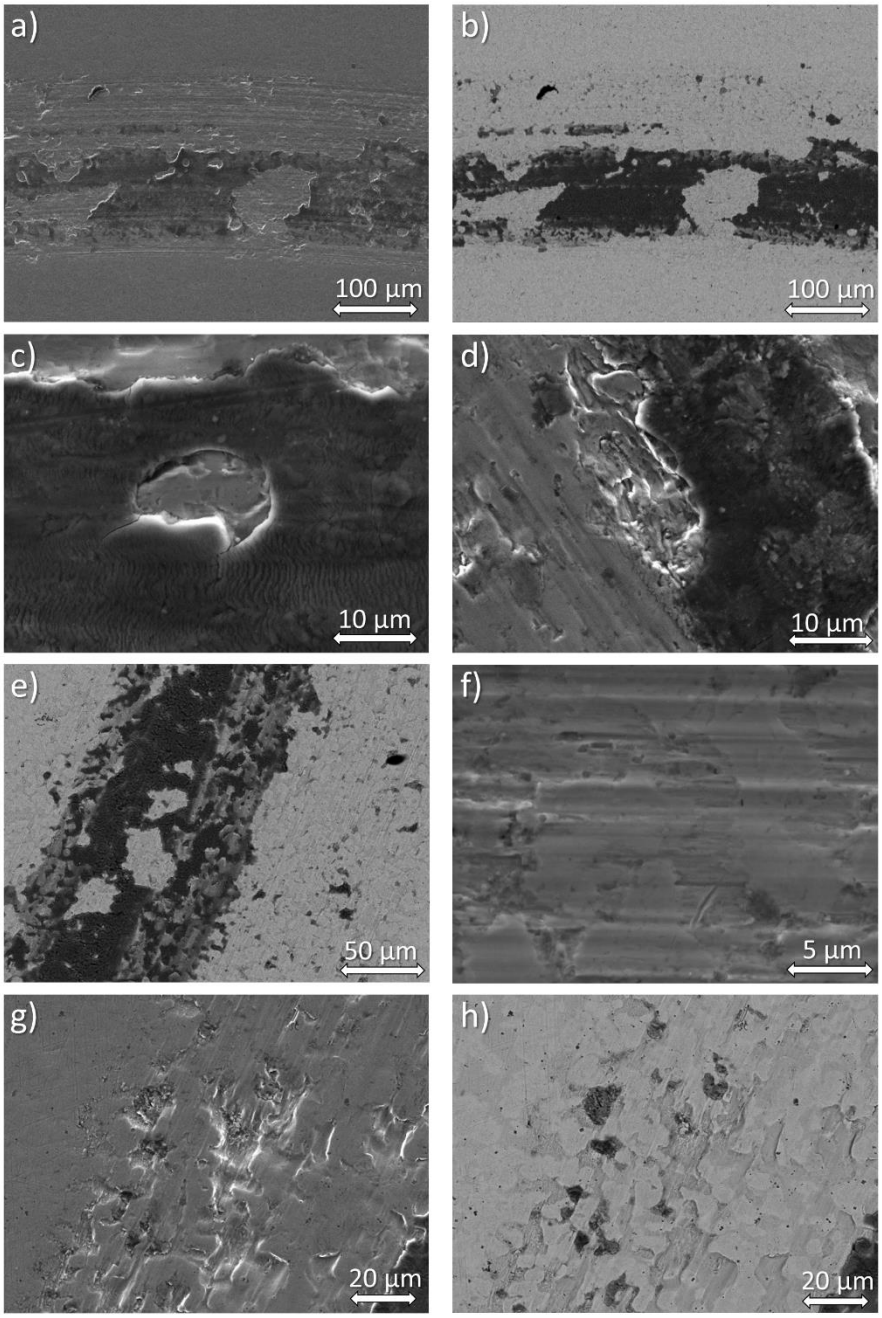

Figure 84 : Clichés MEB de la trace d'usure de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ fabriquée par DLD à partir d'une poudre pré-alliée après l'essai pion-disque rotatif : a) et b) clichés MEB SE et BSE global de la trace avec une la présence d'une couche d'oxyde, c) cliché MEB-BSE d'un décrochement d'un morceau de la couche d'oxyde, d) cliché MEB-BSE d'un arrachement de matière, e) cliché MEB-BSE d'une couche d'oxyde, f) cliché MEB-SE d'une zone soumise à l'usure abrasive, g) cliché MEB-SE abrasion préférentielle de la phase FCC et f) cliché MEB-BSE abrasion préférentielle de la phase FCC

4.1.4.2.2. Echantillon fabriqué par CIC

Dans le cas de l'échantillon obtenu par CIC, on observe globalement une usure abrasive caractérisée par des stries de taille variable (Figure 85.a, b, c). Cependant, différents mécanismes d'usure peuvent être mis en avant en fonction de la zone observée. Des stries d'usures sont originaires de fines particules d'usures qui sont, par exemple, encore présentes sur Figure 85.d, mais aussi des PPB démontrant ainsi leur contribution à l'usure. Par ailleurs, il est possible d'observer des amas de matière dans la trace (Figure 85.e) qui peuvent provenir de l'agglomération de particules d'usure par le passage du pion. Deux types d'arrachements de matière sont également observés, des

arrachement larges (Figure 85.f) et des arrachement plus fins et allongés (Figure 85.d, g). La microstructure de l'échantillon reste visible dans la trace (Figure 85.g, h) et la phase sombre en BSE qui correspond à la phase FCC est préférentiellement usée lors de ce test, ce qui s'explique principalement par sa plus faible dureté.

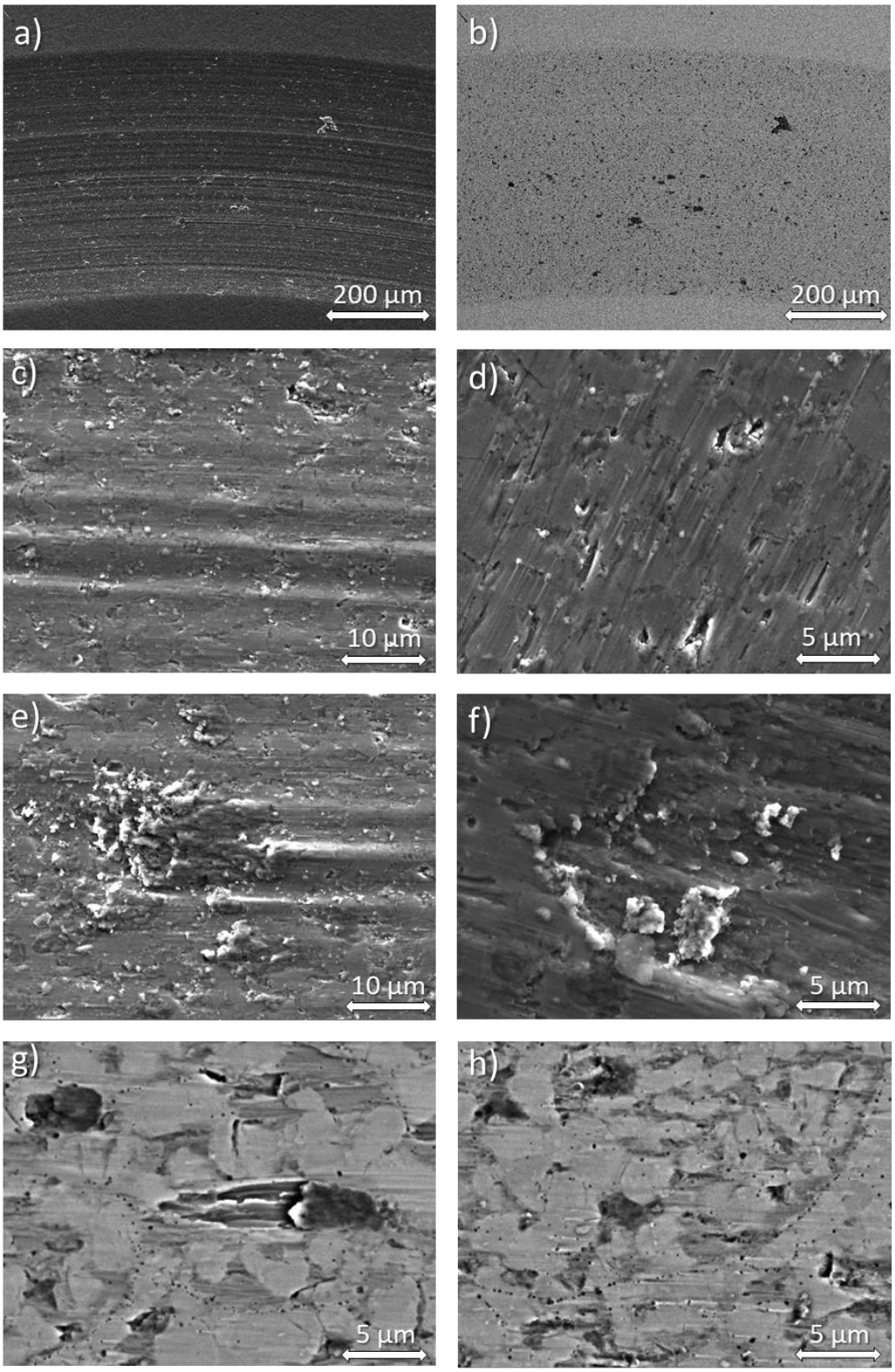

Figure 85 : Clichés MEB de la trace d'usure de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ fabriqué par CIC à partir d'une poudre pré-alliée après l'essai pion-disque rotatif: a) MEB-SE, b) MEB-BSE et c) MEB-SE image globale de la trace, d) MEB-SE particules

d'usure, e) MEB-SE agglomération des débris, f) et g) MEB-BSE arrachement de matière, h) MEB-BSE microstructure de la trace

On observe clairement les signes d'usure abrasive sur cet échantillon, principalement sous la forme de stries et de particules d'usure fines. On ne peut cependant pas déterminer si un type de particules à un effet prédominant sur l'usure, en effet les stries d'usure sont à la fois originaires des PPB et des particules d'usure provenant du revêtement en contraste plus clair sur les clichés MEB-BSE (Figure 85.d). Cependant, on peut aussi observer des régions au sein desquelles très peu de stries d'usure sont originaires des PPB (Figure 85.g), montrant ainsi que leur participation à l'abrasion peut être un phénomène périodique dépendant des conditions locales de contact. On suppose que les amas de matière (Figure 85.e) sont formés lors de la compaction des particules d'usure par le pion. En effet, ces particules d'usure sont fragmentées et deviennent de plus en plus fines facilitant leur agglomération sous la contrainte. Les arrachements les plus gros et les plus profonds (Figure 85.f) sont probablement causés par l'arrachement d'amas de particules d'usure qui se sont liés au revêtement. Il est possible qu'une adhésion se forme entre un amas et le revêtement entrainant une rupture cohésive arrachant alors une partie du revêtement dans le processus. Les seconds sont plus fins (Figure 85.d, g) et semblent causés par l'enfoncement de particules d'usure dures dans le revêtement, la matière est déplacée par déformation plastique. Il est cependant impossible de déterminer si ces arrachements sont causés par des PPB ou des particules d'usure d'origine métallique. Cependant au vu des dimensions de l'arrachement, il est probable que ce type d'arrachement soit causé par des particules d'usure métalliques de taille sensiblement similaire à celle de l'arrachement. La composition des amas de matière a été mesurée par EDS et correspond à celle de l'alliage avec une addition d'oxygène. Ainsi les amas ne semblent pas composés d'une phase en particulier, et sont le résultat de la compaction des débris d'usure. On observe une usure des deux phases mais plus importante pour la FCC. L'usure globale conduit à la formation d'un troisième corps de composition proche du revêtement, avec éventuellement plus de FCC

4.1.4.3. Comportement tribologique en essai linéaire

Le coefficient de frottement et la perte de masse ont été représentés sur la Figure 86 dans le cas des essais de frottement linéaire à 473 K. Les revêtements réalisés par CIC et DLD possèdent un coefficient de friction plus faible que celui du Stellite® une période de rodage étant uniquement marquée pour l'échantillon fabriqué par DLD. En revanche, la perte de masse est nettement plus élevée pour les ACC que pour le Stellite® et les pions antagonistes en 316L ont eux aussi un léger gain de masse alors qu'une faible perte de masse du pion est constatée avec le Stellite®. En effet, des particules d'usure peuvent être agglomérées à la surface d'une des pièces entrainant un gain de masse.

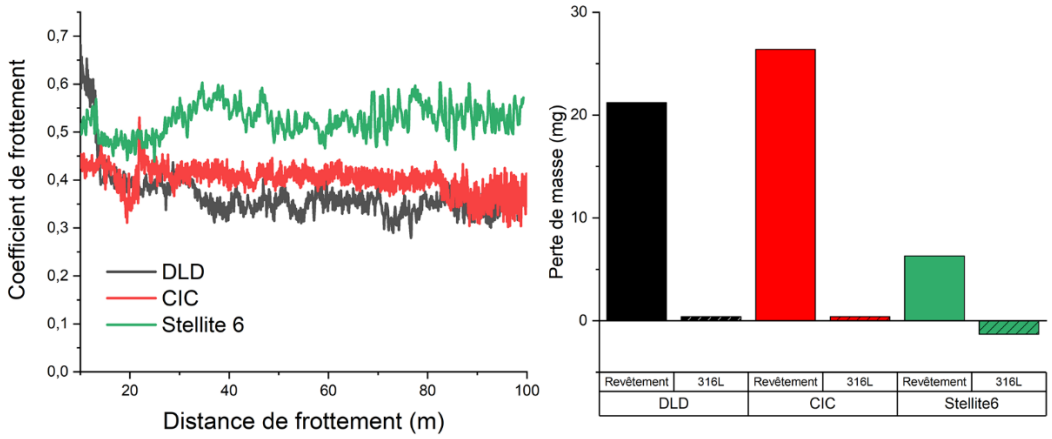

Figure 86 : Coefficient de friction et taux d'usure mesurés lors des essais tribologiques linéaires à 473 K sur les échantillons fabriqués avec la poudre pré-alliée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ comparé aux résultats obtenues sur une Stellite6 fabriquée par projection laser

Pour ces essais linéaires, la trace d'usure des échantillons ainsi que la surface du pion en 316L ont été analysées, car ce dernier peut aussi participer à la formation d'un troisième corps.

4.1.4.3.1. Echantillon fabriqué par DLD

Les clichés MEB de la trace du revêtement déposé par DLD sont présentés Figure 87. Aucune couche d'oxyde ne couvre l'échantillon comme c'était le cas pour l'essai rotatif. On observe des profonds sillons sur l'ensemble de la trace, ainsi que des dépôts de matière sombre en contraste BSE en faible quantité (Figure 87.a, b), après analyse EDS ils sont enrichis en oxygène. Comme pour les autres échantillons il est possible de distinguer la microstructure dans certaines zones de la trace (Figure 87.c, d), la phase FCC semble être préférentiellement abrasée. Une fois encore, on remarque la présence de stries d'usure dans la trace, originaires des particules d'usure ou des nitrures. Des décrochements de matière sont aussi présents sur cette surface principalement dans la phase FCC. Il est même possible d'observer un sillon fin dans la phase FCC qui est arrêté par la phase σ (Figure 87.c, d), une particule dure s'est probablement enfoncée dans la phase FCC plus ductile et a ensuite été bloquée par la phase σ. De plus, on observe également des modifications de surface caractéristiques d'un étalement de matière dans la trace (Figure 87.e). Un phénomène similaire est observable sur la Figure 87.f. Un troisième corps est formé au court du processus et se dépose en plusieurs couches par adhésion dans cette zone, elles ont une composition similaire à celle de l'ACC, et sont partiellement oxydées, le troisième corps est alors composé de particules d'oxydes. Elles proviennent probablement d'une compaction de débris d'usure par le passage du pion. Les dépôts de matière sont hétérogènes, ils sont généralement tous enrichis en oxygène, il en existe deux types : ceux avec une composition similaire à celle de l'ACC (Figure 87.g) et ceux avec une composition similaire à celle du pion en 316L (Figure 87.h). Les seconds sont caractéristiques d'un transfert de matière du pion vers le revêtement indiquant la possibilité d'une usure adhésive avec formation d'un troisième corps, on observe très bien ce troisième corps qui peut être éjecté du contact au bout de la trace d'usure.

Le pion a ensuite été analysé. Seul la moitié de sa surface a été en contact avec l'ACC et a été usé (Figure 88.a, b). Il est encore possible de distinguer les stries d'usinage concentriques sur la partie supérieure du pion. La surface usée a subi des modifications particulièrement importantes, il semble que le pion a été fortement déformé (Figure 88.c). De nombreuses particules provenant de l'ACC sont également présentes à la surface du pion et sont responsables de l'usure des pièces. En effet,

ces particules restent à la surface du pion et se sont probablement enfoncées dans le 316L plus ductile. Cependant, on peut aussi observer des dépôts de matière constitués par agglomération de fines particules sur d'autres zones du pion (Figure 88.d, e, f), ils sont en contraste légèrement plus sombre sur la Figure 88.b et sont enrichis en éléments provenant de l'ACC indiquant clairement un transfert de matière important du revêtement vers le pion. Les particules fines (Figure 88.f) présentes sur ces dépôts sont aussi enrichies en titane indiquant qu'elles proviennent au moins en partie de l'ACC. Ainsi ces particules sont piégées par le 316L et un troisième corps, composé d'un mélange de 316L et d'ACC se forme à la surface du pion expliquant la perte de masse faible mesurée (Figure 88).

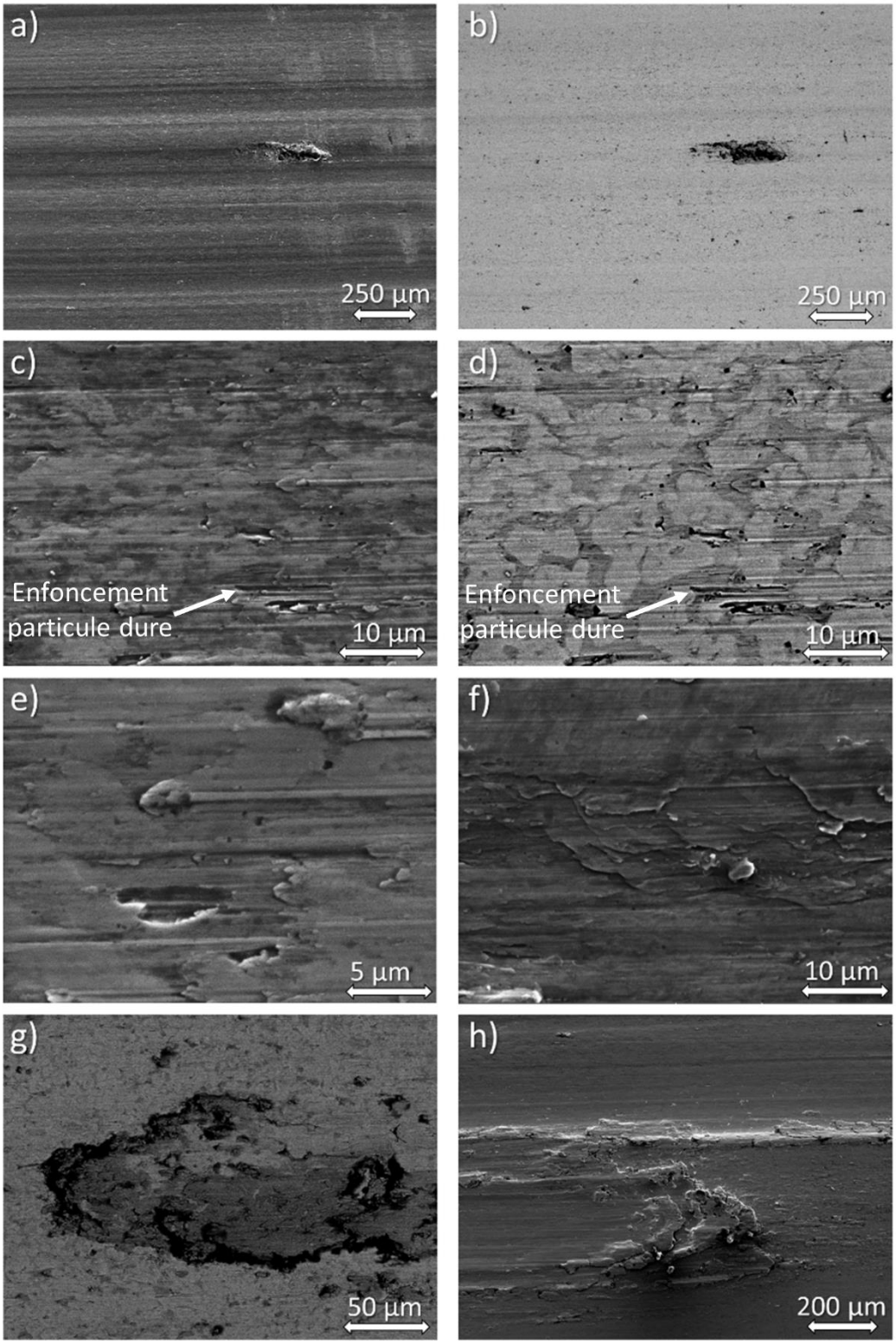

Figure 87 : Clichés MEB de la trace de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ fabriquée par DLD à partir d'une poudre pré-alliée après l'essai linéaire à 473 K : a) cliché MEB-SE global de la trace, b) cliché MEB-BSE global de la trace, c) Cliché MEB-SE usure préférentielle d'une phase, d) Cliché MEB-BSE usure préférentielle d'une phase, e) cliché MEB-SE zone soumise à une usure abrasive, f) Cliché MEB-SE zone soumise à la déformation plastique de l'ACC, g) Cliché MEB-BSE d'un amas de matière et f) Cliché MEB-SE d'un amas de matière

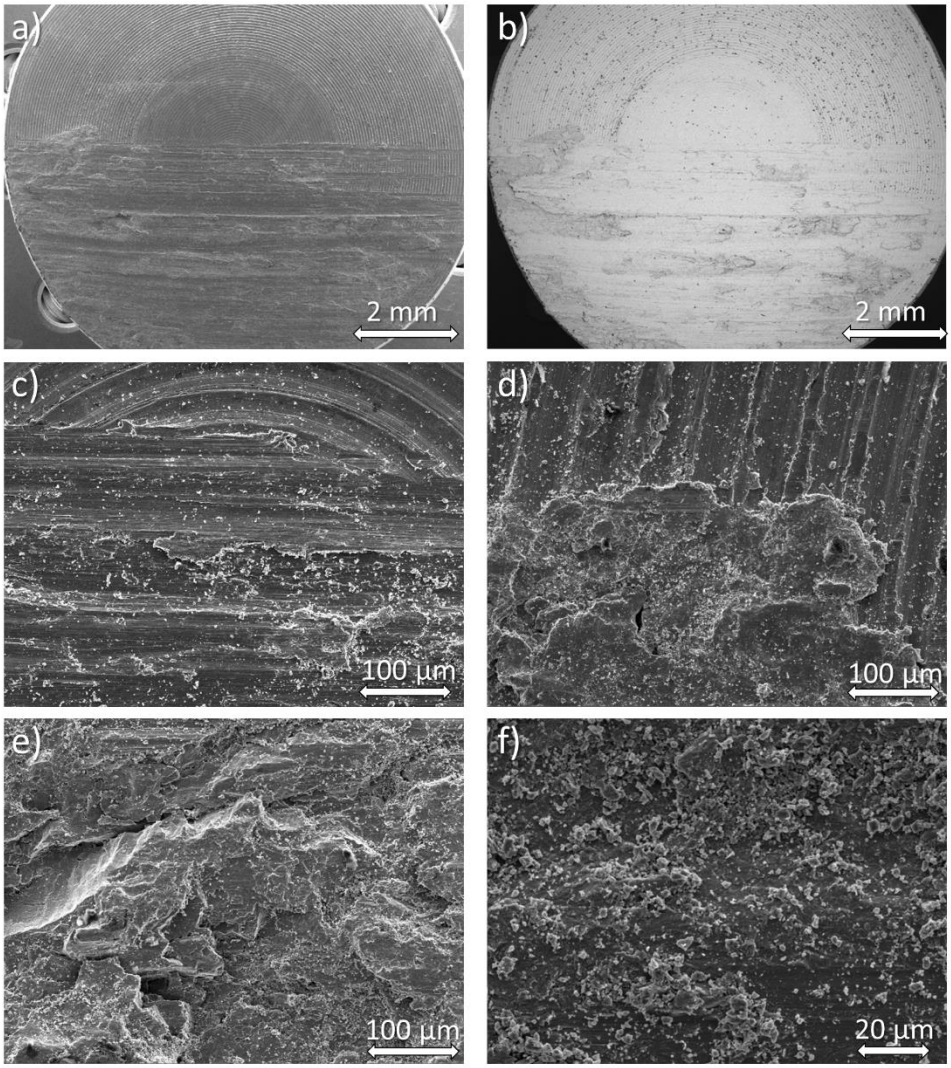

Figure 88 : Clichés MEB de la surface du pion 316L après l'essai tribologique linéaire à 473 K contre l'ACC fait en DLD à partir de la poudre pré-alliée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$: a) cliché MEB-SE global du pion, b) cliché MEB-BSE global de la trace, c) cliché MEB-SE dépôt de matière densifié, d) cliché MEB-SE d'un dépôt de matière sur les sillons d'usinage, e) cliché MEB-SE d'un dépôt de matière sur le pion, f) cliché MEB-SE global de la trace particules fines sur un dépôt de matière

On observe sur l'ACC élaboré par DLD une usure causée principalement par abrasion. En effet, on des stries d'usure caractéristiques de l'usure abrasive sont visibles ainsi que l'étalement d'un troisième corps caractéristique d'une usure adhésive. Les nitrures présents dans le revêtement semblent participer une nouvelle fois à l'usure comme le montre les stries d'usure qui proviennent de leur arrachement (Figure 87.c), cependant leur contribution n'est pas quantifiable. On observe également des phénomènes de dépôt d'un troisième corps sur ce revêtement, probablement favorisés par la température de l'essai ou la ductilité du pion en 316L. On observe à la fois des dépôts de matière provenant du revêtement lui-même mais aussi du pion. L'usure abrasive à partir de fines particules d'usure est ainsi couplée à la formation d'un troisième corps.

Concernant le pion, sa surface a été particulièrement affectée par une usure abrasive. Cependant on observe également l'étalement du troisième corps mixte composé de l'ACC et du 316L. En effet, on remarque aussi un transfert de matière entres les deux pièces, en particulier du revêtement vers le pion. On retrouve le troisième corps formé par le mélange de particules d'usure provenant du revêtement et du pion. Les particules engendrées pendant le frottement se déposent sur le pion où elles sont ensuite agglomérées et mélangées à sa surface formant ainsi le troisième corps. On serait

donc en présence d'un mécanisme d'usure majoritairement abrasif associé à une adhésion partielle du troisième corps. Même si le pion est usé, sa surface est protégée lors de cet essai par le troisième corps, sa ductilité lui permet de piéger les particules d'usures fines, cependant ce troisième corps entraine une perte de masse importante sur le revêtement (Figure 86).

4.1.4.3.2. Echantillon fabriqué par CIC

Des clichés MEB de la trace d'usure de l'échantillon CIC sont présentés sur la Figure 89. On constate aussi l'absence de la couche d'oxyde (Figure 89.a, b). On remarque des stries d'usure caractéristiques d'une usure abrasive. Dans ces zones il est encore possible d'observer la microstructure de l'échantillon au niveau de la trace (Figure 89.c). Les PPB sont également visibles sur ce cliché, les stries ayant pour origine ces particules montrent qu'elles peuvent ici aussi participer à l'usure. Des petits arrachements de matière (Figure 89.d), ainsi qu'un remaniement de surface sur la droite du cliché provoqué par un faible étalement de matière usée sont aussi visibles. On constate également la présence d'un dépôt de matière en contraste sombre sur la Figure 89, une analyse EDS montre que ce dépôt est riche en oxygène, sa composition est proche de celle du 316L. Des enlèvements de matière importants ont engendré un remaniement de surface (Figure 89.f). En effet, la formation de sillons profonds générant des déplacements de matière importants sur leur bord. Ces déplacements peuvent alors partiellement remplir les sillons adjacents comme présenté Figure 89.f. Sur les bords de la trace d'usure, on remarque des amas de particules très fines (Figure 89.g, h, f), ce sont probablement des débris d'usure provenant du revêtement, ils sont également riches en oxygène, et sont très fins, ce qui explique la présence des fines stries observées sur le reste de la surface. Enfin un autre dépôt de matière est présent sur la fin de la trace, lui aussi est enrichi en oxygène (Figure 89.j) et sa composition correspond à celle de l'ACC.

Les clichés MEB du pion en 316L après frottement linéaire à 473 K contre l'ACC fait par CIC sont présentés sur la Figure 90. Le pion a été usé uniquement sur la moitié de sa surface. Il est possible de visualiser clairement les lignes d'usinage concentriques sur une partie du pion (Figure 90.a, b). On observe une usure abrasive avec des stries d'usure originaires de particules dures (Figure 90.c, d). Dans certaines zones, cette usure est moins marquée puisqu'il est encore possible d'observer les lignes d'usinage (Figure 90.e), néanmoins on observe des sillons larges d'environ 20 µm provoqués par le passage de particules dures de taille similaire. Ces sillons sont formés par l'enlèvement de matière et la ductilité du pion en 316. Un autre phénomène de déformation plastique concerne l'étalement de matière du pion (Figure 90.f), la matière enlevée est étalée à la surface du pion. Enfin il est également possible de remarquer des modifications de surface importantes provoquées par une fois encore par déformation plastique (Figure 90.g), un amas important de matière a été étalé. Il est possible d'observer la présence d'une couche sombre riche en oxygène dans la zone usée (Figure 90.h). Elle est également riche en titane ce qui indique qu'elle est composée de matière provenant du revêtement ACC, démontrant l'existence d'un transfert de matière du revêtement vers le pion. Sur la Figure 90.i, il est possible d'observer des fines particules au sein de cette couche. Ces particules proviennent elles aussi de l'ACC et sont probablement responsables de l'usure des deux surfaces. Il est ainsi probable que la matière déposée sur le pion soit le résultat d'une compaction de petites particules d'usure et/ou d'une agglomération avec la matière ductile du pion formant alors un troisième corps. Enfin, on peut observer une très forte modification de surface sur le bord du pion (Figure 90.j) avec un dépôt de matière riche en titane.

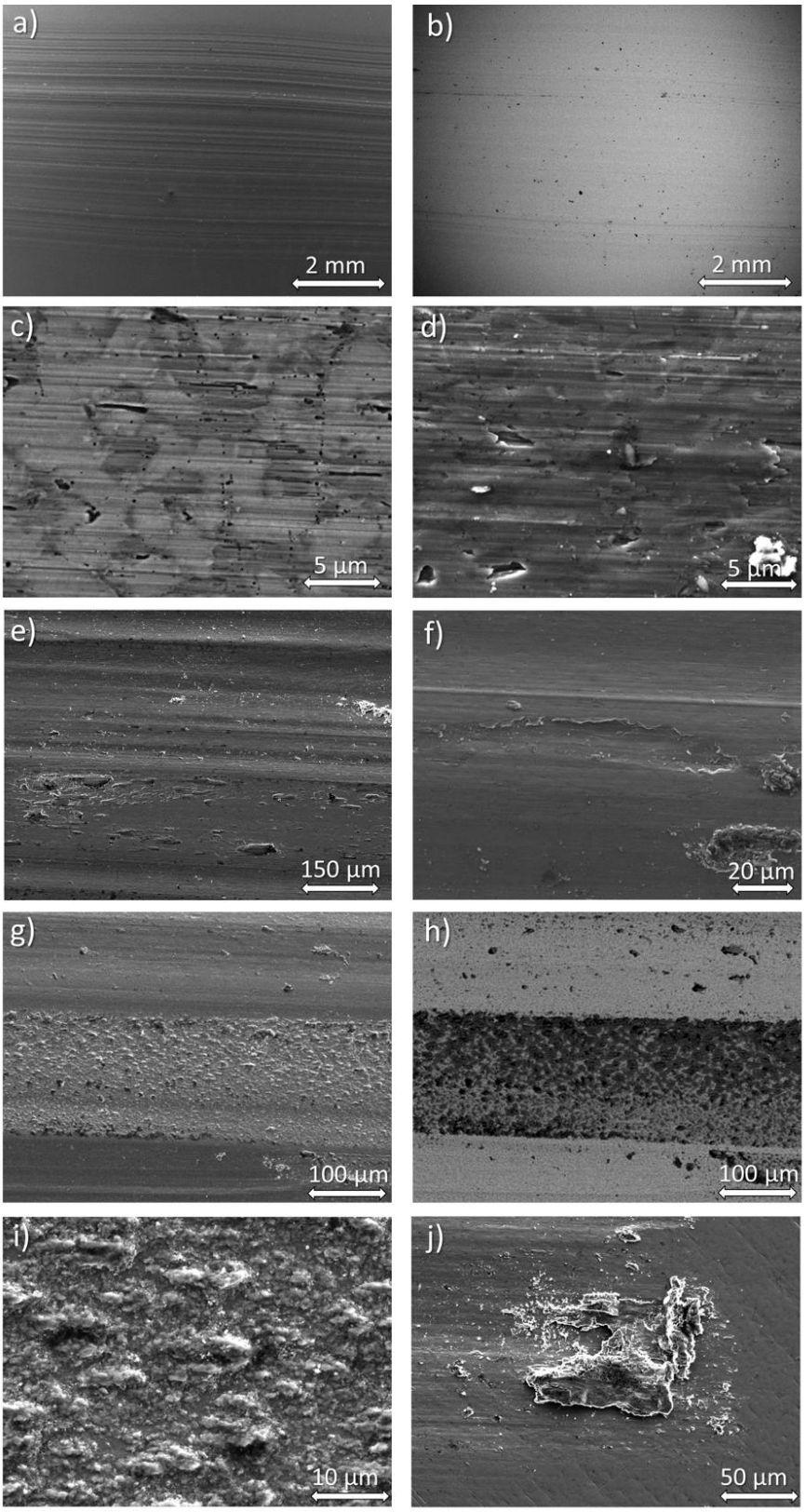

Figure 89 : Clichés MEB de la trace de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ fabriquée par CIC à partir d'une poudre pré-alliée après l'essai linéaire à 473 K : a) cliché global MEB-SE de la trace, b) cliché global MEB-BSE de la trace, c) cliché MEB-BSE de l'usure abrasive, d) cliché MEB-SE d'un arrachement de matière, e) cliché MEB-SE d'un dépôt de matière sur l'ACC, f) cliché MEB-SE d'un remaniement de surface de matière, g) cliché MEB-SE d'un dépôt de particule fines sur le bord de la trace, h) cliché MEB-BSE d'un dépôt de particule fines sur le bord de la trace, i) cliché MEB-SE d'un dépôt de particule fines sur le bord de la trace, j) cliché MEB-SE d'une couche de débris sur le bord de la trace

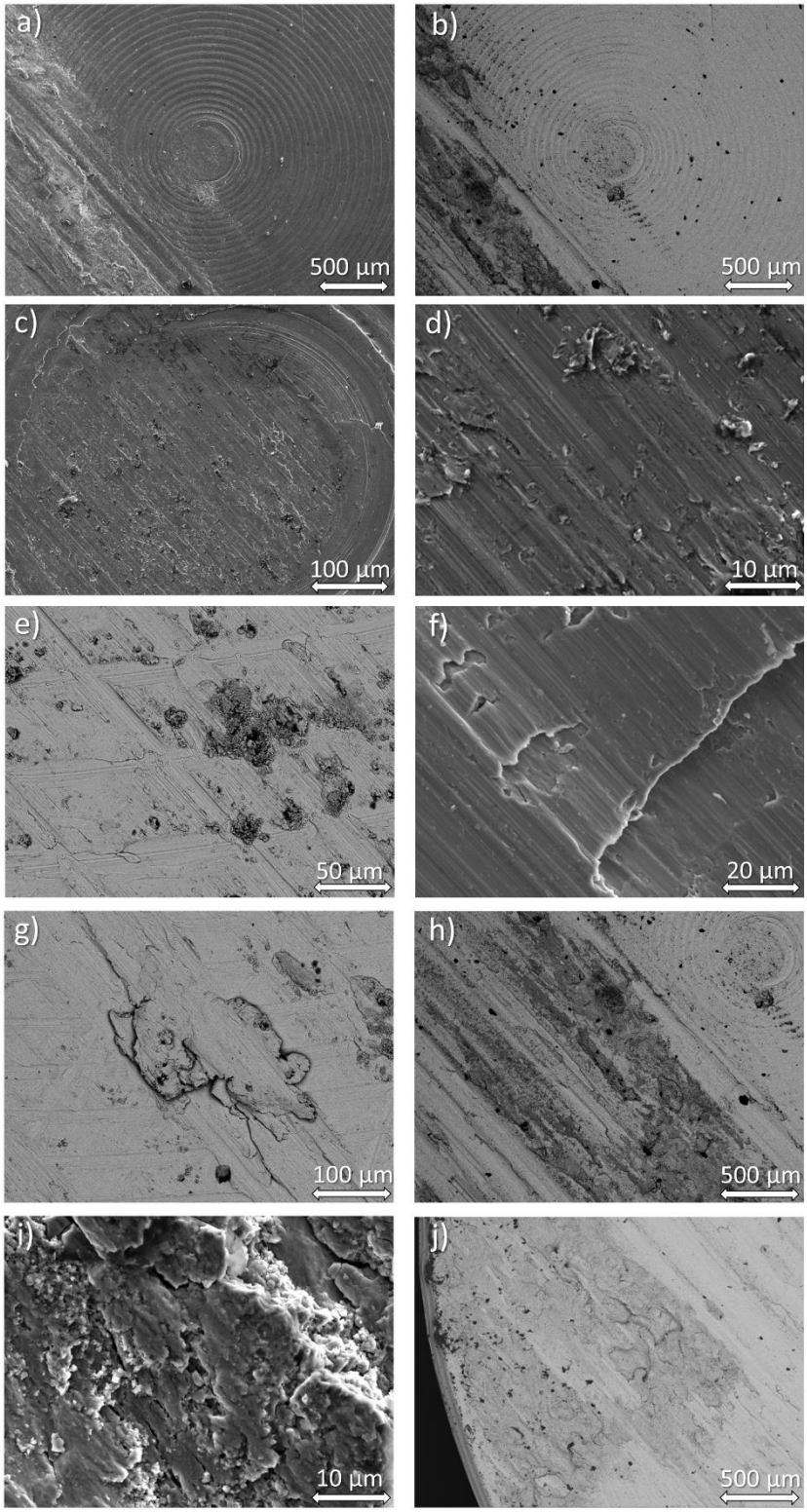

Figure 90 : Clichés MEB de la surface du pion 316L après l'essai tribologique linéaire à 473 K contre l'ACC fait en CIC à partir de la poudre pré-alliée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$: a) clichés MEB-SE du centre de la trace, b) clichés MEB-BSE du centre de la trace, c) clichés MEB-SE du centre de la trace, d) clichés MEB-SE et MEB-BSE du centre de la trace, e) clichés MEB-BSE d'usure abrasive usure sur les lignes d'usinage, f) clichés MEB-SE du centre de remaniement d'un remaniement, g) clichés MEB-BSE du remaniement de surface avec une morphologie différente, h) clichés MEB-BSE d'un dépôt de matière oxydé sur le pion, i) clichés MEB-BSE d'un dépôt de matière oxydé sur le pion et j) clichés MEB-BSE d'un remaniement de surface important en bordure du pion

On observe principalement sur l'échantillon CIC lors de l'essai linéaire une usure abrasive avec des stries d'usure et la présence de particules fines. On peut aussi y observer la microstructure de l'échantillon, et une observation fine de la surface montrent que des stries d'usure sont également originaires des PPB indiquant ainsi leur participation à l'usure. Comme pour l'échantillon CIC lors de l'essai rotatif, les PPB ne participent pas toutes à l'usure probablement à cause de phénomènes d'usure cycliques. Un nombre important de particules d'usure fines est observé sur les bords de la trace. Elles sont enrichies en oxygène et leur composition est similaire à celle de l'ACC confirmant qu'elles proviennent bien du revêtement. Ces particules peuvent également être compactées et former des amas de matière de taille plus importante. Ces amas sont caractéristiques de la formation d'un troisième corps, on observe tout de même un dépôt moins important que dans le cas de l'échantillon DLD.

On remarque également une usure abrasive sur le pion en 316L. A cause de sa plus faible dureté, le pion est beaucoup plus sensible à la déformation plastique, on observe des sillons d'usure profonds et des particules d'usure. On constate également la présence d'un échange de matière entre le pion et le revêtement. Les transferts du revêtement vers le pion sont les plus fréquents. En effet, des dépôts de matière provenant de l'ACC sont présents sur de nombreuses zones du pion et compose le troisième corps. De plus, on retrouve des particules fines partiellement densifiées provenant de l'ACC à la surface du pion. Ainsi dans ces conditions, l'échantillon CIC est principalement susceptible à une usure abrasive qui se répercute sur le pion. Des particules d'usure provenant de l'ACC sont responsables de l'usure des deux matériaux. On constate des stries d'enlèvement de matière du pion mais également des dépôts de troisième corps qui peuvent compenser en partie les pertes de 316L et expliquer la perte de masse. On a cette fois aussi un mécanisme mixte abrasif associé à des adhésions de troisième corps.

Récapitulatif :

- La couche d'oxyde observée à la section 3.6.3 est uniquement présente sur l'échantillon fait par DLD et seulement lors du test rotatif ;
- Lors des essais rotatifs à température ambiante l'usure est abrasive ;
- Lors des essais linéaires à 473 K, le mécanisme d'usure est principalement abrasif avec adhésion d'un troisième corps. En particulier pour l'échantillon DLD où l'on observe l'étalement du troisième corps sur le pion et le revêtement .

4.2. Discussion

4.2.1. Présence d'une phase BCC à haute température

Les analyses DSC présentées dans la section 4.1.1 et le diffractogramme de la Figure 71 suggèrent l'existence d'une phase BCC à haute température. En effet, la présence d'une phase BCC après l'atomisation et l'absence de cette même phase sur des échantillons obtenus avec des vitesses de refroidissement relativement rapides semble confirmer cette hypothèse. Ainsi, la phase BCC serait uniquement stable à haute température comme cela a été calculé avec la base TCHEA4 (Figure 38 section 2.4.2). Cependant les incertitudes sur les températures de transformation calculées de cette phase sont relativement importantes, car si elle est absente des échantillons recuits à 1273 K et 1373 K, la simulation calcule sa présence à ces températures.

D'autre part, cette même phase BCC est totalement absente des calculs effectués avec la base TCHEA1, alors qu'elle offre les calculs les plus proches des résultats expérimentaux du moins jusqu'à 1373 K (Figure 39 section 2.4.2). Cependant, si les calculs réalisés avec la base TCHEA4 ne sont pas en

accord avec les observations expérimentales jusqu'à 1373 K, ils indiquent la présence d'une phase BCC mais avec des températures de transformation erronées. Il n'a toutefois pas été possible de déterminer avec précision la température de précipitation de la phase BCC, tout comme celle de la transformation BCC -> σ au moyen des analyses DSC.

4.2.2. Microstructure : influence du procédé de fabrication

Les différents procédés utilisés pour réaliser la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ ont permis d'obtenir des échantillons avec des microstructures bien différentes. En particulier, entre les échantillons réalisés par DLD et CIC. Faute de temps, le pourcentage de chaque phase a été mesuré uniquement sur les cartographies EBSD, limitant fortement l'échantillonnage et donc la représentativité de ces mesures, c'est pourquoi les résultats sont donnés sans intervalle de confiance. Des mesures sur un nombre de cartographies plus important auraient été nécessaires pour confirmer ces premiers résultats. Il est cependant possible de noter que l'échantillon fabriqué par CIC possède une quantité de phase σ et de phase Ni_3Ti supérieure à celles de l'alliage élaboré par DLD (Tableau 15). L'utilisation de la CIC avec son refroidissement lent permet d'être plus proche de l'équilibre et donc de former une quantité plus importante de phase σ expliquant l'écart de dureté entre les deux échantillons

Procédé	Phase	Expérimental						Calcul CALPHAD					
		Fraction de phase	Composition (at%)					Fraction de phase	Composition (at%)				
			Ti	Cr	Fe	Ni	Mo		Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
DLD	Fcc	55,3	4,4	24,5	31,3	36,6	3,3	31,3	1,5	22,1	41,9	33,7	0,8
	σ	44,2	3,1	36,8	32,1	22,2	5,8	50,7	0,0	45,8	31,4	13,4	9,5
	Ni_3Ti	0,6	14,7	11,4	18,2	54,3	1,4	18,0	24,6	1,3	5,7	68,4	0,0
CIC	Fcc	39,9	4,3	22,3	31,1	40,7	1,6						
	σ	53,9	3,1	37,6	31,5	21,4	6,4						
	Ni_3Ti	6,2	17,9	9,5	9,5	61,7	1,4						

Tableau 15 : Fraction des phases dans les échantillons fabriqués à partir de la poudre pré-alliée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ en DLD (observation sur la coupe parallèle au substrat) et en CIC mesurée sur les cartographies EBSD, et composition de ces phases mesurée par EDS, les composition et fractions provenant des CALCULS CALPHAD ont été effectuées à 1173K

La température de dissolution de Ni_3Ti est inférieure à 1373 K puisque cette phase n'est pas observée après un recuit suivi d'une trempe à cette température (Figure 39 section 2.4.2) et que les courbes DSC montrent qu'elle disparaît vers 1360 K (section 4.1.1), elle est donc absente lors du frittage de la poudre à 1433 K en CIC. Le refroidissement lent à 1 $K.s^{-1}$ qui suit la densification en CIC a permis la formation d'une quantité importante d'aiguilles de phase Ni_3Ti, observations similaires à celles réalisées après un maintien à 1173 K et 1273 K pendant plusieurs jours. Le refroidissement lent de la CIC permet donc de précipiter une quantité plus importante de phase Ni_3Ti que dans le cas de la DLD, mais bien entendu plus faible que celle obtenue lors des recuits. La quantité de cette phase à un impact direct sur la dureté de cette composition. En effet l'augmentation de la fraction volumique de phase Ni_3Ti diminue la quantité de titane mais aussi de nickel disponible. Ainsi, le reste de l'alliage est appauvrit en nickel, la quantité d'élément gammagène diminuant la proportion de phase FCC aussi et à l'inverse la fraction de phase σ augmente.

C'est pourquoi l'alliage réalisé par CIC possède une quantité de phase σ plus importante que celui fait par DLD expliquant ainsi la différence de dureté entre ces échantillons.

Seules les interfaces des revêtements réalisés avec la poudre pré-alliée ont été étudiées. Trois interfaces ont été caractérisées : ACC avec le tube en 304L en CIC, ACC avec le filtre en 316L en CIC et ACC avec le substrat en 316L en DLD. Ces trois interfaces, toutes différentes, présentent une bonne liaison métallique sans fissure avec l'acier inoxydable. Dans le cas de la DLD, on observe un affinement de la phase σ jusqu'à l'interface. On observe une phase BCC dans le 316L au niveau de

l'interface dans la ZAT (Zone Affectée Thermiquement), on observe alors une transition entre la phase σ dans l'ACC et une phase BCC dans le 316L. Même si la transition de phase semble graduelle, la phase σ est présente de manière quasi-continu à l'interface ce qui peut favoriser la délamination du revêtement, délamination qui a souvent été constatée pour de nombreuses nuances en DLD (section 3.6.1).

Dans le cas de l'alliage élaboré par CIC, l'interface avec le 316L est moins marquée, il y a peu de changement comparé à la microstructure du reste de l'alliage. Comme des PBB se sont formées sur les anciennes particules de poudres, on remarque que la première couche de particules de poudre en contact avec l'acier inoxydable ne contient pas de phase σ ni de phase Ni_3Ti, cela s'explique par la diffusion du molybdène, du titane, du chrome et du nickel dans l'acier inoxydable. Concernant le couple ACC/304L, on observe en plus des PBB un nombre important de nitrures de titane au niveau de l'interface, dont on suppose que la formation provient d'une concentration importante d'azote dans le 304L. Il n'a pas été possible de déterminer l'influence des PPB et des nitrures sur la tenue de l'interface. Il serait nécessaire de mesurer la quantité d'azote dans les substrats et le conteneur de CIC pour confirmer le mécanisme de formation des nitrures. Il a tout de même été possible de démontrer que la quantité d'azote du conteneur CIC ou du substrat dans le cas de revêtements faits par CIC peut avoir un impact particulièrement important sur les phases présentes à l'interface. En effet, il semble préférable de contrôler la quantité d'azote du substrat afin de limiter la formation des nitrures à l'interface. Il serait ainsi nécessaire de quantifier la fraction d'azote dans le filtre en 316L afin de pouvoir mesurer avec précision cette quantité limite.

A notre connaissance, c'est la première fois qu'une poudre de cette composition a été atomisée, ce qui a par ailleurs posé un certain nombre de problèmes au fabricant (section 4.1). Une maîtrise accrue des conditions d'atomisation serait une voie d'amélioration pour la réalisation de ces revêtements. En effet, une baisse du nombre de particules de poudre creuses permettrait probablement d'augmenter la densité des revêtements DLD réalisés en diminuant la porosité. De plus, l'obtention d'une poudre avec une contamination plus faible en éléments interstitiels comme le carbone, l'azote et l'oxygène devrait également diminuer la quantité de PPB et de nitrure dans les échantillons. La diminution de la quantité d'azote dans la poudre pourrait être atteinte en changeant le gaz d'atomisation pour de l'argon. Cependant cette solution est susceptible d'entraîner du nombre de pores dans les revêtements puisque l'argon est insoluble dans la majorité des alliages métalliques.

On peut aussi s'intéresser aux rôles des différents éléments sur la microstructure de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$. Ainsi un alliage ternaire équimolaire de CrFeNi possède une microstructure FCC à haute température et FCC+BCC en dessous de 1250 K, pour cette composition le nickel un élément gammagène et le Cr est alphagène. L'ajout de molybdène qui est lui aussi un élément alphagène qui augmente la fraction de phase BCC à haute température. Cependant c'est cet élément associé au chrome et au fer qui est responsable de la transformation de la phase BCC en σ au refroidissement. C'est donc l'ajout de cet élément qui permet l'obtention des niveaux de dureté observés sur cette composition. Le titane est essentiellement présent soit en solution solide dans les phases σ et FCC soit au sein de l'intermétallique Ni_3Ti. L'impact de cette phase sur la dureté et le comportement tribologique reste incertain. Parmi les nombreuses compositions testées de la forme $(CrFeNi)_{90}Mo_5M2_5$, c'est celle avec M2=Ti qui est à la plus dure démontrant clairement que le titane participe à la dureté du matériau, probablement en étant en solution solide dans les phases FCC et σ. Ainsi l'augmentation de la quantité de phase Ni_3Ti va appauvrir le reste de l'alliage en nickel, diminuant alors la quantité d'éléments gammagènes et ainsi la quantité de phase FCC. Ce qui permet alors l'augmentation de la fraction de phase σ au sein de l'alliage, accroissant sa dureté.

4.2.3. Comportement tribologique

Concernant le comportement tribologique, la principale différence concerne la formation de la couche d'oxyde lors des essais sur les échantillons réalisés par co-projection de poudre (section 3.6.3). En effet cette couche a uniquement été observée lors de l'essai rotatif sur l'échantillon fait par DLD avec la poudre pré-alliée (Figure 84) et elle n'a pas été observée sur l'échantillon réalisé par CIC testé dans des conditions similaires. Plusieurs hypothèses peuvent alors être émises :

- la microstructure CIC entraine des conditions d'usure générant un échauffement locale différent de l'échantillon DLD qui ne permet pas d'oxyder les particules d'usure ;
- enfin la conductivité thermique de la phase σ est inférieure à celle du 316L [181, 191], ainsi la répartition plus fine de cette phase dans l'échantillon pourrait limiter les échauffements locaux et ainsi l'oxydation.

Cependant cette couche n'a pas été observée sur les échantillons DLD et CIC lors des essais linéaires. Ainsi la formation de la couche d'oxyde semble induite par les conditions de l'essai et leur répercussion sur la surface du revêtement. En effet, l'utilisation d'un pion en 316L au lieu d'une bille en rubis modifie très certainement les conditions de contact et ainsi l'échauffement locale du revêtement.

Malheureusement il n'a pas été possible d'effectuer des études supplémentaires afin de comprendre la formation ou l'absence de cette couche protectrice. Des essais supplémentaires sont encore nécessaires.

La présence des PBB sur les échantillons CIC et des nitrures dans les échantillons DLD peuvent influencer le comportement tribologique. Des stries d'usure provenant de ces particules ont été observées confirmant leur participation à l'usure. Cependant au vu de leur petite taille il n'a pas été possible de déterminer leur contribution à l'usure.

Le mécanisme d'usure des essais linéaires à 473 K n'est pas encore compris dans son entièreté. Cependant pour les deux échantillons, on observe un mécanisme mixte abrasif avec l'adhésion d'un troisième corps. L'usure est principalement abrasive dans le cas de l'échantillon CIC, les phénomènes d'adhésion sont moins présents avec cette élaboration. Alors que pour l'échantillon DLD, l'adhésion est visible à la fois sur le revêtement et sur le pion. Cette différence a un impact sur la perte de masse qui est plus faible dans le cas de l'échantillon DLD. Ainsi le mécanisme d'usure adhésive semble avoir un impact bénéfique sur la perte de masse. Même si leur comportement tribologique est proche, il semble donc que la microstructure obtenue en DLD permette d'obtenir de meilleurs résultats que le procédé de CIC pour cette composition. Cependant même si le coefficient de frottement est plus faible que celui du Stellite®, la perte de masse est beaucoup plus importante. Cette composition, bien que possédant un coefficient de frottement plus faible ne présente pas un meilleur comportement tribologique global que le Stellite®. Néanmoins l'obtention d'un coefficient de frottement faible est un résultat substantiel très encourageant. Il est encore possible d'améliorer la qualité de la poudre ou même de la composition afin d'améliorer les propriétés du revêtement.

4.3. Résumé et conclusion

Dans cette partie il a été possible de fabriquer des revêtements ACC de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ avec une unique poudre pré-alliée en utilisant les procédés de DLD et de CIC. Dans un premier temps la poudre a été caractérisée, montrant ainsi que sa microstructure était différente de celle des échantillons réalisés jusqu'à présent. En effet, le refroidissement rapide subi par la poudre lors de l'atomisation a entrainé la formation des phases FCC et BCC. Cette phase se formerait donc à haute

température et se transformerait au refroidissement en phase σ. Les analyses réalisées permettront de fournir des informations susceptibles d'améliorer les bases de données CALPHAD.

La microstructure des revêtements faits à partir de la poudre pré-alliée a ensuite été caractérisée. Celle de l'échantillon DLD est similaire à celle obtenue par co-projection (section 3.6.3). On observe toujours les trois phases σ, FCC et Ni_3Ti. Une caractérisation de l'interface avec le substrat en 316L a permis de montrer un affinement de la phase σ dans cette zone, une phase BCC s'est formée dans le 316L juste en dessous de l'interface. Aucune fissure n'a été observée au niveau de l'interface démontrant la réalisation d'un dépôt sain malgré la présence de phase σ à l'interface. Concernant l'échantillon fait par CIC, sa microstructure est plus fine que celle observée sur les autres échantillons. Une fraction plus importante de phase σ est observée dans cette composition augmentant sa dureté. Une quantité plus importante de phase Ni_3Ti s'est formée grâce au refroidissement lent du procédé. Des PPB de type oxy-nitrure sont présentes sur l'ensemble de l'échantillon, elles sont induites par la présence d'oxydes à la surface de la poudre et restent présentes après la compaction. L'interface avec l'acier inoxydable a également été caractérisée et est saine, même si des nitrures sont présent sur celle avec le 304L.

Enfin le comportement tribologique de ces deux échantillons a été caractérisé par deux types d'essai sous atmosphère argon:

- rotatif à température ambiante contre un pion rubis
- linéaire à 473 K contre un pion en 316L.

Lors de l'essai rotatif sur l'échantillon DLD une couche d'oxyde s'est formée et protège partiellement la surface, cette couche est absente de l'échantillon CIC. Cependant leur coefficient de friction et leur taux d'usure sont relativement proches et meilleurs que celui du Stellite®. Lors des essais linéaires à 473 K, on observe l'adhésion d'un troisième corps en plus de l'usure abrasive. Un échange de matière à lieu entre le pion en 316L et le revêtement en ACC et en particulier du revêtement vers le pion. Ce phénomène est plus marqué pour l'échantillon DLD qui possède alors un meilleur comportement tribologique. Le coefficient de frottement est même plus faible que celui du Stellite®. Cependant la perte de masse est beaucoup plus importante pour les ACC comparée à celle du revêtement base cobalt. Toutefois l'obtention d'un revêtement avec un coefficient de frottement plus faible que le Stellite® est un résultat tout à fait convenable. En effet, parmi les alliages base nickel et base fer testés au CEA comme le Colmonoy et le Tribaloy, aucun d'entre eux n'a pas obtenir un coefficient plus faible que celui du Stellite®. De plus, il est raisonnable de penser qu'une optimisation de la composition est encore possible afin d'améliorer son comportement tribologique. Si les PPB ou les nitrures se révèlent être problématiques l'obtention d'une poudre moins polluée permettra de diminuer fortement leur présence.

Conclusion générale

Cette thèse a été consacrée à l'étude de plusieurs compositions d'AHE/ACC sans cobalt dans l'objectif de remplacer les alliages de cobalt de type Stellite® utilisés comme revêtement épais pour leur résistance à l'usure dans les centrales nucléaires. Ce remplacement est nécessaire afin de limiter la contamination des circuits de la centrale par le ^{60}Co radioactif. Les alliages conventionnels sans cobalt ne pouvant, pour l'instant, pas atteindre un niveau de performance similaire, il a été proposé de s'intéresser aux AHE/ACC. Ces alliages englobent des domaines de composition inusités ce qui pourrait permettre l'élaboration de nouveaux alliages susceptible de substituer le Stellite®. Rapidement, l'étude s'est portée principalement sur les ACC, dont les propriétés semblent plus adaptées à la résistance à l'usure que celles des AHE à cause de la présence de plusieurs phases dont des phases intermétalliques qui conduisent à une augmentation de la dureté.

L'objectif de cette thèse s'est donc focalisé sur le développement d'un ACC sans cobalt possédant des propriétés tribologiques proches de celles du Stellite®. On s'est d'abord basé sur une étude CALPHAD couplée à une analyse expérimentale afin de réduire le nombre de compositions à étudier jusqu'à obtenir une unique composition à analyser en détails. Cet alliage a été élaboré sous forme de revêtements épais par deux procédés : DLD et CIC afin de pouvoir étudier l'influence du procédé de fabrication sur le comportement tribologique.

Exploration de plusieurs familles d'alliage

Dès le début, une liste d'éléments possibles a été établie en prenant en compte un ensemble de données (analyse bibliographique, prise en compte des coûts matière, prise en compte de la compatibilité avec les substrats, …). Les domaines de composition de ces alliages étant, malgré tout, particulièrement étendus, la première partie de ce travail a été consacrée à une exploration numérique, de plusieurs familles d'alliage par la méthode CALPHAD. Cette technique permet d'explorer un domaine de composition étendu afin de réduire le nombre d'échantillons à réaliser expérimentalement. Le critère principal de cette sélection a été la présence de phases dures de type intermétallique afin de ne pas utiliser de renforts céramiques. Les calculs sont portés sur plusieurs compositions au sein de plusieurs familles $(CrFeNi)_{100-x-y}M1_xM2_y$, avec M1 et M2 choisis parmi les éléments Al, Mn, Mo, Ti et V. Toujours dans une optique exploratoire, plusieurs compositions au sein de différentes familles de type $(CrFeNi)_{100-x-y}M1_xM2_y$ ont été fabriquées afin d'effectuer des essais de dureté. L'ensemble des familles d'alliage a atteint le niveau de dureté requis. Deux catégories d'alliage ont pu être identifiées : la première avec une microstructure simple composée d'une solution solide renforcée par une seule phase intermétallique, et la seconde avec une microstructure complexe composée de plusieurs solutions solides et phases intermétalliques. Ainsi la dureté de la première provient uniquement de la quantité de la phase intermétallique alors que la seconde dépend également de la nature de ces phases qui peut varier en fonction de la composition chimique. Avoir une microstructure simple permet de facilement contrôler les caractéristiques de l'échantillon en fonction de la fraction et de la morphologie de la phase intermétallique. A l'inverse une microstructure plus complexe permet de faire fortement varier la dureté et probablement les propriétés tribologiques en fonction de la fraction et nature des phases présentes. Les familles avec le plus de potentiel dans ces catégories ont été sélectionnées.

Ainsi l'étude s'est poursuivie avec la famille (CrFeNi)MoV renforcée uniquement par la phase sigma et la famille (CrFeNi)MoTi durcie par les phases sigma, C14 Laves et Ni_3Ti en fonction de sa composition. Après des essais tribologiques rapides, la famille (CrFeNi)MoTi démontre de meilleures

propriétés. Il a alors été choisi de fabriquer plusieurs compositions au sein de la famille (CrFeNi)MoTi sous forme de revêtements par co-projection de poudre en DLD. Cette technique permet de réaliser différentes composition en utilisant trois poudres différentes, cependant la co-projection de plusieurs poudres et en particulier du molybdène génère des défauts supplémentaires comme des particules infondues. Il est ainsi nécessaire d'adapter les paramètres de dépôt afin de limiter la formation de tel défauts, ce qui peut modifier la microstructure des échantillons obtenus et, donc, leur comportement tribologique. Néanmoins, cette technique permet la réalisation rapide d'un nombre important de compositions différentes.

La microstructure de plusieurs compositions a alors a été caractérisée en détails. Leur dureté provient pour l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ de la phase sigma et des phases sigma, Ni_3Ti et C14 Laves pour les compositions $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ et $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$. Il a ainsi été possible d'étudier le comportement tribologique de ces compositions. Elles présentent toutes une usure abrasive avec un coefficient de frottement supérieur à celui du Stellite® mais un taux d'usure plus faible. Néanmoins, La composition la plus résistante à l'usure a été $(FeNiCr)_{90}Mo_5Ti_5$, sa dureté provenant essentiellement de la phase sigma. Lors des essais tribologiques à température ambiante, la formation d'une couche d'oxyde a permis d'obtenir une usure plus faible que celle du Stellite® mais un coefficient de frottement plus élevé. C'est également la composition contenant le moins de molybdène et de titane facilitant la formation d'une liaison métallurgique avec le substrat en 316L. C'est donc cette composition qui a été atomisée afin de réaliser des essais tribologiques plus poussés sur des revêtements fabriqués par DLD et CIC. Cette exploration d'un vaste domaine de composition a permis la sélection d'une unique composition parmi un ample choix d'alliages. Il est indispensable d'utiliser la méthode CALPHAD afin de réduire le nombre d'échantillons à réaliser. C'est bien le couplage des calculs CALPHAD et des analyses expérimentales qui a permis de sélectionner une composition. Elle possède le meilleur comportement tribologique parmi les ACC testés. Il est encore possible d'améliorer cette méthode en utilisant de manière plus intensive la DLD afin de fabriquer et d'analyser un nombre plus important de compositions.

Procédé de fabrication

Plusieurs procédés ont été utilisés afin de réaliser l'exploration des familles d'alliage. Le procédé de DLD est particulièrement adapté à la réalisation massive d'échantillons de compositions différentes. En effet, la possibilité de réaliser des échantillons *in-situ* par co-projection de poudres autorise la réalisation d'échantillons de compositions variées et même de gradients de composition. Plusieurs tentatives de fabrication et d'étude de gradients de composition ont été entreprises. Elles n'ont cependant pas été présentées ici car il n'a pas été possible de différencier les effets de la variation des compositions et des vitesses de refroidissement sur la microstructure. De plus, la fabrication d'un échantillon avec un gradient de composition en molybdène requiert une modification importante des paramètres au cours de la fabrication afin d'assurer la fusion de cet élément. Ceci rend alors difficile la compréhension des changements de microstructure. D'ailleurs, il n'est pas envisageable d'effectuer des essais tribologiques sur des gradients de composition. C'est pourquoi au cours des travaux le choix s'est porté sur la fabrication de plusieurs échantillons de compositions différentes au lieu de gradients de composition.

Même lors de la réalisation d'échantillons de composition différentes il peut être nécessaire de modifier les paramètres de dépôt afin d'assurer la fusion des éléments les plus réfractaires ce qui entraine alors des différences de conditions de solidification et donc de microstructure limitant les comparaisons entre les échantillons. Dans certains cas, la réalisation d'un dépôt n'est pas aisée rendant même difficile l'optimisation des paramètres de dépôt, ce qui se révèle contreproductif pour la réalisation d'un « *screening* » rapide. L'utilisation de poudres facilite également la formation

d'impuretés dans les échantillons réalisés. Même si ce procédé permet d'effectuer un « screening » rapide au sein d'une famille d'alliages, il est nécessaire de prendre en compte les effets complexes du procédé sur la microstructure ce qui peut limiter les comparaisons. Cependant, dans le cadre de l'étude de revêtements, il est alors possible d'effectuer les étapes de « screening » et de réalisation de revêtements en utilisant le même procédé.

Le four à arc est le procédé couramment utilisé pour fabriquer des AHE/ACC. En effet, il permet la fusion et le mélange de la plupart des éléments métalliques même les plus réfractaires comme le tungstène. Il est cependant difficile de contrôler les conditions de refroidissement, c'est pourquoi des recuits d'homogénéisation sont souvent pratiqués sur ce type d'échantillon afin d'effectuer des comparaisons plus fidèles. C'est donc un procédé le fiable pour cette étape de screening. Cependant dans le cas d'une étude tribologique, le procédé de DLD conduit, lui aussi, à la réalisation rapide de revêtements, ce qui permet d'évaluer un grand nombre d'alliages en peu de temps.

Approche numérique par les calculs CALPHAD et validation expérimentale

Les analyses microstructurales des échantillons de plusieurs compositions de la famille (CrFeNi)MoTi et en particulier de la composition $(FeNiCr)_{90}Mo_5Ti_5$ fournissent suffisamment d'informations pour permettre une comparaison avec la simulation CALPHAD. Dans le chapitre 2, l'analyse d'échantillons recuits jusqu'à 1373 K a permis de comparer les calculs fournis par deux bases de données : TCHEA1 et TCHEA4. Ainsi, les phases présentes après les recuits pratiqués correspondaient à celles calculées par la base TCHEA1. Cependant après des analyses DSC à plus hautes températures, la présence d'une phase BCC non prévue par la base TCHEA1 a été confirmée. Cette phase est calculée par la base TCHEA4 mais son domaine d'existence est erroné. En effet, les observations effectuées sur les recuits restent valables et la base TCHEA1 fournit des calculs cohérents jusqu'à 1373 K. Cependant au-dessus de cette température, c'est la base TCHEA4 qui fournit les résultats les plus proches des observations expérimentales. Pour certaines compositions il est encore nécessaire d'enrichir les bases de données afin d'obtenir des calculs plus fiables. Ces résultats peuvent compléter les bases de données et améliorer la précision des futurs calculs utilisant des éléments similaires. Cependant il n'a pas été possible de mesurer avec précision la température de formation et de dissolution de la phase BCC, des analyses supplémentaires sont requises.

Cette partie de l'étude montre que, si les calculs thermodynamiques sont tout à fait utiles pour évaluer de grands domaines de compositions, les bases de données disponibles actuellement peuvent contenir des imprécisions comme des défauts de données thermodynamiques, des omissions, ou des approximations ou des simplifications des bases qui peuvent conduire à des calculs qui diffèrent de manière significative des résultats expérimentaux. Ceci est particulièrement vrai pour les compositions étudiées ici, compositions qui se situent dans des domaines des diagrammes de phases extrêmement peu étudiés.

L'approche qui été proposée reste donc tout à fait crédible, même si les calculs sont réalisés à l'équilibre alors qu'il n'est jamais atteint pour les alliages bruts de solidification. Cette approche a cependant nécessité une évaluation expérimentale qui reste prédominante. Malgré tout, les calculs CALPHAD ont permis d'étudier un domaine de composition relativement vaste et d'obtenir les compositions capables de former des phases intermétalliques au sein de plusieurs familles d'alliage. Il ne faut pas oublier que les calculs thermodynamiques ont également contribué à étudier le rôle des différents éléments sur la microstructure.

Etude de la composition $(FeNiCr)_{90}Mo_5Ti_5$

En se fondant sur les résultats précédents, une poudre de composition $(FeNiCr)_{90}Mo_5Ti_5$ a été atomisée. Ainsi des revêtements ACC ont été réalisés par CIC et DLD, ces échantillons ne présentaient plus les défauts liés à la co-projection de poudre. Leur microstructure a aussi été caractérisée et l'impact du procédé est clairement visible. Ces résultats ont aussi permis d'étudier l'influence de la vitesse de solidification sur la microstructure. La vitesse de refroidissement particulièrement rapide comme celle de l'atomisation entraine la formation des phases FCC et BCC uniquement. Avec une vitesse légèrement plus lente comme celle de la DLD, la phase BCC se transforme en phase sigma et seule une quantité très faible de phase Ni_3Ti est observée. Pour une vitesse particulièrement lente comme celle de la CIC, on observe les phases FCC et sigma ainsi qu'une quantité plus importante de phase Ni_3Ti. L'augmentation de la quantité de phase Ni_3Ti diminue la quantité de nickel disponible dans le reste de l'alliage, diminuant alors la fraction de phase FCC et augmentant celle de phase sigma. Son augmentation permet l'accroissement de la dureté de l'ACC.

Le comportement tribologique de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ fabriquée par DLD et CIC a été étudié à travers deux type d'essais : essais rotatif à température ambiante contre un pion en rubis et linéaire contre un pion en 316L à 473 K. Lors des essais à température ambiante, les ACC ont montré un taux d'usure et un coefficient de frottement plus faible que celui du Stellite® démontrant ainsi un meilleur comportement tribologique l'alliage de référence. Le second type d'essai à 473 K est relativement proche des conditions rencontrées en centrale nucléaire. Ces ACC sont soumis à une usure mixte abrasive avec adhésion d'un troisième corps issu du pion en 316 et des débris du revêtement ACC. Ils possèdent un coefficient de frottement plus faible mais une usure beaucoup plus élevée que l'alliage base cobalt. C'est l'ACC fabriqué par DLD qui permet l'obtention des meilleures propriétés tribologiques. Cependant, l'alliage développé n'est pas un substitut total au Stellite® à 473 K. En effet, le Stellite® est une famille d'alliages dont les compositions et les paramètres de dépôt ont été étudiées et optimisées depuis une période relativement longue, de plus il existe un nombre important de nuances permettant de s'adapter aux conditions tribologiques rencontrées. Il était donc prévisible de ne pas obtenir d'ACC susceptible de remplacer le Stellite® sans effectuer d'optimisation similaire. Cependant son comportement tribologique est acceptable puisque on atteint un coefficient de frottement particulièrement bas pour les conditions rencontrées. De plus, c'est à notre connaissance la première fois qu'une poudre pré-alliée de $(FeNiCr)_{90}Mo_5Ti_5$ a été atomisée. Il est alors raisonnable de pense que l'obtention d'une poudre plus pure soit envisageable et permettrait probablement d'améliorer le comportement tribologique de l'ACC.

Cette étude a aussi montré qu'il était important de réaliser les essais linéaires contre le pion en 316L à 473 K. En effet, lors des essais rotatifs à température ambiante le comportement de l'ACC était supérieur sur tous les plans à celui Stellite®. Ce qui n'est plus le cas pour les essais linéaires. Même si l'ACC a un coefficient de friction plus faible, sa perte de masse est beaucoup plus élevée et ce peu importe le procédé utilisé. Ainsi le choix de l'essai tribologique à réaliser est particulièrement important afin d'effectuer la comparaison la plus fiable. Il est ainsi probable que le comportement tribologique de certains des alliages écarter au cours des essais rotatifs présentent un comportement totalement différent lors des essais linéaires.

Perspectives

Si le procédé DLD permet d'élaborer rapidement un ensemble de compositions par fusion *in situ* de poudres, des problèmes de coulabilité des poudres dans les distributeurs ou encore le mélange des poudres et leur fusion dans les bains liquides limitent cette approche. De même, les poudres peuvent présenter des oxydes ou impuretés qui peuvent avoir une influence sur la constitution du matériau. Si on a bien montré l'utilité du moyen pour l'exploration d'alliages à haute entropie ou à composition concentrée, il sera nécessaire d'améliorer ce moyen comme l'utilisation de buses de projection

adaptées à la projection combinée des poudres et de distributeurs de poudres qui permettent l'utilisation de granulométries plus étendues.

En ce qui concerne la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, une analyse de la stabilité des phases en fonction de la température et du temps est nécessaire. En effet, dans les échantillons bruts de solidification obtenues par DLD les phases sigma et FCC sont enrichies en titane. La diffusion de cet élément lors de chauffage entraine la formation de phase Ni_3Ti qui modifie les propriétés de l'alliage. Une analyse de la cinétique de formation de cette phase est nécessaire afin de mesurer précisément son influence sur les propriétés mécaniques.

Il est également important de finaliser les études DSC afin d'identifier la totalité des transformations de phases se produisant dans la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$.

Il est également possible d'améliorer la composition de l'alliage qui a été développée, en affinant ses teneurs en molybdène et en titane élaborant des compositions de concentrations différentes de ces deux éléments. Une autre option qui n'a pas été explorée est celle de modifier les rapports de compositions entre les éléments chrome, fer et nickel qui permettra d'influencer la quantité des différentes phases. Enfin une étude plus détaillée de l'effet de chaque élément et en particulier du titane permettra encore d'optimiser les propriétés de l'alliage. Ainsi l'optimisation de la qualité de la poudre, des paramètres de dépôt et de la composition permettront peut-être l'obtention d'un alliage avec des propriétés supérieures à celles du Stellite®.

Des études complémentaires sont encore nécessaires afin de finir l'étude de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$. Dans un premier temps un approfondissement des analyses tribologiques doit être mis en place, il est nécessaire de s'assurer de la reproductibilité des essais, mais aussi de réaliser des essais arrêtés permettant de mieux comprendre les différentes phases transitoires de l'usure. Une étude des phénomènes d'oxydation de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ est requise afin de décrire plus précisément le mécanisme de formation de la couche d'oxyde mais aussi du troisième corps observé lors des essais linéaires. En effet, des essais d'oxydation sous air à différentes températures suivies d'analyse en XPS permettront de déterminer la nature des oxydes formés. Il faudra également s'intéresser à des conditions plus représentatives de celles rencontrées dans les différentes générations de centrales nucléaires.

Il faudrait ainsi réaliser des essais tribologiques en milieu aqueux enrichi en bore et lithium, REP ou sodium en fonction de la génération de réacteur choisi pour poursuivre cette étude. Des analyses de corrosion dans ces milieux sont aussi nécessaires afin de s'assurer de la tenue du revêtement dans ces milieux. Une étude du couplage entre la tribologie et la corrosion permettrait de s'assurer du comportement du revêtement en centrale.

Table des figures

Figure 1 : Schéma de la force de frottement, F_f générée par une force de contact F_c lors du mouvement d'un solide. 4
Figure 2 : Schéma du contact de Hertz [8] 5
Figure 3 : Schéma du contact selon l'hypothèse de Greenwood et Williamson [9] 7
Figure 4 : Schéma des différents modes d'usure abrasive [13] 7
Figure 5 : Schéma du mécanisme d'usure adhésive [8] 8
Figure 6 : Schéma du procédé de dépôt TIG [27]. 11
Figure 7 : Schéma du procédé PTAW [28]. 11
Figure 8 : Schéma du procédé de projection laser 12
Figure 9 : Schéma de fonctionnement du procédé de CIC [40]. 14
Figure 10 : Cliché MEB de la microstructure d'un alliage stellite® 6 [50] 15
Figure 11 : Evolution du coefficient de frottement de plusieurs alliages contre un matériau de disque de frein sans amiante lors d'essai pion-disque en fonction de la charge pour une vitesse de (a) 1m.s^{-1} et (b) 3m.s^{-1} [54]. 16
Figure 12 : Evolution de la température de contact T et du coefficient de frottement µ en fonction de la charge lors d'essais pion disque (disque : stellite, pion : acier AISI 4140) [55]. 16
Figure 13 : Cartographie EBSD d'un alliage Norem02 [56] 17
Figure 14 : Coefficient de frottement d'un alliage Norem02 contre un pion Norem02 à différentes températures : (a) température ambiante, (b) 423 K, (c) 473 K et (d) 523 K durant des tests de d'usure linéaire sous air [58]. 18
Figure 15 : Perte de masse à plusieurs températures d'alliages Norem02 et Stellite6 après des tests de d'usure linéaire contre le même matériaux sous air [59]. 18
Figure 16 : Clichés MET d'un alliage Colmonoy88, (a) aiguilles du carbure Cr_7C_3, (b) diffraction associée, axe de zone (ZA) [001] de Cr_7C_3 (c) précipités sphériques de Cr_2B, (d) diffraction associée, axe de zone [001] de Cr_2B (e) précipités cubique de siliciure de Nickel Ni_3Si, (f) diffraction associée, axe de zone [001] de Ni_3Si [62], (g) microstructure d'un alliage Colmonoy88 déposé par projection laser [60]. 19
Figure 17 : Coefficient de frottement pour des dépôts de Colmonoy par PTA en essai pion-disque à différentes températures. Conditions opératoires : pion et disque en Colmonoy, vitesse de glissement de 0,25 m/s et une charge de 60 N [62]. 19
Figure 18 : Coefficient de frottement lors d'un essai pion disque d'un pion d'alumine sur un disque de Tribaloy 700 déposé par HVOF, état brut de fabrication et état recuit [64]. 20
Figure 19 : Diagramme d'Ashby comparant la limite d'élasticité en fonction de leur masse volumique des ACC/ACC et des alliages conventionnels [95] 25
Figure 20 : Courbe de traction d'un alliage FeNiCrMnCo en fonction de la température et de la taille de grains [100] 26
Figure 21 : Microstructures d'alliages $Al_xCoCrFeNi$ avec x=0,3 (a-c), x=0,6 (d-f) et x=0,85(g-f) fait par DLD, observation parallèle au sens de construction (SD), perpendiculaire au sens de construction (CS) et avec un grandissement plus important (HM) [116] 28
Figure 22 : Courbes de traction et compression à température ambiante d'alliages $Al_xCoCrFeNi$ avec x=0,3 (a), x=0,6 (b) et x=0,85(c) élaborés par DLD [116] 28
Figure 23 : Evolution de la dureté et du taux d'usure en fonction de la quantité de vanadium dans un alliage $Al_{0,5}CoCrCuFeNiV_x$ [123] 29
Figure 24 : Courbe contrainte déformation lors d'essai de compression de trois alliages : CoCrFeNi, CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV [124]. 30
Figure 25 : Photo de l'appareil DuraScan G5 34
Figure 26 : Photo de l'appareil BRUKER D8-ADVANCE 34
Figure 27 : Photo de l'appareil MEB FEG JEOL JSM-7000F 35
Figure 28 : a) Image du tribomètre pion-disque, b) image du tribomètre linéaire 37

Figure 29 : a) Schéma du procédé de projection laser, b) schéma de la buse de projection avec passage du laser et de la poudre 38
Figure 30 : a) Machine Optomec MR-7, b) 4 distributeurs de poudre 39
Figure 31 : a) Schéma du procédé de fusion laser par creuset, b) Echantillon fabriqué par fusion en creuset vue de côté et c) vue de dessus 41
Figure 32 : a) Four à arc utilisé pour réaliser les échantillons, b) intérieur du four, c) échantillon réalisé par four à arc dans la sole longue 42
Figure 33 a) Enceinte CIC utilisée pour densifier le conteneur, b) conteneur CIC après densification 42
Figure 34 : Clichés MEB-SE des poudres des éléments purs : a) titane, b) vanadium, c) manganèse et d) molybdène 43
Figure 35 : Clichés MEB-SE des poudres a) CrFeNi, b) molybdène, c) titane et d) poudre AHE atomisée 44
Figure 36 : Caractérisation de l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ élaboré par différents procédés, a) four à arc, b) co-projection par DLD c) fusion en creuset, d) CIC. (Gauche) DRX, (centre) cliché MEB-BSE, (gauche) cartographie EBSD. 46
Figure 37 : Diagramme ternaire FeCrMo à 1273 K : a) déterminé expérimentalement [140], b) calculé avec la base TCHEA1, c) calculé avec la base TCHEA3, d) calculé avec la base TCHEA4. 51
Figure 38 : Diagrammes de refroidissement de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ calculés avec les bases de données a) TCHEA1, b) TCHEA4 c) Évolution de la composition des phases FCC et σ en fonction de la température (base TCHEA1). Les traits verticaux symbolisent les différentes températures auxquelles les recuits ont été effectués. 52
Figure 39 : Caractérisation de l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ élaboré en fusion par induction et après différents recuits : a) 6 jours à 1373 K, b) 6 jours à 1273 K, c) 18 jours à 1173 K. (Gauche) DRX, (centre) cliché MEB-BSE, (gauche) cartographie EBSD. 53
Figure 40 : Diagrammes de refroidissement calculés avec la base de données TCHEA1. a) $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, b) $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ et c) $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$. 55
Figure 41 : DRX (gauche), Cliché MEB-BSE (centre) et cartographie EBSD (droite) des alliages élaborés par fusion laser en creuset par induction et recuit 18 jours à 1173 K. a) $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, b) $(CrFeNi)_{80}Mo_5Ti_{15}$ et c) $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$. 56
Figure 42 : Schéma de la démarche expérimentale de la thèse 58
Figure 43 : Diagramme de refroidissement de l'alliage ternaire équiatomique CrFeNi calculé à l'aide de la base TCHEA1 63
Figure 44 : Courbe de refroidissement du Stellite6® effectuée avec la base TCNI9 64
Figure 45 : Echantillon élaboré par fusion laser en creuset, a) vue de dessus, b) vue de coté 68
Figure 46 : Clichés MEB BSE a) $(CrFeNi)_{60}Mn_{20}Ti_{20}$, b) $(CrFeNi)_{90}Mn_5Ti_5$, c) $(CrFeNi)_{60}Mn_{20}V_{20}$, d) $(CrFeNi)_{90}Mn_5V_5$, e) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Mn_{20}$, f) $(CrFeNi)_{90}Mo_5Mn_5$ 69
Figure 47 : Clichés MEB BSE a) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, b) $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$,ci) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$, d) $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$, e)$(CrFeNi)_{60}Ti_{20}V_{20}$, f) $(CrFeNi)_{90}Ti_5V_5$ 70
Figure 48 : Dureté Hv_{10} des alliages de type $(CrFeNi)_{100-2x}M1_xM2_x$ élaborés par fusion en creuset. La barre d'erreur représente l'écart-type standard 72
Figure 49 : Empreinte de dureté des compositions concentrées, a) $(CrFeNi)_{60}Mn_{20}Ti_{20}$, b) $(CrFeNi)_{60}Mn_{20}V_{20}$, c) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Mn_{20}$, d) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, e) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ et f) $(CrFeNi)_{60}Ti_{20}V_{20}$ 73
Figure 50 : Diagrammes de refroidissement des compositions a) $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, b) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, c) $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ et d) $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ calculés avec la base TCHEA1. 74
Figure 51 : Echantillon $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ élaboré au four à induction et mis en forme au four à arc, a) échantillon massif, b) section de l'échantillon. Indications de trois zones en fonction de la vitesse de refroidissement qui décroît du bas vers le haut. 75
Figure 52 : a) Clichés MEB-BSE de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, b) cliché MEB-BSE de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, c) cliché MEB-BSE de la zone basse de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, d) cartographie EDS de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, e) Diffractogramme X de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ et cartographie EBSD de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ 76
Figure 53 : Cartographie EBSD montrant en différentes couleurs les orientations des grains pour la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, les zones noires correspondent aux phases σ et Ni_3Ti 77

Figure 54 : a) Clichés MEB-BSE de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, b) cliché MEB-BSE de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, c) cliché MEB-BSE de la zone basse de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, d) cartographie EDS de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, e) Diffractogramme X de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$ et cartographie EBSD de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$ 78
Figure 55 : Cliché MEB-EBSD de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, les phases identifiées avec un point d'interrogation sont hypothétiques..... 79
Figure 56 : a) Clichés MEB-BSE de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ mise en forme au four à arc, b) cliché MEB-BSE de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$, c) cliché MEB-BSE de la zone basse de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$, d) cartographie EDS de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$, e) Diffractogramme X de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ et cartographie EBSD de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ 81
Figure 57 : a) Clichés MEB-BSE de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$, b) cliché MEB-BSE de la zone centrale de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$, c) cliché MEB-BSE de la zone basse de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$, d) cartographie EDS de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$, e) diffractogramme X de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ et cartographie EBSD de la zone haute de la composition $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ 82
Figure 58 : Dureté Hv_{10} des alliages $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}Ti_{20}$, $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{60}Mo_{20}V_{20}$ et $(CrFeNi)_{90}Mo_5V_5$ élaborés par fusion laser en creuset et par fusion en induction puis mise en forme au four à arc. La barre d'erreur représente l'écart-type standard 85
Figure 59 : Photo de l'échantillon $(CrFeNi)_{75}Mo_5V_{20}$ après l'essai tribologique..... 86
Figure 60 : Résultats des essais pion-disque sur les échantillons fait en creuset : a) coefficient de frottement, b) taux d'usure. Les courbes en pointillées représentent les échantillons pour lesquels l'état de surface rend les résultats discutables 87
Figure 61 : a) Revêtement avec problème d'accroche sur le substrat, b) Décrochage d'un mur après fabrication 89
Figure 62 : Cliché BSE-MEB d'un échantillon fait par DLD, présence d'infondus riches en molybdène en blanc . 90
Figure 63 : Cliché BSE-MEB de la zone fondue dans le substrat, présence de fissures et d'un décrochement du mur déposé 90
Figure 64 : Diffractogramme (gauche), Cliché MEB-BSE (centre) et cartographie EBSD (droite) des alliages élaborés par DLD en co-projection de poudre. a) $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ b) $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$, et c) $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$..... 92
Figure 65 : Calculs CALPHAD à l'équilibre thermodynamique avec la base TCHEA1 montrant l'évolution de la composition des phases FCC et σ en fonction de la température pour la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ .. 93
Figure 66 : Résultats des essais tribologiques pour les compositions $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ et $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ comparés avec une référence Stellite®, (gauche) coefficient de frottement (droite) taux d'usure..... 94
Figure 67 : Clichés MEB de la trace d'usure de la nuance $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ élaborée par DLD, a) MEB-BSE et b) MEB-SE de la trace d'usure, c) MEB-BSE de et d) MEB-SE de la couche d'oxyde. e) cliché MEB-BSE d'une couche d'oxyde avec une morphologie différente, f) cliché MEB-BSE d'une région de la trace sans couche d'oxyde..... 95
Figure 68 : Clichés MEB de la trace d'usure de la nuance $(CrFeNi)_{80}Mo_{10}Ti_{10}$ élaborée par DLD, a) MEB-BSE et b) MEB-SE de la trace d'usure. c) cliché MEB-BSE de la couche d'oxyde, d) cliché MEB-BSE d'une région de la trace sans couche d'oxyde 96
Figure 69 : Clichés MEB de la trace d'usure de la composition $(CrFeNi)_{80}Mo_{15}Ti_5$ élaborée par DLD, a) MEB-BSE et b) MEB-SE de la trace d'usure, c) MEB-BSE et d) MEB-SE de la couche d'oxyde. e) cliché MEB-BSE d'une couche d'oxyde avec une morphologie différente, f) cliché MEB-BSE d'une région de la trace sans couche d'oxyde..... 97
Figure 70 : Clichés MEB de la poudre atomisée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, a) et b) image MEB-SE de la surface des particules de poudre, c) image MEB-SE de l'intérieur des particules de poudre, d) et e) image MEB-BSE de la microstructure d'une grosse particule de poudre, f) clichés MEB-BSE de la microstructure d'une petite particule de poudre. 104
Figure 71 : Diffractogramme X de la poudre pré-alliée de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ après atomisation 105

Figure 72 : a) Courbes DSC d'un premier cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 1473 K de la poudre atomisée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, b) courbes DSC du second cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 1473 K sur cette poudre, c) courbes DSC du troisième cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 1473 K de la poudre, d) diffractogramme de la même poudre après les 3 cycles de chauffage-refroidissement jusqu'à 1473 K 106
Figure 73 : a) courbe DSC d'un unique cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 753 K de la poudre atomisée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ et b) diffractogramme de la même poudre après un unique cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 753 K 107
Figure 74 : a) courbes DSC d'un unique cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 1033 K et b) diffractogramme de la poudre atomisée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ après un unique cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 1033 K 107
Figure 75 : Diffractogrammes de la poudre atomisée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ après des essais de DSC : noir unique cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 753 K de, bleu unique cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à 1033 K. Les diffractogrammes sont tracés avec la même échelle afin de comparer les intensités des pics 108
Figure 76 : Courbe DSC de la poudre de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$, a) et b) au chauffage, c) et d) au refroidissement 109
Figure 77 : Revêtement de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ réalisé par DLD 110
Figure 78 : Caractérisation de la face parallèle au substrat du revêtement de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ élaboré par DLD en utilisant la poudre pré-alliée, a) cliché MEB-BSE, b) diffractogramme X, et c) cartographie EBSD 111
Figure 79 : Clichés MEB-BSE de la coupe transverse du revêtement de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ réalisée par DLD : a) haut du revêtement, b) haut du revêtement, c) interface entre l'ACC et le 316L, d) interface entre l'ACC et le 316L, f) zoom sur l'interface et e) substrat en 316L en dessous de l'interface 112
Figure 80 : Clichés EBSD de la coupe transverse du revêtement de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ réalisée par DLD : a) haut du revêtement, b) interface entre l'ACC et le substrat en 316L et c) substrat en 316L juste en dessous de l'interface avec l'ACC 113
Figure 81 : Caractérisation microstructurale de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ réalisé à partir de la poudre pré-alliée en CIC, a) et b) clichés MEB-BSE de la microstructure de l'échantillon, c) diffractogramme X et d) cartographie EBSD 114
Figure 82 : Image MEB-BSE de l'interface entre a) c) e) l'ACC et le conteneur en acier inoxydable 304L et b) d) f) l'ACC et le filtre en acier inoxydable 316L 115
Figure 83 : Coefficient de friction et taux d'usure mesurés lors des essais tribologiques rotatifs sur les échantillons fabriqués avec la poudre pré-alliée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ comparé aux résultats obtenues sur une Stellite6 fabriquée par projection laser 116
Figure 84 : Clichés MEB de la trace d'usure de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ fabriquée par DLD à partir d'une poudre pré-alliée après l'essai pion-disque rotatif : a) et b) clichés MEB SE et BSE global de la trace avec une la présence d'une couche d'oxyde, c) cliché MEB-BSE d'un décrochement d'un morceau de la couche d'oxyde, d) cliché MEB-BSE d'un arrachement de matière, e) cliché MEB-BSE d'une couche d'oxyde, f) cliché MEB-SE d'une zone soumise à l'usure abrasive, g) cliché MEB-SE abrasion préférentielle de la phase FCC et f) cliché MEB-BSE abrasion préférentielle de la phase FCC 118
Figure 85 : Clichés MEB de la trace d'usure de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ fabriqué par CIC à partir d'une poudre pré-alliée après l'essai pion-disque rotatif: a) MEB-SE, b) MEB-BSE et c) MEB-SE image globale de la trace, d) MEB-SE particules d'usure, e) MEB-SE agglomération des débris, f) et g) MEB-BSE arrachement de matière, h) MEB-BSE microstructure de la trace 119
Figure 86 : Coefficient de friction et taux d'usure mesurés lors des essais tribologiques linéaires à 473 K sur les échantillons fabriqués avec la poudre pré-alliée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ comparé aux résultats obtenues sur une Stellite6 fabriquée par projection laser 121
Figure 87 : Clichés MEB de la trace de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ fabriquée par DLD à partir d'une poudre pré-alliée après l'essai linéaire à 473 K : a) cliché MEB-SE global de la trace, b) cliché MEB-BSE global de la trace, c) Cliché MEB-SE usure préférentielle d'une phase, d) Cliché MEB-BSE usure préférentielle d'une phase, e) cliché MEB-SE zone soumise à une usure abrasive, f) Cliché MEB-SE zone soumise à la

déformation plastique de l'ACC, g) Cliché MEB-BSE d'un amas de matière et f) Cliché MEB-SE d'un amas de matière 123
Figure 88 : Clichés MEB de la surface du pion 316L après l'essai tribologique linéaire à 473 K contre l'ACC fait en DLD à partir de la poudre pré-alliée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$: a) cliché MEB-SE global du pion, b) cliché MEB-BSE global de la trace, c) cliché MEB-SE dépôt de matière densifié, d) cliché MEB-SE d'un dépôt de matière sur les sillons d'usinage, e) cliché MEB-SE d'un dépôt de matière sur le pion, f) cliché MEB-SE global de la trace particules fines sur un dépôt de matière 124
Figure 89 : Clichés MEB de la trace de la composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ fabriquée par CIC à partir d'une poudre pré-alliée après l'essai linéaire à 473 K : a) cliché global MEB-SE de la trace, b) cliché global MEB-BSE de la trace, c) cliché MEB-BSE de l'usure abrasive, d) cliché MEB-SE d'un arrachement de matière, e) cliché MEB-SE d'un dépôt de matière sur l'ACC, f) cliché MEB-SE d'un remaniement de surface de matière, g) cliché MEB-SE d'un dépôt de particule fines sur le bord de la trace, h) cliché MEB-BSE d'un dépôt de particule fines sur le bord de la trace, i) cliché MEB-SE d'un dépôt de particule fines sur le bord de la trace, j) cliché MEB-SE d'une couche de débris sur le bord de la trace..... 126
Figure 90 : Clichés MEB de la surface du pion 316L après l'essai tribologique linéaire à 473 K contre l'ACC fait en CIC à partir de la poudre pré-alliée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$: a) clichés MEB-SE du centre de la trace, b) clichés MEB-BSE du centre de la trace, c) clichés MEB-SE du centre de la trace, d) clichés MEB-SE et MEB-BSE du centre de la trace, e) clichés MEB-BSE d'usure abrasive usure sur les lignes d'usinage, f) clichés MEB-SE du centre de remaniement d'un remaniement, g) clichés MEB-BSE du remaniement de surface avec une morphologie différente, h) clichés MEB-BSE d'un dépôt de matière oxydé sur le pion, i) clichés MEB-BSE d'un dépôt de matière oxydé sur le pion et j) clichés MEB-BSE d'un remaniement de surface important en bordure du pion..... 127

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principales caractéristiques de différents procédés de dépôt de revêtements [26]. 10
Tableau 2 : Compostions massique de quelques nuances de Stellite®[47]. 15
Tableau 3 : Compostions massique de différentes nuances de Norem [47]. 17
Tableau 4 : Compostions massique de différentes nuances de Colmonoy [47]. 18
Tableau 5 : Compostions massique de différentes nuances de Tribaloy [47]. 20
Tableau 6 : Composition des différentes phases de l'alliage $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ brut de fabrication après élaboration par les différents procédés. Les compositions ont été mesurées en MEB-EDS. 45
Tableau 7 : Qualité de l'évaluation des ternaires pour les bases de données a) TCHEA1 et b) TCHEA4 du logiciel Thermocalc® 51
Tableau 8 : Fraction volumique et composition expérimentale et calculée avec la base TCHEA1 pour les échantillons recuits à différentes températures. Les compositions ont été mesurées en MEB-EDS. 57
Tableau 9 : Tableau récapitulatif des échantillons réalisés au cours de la thèse 59
Tableau 10 : Phases calculées à l'aide de Thermocalc entre 2273 K et 873 K en utilisant la base de données TCHEA1 pour des alliages de type $(CrFeNi)_{75}M_{25}$ en fonction de la nature de M. 63
Tableau 11 : Phases calculées par Thermocalc entre 2273 K et 873 K en utilisant la base de données TCHEA1 pour des alliages de type $(CrFeNi)_{100-x-y}M1_xM2_y$ en fonction de la nature de M1 et M2 et de x et y. 66
Tableau 12 : Phases calculées par Thermocalc entre 2273 K et 873 K en utilisant la base de données TCHEA1 pour les compositions qui seront fabriquées par fusion en creuset 84
Tableau 13 : Composition de la poudre pré-alliée, la composition des éléments majeurs a été mesurée par ICP-MS (Induced Coupled Plasma- Mass Spectroscopy), la composition des traces a été mesurée par IGA (Instrumental Gas Analysis) pour les éléments légers et GDMS (Glow Discharge Mass Spectroscopy) pour les autres éléments 102
Tableau 14 : Récapitulatif des transformations identifiées dans cette section, les dernières transformations sont des hypothèses basées sur les calculs CALPHAD 109
Tableau 15 : Fraction des phases dans les échantillons fabriqués à partir de la poudre pré-alliée de composition $(CrFeNi)_{90}Mo_5Ti_5$ en DLD (observation sur la coupe parallèle au substrat) et en CIC mesurée sur les cartographies EBSD, et composition de ces phases mesurée par EDS, les composition et fractions provenant des CALCULS CALPHAD ont été effectuées à 1173K 129

Bibliographie

[1] "Historical Cobalt Prices and Price Chart," *InfoMine*. http://www.infomine.com/investment/metal-prices/cobalt/all/ (accessed Mar. 02, 2020).

[2] "Les risques d'exposition des travailleurs dans les centrales nucléaires." https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Sante/exposition-travailleurs-sante-radioprotection/radioprotection-travailleurs/radioprotection-travailleurs-centrales/Pages/1-risques-exposition-travailleurs-dans-centrales-nucleaires.aspx#.Xm-Iq6hKhPY (accessed Mar. 16, 2020).

[3] C. Bresson, E. Ansoborlo, V. Malard, F. Eyrolle, and B. Fievet, "Cobalt," in *Toxicologie nucléaire environnementale et humaine*, Editions Tec&Dox., Lavoisier, 2009, p. 554.

[4] K. Davis, J. W. Marsh, M. Gerondal, M. R. Bailey, and B. G. Le, "Assessment of intakes and doses to workers followed for 15 years after accidental inhalation of 60Co.," *Health Phys.*, vol. 92, no. 4, pp. 332–344, Apr. 2007, doi: 10.1097/01.HP.0000250618.97979.35.

[5] G. P. Airey, "Qualification of cobalt free hardfacing alloys for PWR valve applications," *Proc. Third Int. Symp. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst.*, 1988, Accessed: Nov. 13, 2019. [Online]. Available: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:20057343.

[6] J. Frêne and H. Zaïdi, "Introduction à la tribologie," *Ref : TIP574WEB - "Frottement, usure et lubrification,"* Sep. 10, 2011. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42464210-frottement-et-usure/download/tri100/introduction-a-la-tribologie.html (accessed Mar. 03, 2020).

[7] H. Hertz, "Ueber die Berührung fester elastischer Körper.," *J. Für Reine Angew. Math. Crelles J.*, vol. 1882, no. 92, pp. 156–171, Jan. 1882, doi: 10.1515/crll.1882.92.156.

[8] N. Brunetière, "Introduction à la tribologie," Institut Pprime - Futuroscope, 2016.

[9] J. A. Greenwood, J. B. P. Williamson, and F. P. Bowden, "Contact of nominally flat surfaces," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 295, no. 1442, pp. 300–319, Dec. 1966, doi: 10.1098/rspa.1966.0242.

[10] D. J. Whitehouse, J. F. Archard, and D. Tabor, "The properties of random surfaces of significance in their contact," *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Sci.*, vol. 316, no. 1524, pp. 97–121, Mar. 1970, doi: 10.1098/rspa.1970.0068.

[11] R. A. Onions and J. F. Archard, "The contact of surfaces having a random structure," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 3, pp. 289–304, Feb. 1973, doi: 10.1088/0022-3727/6/3/302.

[12] J. Pullen, J. B. P. Williamson, and D. Tabor, "On the plastic contact of rough surfaces," *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Sci.*, vol. 327, no. 1569, pp. 159–173, Mar. 1972, doi: 10.1098/rspa.1972.0038.

[13] S. Atamert, "Stability, wear resistance, and microstructure of iron, cobalt and nickel-based hardfacing alloys," Darwin College, Cambridge, 1989.

[14] F. P. Bowden and D. Tabor, *The friction and lubrication of solids Part II*. Oxford, United Kingdom: Clarendon Press, 1964.

[15] M. Kerridge and J. K. Lancaster, "The Stages in a Process of Severe Metallic Wear," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 236, no. 1205, pp. 250–264, 1956.

[16] O. Reynolds, "IV. On the theory of lubrication and its application to Mr. Beauchamp tower's experiments, including an experimental determination of the viscosity of olive oil," *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 177, pp. 157–234, Jan. 1886, doi: 10.1098/rstl.1886.0005.

[17] W. H. Bragg, *An Introduction to Crystal Analysis*, First Edition edition. London, United Kingdom: G. Bell and Sons, 1928.

[18] T. F. J. Quinn, "Review of oxidational wear: Part I: The origins of oxidational wear," *Tribol. Int.*, vol. 16, no. 5, pp. 257–271, Oct. 1983, doi: 10.1016/0301-679X(83)90086-5.

[19] E. Rabinowicz, "Lubrication of Metal Surfaces by Oxide Films," *E Trans.*, vol. 10, no. 4, pp. 400–407, Jan. 1967, doi: 10.1080/05698196708972199.

[20] M. labaïz, I. Guillot, G. Beranger, and D. Petelot, “Comportement en frottement à chaud d’un acier 28NCDV10 oxydé à 850°C à l’air et en vapeur d’eau,” *J. Phys. Iv - J PHYS IV*, vol. 3, Dec. 1993, doi: 10.1051/jp4:1993998.

[21] M. Labaïz, I. Guillot, and G. Béranger, “High temperature friction and wear of the pair of steels 28NCDV10 and Z20C13. Influence of preoxidation. Comparison with Al2O3, and Al2O3-TiO2 ceramics,” *Rev. Metall.-CIT*, vol. 92, no. 12, pp. 1331–1340, 1995.

[22] J. F. Archard, “Contact and Rubbing of Flat Surfaces,” *J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 8, pp. 981–988, Aug. 1953, doi: 10.1063/1.1721448.

[23] A. Leyland and A. Matthews, “On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour,” *Wear*, vol. 246, no. 1, pp. 1–11, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00488-9.

[24] S. Atamert and H. K. D. H. Bhadeshia, “Comparison of the microstructures and abrasive wear properties of stellite hardfacing alloys deposited by arc welding and laser cladding,” *Metall. Trans. A*, vol. 20, no. 6, pp. 1037–1054, Jun. 1989, doi: 10.1007/BF02650140.

[25] F. Rouillard, B. Duprey, J.L Courouau, R. Robin, P. Aubry, C. Blanc, M. Tabarant, H. Maskrot, L. Nicolas, M. Blat-Yrieix, G. Rolland, T. Marlaud “Evaluation of cobalt free coatings as hardfacing material candidates in sodium-cooled fast reactor and effect of oxygen in sodium on the tribological behaviour,” *EPJ Nucl. Sci. Technol.*, vol. 5, p. 10, 2019, doi: 10.1051/epjn/2019025.

[26] A. Proner, “Revêtements par projection thermique,” *Ref : TIP553WEB - “Traitements des métaux,”* Sep. 10, 1999. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42360210-traitements-de-surface-des-metaux-par-voie-seche-et-en-milieu-fondu/download/m1645/revetements-par-projection-thermique.html (accessed Feb. 14, 2020).

[27] P. Paillard, “TIG : soudage à l’arc sous protection gazeuse avec électrode non fusible,” *Ref : TIP153WEB - “Travail des matériaux - Assemblage,”* Apr. 10, 2017. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42512210-assemblage-des-materiaux-par-soudage/download/bm7733/tig-soudage-a-l-arc-sous-protection-gazeuse-avec-electrode-non-fusible.html (accessed Feb. 14, 2020).

[28] M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, “Plasma Torches for Cutting, Welding and PTA Coating,” in *Handbook of Thermal Plasmas*, M. I. Boulos, P. L. Fauchais, and E. Pfender, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 1–83.

[29] D. C. Hofmann, R. Scott, R. Ottis, J. Kolodziejska, R.P Dillon, J-O Suh, A. A. Shapiro, Z. K. Liu, J. P. Borgonia “Developing Gradient Metal Alloys through Radial Deposition Additive Manufacturing,” *Sci. Rep.*, vol. 4, Jun. 2014, doi: 10.1038/srep05357.

[30] A. Yakovlev, E. Trunova, D. Grevey, M. Pilloz, and I. Smurov, “Laser-assisted direct manufacturing of functionally graded 3D objects,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 190, no. 1, pp. 15–24, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.070.

[31] H. Dobbelstein, E. L. Gurevich, E. P. George, A. Ostendorf, and G. Laplanche, “Laser metal deposition of compositionally graded TiZrNbTa refractory high-entropy alloys using elemental powder blends,” *Addit. Manuf.*, vol. 25, pp. 252–262, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.addma.2018.10.042.

[32] B. Gwalani, V. Soni, O. A. Waseem, S. A. Mantri, and R. Banerjee, “Laser additive manufacturing of compositionally graded AlCrFeMoVx (x = 0 to 1) high-entropy alloy system,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 113, pp. 330–337, May 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2019.01.009.

[33] J. Maisonneuve, C. Colin, Y. Bienvenu, and P. Aubry, “Etude des phénomènes thermiques associés à la fabrication directe de pièces en TA6V par projection laser,” in *Matériaux 2006*, Dijon, France, 2006, p. 12 p., [Online]. Available: https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00144488.

[34] S. M. Thompson, L. Bian, N. Shamsaei, and A. Yadollahi, “An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics,” *Addit. Manuf.*, vol. 8, pp. 36–62, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.addma.2015.07.001.

[35] W. Hofmeister and M. Griffith, “Solidification in direct metal deposition by LENS processing,” *JOM*, vol. 53, no. 9, pp. 30–34, Sep. 2001, doi: 10.1007/s11837-001-0066-z.
[36] W. Li, S. Karnati, Y. Zhang, and F. Liou, “Investigating and eliminating powder separation in pre-mixed powder supply for laser metal deposition process,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 254, pp. 294–301, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2017.11.045.
[37] R. M. Mahamood, E. T. Akinlabi, M. Shukla, and S. Pityana, “Scanning velocity influence on microstructure, microhardness and wear resistance performance of laser deposited Ti6Al4V/TiC composite,” *Mater. Des.*, vol. 50, no. Supplement C, pp. 656–666, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2013.03.049.
[38] H. Dobbelstein, M. Thiele, E. L. Gurevich, E. P. George, and A. Ostendorf, “Direct Metal Deposition of Refractory High Entropy Alloy MoNbTaW,” *Phys. Procedia*, vol. 83, no. Supplement C, pp. 624–633, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.phpro.2016.08.065.
[39] H. V. Atkinson and S. Davies, “Fundamental aspects of hot isostatic pressing : An overview,” *Fundam. Asp. Hot Isostatic Press. Overv.*, vol. 31, no. 12, pp. 2981–3000, 2000.
[40] “HIPing - What Is It and What are The Advantages for Engineering Ceramics?,” *AZoM.com*, Jul. 27, 2011. https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5769 (accessed Jan. 30, 2020).
[41] D. Tomus, Y. Tian, P. A. Rometsch, M. Heilmaier, and X. Wu, “Influence of post heat treatments on anisotropy of mechanical behaviour and microstructure of Hastelloy-X parts produced by selective laser melting,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 667, pp. 42–53, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.04.086.
[42] M. Zhang, C.-N. Sun, X. Zhang, J. Wei, D. Hardacre, and H. Li, “High cycle fatigue and ratcheting interaction of laser powder bed fusion stainless steel 316L: Fracture behaviour and stress-based modelling,” *Int. J. Fatigue*, vol. 121, pp. 252–264, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.ijfatigue.2018.12.016.
[43] N. P. Lavery *et al.*, “Effects of hot isostatic pressing on the elastic modulus and tensile properties of 316L parts made by powder bed laser fusion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 693, pp. 186–213, May 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.03.100.
[44] E. Rigal, “Compression isostatique à chaud,” *Ref : TIP551WEB - “Étude et propriétés des métaux,”* Dec. 10, 2017. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42660210-materiaux-metalliques-avances/download/m3310/compression-isostatique-a-chaud.html (accessed Jan. 30, 2020).
[45] W. Theisen, “HIP CLADDING OF TOOLS,” Mar. 2020.
[46] C. Broeckmann, A. Höfter, and A. Packeisen, “HIP cladding of briquetting tools with thick wear resistance coatings,” presented at the Proceedings of the 2008 International Conference on Hot Isostatic Pressing, Huntington Beach, CA, USA, 2008.
[47] “Online Materials Information Resource - MatWeb.” http://www.matweb.com/ (accessed Jul. 14, 2020).
[48] V. D. Tran, “Contribution au remplacement des revêtements durs par traitement de surface non conventionnel dans les réacteurs à neutrons rapides,” phdthesis, Ecole Centrale Paris, 2014.
[49] R. T. Smith, “Development of a Nitrogen-Modified Stainless-Steel Hardfacing Alloy,” 2015.
[50] M. S. Sawant and N. K. Jain, “Investigations on wear characteristics of Stellite coating by micro-plasma transferred arc powder deposition process,” *Wear*, vol. 378–379, pp. 155–164, May 2017, doi: 10.1016/j.wear.2017.02.041.
[51] Š. Houdková, Z. Pala, E. Smazalová, M. Vostřák, and Z. Česánek, “Microstructure and sliding wear properties of HVOF sprayed, laser remelted and laser clad Stellite 6 coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 318, pp. 129–141, May 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.09.012.
[52] D. H. E. Persson, E. Coronel, S. Jacobson, and S. Hogmark, “Surface analysis of laser cladded Stellite exposed to self-mated high load dry sliding,” *Wear*, vol. 261, no. 1, pp. 96–100, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.wear.2005.09.027.
[53] D. H. E. Persson, S. Jacobson, and S. Hogmark, “The influence of phase transformations and oxidation on the galling resistance and low friction behaviour of a laser processed Co-based

alloy," *Wear*, vol. 254, no. 11, pp. 1134–1140, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00325-9.

[54] M. K. Stanford and V. K. Jain, "Friction and wear characteristics of hard coatings," *Wear*, vol. 251, no. 1, pp. 990–996, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0043-1648(01)00719-0.

[55] H. So, C. T. Chen, and Y. A. Chen, "Wear behaviours of laser-clad stellite alloy 6," *Wear*, vol. 192, no. 1, pp. 78–84, Mar. 1996, doi: 10.1016/0043-1648(95)06769-8.

[56] G. Beaurin, J.-P. Mathieu, E. Gauthier, D. Nelias, M. Coret, and F. Arnoldi, "Microstructural and mechanical properties evolutions of plasma transferred arc deposited Norem02 hardfacing alloy at high temperature," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 15, pp. 5096–5105, 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.02.077.

[57] H. Ocken, "The galling wear resistance of new iron-base hardfacing alloys: a comparison with established cobalt- and nickel-base alloys," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 76–77, pp. 456–461, Dec. 1995, doi: 10.1016/0257-8972(95)02573-1.

[58] D. H. E. Persson, S. Jacobson, and S. Hogmark, "Effect of temperature on friction and galling of laser processed Norem 02 and Stellite 21," *Wear*, vol. 255, no. 1, pp. 498–503, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00122-4.

[59] J.-K. Kim and S.-J. Kim, "The temperature dependence of the wear resistance of iron-base NOREM 02 hardfacing alloy," *Wear*, vol. 237, no. 2, pp. 217–222, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(99)00326-9.

[60] L. C. Lim, Q. Ming, and Z. D. Chen, "Microstructures of laser-clad nickel-based hardfacing alloys," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 106, no. 2, pp. 183–192, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0257-8972(98)00525-8.

[61] Q. Ming, L. C. Lim, and Z. D. Chen, "Laser cladding of nickel-based hardfacing alloys," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 106, no. 2, pp. 174–182, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0257-8972(98)00524-6.

[62] D. Kesavan and M. Kamaraj, "The microstructure and high temperature wear performance of a nickel base hardfaced coating," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 24, pp. 4034–4043, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.05.022.

[63] R. N. Johnson and D. G. Farwick, "Friction, wear, and corrosion of laves-hardened nickel alloy hardsurfacing in sodium," Hanford Engineering Development Lab., Richland, Wash. (USA), HEDL-SA-1391; CONF-780430-6, Jan. 1978. Accessed: Jan. 23, 2020. [Online]. Available: https://www.osti.gov/biblio/6864937.

[64] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, M. Montorsi, F. P. Mantini, and M. Barletta, "Microstructural and tribological comparison of HVOF-sprayed and post-treated M–Mo–Cr–Si (M=Co, Ni) alloy coatings," *Wear*, vol. 263, no. 7, pp. 1397–1416, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.wear.2006.12.002.

[65] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. Supplement C, pp. 213–218, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.

[66] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T;-. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, May 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.

[67] J.-W. Yeh, "Recent progress in high-entropy alloys," *Eur. J. Control - EUR J CONTROL*, vol. 31, pp. 633–648, Dec. 2006, doi: 10.3166/acsm.31.633-648.

[68] S. Ranganathan, "Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails," *Curr. Sci. -BANGALORE-*, vol. 85, pp. 1404–1406, 2003.

[69] 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 Mater.*, vol. 61, no. 7, pp. 2628–2638, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2013.01.042.

[70] 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," *Mater. Des.*, vol. 103, no. Supplement C, pp. 84–89, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.04.046.

[71] J. Kottke, M. Laurent-Brocq, A. Fareed, D. Gaertner, L. Perrière, L. Rogal, S. Divinski, G. Wilde, "Tracer diffusion in the Ni–CoCrFeMn system: Transition from a dilute solid solution to a high entropy alloy," *Scr. Mater.*, vol. 159, pp. 94–98, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.09.011.

[72] S. Divinski, A. Pokoev, E. Neelamegan, and A. Paul, "A Mystery of 'Sluggish Diffusion' in High-Entropy Alloys: The Truth or a Myth?," *Diffus. Found.*, vol. 17, Apr. 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/DF.17.69.

[73] 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 Mater.*, vol. 146, pp. 211–224, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2017.12.052.

[74] D. Gaertner, J. Kottke, Y. Chumlyakov, F. Hergemöller, G. Wilde, and S. V. Divinski, "Tracer diffusion in single crystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high-entropy alloys: Kinetic hints towards a low-temperature phase instability of the solid-solution?," *Scr. Mater.*, vol. 187, pp. 57–62, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.05.060.

[75] A. Takeuchi and A. Inoue, "Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys," *Intermetallics*, vol. 18, no. 9, pp. 1779–1789, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.intermet.2010.06.003.

[76] Y. Lu, H. Jiang, S. Guo, T. Wang, Z. Cao, and T. Li, "A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using mixing enthalpy," *Intermetallics*, vol. 91, no. Supplement C, pp. 124–128, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.intermet.2017.09.001.

[77] X. Yang and Y. Zhang, "Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 2, pp. 233–238, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.

[78] O. N. Senkov and D. B. Miracle, "A new thermodynamic parameter to predict formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 658, no. Supplement C, pp. 603–607, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.279.

[79] Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, and Y. Yang, "High-entropy alloy: challenges and prospects," *Mater. Today*, vol. 19, no. 6, pp. 349–362, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.mattod.2015.11.026.

[80] S. Guo, Q. Hu, C. Ng, and C. T. Liu, "More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase," *Intermetallics*, vol. 41, no. Supplement C, pp. 96–103, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.intermet.2013.05.002.

[81] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, "Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 534–538, Jun. 2008, doi: 10.1002/adem.200700240.

[82] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu, "Microstructures and properties of high-entropy alloys," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, no. Supplement C, pp. 1–93, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.

[83] Z. Wang, Y. Huang, Y. Yang, J. Wang, and C. T. Liu, "Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys," *Scr. Mater.*, vol. 94, pp. 28–31, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.09.010.

[84] X. Jin, Y. Zhou, L. Zhang, X. Du, and B. Li, "A new pseudo binary strategy to design eutectic high entropy alloys using mixing enthalpy and valence electron concentration," *Mater. Des.*, vol. 143, pp. 49–55, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.01.057.

[85] Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, and Y. Yang, "The generalized thermodynamic rule for phase selection in multicomponent alloys," *Intermetallics*, vol. 59, pp. 75–80, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.intermet.2014.12.011.

[86] Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, and Y. Yang, "Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule," *Scr. Mater.*, vol. 104, pp. 53–55, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.03.023.

[87] 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,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 10, p. 103505, May 2011, doi: 10.1063/1.3587228.

[88] K. Guruvidyathri, B. S. Murty, J. W. Yeh, and K. C. Hari Kumar, “Gibbs energy-composition plots as a tool for high-entropy alloy design,” *J. Alloys Compd.*, vol. 768, pp. 358–367, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.07.264.

[89] O. N. Senkov, J. D. Miller, D. B. Miracle, and C. Woodward, “Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications,” *Calphad*, vol. 50, no. Supplement C, pp. 32–48, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.calphad.2015.04.009.

[90] G. Bracq, M. Laurent-Brocq, L. Perrière, R. Pirès, J.-M. Joubert, and I. Guillot, “The fcc solid solution stability in the Co-Cr-Fe-Mn-Ni multi-component system,” *Acta Mater.*, vol. 128, pp. 327–336, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.02.017.

[91] H.-L. Chen, H. Mao, and Q. Chen, “Database development and Calphad calculations for high entropy alloys: Challenges, strategies, and tips,” *Mater. Chem. Phys.*, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.07.082.

[92] F. G. Coury, T. Butler, K. Chaput, A. Saville, J. Copley, J. Foltz, P; Mason, K. Clarke, M. Kaufman, A. Clarke, “Phase equilibria, mechanical properties and design of quaternary refractory high entropy alloys,” *Mater. Des.*, vol. 155, pp. 244–256, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.06.003.

[93] E. J. Pickering, R. Muñoz-Moreno, H. J. Stone, and N. G. Jones, “Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi,” *Scr. Mater.*, vol. 113, pp. 106–109, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.10.025.

[94] F. Otto, A Dlouhý, K. G. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler, E. P. George, “Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures,” *Acta Mater.*, vol. 112, pp. 40–52, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.04.005.

[95] S. Gorsse, D. B. Miracle, and O. N. Senkov, “Mapping the world of complex concentrated alloys,” *Acta Mater.*, vol. 135, no. Supplement C, pp. 177–187, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.06.027.

[96] D. B. Miracle and O. N. Senkov, “A critical review of high entropy alloys and related concepts,” *Acta Mater.*, vol. 122, no. Supplement C, pp. 448–511, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.

[97] H. Neuhäuser, “Electron microscopic studies in the yield region of 70/30-α-brass single crystals—II. Estimation of the dislocation friction stress,” *Acta Metall.*, vol. 23, no. 4, pp. 455–462, Apr. 1975, doi: 10.1016/0001-6160(75)90084-X.

[98] V. Gerold and H. P. Karnthaler, “On the origin of planar slip in f.c.c. alloys,” *Acta Metall.*, vol. 37, no. 8, pp. 2177–2183, Aug. 1989, doi: 10.1016/0001-6160(89)90143-0.

[99] 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*, vol. 345, no. 6201, pp. 1153–1158, Sep. 2014, doi: 10.1126/science.1254581.

[100] 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 Mater.*, vol. 61, no. 15, pp. 5743–5755, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2013.06.018.

[101] O. N. Senkov, S. V. Senkova, and C. Woodward, “Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys,” *Acta Mater.*, vol. 68, no. Supplement C, pp. 214–228, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.01.029.

[102] O. N. Senkov and S. L. Semiatin, “Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working,” *J. Alloys Compd.*, vol. 649, no. Supplement C, pp. 1110–1123, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.07.209.

[103] L. Lilensten, “Etudes structurale et mécanique d’alliages réfractaires de haute entropie de configuration,” thesis, Paris Est, 2016.

[104] L. Lilensten, J. P. Couzinié, J. Bourgon, L. Perrière, G. Dirras, F. Prima, I. Guillot, “Design and tensile properties of a bcc Ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity,” *Mater. Res. Lett.*, vol. 5, no. 2, pp. 110–116, Mar. 2017, doi: 10.1080/21663831.2016.1221861.

[105] L. Lilensten, J. P. Couzinié, L. Perrière, A. Hocini, C. Keller, G. Dirras, I. Guillot, “Study of a bcc multi-principal element alloy: Tensile and simple shear properties and underlying deformation mechanisms,” *Acta Mater.*, vol. 142, pp. 131–141, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2017.09.062.

[106] D. Lin, N. Zhang, B. He, G. Zhang, Y. Zhang, and D. Li, “Tribological properties of FeCoCrNiAlBx high-entropy alloys coating prepared by laser cladding,” *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 24, no. 2, pp. 184–189, Feb. 2017, doi: 10.1016/S1006-706X(17)30026-2.

[107] J. Y. Ko and S. I. Hong, “Microstructural evolution and mechanical performance of carbon-containing CoCrFeMnNi-C high entropy alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 743, pp. 115–125, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.348.

[108] N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, M. A. Tikhonovsky, and G. A. Salishchev, “Tensile properties of the Cr–Fe–Ni–Mn non-equiatomic multicomponent alloys with different Cr contents,” *Mater. Des.*, vol. 87, no. Supplement C, pp. 60–65, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.08.007.

[109] C.-H. Lai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, and S.-Y. Chang, “Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 3275–3280, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.06.048.

[110] C.-H. Lai, M.-H. Tsai, S.-J. Lin, and J.-W. Yeh, “Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 16, pp. 6993–6998, May 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.01.001.

[111] M.-H. Hsieh, M.-H. Tsai, W.-J. Shen, and J.-W. Yeh, “Structure and properties of two Al–Cr–Nb–Si–Ti high-entropy nitride coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 221, pp. 118–123, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.01.036.

[112] Y. Wang, Y. Yang, H. Yang, M. Zhang, and J. Qiao, “Effect of nitriding on the tribological properties of Al1.3CoCuFeNi2 high-entropy alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 725, pp. 365–372, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.132.

[113] R. Zhou, G. Chen, B. Liu, J. Wang, L. Han, and Y. Liu, “Microstructures and wear behaviour of (FeCoCrNi) 1-x (WC) x high entropy alloy composites,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 75, pp. 56–62, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2018.03.019.

[114] Q. Chao, T. Guo, T. Jarvis, X. Wu, P. Hodgson, and D. Fabijanic, “Direct laser deposition cladding of AlxCoCrFeNi high entropy alloys on a high-temperature stainless steel,” *Surf. Coat. Technol.*, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.09.072.

[115] W. Ge, B. Wu, S. Wang, S. Xu, C. Shang, Z. Zhang, Y. Wang, “Characterization and properties of CuZrAlTiNi high entropy alloy coating obtained by mechanical alloying and vacuum hot pressing sintering,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 10, pp. 2556–2563, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.apt.2017.07.006.

[116] J. Joseph, N. Stanford, P. Hodgson, and D. M. Fabijanic, “Understanding the mechanical behaviour and the large strength/ductility differences between FCC and BCC AlxCoCrFeNi high entropy alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 726, no. Supplement C, pp. 885–895, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.08.067.

[117] C.-Y. Hsu, W.-R. Wang, W.-Y. Tang, S.-K. Chen, and J.-W. Yeh, “Microstructure and Mechanical Properties of New AlCoxCrFeMo0.5Ni High-Entropy Alloys,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 12, no. 1–2, pp. 44–49, Feb. 2010, doi: 10.1002/adem.200900171.

[118] C.-Y. Hsu, C.-C. Juan, S.-T. Chen, T.-S. Sheu, J.-W. Yeh, and P.-H. Lee, “Phase diagrams of high-entropy alloy system Al-Co-Cr-Fe-Mo-Ni,” *JOM*, vol. 65, Oct. 2013, doi: 10.1007/s11837-013-0773-2.

[119] W.-J. Hung, T.-T. Shun, and C.-J. Chiang, “Effects of reducing Co content on microstructure and mechanical properties of CoxCrFeNiTi0.3 high-entropy alloys,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 210, pp. 170–175, May 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.07.024.

[120] O. N. Senkov and C. F. Woodward, “Microstructure and properties of a refractory NbCrMo0.5Ta0.5TiZr alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 529, no. Supplement C, pp. 311–320, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.09.033.

[121] H. Chen, A. Kauffmann, B. Gorr, D. Schliephake, C. Seemüller, J. N. Wagner, H.-J. Christ, M. Heilmaier, “Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al,” *J. Alloys Compd.*, vol. 661, no. Supplement C, pp. 206–215, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.11.050.

[122] C.-Y. Hsu, T.-S. Sheu, J.-W. Yeh, and S.-K. Chen, “Effect of iron content on wear behavior of AlCoCrFexMo0.5Ni high-entropy alloys,” *Wear*, vol. 268, no. 5, pp. 653–659, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.wear.2009.10.013.

[123] M.-R. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, M.-H. Chuang, S.-K. Chen, and Y.-S. Huang, “Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al0.5CoCrCuFeNi high-entropy alloy,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, no. 5, pp. 1363–1369, May 2006, doi: 10.1007/s11661-006-0081-3.

[124] G. A. Salishchev *et al.*, “Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 591, no. Supplement C, pp. 11–21, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.12.210.

[125] J. B. Cheng, X. B. Liang, and B. S. Xu, “Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 240, pp. 184–190, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.053.

[126] C. Huang, Y. Zhang, R. Vilar, and J. Shen, “Dry sliding wear behavior of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti–6Al–4V substrate,” *Mater. Des.*, vol. 41, no. Supplement C, pp. 338–343, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2012.04.049.

[127] A. I. Vakis, V. A. Yastrebov, J. Scheibert, L. Nicola, D. Dini, C. Minfray, A. Almqvist, M. Paggi, S. Lee, G. Limbert *et al* “Modeling and simulation in tribology across scales: An overview,” *Tribol. Int.*, vol. 125, pp. 169–199, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.triboint.2018.02.005.

[128] C. Liu, S. Goel, I. Llavori, P. Stolf, C. L. Giusca, A. Zabala, J. Kohlscheen, J. M. Paiva, J. L. Endrino, S. C. Veldhuis, G. S. Fox Rabinovich, “Benchmarking of several material constitutive models for tribology, wear, and other mechanical deformation simulations of Ti6Al4V,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 97, pp. 126–137, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jmbbm.2019.05.013.

[129] J. Chen, S.-H. Wang, and L. Xue, “On the development of microstructures and residual stresses during laser cladding and post-heat treatments,” *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 779–792, Jan. 2012, doi: 10.1007/s10853-011-5854-4.

[130] C.-J. Tong, Y.-L. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, “Microstructure characterization of AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36, no. 4, pp. 881–893, Apr. 2005, doi: 10.1007/s11661-005-0283-0.

[131] C. Mons, “Traitements thermiques des superalliages,” *Ref : TIP553WEB - “Traitements des métaux,”* Apr. 10, 1996. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42364210-traitements-thermiques-des-aciers-des-alliages-et-des-fontes/download/m1165/traitements-thermiques-des-superalliages.html (accessed Nov. 21, 2019).

[132] S. Katayama and A. Matsunawa, “Solidification microstructure of laser welded stainless steels,” *Int. Congr. Appl. Lasers Electro-Opt.*, vol. 1984, no. 2, pp. 60–67, Nov. 1984, doi: 10.2351/1.5057623.

[133] N. Shamsaei, A. Yadollahi, L. Bian, and S. M. Thompson, “An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part II: Mechanical behavior, process parameter optimization and control,” *Addit. Manuf.*, vol. 8, pp. 12–35, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.addma.2015.07.002.

[134] F. Rosalbino and G. Scavino, “Corrosion behaviour assessment of cast and HIPed Stellite 6 alloy in a chloride-containing environment,” *Electrochimica Acta*, vol. 111, pp. 656–662, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.08.019.
[135] O. Redlich and T. Kister, “Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions | Industrial & Engineering Chemistry,” *Ind Eng Chem*, vol. 40, no. 2, pp. 345–348, 1948, doi: https://doi.org/10.1021/ie50458a036.
[136] J. A. D. Connolly and D. M. Kerrick, “An algorithm and computer program for calculating composition phase diagrams,” *Calphad*, vol. 11, no. 1, pp. 1–55, Jan. 1987, doi: 10.1016/0364-5916(87)90018-6.
[137] S.-L. Chen, K.-C. Chou, and Y. A. Chang, “On a new strategy for phase diagram calculation 1. Basic principles,” *Calphad*, vol. 17, no. 3, pp. 237–250, Jul. 1993, doi: 10.1016/0364-5916(93)90003-T.
[138] H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics : the Calphad method*, Cambridge university press., vol. 131. Cambridge, 2007.
[139] G. H. Gulliver, “The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys,” *J Inst Met*, vol. 9, 1913.
[140] J.-O. Andersson and N. Lange, “An experimental study and a thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-Mo system,” *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. 6, pp. 1385–1394, Jun. 1988, doi: 10.1007/BF02674012.
[141] S.-T. Chen, W.Y-. Tang, Y.-F. Kuo, S.-Y Chen, C.-H. Tsau, T.-T. Shun, J.-W. Yeh, “Microstructure and properties of age-hardenable AlxCrFe1.5MnNi0.5 alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 21, pp. 5818–5825, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.05.052.
[142] W.-R. Wang, W.-L. Wang, S.-C. Wang, Y.-C. Tsai, C.-H. Lai, and J.-W. Yeh, “Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys,” *Intermetallics*, vol. 26, pp. 44–51, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.intermet.2012.03.005.
[143] C.-J. Tong, M.-R. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, S.-Y. Chang, “Mechanical performance of the AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36, no. 5, pp. 1263–1271, May 2005, doi: 10.1007/s11661-005-0218-9.
[144] Thermo-Calc Software, “TCHEA1 - TCS High entropy alloy Database, Version 1.0.” https://www.thermocalc.com/media/35873/tchea10_extended_info_bh.pdf (accessed Feb. 07, 2020).
[145] R. Liu, J. H. Yao, Q. L. Zhang, M. Yao, and R. Collier, “Sliding wear and solid-particle erosion resistance of a novel high-tungsten Stellite alloy,” *Wear*, vol. 322, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.wear.2014.10.012.
[146] S. Buytoz, “Microstructural properties of M7C3 eutectic carbides in a Fe–Cr–C alloy,” *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 5, pp. 605–608, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2005.09.046.
[147] M. Martins and L. C. Casteletti, “Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure,” *Mater. Charact.*, vol. 55, pp. 225–233, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.matchar.2005.05.008.
[148] C.-C. Hsieh and W. Wu, “Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels,” *International Scholarly Research Notices*, 2012. https://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/732471/ (accessed Aug. 29, 2018).
[149] M.-H. Tsai, K.-Y. Tsai, C.-W. Tsai, C. Lee, C.-C. Juan, and J.-W. Yeh, “Criterion for Sigma Phase Formation in Cr- and V-Containing High-Entropy Alloys,” *Mater. Res. Lett.*, vol. 1, no. 4, pp. 207–212, Dec. 2013, doi: 10.1080/21663831.2013.831382.
[150] A. K. Sinha, “Topologically close-packed structures of transition metal alloys,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 2, pp. 81–185, Jan. 1972, doi: 10.1016/0079-6425(72)90002-3.
[151] C. Paduani, J. D. Ardisson, J. Schaf, A. Y. Takeuchi, and M. I. Yoshida, “Structure and magnetic properties of the C14 Laves phase (Fe1−xMnx)2Nb intermetallics,” *Intermetallics*, vol. 16, no. 3, pp. 384–388, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.intermet.2007.11.004.

[152] C. D. Rabadia, Y. J. Liu, S. F. Jawed, L. Wang, Y. H. Li, X. H. Zhang, T. B. Sercombe, H. Sun, L. C. Zhang, "Improved deformation behavior in Ti-Zr-Fe-Mn alloys comprising the C14 type Laves and β phases," *Mater. Des.*, vol. 160, pp. 1059–1070, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.10.049.

[153] F. J. J. Van Loo, G. F. Bastin, J. W. G. A. Vrolijk, and J. J. M. Hendriks, "Phase relations in the systems FeNiMo, FeCoMo and Ni-Co-Mo at 1100°C," *J. Common Met.*, vol. 72, no. 2, pp. 225–230, Aug. 1980, doi: 10.1016/0022-5088(80)90141-1.

[154] M. Raghavan, B. J. Berkowitz, and J. C. Scanlon, "Electron Microscopic Analysis of Heterogeneous Precipitates in Hastelloy C-276," *Metall. Trans. A*, vol. 13, no. 6, pp. 979–984, Jun. 1982, doi: 10.1007/BF02643394.

[155] Y.-U. Heo, M. Takeguchi, K. Furuya, and H.-C. Lee, "Transformation of DO24 η-Ni3Ti phase to face-centered cubic austenite during isothermal aging of an Fe–Ni–Ti alloy," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 4, pp. 1176–1187, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.10.056.

[156] D. M. Vanderwalker, "The precipitation sequence of Ni3Ti in Co-free maraging steel," *Metall. Trans. A*, vol. 18, no. 7, pp. 1191–1194, Jul. 1987, doi: 10.1007/BF02647188.

[157] G. K. Bouse, *Eta (eta) and platelet phases in investment cast superalloys*. Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 1996.

[158] F. Zhang, S. L. Chen, Y. A. Chang, and U. R. Kattner, "A thermodynamic description of the TiAl system," *Intermetallics*, vol. 5, no. 6, pp. 471–482, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0966-9795(97)00030-7.

[159] V. V. Romaka, G. Rogl, A. Grytsiv, and P. Rogl, "Determination of structural disorder in Heusler-type phases," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 172, p. 109307, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.commatsci.2019.109307.

[160] J. Jung, G. Ghosh, D. Isheim, and G. B. Olson, "Precipitation of heusler phase (Ni2TiAl) from B2-TiNi in Ni-Ti-Al and Ni-Ti-Al-X (X=Hf, Zr) alloys," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 34, no. 6, pp. 1221–1235, Jun. 2003, doi: 10.1007/s11661-003-0233-7.

[161] M. Corchia, P. Delogu, F. Nenci, A. Belmondo, S. Corcoruto, and W. Stabielli, "Microstructural aspects of wear-resistant stellite and colmonoy coatings by laser processing," *Wear*, vol. 119, no. 2, pp. 137–152, Sep. 1987, doi: 10.1016/0043-1648(87)90105-0.

[162] J. P. Couzinié, G. Dirras, L. Perrière, T. Chauveau, E. Leroy, Y. Champion, I. Guillot, "Microstructure of a near-equimolar refractory high-entropy alloy," *Mater. Lett.*, vol. 126, pp. 285–287, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.04.062.

[163] M.-H. Tsai, H. Yuan, G. Chen, W. Xu, W. W. Jian, M.-H. Chuang, C.-C. Juan, A.-C. Yeh, S.-J. Lin, Y. Zhu, "Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy," *Intermetallics*, vol. 33, pp. 81–86, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.intermet.2012.09.022.

[164] T. Chen, C. M. Parish, Y. Yang, and L. Tan, "High-temperature strengthening mechanisms of Laves and B2 precipitates in a novel ferritic alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 720, pp. 110–116, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.02.013.

[165] British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Deloitte Sustainability, General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs (European Commission), and TNO, "Study on the review of the list of critical raw materials : final report," Union européenne, Website, Sep. 2017. Accessed: Feb. 27, 2020. [Online]. Available: https://op.europa.eu:443/en/publication-detail/-/publication/08fdab5f-9766-11e7-b92d-01aa75ed71a1/language-en.

[166] R. Vilar, "Laser cladding," *J. Laser Appl.*, vol. 11, no. 2, pp. 64–79, Mar. 1999, doi: 10.2351/1.521888.

[167] P. Aubry, C. Blanc, I. Demirci, M. Dal, T. Malot, and H. Maskrot, "Analysis of Nickel Based Hardfacing Materials Manufactured by Laser Cladding for Sodium Fast Reactor," *Phys. Procedia*, vol. 83, pp. 613–623, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.phpro.2016.08.064.

[168] P. Aubry, C. Blanc, I. Demirci, M. Dal, T. Malot, and H. Maskrot, "Laser cladding and wear testing of nickel base hardfacing materials: Influence of process parameters," *J. Laser Appl.*, vol. 29, no. 2, p. 22504, May 2017, doi: 10.2351/1.4983160.

[169] F. H. Stott, D. S. Lin, and G. C. Wood, “The structure and mechanism of formation of the ‘glaze’ oxide layers produced on nickel-based alloys during wear at high temperatures,” *Corros. Sci.*, vol. 13, no. 6, pp. 449–469, Jan. 1973, doi: 10.1016/0010-938X(73)90030-9.
[170] S. R. Rose, “Studies of the high temperature tribological behaviour of some superalloys,” doctoral, University of Northumbria at Newcastle, 2000.
[171] J. E. Wilson, F. H. Stott, and G. C. Wood, “The Development of Wear-Protective Oxides and Their Influence on Sliding Friction,” *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 369, no. 1739, pp. 557–574, 1980.
[172] A. Iwabuchi, “The role of oxide particles in the fretting wear of mild steel,” *Wear*, vol. 151, no. 2, pp. 301–311, Dec. 1991, doi: 10.1016/0043-1648(91)90257-U.
[173] L. A. Sosnovskiy, *TRIBO-FATIGUE: Wear-Fatigue Damage and its Prediction*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
[174] P. Aubry, “Projet MASNa - Synthèse des études CEA sur les revêtements durs pour l’application chandelles dans ASTRID dans l’objectif de la réduction des alternatives,” Oct. 2017.
[175] F. Pengjun, X. Yi, L. Xinggang, and C. Ya, “Influence of Atomizing Gas and Cooling Rate on Solidification Characterization of Nickel-based Superalloy Powders,” *Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 47, no. 2, pp. 423–430, Feb. 2018, doi: 10.1016/S1875-5372(18)30082-1.
[176] D. M. E. Villanueva, F. C. P. Junior, R. L. Plaut, and A. F. Padilha, “Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 9, pp. 1098–1104, Sep. 2006, doi: 10.1179/174328406X109230.
[177] Y. Xu, C. Yang, X. Xiao, X. Cao, G. Jia, and Z. Shen, “Evolution of microstructure and mechanical properties of Ti modified superalloy Nimonic 80A,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 530, pp. 315–326, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.09.091.
[178] Y. Xu, L. Zhang, J. Li, X. Xiao, X. Cao, G. Jia, Z. Shen, “Relationship between Ti/Al ratio and stress-rupture properties in nickel-based superalloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 544, pp. 48–53, May 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.03.006.
[179] M. Jahangiri, “Different effects of γ′ and η phases on the physical and mechanical properties of superalloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 802, pp. 535–545, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.06.249.
[180] G. Liu, X. Xiao, M. Véron, and S. Birosca, “The nucleation and growth of η phase in nickel-based superalloy during long-term thermal exposure,” *Acta Mater.*, vol. 185, pp. 493–506, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2019.12.038.
[181] R. N. Hajra, H. Tripathy, C. Sudha, N. Vijayashanthi, S. Raju, and S. Saroja, “Effect of sigma phase on thermophysical properties of Fe55Cr45 alloy,” *Intermetallics*, vol. 112, p. 106552, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.intermet.2019.106552.
[182] F. Martin, C. García, and Y. Blanco, “Influence of residual porosity on the dry and lubricated sliding wear of a powder metallurgy austenitic stainless steel,” *Wear*, vol. 328–329, pp. 1–7, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.wear.2015.01.025.
[183] Y. Zhu, J. Zou, X. Chen, and H. Yang, “Tribology of selective laser melting processed parts: Stainless steel 316L under lubricated conditions,” *Wear*, vol. 350–351, pp. 46–55, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.wear.2016.01.004.
[184] S. Jelvani, R. Shoja Razavi, M. Barekat, M. R. Dehnavi, and M. Erfanmanesh, “Evaluation of solidification and microstructure in laser cladding Inconel 718 superalloy,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 120, p. 105761, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2019.105761.
[185] E. R. I. Mahmoud, S. Z. Khan, and M. Ejaz, “Laser surface cladding of mild steel with 316L stainless steel for anti-corrosion applications,” *Mater. Today Proc.*, May 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.763.
[186] W. Delong, “FERRITE IN AUSTENITIC STAINLESS-STEEL WELD METAL,” *Weld. J.*, vol. 53, no. 7, p. 273s–286s, 1974.

[187] K. Saeidi, X. Gao, F. Lofaj, L. Kvetková, and Z. J. Shen, “Transformation of austenite to duplex austenite-ferrite assembly in annealed stainless steel 316L consolidated by laser melting,” *J. Alloys Compd.*, vol. 633, pp. 463–469, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.01.249.

[188] R. Thamburaj, W. Wallace, Y. N. Chari, and T. L. Prakash, “Influence of Processing Variables on Prior Particle Boundary Precipitation and Mechanical Behaviour in PM Superalloy APK1,” *Powder Metall.*, vol. 27, no. 3, pp. 169–180, Jan. 1984, doi: 10.1179/pom.1984.27.3.169.

[189] G. A. Rao, M. Srinivas, and D. S. Sarma, “Effect of oxygen content of powder on microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed superalloy Inconel 718,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 435–436, pp. 84–99, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.07.053.

[190] A. Sinha and Z. Farhat, “A Study of Porosity Effect on Tribological Behavior of Cast Al A380M and Sintered Al 6061 Alloys,” *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, vol. 5, pp. 1–16, Jan. 2015, doi: 10.4236/jsemat.2015.51001.

[191] C. Wei, Z. Sun, Y. Huang, and L. Li, “Embedding anti-counterfeiting features in metallic components via multiple material additive manufacturing,” *Addit. Manuf.*, vol. 24, pp. 1–12, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.09.003.

université PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Titre : Etude et sélection d'alliages à composition complexe sans cobalt à finalité tribologique

Mots clés : alliage à composition complexe, revêtement, fabrication additive, CALPHAD, alliage à haute entropie

Résumé : Il est nécessaire de développer des revêtements sans cobalt possédant une bonne résistance à l'usure afin de remplacer les alliages de type stellite® qui sont utilisés dans les centrales nucléaires. En effet, les débris de cet alliage sont activés sous flux neutronique et forme du 60Co, un isotope radioactif susceptible de contaminer le reste de l'installation. Les matériaux sans cobalt, base nickel ou base fer, proposés pour le moment ne présentent pas des propriétés tribologiques concurrentes à celles du stellite®. Les AHE (Alliage à Haute Entropie) et ACC (Alliage à Composition Complexe) peuvent être de bons candidats. En effet, ces alliages possèdent des domaines de compositions particulièrement étendus par rapport aux alliages conventionnels, qui donnent alors accès à un vaste espace de propriétés, en particulier mécaniques.

Dans un premier temps, l'étude de plusieurs ACC par la méthode CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram) a été réalisée afin de déterminer des compositions favorisant la présence de phases intermétalliques dures bénéfiques au comportement tribologiques. Le travail s'est poursuivi par la réalisation de plusieurs séries d'alliages. Des caractérisations microstructurales et tribologiques ont permis de retenir une unique composition comme meilleure candidate potentielle au remplacement des alliages base cobalt. Cette composition a alors été élaborée sous forme de poudre puis de revêtement en utilisant les procédés de DLD (Direct Laser Deposition) et compression isostatique à chaud. Leur microstructure et leur comportement tribologique a été comparé à celui du stellite®.

Title : Study and selection of cobalt free complex composition alloys for tribological application

Keywords : complex composition alloy, coating, additive manufacturing, CALPHAD, high entropy alloy

Abstract : Currently, attempts are made to develop hardfacing cobalt-free alloys for coating the contact areas of moving parts of nuclear installations. In fact, under neutron flux, cobalt 59 is activated into cobalt 60, a highly radioactive isotope. Consequently, the coating debris generated by friction are likely to contaminate parts of the installation. Existing cobalt-free hardfacing alloys, nickel or iron bases, do not exhibit tribological properties competing with those of stellite®, a commonly used hardfacing cobalt base alloy. AHE (High Entropy Alloy) and CCA (Complex Composition Alloy) may be good candidates for stellite® substitutes. Indeed, these alloys show extended domains of composition compared to conventional alloys, which leads to a large range of properties, particularly mechanical ones.

After an initial selection of elements, the phases of selected alloys were calculated by CALPHAD software (CALculation of PHAse Diagram). The compositions favoring the presence of hard intermetallic phases beneficial to tribological behavior were selected. Several series of material samples have been elaborated, mainly by laser melting of powder mixtures of the selected elements. From microstructural and tribological characterizations, one composition has been selected as the best potential cobalt-free hardfacing alloy candidate. This composition has been atomized to get powder samples of material were produced by DLD (Direct Laser Deposition) and CIC (Hot Isostatic Compression). Their microstructure and tribological behavior were measured and compared to those of stellite®.