



HAL
open science

Étude thermodynamique, microstructurale et mécanique d'alliages concentrés complexes renforcés par précipitation pour des applications structurales à haute température

Thomas Rieger

► **To cite this version:**

Thomas Rieger. Étude thermodynamique, microstructurale et mécanique d'alliages concentrés complexes renforcés par précipitation pour des applications structurales à haute température. Matériaux. Université Paris-Est, 2020. Français. NNT : 2020PESC0082 . tel-03580237

HAL Id: tel-03580237

<https://theses.hal.science/tel-03580237>

Submitted on 18 Feb 2022

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

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

École doctorale “Sciences, Ingénierie et Environnement”

Thèse de doctorat de l’Université Paris-Est

Spécialité Science des matériaux

**Étude thermodynamique, microstructurale et mécanique
d’alliages concentrés complexes renforcés par précipitation
pour des applications structurales à haute température**

Thomas Rieger

Thèse dirigée par M. Jean-Philippe Couzinié

Soutenue le 11 décembre 2020

Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est - UPEC

Rapporteur	Jacques Lacaze	Directeur de recherche, CIRIMAT
Rapporteuse	Florence Pettinari-Sturmel	Professeure des Universités, CEMES
Examineur	Frédéric de Geuser	Chargé de recherche, SIMaP
Examineur	Guillaume Laplanche	Professeur, Ruhr Universität Bochum
Examineur	Frédéric Prima	Professeur des Universités, Chimie ParisTech
Examineur	Xavier Sauvage	Directeur de recherche, GPM
Invité	Pierre Sallot	Ingénieur, Safran Tech
Encadrante de thèse	Mathilde Laurent-Brocq	Chargée de recherche, ICMPE
Directeur de thèse	Jean-Philippe Couzinié	Maître de conférences, ICMPE

Remerciements

Après ces trois années qui furent courtes et longues à la fois, après tant de temps passé à apprendre, discuter, expérimenter et rédiger, ce n'est pas sans émotions que l'instant des remerciements est enfin arrivé.

Tout d'abord, j'adresse toute ma gratitude à Jean-Philippe Couzinié qui fut mon directeur de thèse, pour son soutien et la confiance qu'il m'a témoigné tout le long de mes travaux. Ses qualités humaines et la passion qu'il a pour son travail en font un directeur de thèse exceptionnel. Je tiens à adresser un remerciement particulier à Mathilde Laurent-Brocq, qui m'a accueillie à l'ICMPE lorsque je suis arrivé en tant stagiaire en 2017 et qui a co-encadré ma thèse. J'aimerais ici mettre en avant sa pédagogie, la qualité de ses conseils et son sens de l'organisation à toute épreuve qu'elle a su me conférer durant ces quatre dernières années. Je remercie également Jean-Marc Joubert pour son soutien et son aide précieuse concernant les calculs Calphad. Je tiens aussi à remercier Ivan Guillot, Guillaume Bracq ainsi que tous les membres de l'ex-MCMC et du groupe CAM pour nos échanges concernant ma thèse.

Un grand merci à Jacques Lacaze et Florence Pettinari-Sturmel qui ont accepté de rapporter ce travail et à Frédéric Prima pour avoir présidé mon jury. Je remercie également tous les membres du jury pour la pertinence et la qualité de l'échange que nous avons eu lors de l'exercice des questions, malgré un contexte très particulier.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance envers l'ensemble des personnes qui ont contribué à l'avancement de la partie expérimentale de mes travaux : Jean-Louis Bonnetien, Julie Bourgon, Yvan Cotrebil, Valérie Lalanne, Eric Leroy, Rémy Pirès et Loïc Perrière. Ce fut un plaisir quotidien d'échanger avec eux sur des sujets divers et variés. Je remercie également Charlotte Van Hove, qui a participé à l'étude de la cinétique de coalescence à l'occasion de son stage de DUT. Je voudrais également remercier le réseau METSA et Xavier Sauvage pour m'avoir permis de réaliser les expériences de sonde atomique au GPM de Rouen.

Merci à tous les membres du consortium formé dans le cadre du projet ANR TURBO-AHEAD : Clara Desgranges, Guy Dirras, Azziz Hocini, Zhao Huvelin, Antoine Lacour, Didier Locq et Pierre Sallot pour toutes les discussions que nous avons pu avoir et qui auront fait avancer le projet dans le bon sens.

Pour finir, je tiens à remercier ma compagne, mes amis et ma famille, particulièrement mes parents et ma sœur qui sont pour moi des sources d'inspiration permanente et qui m'ont toujours soutenus dans mes études. Ils n'ont pas pu assister physiquement à ma soutenance, mais je sais qu'ils étaient tous présents par la pensée.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	i
Introduction	1
1 Contexte industriel	3
1.1 Transport aérien	4
1.2 Turboréacteurs	4
1.2.1 Fonctionnement général	5
1.2.2 Rendement thermique	6
1.2.3 Composants et matériaux	7
1.3 Superalliages base Ni	9
1.3.1 Matériaux dans les parties chaudes des turboréacteurs	9
1.3.2 Une brève histoire des superalliages : microstructure	10
1.3.3 Lien entre microstructure et propriétés mécaniques	11
1.3.4 Evolution des techniques	12
1.4 Projet TURBO-AHEAD	14
1.4.1 Présentation du projet	14
1.4.2 Partenaires	15
1.4.3 Objectifs chiffrés	15
1.4.4 Etapes	16
2 Etat de l’art	17
2.1 Alliages à haute entropie	18
2.1.1 Introduction : stratégie traditionnelle de conception d’alliages	18
2.1.2 Historique et définitions	18
2.1.3 Stabilité thermodynamique des solutions solides	23
2.1.4 Effets de coeur associés aux AHEs	23
2.1.5 Familles d’AHEs	28
2.1.6 Propriétés mécaniques	29
2.1.7 Conclusion	32
2.2 Alliages Concentrés Complexes	33

2.2.1	Introduction	33
2.2.2	Alliages multi-phasés comportant une ou plusieurs solution(s) solide(s) cfc	33
2.2.3	Précipitation de phases intermétalliques dans des solutions solides cfc	34
2.2.4	Recherche de systèmes biphasés cfc+L1 ₂	36
2.3	Bilan et cadre de l'étude	40
3	Méthodes	42
3.1	Méthodes numériques	43
3.1.1	Méthode Calphad : théorie	43
3.1.2	Calculs massifs avec la méthode Calphad	44
3.2	Méthodes expérimentales	48
3.2.1	Elaboration et traitements thermiques	48
3.2.2	Méthodes de caractérisation microstructurale	50
3.2.3	Dureté	58
3.2.4	Méthode de détermination de la taille des précipités	59
3.3	Conclusion	61
4	Etude Thermodynamique	62
4.1	Calculs massifs	63
4.1.1	Résultats généraux	63
4.1.2	Influence des éléments	64
4.1.3	Coefficients de partage	64
4.1.4	Composition des phases cfc et L1 ₂	66
4.1.5	Phases en présence	66
4.2	Représentation graphique	68
4.2.1	Première approche	68
4.2.2	Représentation personnalisée	72
4.3	Sélection de compositions	79
4.3.1	Première approche : isoplèthes et sélection de TA1, TA2 et TA3	79
4.3.2	Calculs massifs : TA4, TA5 et TA6	80
4.3.3	Sélection à l'aide de la représentation graphique : TA7	81
4.3.4	Comparaison des alliages TA4, TA5, TA6 et TA7	82
4.3.5	Stratégie de conception d'alliages cfc+L1 ₂	82
4.4	Etude expérimentale	84
4.4.1	Compositions prédites cfc+L1 ₂ : TA1 à 7	84
4.4.2	Compositions riches en Fe et prédites monophasées L1 ₂ : TA8	87
4.5	Bases de données	91
4.5.1	Comparaison avec les données trouvées dans la littérature	91
4.5.2	Comparaison entre données expérimentales et calculées	91
4.5.3	Retour sur le choix initial de la base de données	94
4.6	Recherche de compositions équimolaires	95

4.7	Résumé et conclusion	96
5	Cinétique de coalescence	98
5.1	Introduction	99
5.2	Principes physiques	99
5.2.1	Modèles de coalescence contrôlée par la diffusion dans la matrice . . .	100
5.2.2	Modèles de coalescence contrôlée par la diffusion à travers une interface	104
5.3	Etude expérimentale	106
5.3.1	Protocole expérimental	106
5.3.2	Résultats et Microstructures	106
5.3.3	Analyse de l'exposant	110
5.3.4	Distributions de tailles	110
5.3.5	Analyse des résultats	112
5.3.6	Sonde atomique tomographique	113
5.3.7	Evolution de la dureté	114
5.4	Discussion	117
5.4.1	Mécanismes de coalescence et morphologies	117
5.4.2	Comparaison des résultats avec les alliages existants	119
5.4.3	Energies d'activation	121
5.4.4	Mécanismes de durcissement	127
5.5	Résumé et conclusion	130
	Conclusion générale et perspectives	132
	A Critères thermodynamiques empiriques	137
	B Dénombrement du nombre de compositions	140
	C Alliages concentrés complexes cfc+L1₂ de la littérature	142
	D Distributions de tailles expérimentales	147
	E Energie d'activation pour la coalescence	152
	Liste des figures	154
	Liste des tableaux	160
	Bibliographie	162

Introduction générale

L'aviation civile est un domaine qui est soumis à des réglementations particulièrement contraignantes en termes de consommation de carburant et d'émission de gaz à effet de serre. A ce titre, les motoristes cherchent à optimiser les turboréacteurs afin de baisser leur consommation. Une des voies d'amélioration consiste à augmenter la température d'entrée en turbine, permettant ainsi d'augmenter le rendement thermodynamique du moteur. Cependant, cette méthode implique d'exposer les parties mobiles à des températures toujours plus élevées et qui s'approchent désormais des températures de fusion des alliages. A l'heure actuelle, les parties chaudes des turboréacteurs sont faites de superalliages à base de nickel. Ces alliages possèdent un excellent compromis entre propriétés mécaniques à chaud, stabilité microstructurale et tenue à l'oxydation. Cependant, après plus de 70 ans de développement, il semble que l'optimisation de ces alliages ait atteint une certaine limite. De fait, les motoristes sont à la recherche de nouvelles approches métallurgiques en rupture avec les concepts existants.

Au-delà de l'évolution incrémentale des solutions actuelles, de nouvelles stratégies ont émergé ces dernières années, comme celle visant à développer des alliages multi-composants à haute entropie de mélange (AHE) [1, 2]. Né en 2004, ce concept novateur a été motivé par l'idée de produire des solutions solides concentrées en maximisant l'entropie de configuration du système. L'étude de ces alliages a permis de mettre en lumière l'existence de solutions solides simples sur de larges domaines de composition dans des systèmes dont les exemples les plus marquants sont Cr–Mn–Fe–Co–Ni (structure cubique à faces centrées) et Ti–Zr–Nb–Hf–Ta (structure cubique centrée). Ces alliages présentent un intérêt double. Premièrement, ils offrent potentiellement la possibilité d'obtenir des solutions solides aux propriétés mécaniques avancées, par extension du concept de durcissement par solution solide. Ensuite, l'étendue du domaine de stabilité des solutions solides dans ces systèmes permet d'adapter de nombreuses propriétés en fonction de la composition chimique. Cependant, cela nécessite de connaître la relation entre composition et propriétés d'intérêt. Pour des applications structurales à haute température, une microstructure composée d'une solution solide unique n'est pas en mesure de garantir la résistance mécanique de pièces soumises à des conditions extrêmes. Il est donc nécessaire d'envisager de durcir ces solutions solides à l'aide d'une précipitation contrôlée en termes de morphologie et de fraction volumique.

Cette thèse s'inscrit dans le projet TURBO-AHEAD financé par l'ANR. Ce projet a pour objectif de développer des alliages renforcés par précipitation basés sur le concept des AHEs pour des applications structurales à haute température. Dans ce cadre, cette étude se focalise sur la conception et l'étude d'alliages concentrés complexes à microstructure contrôlée présentant la précipitation d'une phase de structure $L1_2$ dans une matrice cubique à faces

centrées. L'étude se situe donc résolument dans la recherche de solutions matériaux issues du concept des alliages à haute entropie et de l'expérience des superalliages base nickel (précipitation durcissante de phase $L1_2$).

Le système d'étude est composé des éléments Cr, Fe, Co, Ni qui forment des solutions solides cfc, notamment en proportions équimolaires, ainsi que de Al et Ti, permettant d'induire la précipitation de la phase $L1_2$. L'expérience montre que l'obtention des microstructures biphasées cfc+ $L1_2$ est toutefois complexe compte tenu de la stabilisation de phases indésirables dans les alliages. En effet, la complexité chimique des systèmes basés sur plusieurs éléments rend la conception d'alliages particulièrement difficile. A ce jour, aucune étude n'a permis de relier avec précision la composition chimique à l'obtention d'une microstructure biphasée cfc+ $L1_2$ dans ces alliages. Par ailleurs, les propriétés mécaniques à haute température et l'impact de la composition chimique sur ces dernières sont encore mal connus. La présente étude a donc pour objectif de concevoir et de caractériser des alliages concentrés complexes (donc hors du champ classique des superalliages base nickel) à microstructure biphasée cfc+ $L1_2$ d'un point de vue thermodynamique, cinétique et mécanique à l'aide d'une approche multi-échelles mêlant expérimentation et simulation. La finalité est de déterminer la capacité de ces alliages à égaler et à terme concurrencer les superalliages base Ni en tant que matériaux structuraux pour des applications à haute température.

Cette thèse est divisée en cinq chapitres distincts. Le premier chapitre sera consacré au développement de la problématique industrielle ainsi qu'à une présentation succincte des superalliages base Ni. Ensuite, un état de l'art sera présenté dans un deuxième chapitre. Les concepts fondateurs des AHEs seront présentés dans un premier temps puis les alliages concentrés complexes multi-phasés et leurs propriétés seront exposés. Dans un troisième chapitre, on s'intéressera à l'aspect thermodynamique de la conception d'alliage avec une microstructure biphasée cfc+ $L1_2$ dans le système d'étude. Ce chapitre s'organise en deux parties majeures : une partie numérique basée sur des calculs massifs utilisant une base de données Calphad (*Calculation of phase diagrams*) et une partie expérimentale avec l'étude des microstructures obtenues. Cette étude nous permettra de concevoir des alliages aisément comparables entre eux dont les propriétés fonctionnelles et mécaniques pourront être étudiées par la suite. Pour finir, le dernier chapitre sera dédié à l'étude de la coalescence de la précipitation dans ces alliages et à son impact sur les propriétés mécaniques. Une dernière partie de cette thèse devait être consacrée aux propriétés mécaniques à hautes températures de ces alliages. Cependant, l'épidémie de COVID-19 a mis un coup d'arrêt à cette partie de l'étude, elle sera donc abordée sous forme de perspectives.

Chapitre 1

Contexte industriel

1.1 Transport aérien et émissions de gaz à effet de serre

Une des grandes problématiques de ce siècle consiste à réduire les émissions de gaz à effet de serre afin de freiner le réchauffement climatique. A ce titre, l'écrasante majorité des pays du monde ont ratifié l'accord de Paris en 2015 afin de limiter leurs émissions de gaz à effet de serre [3]. Le domaine du transport aérien est particulièrement concerné par ces mesures. En effet, l'aviation civile est responsable de l'émission de 918 millions de tonnes de CO₂ par an, soit plus de 2,5% des émissions mondiales en 2018 [4]. En prenant en compte les autres effets sur l'environnement tels que les émissions de polluants (Fig. 1.1), le transport aérien serait responsable de 4 à 5% des émissions annuelles de gaz à effet de serre liées à l'activité humaine [5].

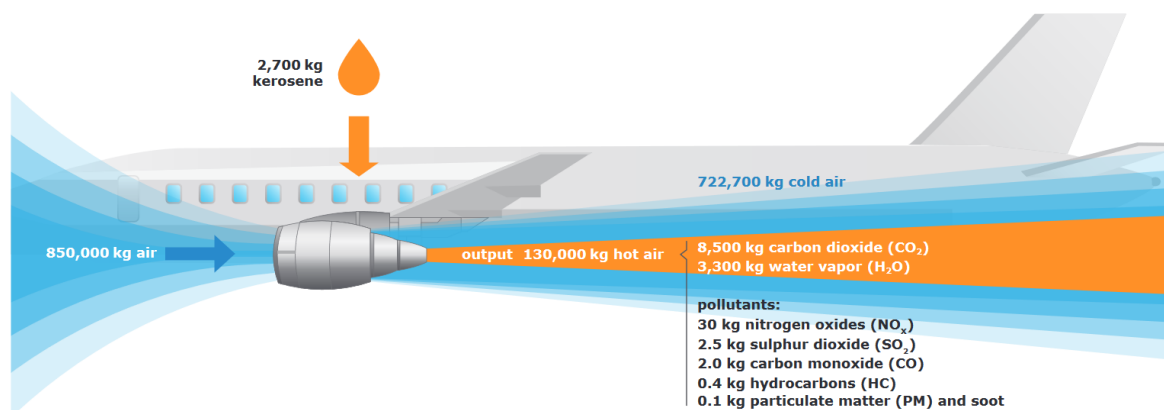


Figure 1.1 – Bilan entrées/sorties pour un avion bimoteur transportant 150 passagers pendant 1 heure [6].

Avant la pandémie due au virus qui entraîne la COVID-19, ce secteur était en constante expansion et les prévisions montraient que les émissions de gaz à effet de serre dues à l'aviation civile devraient doubler tous les 15 ans [6, 7]. De nombreuses institutions gouvernementales et internationales prennent des mesures pour réduire cet impact néfaste sur l'environnement. A titre d'exemple, l'Union Européenne s'est donnée comme objectif de réduire de 75% les émissions de CO₂ par passager kilomètre d'ici à 2050 [8]. Par conséquent, les constructeurs sont confrontés à des normes de plus en plus restrictives concernant la consommation des aéronefs [9, 10].

1.2 Turboréacteurs

Les turboréacteurs d'avion sont des turbomachines qui produisent un travail mécanique par la combustion d'un carburant (kérosène) et d'un comburant (l'air) permettant de produire une poussée (Fig. 1.1).

1.2.1 Fonctionnement général

Le processus thermodynamique d'un turboréacteur simple flux peut être décrit selon le cycle suivant (Fig. 1.2) :

- Compression (1-2)
- Combustion (2-3)
- Détente (3-5)
- Retrait de chaleur (5-1)

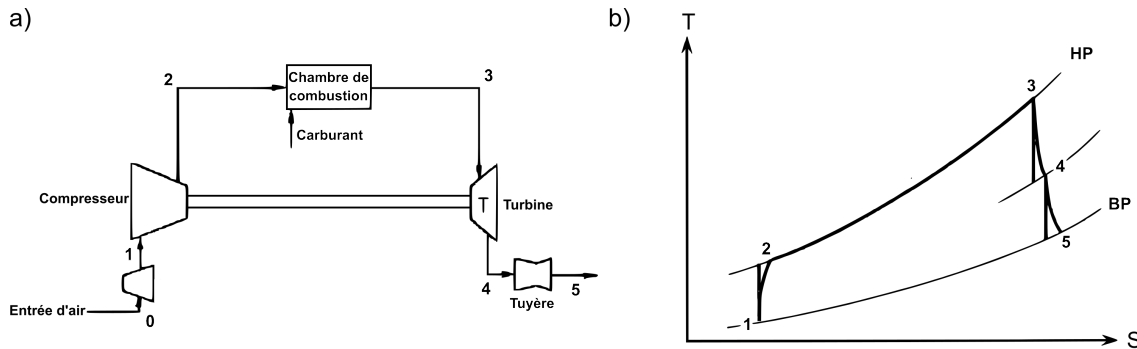


Figure 1.2 – Schéma de fonctionnement (a) et diagramme température-entropie (b) du cycle thermodynamique pour un turboréacteur simple flux (adapté de [11]).

En général, les réacteurs modernes sont des réacteurs double flux dans lesquels l'air ambiant est légèrement comprimé puis séparé en deux (Fig. 1.3).

La première partie de l'air (flux primaire) traverse tout la partie chaude du réacteur à travers ses différentes composantes et fournit l'énergie nécessaire à la compression et à l'entraînement de la soufflante. Ce flux est d'abord comprimé à l'aide de deux étages de compression (Fig. 1.3) : Basse Pression (BP) puis Haute Pression (HP) (Fig. 1.2, 1-2). L'air est ensuite mélangé au kérosène puis enflammé (Fig. 1.2, 2-3) dans la chambre de combustion. A l'entrée des turbines, l'air atteint généralement une température de 1200°C. Une partie de l'énergie issue de la combustion est récupérée par les turbines BP et HP qui entraînent les parties mobiles des compresseurs BP et HP, respectivement. En passant par les turbines, la pression de l'air est progressivement réduite (Fig. 1.2, 3-4) provoquant une augmentation de sa vitesse. L'air chaud est finalement expulsé à très grande vitesse (Fig. 1.2, 4) au niveau de la tuyère, permettant de fournir une poussée. L'autre partie du flux (flux secondaire) contourne la partie centrale du réacteur. Cette partie de l'air ne traverse que la soufflante qui l'accélère et fournit ainsi une grande partie de la poussée totale.

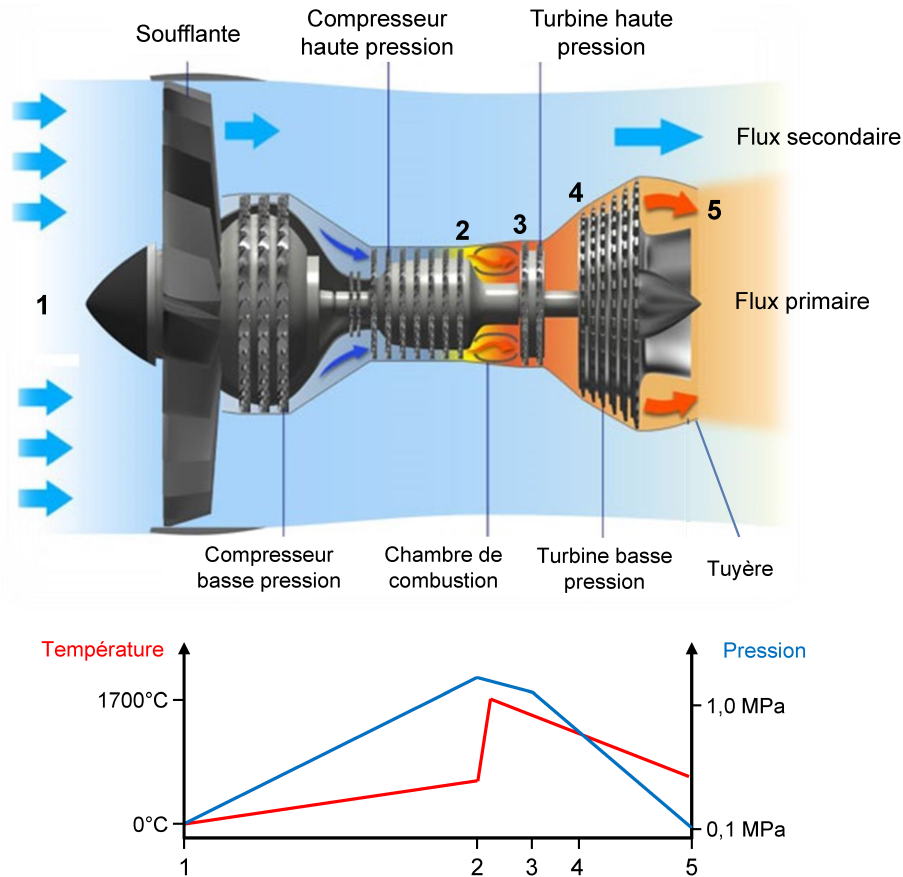


Figure 1.3 – Schéma de fonctionnement d'un turboréacteur double-flux avec les profils simplifiés de pression et température du flux primaire. Les valeurs données sont des ordres de grandeur. Les numéros correspondent au cycle de la figure 1.2 (image adapté de [12]).

1.2.2 Rendement thermique

Le rendement thermique (η_{th}) d'un turboréacteur est défini comme le rapport de la puissance utile (P_{utile}) et de la puissance de combustion ($P_{combustion}$) (eq. 1.1).

$$\eta_{th} = \frac{P_{utile}}{P_{comb}} \quad (1.1)$$

L'évolution de ce rendement en fonction des rapports de pressions ($\frac{P_2}{P_1}$) et du rapport des températures ($\tau = \frac{T_3}{T_1}$) est donné en figure 1.4 (cf. figure 1.2 pour la numérotation). On constate que l'augmentation du paramètre τ est toujours bénéfique. Le rendement est donc amélioré en augmentant la différence de température entre le point 1 et 3 (Fig. 1.2). La température au point 1 correspond à la température de l'air entrant qui dépend des conditions atmosphériques et ne peut donc pas être modifiée. La température au point 3 aussi appelée Température d'Entrée en Turbine (TET) est donc cruciale dans l'évaluation du rendement. Cette température peut être augmentée en maîtrisant les paramètres de combustion.

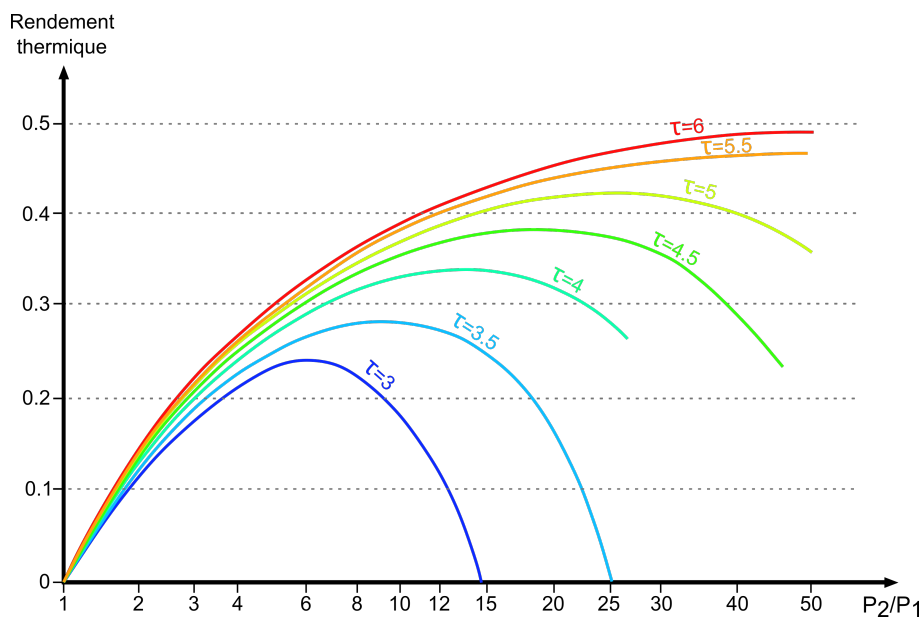


Figure 1.4 – Rendement thermique d'un turboréacteur simple en fonction des rapports de pression ($\frac{P_2}{P_1}$) et de température ($\tau = \frac{T_3}{T_1}$) (adapté de [11]).

1.2.3 Composants et matériaux

Le premier souci des motoristes est donc d'obtenir le rendement thermique le plus élevé possible tout en considérant les problématiques d'allégement des structures propres à l'aérospatiale. Dans ce contexte, les turboréacteurs sont composés d'un panel de matériaux assez large.

1.2.3.1 Soufflante

La soufflante est une pièce maîtresse et massive du turboréacteur. Elle est constituée de plusieurs aubes qui sont à l'heure actuelle réalisées en tissage de matériaux composites à base de fibre de carbone qui est un matériau à la fois léger et résistant aux impacts.

1.2.3.2 Compresseurs

Les compresseurs constituent la partie froide du réacteur même si la température peut atteindre 600°C en fin de compression (Fig. 1.3). Ils nécessitent des matériaux possédant de bonnes propriétés mécaniques à température intermédiaire, une haute résistance à la fatigue haute-fréquence ainsi qu'une ténacité importante. Dans ce contexte, les alliages base-Ti et -TiAl sont parfaitement adaptés (Fig. 1.5). En effet, ils répondent à tous ces critères et sont dotés d'une masse volumique relativement faible par rapport à d'autres alliages métalliques, ce qui les rend particulièrement attractifs [13, 14]. Dans les parties légèrement plus chaudes, en fin de compression, des alliages base-Ni tels que l'Inconel 718 ou des aciers haute résistance sont parfois préférés aux alliages de titane dont la stabilité microstructurale n'est pas garantie.

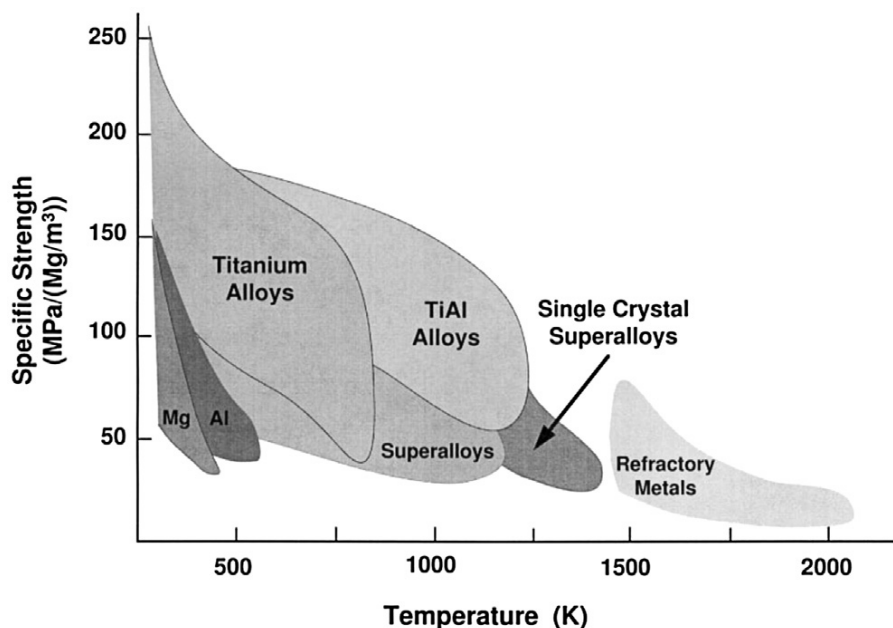


Figure 1.5 – Résistance spécifique de différentes classes de matériaux en fonction de la température [13].

1.2.3.3 Chambre de combustion

La chambre de combustion est la partie où la combustion du kérosène a lieu, transformant l'énergie chimique du carburant en énergie thermique. Les pièces constituant cette chambre sont soumises à des températures très élevées ainsi qu'à des variations de températures importantes correspondant aux différents régimes moteurs. Les matériaux candidats doivent présenter une haute résistance à la fatigue thermique ainsi qu'une stabilité thermique sur un large panel de températures. Pour ces raisons, on préfère souvent les superalliages base-Co avec précipitation de carbures aux superalliages base-Ni pour la haute stabilité thermique que présente ces microstructures.

1.2.3.4 Turbine

La turbine est la partie du réacteur qui convertit l'énergie cinétique du flux d'air en énergie mécanique, nécessaire à l'entraînement des compresseurs et de la soufflante. La turbine et plus particulièrement la turbine basse pression est la partie qui va nous intéresser dans cette étude. Elle est constituée de disques et d'aubes. Il s'agit de la partie qui est la plus critique en terme de matériaux car elle se situe en aval de la chambre de combustion. Les turbines possèdent des parties fixes mais aussi des parties mobiles qui, en plus de la très haute température et d'une atmosphère oxydante et/ou corrosive, doivent résister à des contraintes importantes dues à la force centrifuge. Les superalliages base-Ni ont été développés dans le but de résister à ces conditions extrêmes.

1.3 Superalloys base Ni

1.3.1 Matériaux dans les parties chaudes des turboréacteurs

Malgré le fait que le concept de turboréacteur ait été théorisé au XIX^e siècle, le premier brevet sur la question a été déposé par le français Maxime Guillaume en 1921 [15] mais ne sera jamais réalisé, faute de matériaux assez performants pour résister aux conditions extrêmes présentes dans la partie chaude. Il faudra attendre la seconde guerre mondiale pour voir un avion opérationnel : le Me-262 allemand muni de deux turboréacteurs Jumo 004 [16]. Cependant, ces derniers possédaient une durée de vie d'une dizaine d'heures à peine [17]. Depuis, un long chemin a été parcouru, en grande partie dû aux avancées métallurgiques. Plus particulièrement, le développement des superalliages à base de nickel, des années 1950 jusqu'à nos jours a grandement augmenté la performance des turboréacteurs et a permis de démocratiser ce moyen de propulsion.

Le lien entre matériaux, durée de vie et performance des turboréacteurs est donc indissociable. Avec l'amélioration des performances des superalliages base-Ni ainsi que l'avènement de nouvelles techniques métallurgiques, la TET moyenne a progressivement augmenté, améliorant à son tour les performances des turboréacteurs (Fig. 1.6). Ceci montre bien que les motoristes sont confrontés à une problématique pour laquelle la recherche de solutions matériaux est critique.

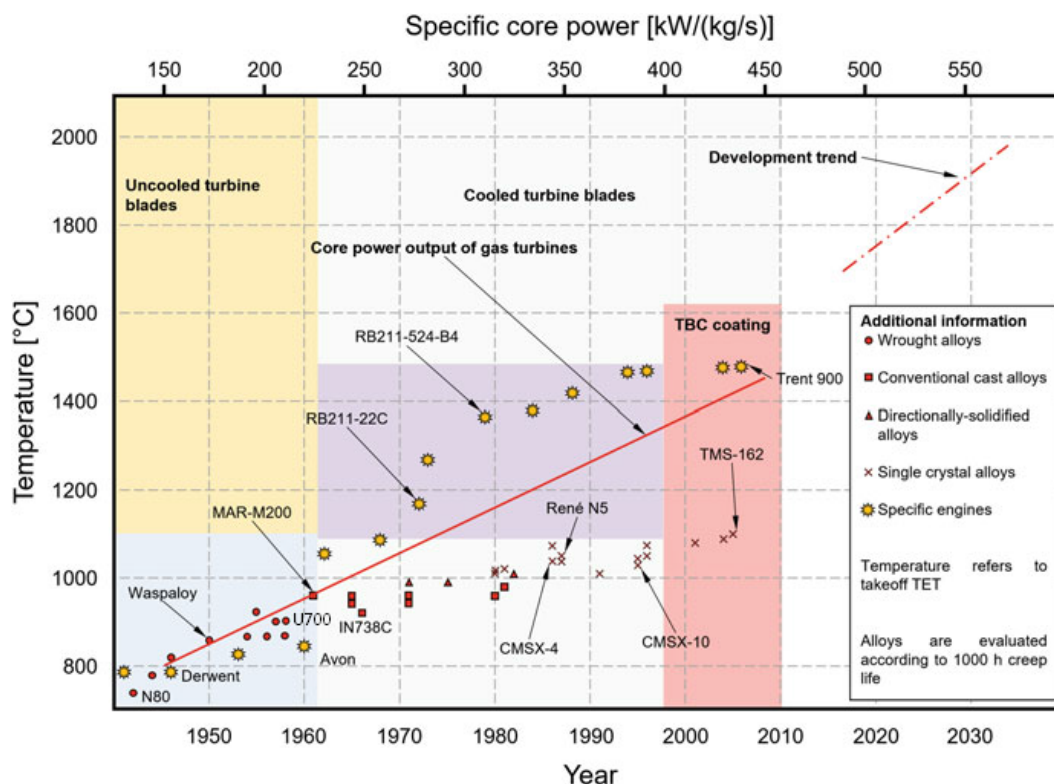


Figure 1.6 – Evolution de la TET des moteurs civils et de la température de fonctionnement des superalliages (évalué en temps de rupture après 1000h pour une charge de 137 MPa) [14].

1.3.2 Une brève histoire des superalliages : microstructure

La nécessité de développer des matériaux travaillant à très haute température ne date pas de l'avènement des turboréacteurs. Bien avant, les métallurgistes se sont aperçus que la structure cubique à faces centrées (cfc) présentait de nombreux avantages. En premier lieu, en mettant de côté l'aspect chimique, la structure cfc possède une diffusivité ralentie par rapport aux structures cubique centré (cc) et hexagonale compacte (hc), comme en atteste la transformation allotropique $cc \Leftrightarrow cfc$ du Fe [18]. Cet aspect est particulièrement important pour un matériau haute température afin d'obtenir une microstructure la plus stable possible. De plus, la structure cfc a l'avantage d'être tenace et d'avoir un excellent compromis entre résistance mécanique et ductilité.

Dans les années 1930, il est vite devenu clair que de tels alliages haute température, désormais nommés superalliages, seraient basés sur le Ni, le Fe ou le Co [19]. En effet, les autres éléments métalliques cfc (Cu, Pd, Ag,...) sont beaucoup trop rares et chers pour être considérés comme des alternatives viables. De nombreux superalliages verront le jour : superalliages base-Fe-Ni, base-Ni et base-Co. Le durcissement de ces 3 classes d'alliages était initialement basé sur la précipitation de carbures [20].

En 1918, un brevet britannique fut déposé pour un alliage Ni-20Cr (Nichrome) qui constitua un point de départ pour le développement des superalliages. Plus tard, un autre brevet fut déposé pour un alliage basé sur le Nichrome mais avec de faibles additions de Ti et d'Al (Nimonic 80 ou N80), permettant d'améliorer considérablement sa résistance mécanique [21]. Le premier superalliage base-Ni au sens moderne du terme était né. Cependant, ce n'est pas avant 1951 et la démocratisation du microscope électronique que la raison de ses propriétés mécaniques accrues ne fut mise à jour : une faible fraction de précipités de Ni_3Al à l'intérieur des grains. La découverte de cette précipitation dans les systèmes à base de nickel a bouleversé le domaine des matériaux haute température. Cette phase ordonnée de structure $L1_2$ (Fig. 1.7) a permis d'obtenir des propriétés mécaniques à chaud jusqu'alors inégalées combinées à une résistance à l'oxydation accrue par la présence d'aluminium.

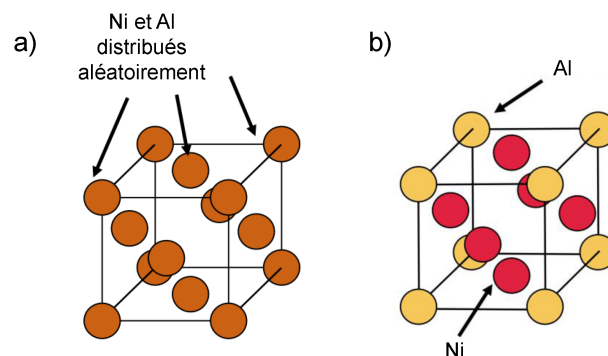


Figure 1.7 – Structure cristallographique de la phase cfc (a) et de la phase $L1_2$ (b), exemple du système Al-Ni.

Au fur et à mesure du développement des superalliages, la fraction volumique de ces précipités a augmenté. On peut s'en apercevoir en observant la microstructure de superal-

liages développés à des époques différentes : le N80 développé en 1945 [21], le U700 développé en 1957 [20] et le CMSX-4 développé en 1985 [22] (Fig. 1.8). Cette fraction volumique accrue permet d'obtenir une résistance à la température encore meilleure. Ces trois alliages sont situés sur la figure 1.6.

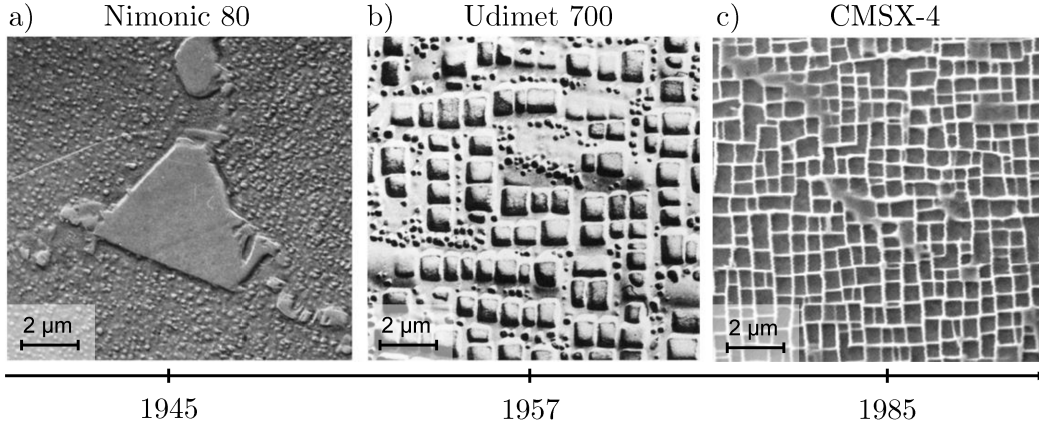


Figure 1.8 – Evolution de la microstructure des superalliages base Ni : Nimonic80 polycristallin avec précipitation de carbures aux joints de grain (a) [20], Udimet 700 polycristallin (b) [20], CMSX-4 monocristallin (c) [23].

1.3.3 Lien entre microstructure et propriétés mécaniques

Comment se fait-il qu'une microstructure aussi simple en apparence démontre de telles propriétés mécaniques à haute température ? La force de ce système biphasé $cfc+L1_2$ repose sur 5 axes majeurs :

1. Durcissement par précipitation : la présence d'une phase secondaire dans une matrice permet d'augmenter la résistance mécanique en créant des obstacles à la propagation des dislocations.
2. Cohérence précipité-matrice : la continuité cristallographique à l'interface permet de conserver une ductilité importante.
3. Faible différence paramétrique ε (eq. 1.2) : cet écart permet de conserver la cohérence tout en apportant un durcissement induit par la présence d'un champ de contraintes due à une différence de paramètres de maille.

$$\varepsilon = 2 \left(\frac{a_{L1_2} - a_{cfc}}{a_{L1_2} + a_{cfc}} \right) \quad (1.2)$$

Avec a_{cfc} le paramètre de maille de la phase cfc et a_{L1_2} le paramètre de maille de la phase $L1_2$. A titre d'exemple, à température ambiante, $a_{Ni_{92}Al_8} = 0,3539$ nm [24] et $a_{Ni_3Al} = 0,3572$ nm [24, 25] ce qui correspond à $\varepsilon = 0,9\%$.

4. Durcissement par effet d'ordre : il résulte du contraste entre une matrice désordonnée et des précipités ordonnés. Une dislocation glissant d'une phase désordonnée à

une phase ordonnée doit rompre l'ordre en créant une paroi d'anti-phase associée à une énergie élevée (de l'ordre de la centaine de $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$).

- Présence d'un domaine de mise en solution : l'existence d'un domaine monophasé cfc à haute température permet d'obtenir une répartition homogène de la précipitation dans la matrice par le biais d'un traitement thermique de revenu.

1.3.4 Evolution des techniques

La microstructure caractéristique des superalliages n'ayant pas beaucoup évoluée avec le temps, la nette augmentation de leurs capacités provient surtout de l'amélioration des procédés. Si on se focalise sur les aubes de turbine qui sont fabriquées en superalliages, l'amélioration de leurs performances est issue de trois axes distincts :

1.3.4.1 Refroidissement et protection thermique

Ces deux évolutions ont été développées dans un seul et même objectif : diminuer la température à laquelle est exposé l'alliage constituant les aubes de turbine. Ceci permet d'augmenter encore la TET sans changer de matériaux. Les aubes sont désormais refroidies à l'aide d'un système de canaux permettant de faire circuler de l'air froid (Fig. 1.9). Plus tard, les barrières thermiques ont été développées dans le but d'isoler le coeur de l'aube de l'air chaud (Fig. 1.9). Elles sont constituées de plusieurs couches à base de céramique à faible conductivité [26]. Une grande partie des pièces dans les parties chaudes des turboréacteurs sont recouvertes de barrières thermiques.

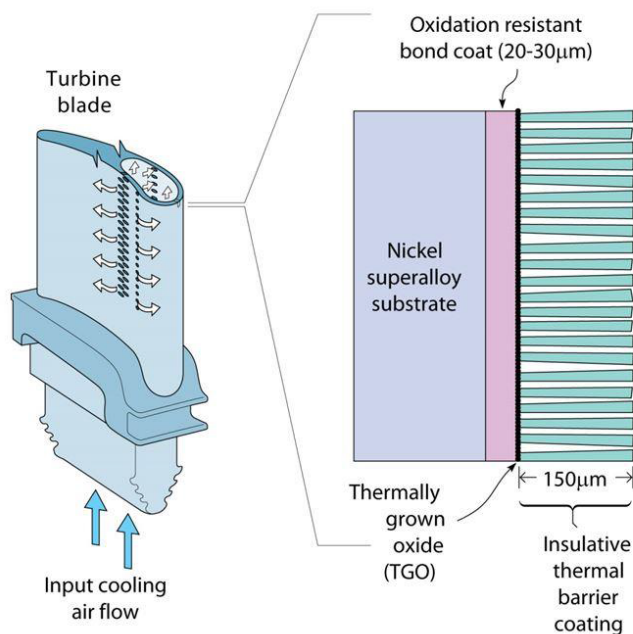


Figure 1.9 – Refroidissement des aubes de turbine (gauche) et structure des barrières thermiques (droite) permettant de réduire la température d'exposition de l'alliage constituant [27].

Ces deux techniques permettent d'utiliser les pièces à des températures très proches de la

température de fusion des alliages, en ne les exposant qu'à une fraction de cette température [27].

1.3.4.2 Techniques de solidification

Les aubes de turbine sont principalement sollicitées en fluage et en fatigue [14]. Or, ces deux mécanismes sont très sensibles aux joints de grains qui constituent des sites d'initiation favorables pour la rupture [28]. En effet, dans les premières aubes de turbine, la rupture était très souvent amorcée aux joints de grain et ce quelque soit l'alliage considéré [29]. Afin d'éviter cet effet néfaste, les techniques de solidification dirigée ont permis d'étirer les grains, les joints se trouvant parallèle à l'axe de sollicitation (Fig. 1.10b). Puis, grâce aux procédés de croissance de monocristaux, les aubes de turbines ont pu voir leur durée de vie en service augmenter considérablement (Fig. 1.10c).

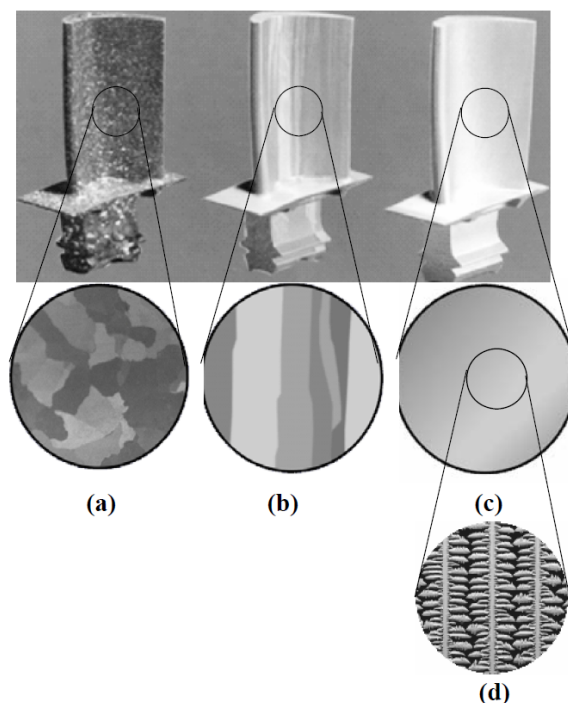


Figure 1.10 – Macrostructures de 3 aubes de turbine : polycristalline (a), réalisée par solidification dirigée (b) et monocristalline (c) [30].

1.3.4.3 Composition chimique

La stratégie de conception des superalliages a évolué de façon incrémentale au fur et à mesure des générations. Les premiers superalliages base-Ni avec précipitation de Ni_3Al possédaient des compositions relativement simples. A titre d'exemple, le N80 (Fig. 1.8a) développé dans les années 1940 possède la composition nominale $\text{C}_{0.3}\text{Al}_{3.7}\text{Ti}_{2.6}\text{Cr}_{20.9}\text{Ni}_{72.5}$ (at.%). En comparaison, les superalliages modernes possèdent plus de 10 éléments d'alliage, chacun ajouté dans un but bien précis (Fig. 1.11). Avec l'avènement des aubes monocristallines, la quantité d'éléments d'alliages qui étaient utilisés pour le renforcement des joints de grains (C, B, Zr) a progressivement diminué dans la constitution des superalliages.

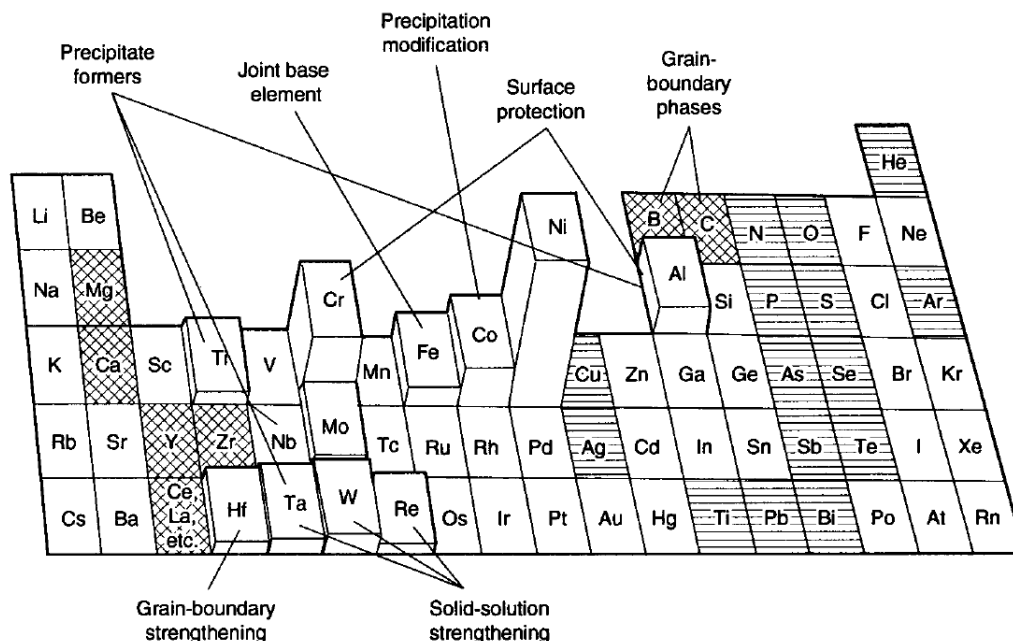


Figure 1.11 – Elements d’alliage communément utilisés dans les superalliages base-Ni. Les éléments minoritaires bénéfiques sont indiqués avec des lignes croisées tandis que les éléments détritiaux sont indiqués avec des lignes horizontales [20].

Dans les dernières générations de superalliages, on note la présence d’éléments réfractaires (principalement Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, W et Re) qui ont grandement contribué à l’amélioration des propriétés mécaniques, notamment en fluage.

1.4 Projet TURBO-AHEAD

1.4.1 Présentation du projet

Le projet TURBO-AHEAD (Advanced High-Entropy Alloys Development for TURBO-machine applications) est un projet financé par l’ANR (Agence Nationale de la Recherche) sur la période 2016-2020 dont l’objectif est de développer de nouveaux matériaux pour aubes de turbine basse pression. Pour remplir cet objectif, une nouvelle solution matériaux est envisagée : les Alliages à Haute Entropie (AHE). Ces alliages, issus d’un concept métallurgique en rupture avec la métallurgie traditionnelle, sont des candidats prometteurs pour des applications à haute température (cf. 2.1). Cependant, ces matériaux sont étudiés depuis 2004 seulement et de nombreux mécanismes qui leurs sont associés sont encore discutés. En comparaison, les superalliages base-Ni ont profité de plus de 70 ans de développement et les mécanismes qui les caractérisent sont désormais bien connus et ont permis de les optimiser au maximum de leurs capacités (cf. 1.3). L’objectif est donc de développer ces AHEs pour des applications à haute température et ainsi de pouvoir faire une première évaluation sur leurs capacités à potentiellement concurrencer les base-Ni.

Deux familles d’alliages à haute entropie (cf. 2.1) seront étudiées :

1. AHEs à structure cfc basés sur les métaux de transition 3d (ligne 4 du tableau périodique des éléments : Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu).
2. AHEs à structure cc basés sur les métaux réfractaires (colonnes IV, V et VI du tableau périodique des éléments).

Ma thèse concerne les AHEs à structure cfc, une autre thèse est dédiée aux AHEs à structure cc.

1.4.2 Partenaires

Un consortium a été formé, composé de deux laboratoires académiques, un EPIC et un industriel : l'ICMPE (Thiais), le LSPM (Villetaneuse), l'ONERA (Châtillon) et Safran Tech (Fig. 1.12). Chacun des partenaires apporte son expérience dans un domaine de compétences particulier : calculs thermodynamiques (ICMPE et ONERA), moyens d'élaboration et de caractérisation (ICMPE et ONERA), essais mécaniques à chaud (ONERA et LSPM), forgeage à chaud (Safran Tech).



Figure 1.12 – Partenaires du projet TURBO-AHEAD

1.4.3 Objectifs chiffrés

Afin de pouvoir prétendre à être utilisés dans les turbines basse pression, les alliages doivent pouvoir répondre à un cahier des charges précis et ambitieux :

- Intervalle de température cible : 800-1000°C
- Propriétés en traction : limite d'élasticité spécifique supérieure à 80 MPa.g⁻¹.cm³ entre 20°C et 800°C.
- Propriétés en fluage : contrainte minimale pour une durée de vie de 700h à 700°C de 300 MPa et contrainte minimale pour une elongation de 1% après 100h à 700°C de 250 MPa.
- Oxydation : gain de masse inférieur à 1 mg.cm⁻² pour des temps supérieurs à 1000h entre 800°C et 1000°C.

Ce cahier des charges a été fourni par Safran et s'applique aux aubes mais également à certaines parties statiques comme les carters et les redresseurs de flux.

1.4.4 Etapes

Les étapes mises en oeuvre pour répondre aux objectifs sont les suivantes (Fig. 1.13) :

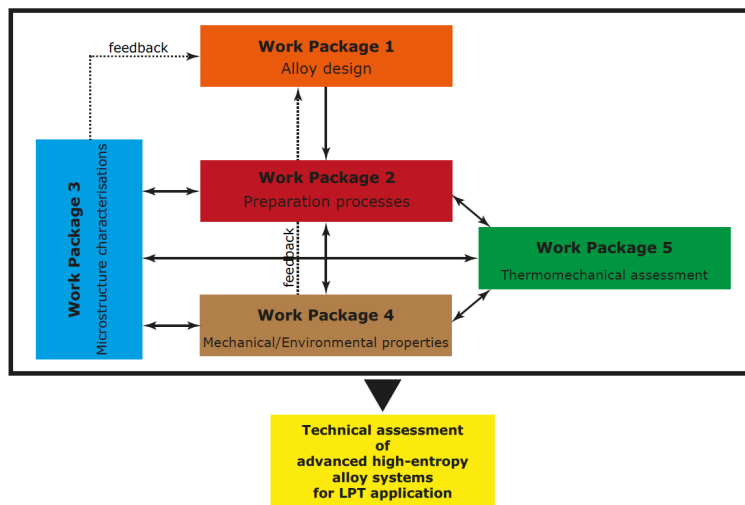


Figure 1.13 – Organisation des étapes du projet ANR Turbo-Ahead.

1. **Conception des alliages** en utilisant des méthodes prédictives tels que CALPHAD (cf. 3.1.1).
2. **Elaboration** des alliages par les moyens traditionnels d'élaboration métallurgique.
3. **Caractérisation microstructurale** afin de décrire les microstructures proposées et de faire un premier état de leur propriétés mécaniques par le biais d'essais de dureté.
4. **Propriétés mécaniques et oxydation** : traction, fluage et essais d'oxydation isothermes.
5. **Traitements thermo-mécaniques** : proposer des méthodologies d'optimisation des microstructures afin de faciliter le transfert vers des méthodes de production industrielle.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai été plus particulièrement amené à travailler sur les étapes 1 à 3.

Chapitre 2

Etat de l'art

2.1 Alliages à haute entropie

2.1.1 Introduction : stratégie traditionnelle de conception d'alliages

L'évolution des alliages métalliques s'est souvent faite de manière incrémentale dans l'histoire de la métallurgie. Un système basé sur un élément chimique (solvant) peut voir ses propriétés améliorées voire optimisées si on y ajoute des éléments minoritaires (solutés). Les deux exemples les plus frappants sont les aciers, basés sur le système binaire Fe-(C) et les superalliages, basés sur le système binaire Ni-(Al). Ces deux catégories d'alliages furent au début de leur développement assez simples au niveau chimique, mais font désormais l'objet d'une complexité et d'une large variété compositionnelle. Ainsi, les aciers sont les matériaux les plus utilisés et possèdent un éventail de nuances considérable. En effet, plusieurs dizaines d'éléments d'addition ont été étudiés et évalués au cours du développement de cette classe d'alliages permettant d'obtenir des microstructures très variées et ainsi d'adapter les propriétés mécaniques, fonctionnelles et physico-chimiques [31]. Cependant, ces évolutions restent majoritairement incrémentales et le fer reste l'élément majoritaire dans toutes ces nuances.

Le concept d'alliage à haute entropie (AHE) est en rupture avec cette stratégie et propose au contraire d'explorer des systèmes complexes pour étudier leurs spécificités.

2.1.2 Historique et définitions

2.1.2.1 Origine du concept : stabilisation de solutions solides concentrées

Le concept a vu le jour en 2004 lorsque deux équipes de recherche montrèrent indépendamment que des solutions solides désordonnées concentrées peuvent être obtenues dans des systèmes complexes. Yeh *et al.* se sont intéressés à des compositions d'alliages de type $\text{Al}_x\text{CrFeCoNiCu}$ ¹ et ont montré qu'elles forment des microstructures monophasées cfc pour $x \leq 0.5$ [2]. La même année, Cantor *et al.* mettent en évidence qu'une solution solide quinaire cfc peut être obtenue dans le système Cr-Mn-Fe-Co-Ni en mélangeant ces éléments en proportion équimolaire [1].

A première vue, cela pourrait paraître surprenant. En effet, en considérant la règle des phases de Gibbs, la variance v d'un système donné s'exprime à température et pression constantes par la relation $v = n - p + 2$ avec n le nombre d'éléments dans le système et p le nombre de phases en présence. Le nombre de phases qu'il est possible d'obtenir dans un système est donc une fonction croissante du nombre d'éléments. Ainsi, en augmentant ce dernier dans un alliage on est susceptible d'obtenir une microstructure multi-phasée de plus en plus complexe.

Les phases stables dans un alliage dans des conditions de pression et de température

1. Cette notation signifie que les éléments Cr, Fe, Co, Ni et Cu sont gardés en proportions équimolaires. La concentration molaire en Al varie selon la valeur de x . Ainsi, pour $x = 1$ on obtient l'alliage équimolaire à 6 éléments.

données sont obtenues en minimisant l'enthalpie libre G (aussi appelée énergie de Gibbs) du système. L'enthalpie libre molaire G_p d'une phase p est donnée par l'équation 2.1.

$$G_p = H_p - TS_p \quad (2.1)$$

Avec H_p l'enthalpie molaire de la phase p ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), T la température (K) et S_p l'entropie molaire de la phase p ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Pour une solution solide idéale, l'enthalpie est nulle et l'entropie peut être approximée par son terme configurationnel qui est donné par la formule de Boltzmann (eq. 2.2).

$$S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad (2.2)$$

Avec $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits et x_i la fraction molaire de l'élément i .

Ainsi, la base du concept imaginé par Yeh *et al.* est la suivante : l'entropie de configuration (eq. 2.2), qui est une fonction croissante du nombre d'éléments en présence, est susceptible de stabiliser la formation de solutions solides, (*i.e.* de baisser l'énergie de Gibbs de ces phase) [2].

2.1.2.2 Premières définitions : approche de Yeh

La première définition donnée par Yeh *et al.* se base sur les concentrations élémentaires du système. L'objectif est ici de maximiser l'entropie de configuration.

Première définition des AHEs : alliages composés de 5 éléments ou plus dont les concentrations sont comprises entre 5 et 35 at.% [2] (Fig. 2.1).

La deuxième définition proposée se base directement sur l'entropie de configuration et fait abstraction des concentrations élémentaires :

Deuxième définition des AHEs : alliages dont l'entropie de configuration idéale (eq. 2.2) est supérieure à $1,5R$ ($12,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [32]. On peut constater que cette deuxième définition est moins restrictive que la première en terme de composition (Fig. 2.1b).

Ces deux définitions soulèvent de nombreuses questions. En premier lieu, elles restent empiriques et ne reposent que sur la maximisation de l'entropie de configuration. De plus, les deux définitions sont quelques fois contradictoires car elles ne couvrent pas le même champ compositionnel (Fig. 2.1b). A ce titre, les conditions définies par Yeh sont assez arbitraires et limitées comme nous allons le montrer dans le paragraphe suivant.

2.1.2.3 Limites de l'approche de Yeh

Expériences remettant en cause le raisonnement de Yeh

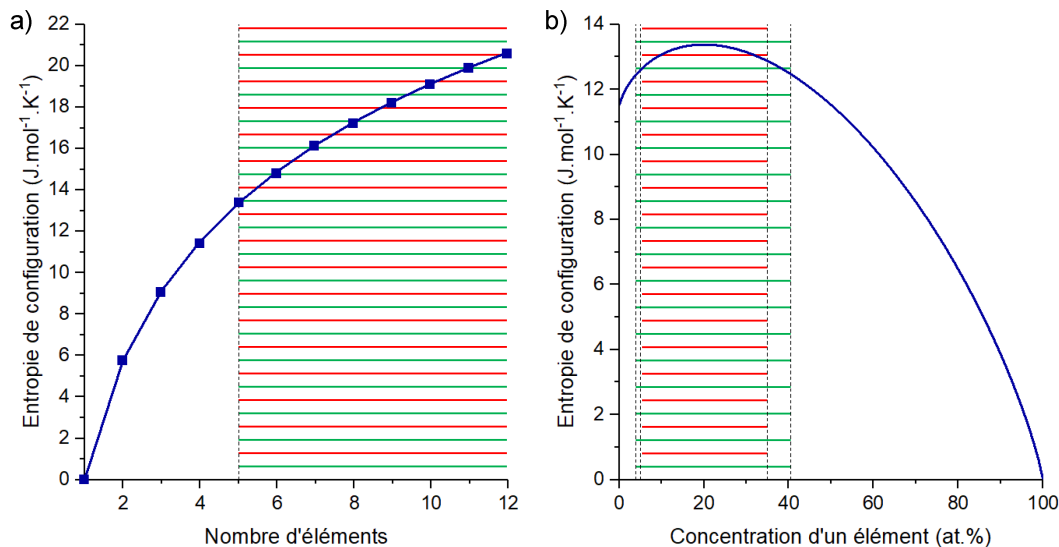


Figure 2.1 – Evolution de l'entropie de configuration théorique de la solution solide, a) pour un alliage équimolaire en fonction du nombre d'éléments, b) pour un alliage quinaire en fonction de la concentration d'un élément en conservant les autres éléments en proportion équimolaire. Les rayures rouges et vertes montrent le domaine de composition correspondant à la première définition et à la deuxième définition des AHES, respectivement.

De nombreuses études expérimentales contredisent la validité de l'approche de Yeh. On peut notamment citer l'étude de Cantor *et al.* qui a montré que le mélange de 20 éléments en proportions équimolaires amenait à un alliage multi-phasé malgré une entropie de configuration élevée, voisine de $3R$ [1].

Une autre approche, développée par Otto *et al.*, a été de caractériser 5 alliages dont un des éléments de l'alliage équimolaire CrMnFeCoNi a été remplacé par un autre de structure similaire [33]. Malgré une entropie de configuration élevée et égale à celle de l'alliage quinaire CrMnFeCoNi, tous les alliages présentent une microstructure multi-phasée avec la présence d'intermétalliques et de solutions solides (Fig. 2.2).

Manifestement, l'entropie de configuration n'apparaît pas comme un facteur prédictif dans la formation des solutions solides concentrées.

Critères de formation d'une solution solide réelle

La plupart des solutions solides (même binaires) ne sont pas idéales et ne peuvent donc pas être considérées comme équivalentes. Si pour la formation d'une solution solide idéale l'enthalpie de formation est nulle, ce n'est pas le cas pour la majorité des solutions solides. En effet, ce terme est fonction de la composition dans de nombreux systèmes binaires.

Par ailleurs, la contribution configurationnelle de l'entropie n'est pas la seule à prendre en compte [34]. En effet, les contributions électroniques, vibrationnelles et magnétiques peuvent contribuer de façon significative à l'entropie totale comme en témoigne l'étude de Ma *et al.* [35]. Ainsi, dans la plupart des solutions solides, l'entropie totale ne sera pas forcément maximisée à la composition équimolaire. On soulignera également que la formule de Boltz-

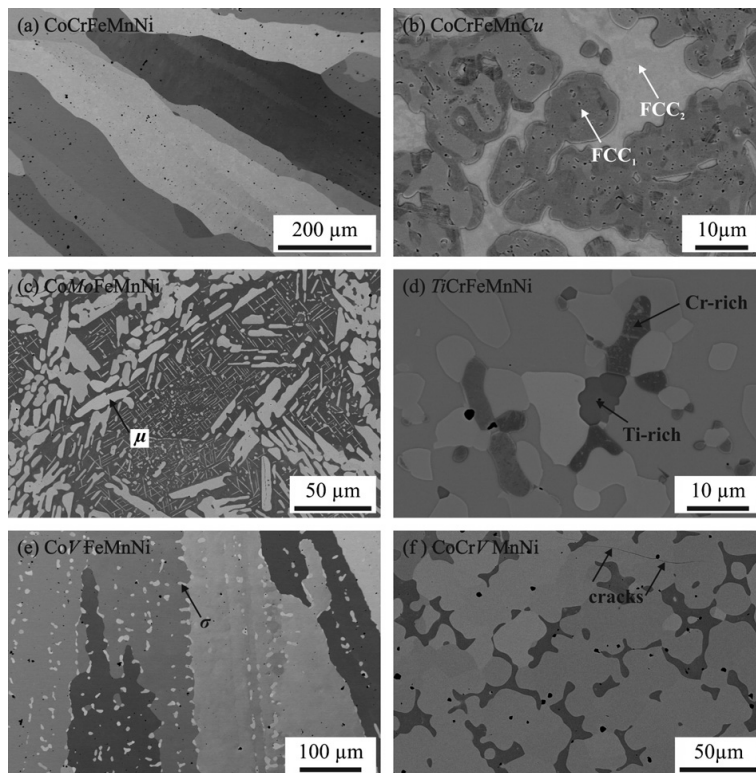


Figure 2.2 – Microstructures après recuit des 6 alliages étudiés par Otto *et al.* Les alliages ont été recuits à 1000°C pendant 3 jours sauf CrMnFeCoCu (c) qui a été recuit à 850°C [33].

mann n'est valable que pour un système parfaitement désordonné [36], ce qui exclut *de facto* la notion d'ordre à courte distance, très présent dans les systèmes concentrés complexes.

Ainsi, l'évolution de l'enthalpie libre de la solution solide en fonction de la composition peut être très différente du cas idéal. L'exemple d'un système binaire hypothétique A–B est donné en figure 2.3.

Dans cet exemple la courbe de l'enthalpie libre de la solution solide réelle est asymétrique. Si on considère le cas de la solution solide idéale, on constate qu'on ne stabilisera aucune phase intermétallique à la composition équimolaire, contrairement au cas non idéal. Ce raisonnement pour un système binaire peut parfaitement se généraliser à des systèmes plus complexes [37].

L'entropie de configuration théorique n'est donc pas le critère principal à considérer pour obtenir des solutions solides désordonnées, de nombreux paramètres thermodynamiques entrent en compte. De plus, les enthalpies de formation de nombreuses phases intermétalliques sont fortement négatives, ce qui rend difficile la formation de solutions solides uniques dans de nombreux systèmes. Senkov *et al.* ont analysé un grand nombre de compositions équimolaires grâce à la méthode Calphad [38]. Cette étude tend à montrer que le nombre de compositions formant une solution solide diminue avec le nombre d'éléments. Inversement, le nombre de phases intermétalliques augmente. Une autre étude, basée sur des critères plus empiriques et sur les enthalpies de mélanges binaires arrive aux mêmes conclusions [39]. Selon Troparevsky

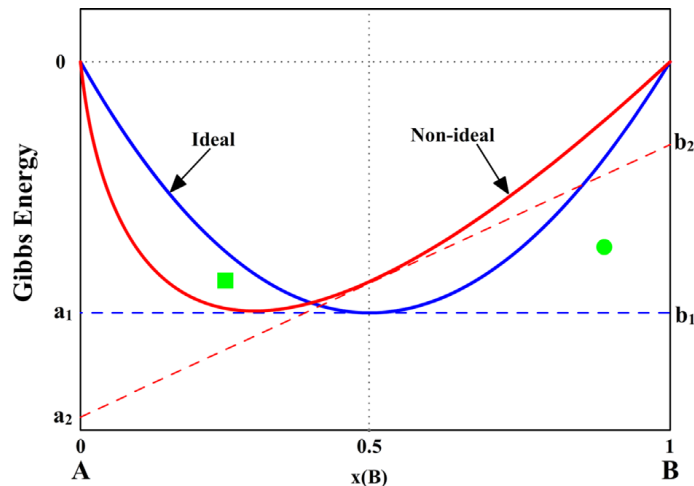


Figure 2.3 – Enthalpie libre des phases d'un système binaire A–B hypothétique. Deux cas sont envisagés pour la courbe de la solution solide : idéale (bleu) et non-idéale (rouge). Deux composés définis $A_{0.75}B_{0.25}$ et $A_{0.1}B_{0.9}$ sont représentés par un carré et un disque, respectivement. [37]

et al., l'addition d'éléments augmente la probabilité de former une phase intermétallique stable, ce qui contrebalancerait fortement les autres effets [40].

La stabilité finale d'une solution solide est donc issue d'une compétition entre l'entropie, l'enthalpie (eq. 2.1) et les énergies de formation des phases concurrentes en fonction de la température.

2.1.2.4 Nouvelle définition

Manifestement, l'entropie de configuration n'apparaît pas comme un facteur dominant dans la détermination de la stabilité des solutions solides, du moins pas dans la majorité des cas. Une autre définition qui n'est pas basée sur l'entropie de configuration doit donc être donnée aux AHEs. A l'heure actuelle, il est difficile de donner un critère objectif qui différencierait les AHEs des autres classes d'alliages que ce soit en termes de propriétés ou de composition. On peut, au mieux, donner une définition qualitative de ces alliages :

Définition qualitative des AHEs : alliages multi-composants concentrés pour lesquels la distinction entre éléments majoritaires et minoritaires n'est pas pertinente.

Il est désormais accepté par une grande partie de la communauté qu'un alliage ne peut être qualifié d'alliage à haute entropie que s'il forme une solution solide monophasée [34]. En effet, cela met l'accent sur la motivation initiale de produire des alliages monophasés. Dans le cas contraire, on préférera les dénominations Alliages Concentrés Complexes ou Alliages Compositionnellement Complexes (ACC).

2.1.3 Stabilité thermodynamique des solutions solides

2.1.3.1 Recherche de critères thermodynamiques empiriques

Par des approches basées sur les critères de Hume-Rothery, des critères empiriques ont été développés afin de prédire la formation de solutions solides dans des systèmes complexes et ainsi donner une définition qualitative aux AHEs. Plusieurs paramètres ont été considérés dans la littérature. Cependant, ces critères se sont révélés être d'une fiabilité très limitée. Ils sont explicités en détail dans l'annexe A.

2.1.3.2 Conception d'AHEs par la méthode Calphad

La méthode Calphad (Calculation of Phase Diagrams) est une méthode semi-empirique de description des énergies de Gibbs des phases d'un système donné. Il s'agit ainsi d'une méthode prédictive des phases présentes à l'équilibre thermodynamique. Elle est présentée en détail dans la partie 3.1.1.

Cette méthode a montré sa capacité à prédire les domaines de solution solide dans certains systèmes. A titre d'exemple, le domaine de solution solide cfc a été évalué dans le système Cr-Mn-Fe-Co-Ni à l'aide de cette méthode puis évalué expérimentalement avec douze alliages pour des résultats très satisfaisants et a permis de montrer les effets déstabilisateurs des éléments Cr et Mn [41]. Cette étude a démontré la puissance de cette méthode de par sa capacité à permettre l'exploration rapide d'un système multi-élémentaire. Abu-Odeh *et al.* ont comparé les prédictions d'une base de données commerciale (TCHEA1) à 216 alliages de la littérature et ont identifié un taux de succès de 71% [42], ce qui est remarquable sachant que la plupart des alliages considérés étaient étudiés bruts de coulée et donc hors-équilibre thermodynamique.

Il s'agit actuellement de la méthode la plus fiable pour évaluer l'existence de solutions solides car elle prend en compte les spécificités de chaque système. Toutefois, elle demande une évaluation critique des sous-systèmes binaires et ternaires. Elle est donc compliquée à utiliser de manière exploratoire dans des systèmes mal connus [43]. Ainsi, la base de données commerciale TCHEA développée par Thermo-Calc donne des prédictions correctes pour le système Cr-Mn-Fe-Co-Ni, et est néanmoins beaucoup moins performante lorsqu'on ajoute certains éléments, comme le molybdène [44]. Pour cette raison, les critères empiriques sont encore nécessaires pour l'exploration de certains systèmes, en particulier pour les AHEs cc basés sur les métaux réfractaires [45]. Dans certains cas où la fiabilité des bases de données disponibles n'est pas assurée, une combinaison de critères empiriques et de la méthode Calphad a été utilisée pour concevoir des AHEs [46, 47].

2.1.4 Effets de coeur associés aux AHEs

Quatre "effets de coeur" décrits par Yeh [48] sont souvent cités pour décrire la spécificité des AHEs.

2.1.4.1 Haute Entropie

Les AHEs, possèdent intrinsèquement une haute entropie configurationnelle et sont censés posséder des microstructures simples par rapport à la complexité attendue d'un système multi-constituants (cf. 2.1.2.2).

2.1.4.2 Distorsion de réseau

Les différences de taille atomique des constituants des AHEs implique une distorsion élastique du réseau cristallin (Fig. 2.4). Ces distorsions sont considérées comme plus fortes que dans les alliages conventionnels et contribueraient au durcissement des AHEs [48]. Cependant, les études expérimentales sur ce sujet sont rares.

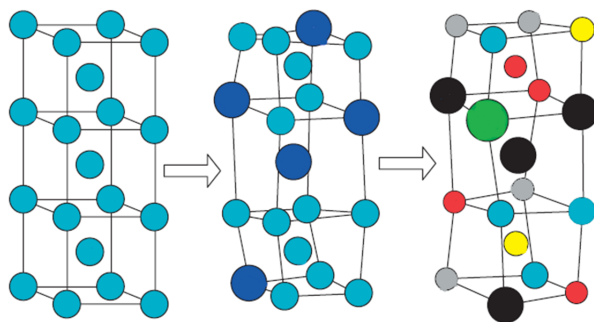


Figure 2.4 – Illustration de la distorsion croissante hypothétique d'un réseau cc avec le nombre de constituants (adapté de [49]).

Owen *et al.* ont utilisé la diffraction des neutrons afin d'évaluer cet effet. Ils ont comparé six alliages monophasés cfc : trois alliages binaires Cr–Ni, un alliage ternaire Cr–Co–Ni et l'alliage quinaire CrMnFeCoNi [50]. Aucun des pics de Bragg ne présente un amortissement prononcé, synonyme d'une distorsion de réseau importante, et les données obtenues ne permettent pas de montrer une quelconque différence entre les alliages considérés. Par conséquent, la distorsion de réseau est probablement faible dans les AHEs cfc. Cette étude est en bon accord avec celles de Tong *et al.* et l'utilisation d'un rayonnement X synchrotron pour caractériser la diffraction de deux familles d'alliages :

- Solutions solides cfc basées sur le système Cr–Mn–Fe–Co–Ni [51]
- Solutions solides cc basées sur le système Ti–V–Zr–Nb–Mo–Hf–Ta–W–Re [52]

La distorsion de réseau est caractérisée par la grandeur $\varepsilon_{1er} = (a_{1er} - a_{moy})/a_{moy}$ avec a_{1er} le paramètre de maille local (ajusté entre 1,5 et 3 Å) et a_{moy} le paramètre de maille global. Des exemples de valeurs obtenues par Tong *et al.* sont données dans le tableau 2.1

Tong *et al.* montrent que la distorsion de réseau n'est pas corrélée au nombre d'éléments d'alliages. De manière générale, les valeurs de distorsion de réseau obtenues sont beaucoup plus faibles dans les alliages cfc que dans les cc. Cependant, pour les alliages cc, on observe une forte distorsion de réseau en présence de Zr et/ou Hf et une valeur proche des alliages cfc en leur absence (tableau 2.1).

Composition	Structure	$\varepsilon_{1er}(\%)$	Réf.
CrCoNi	cfc	0.23	[51]
CrFeCoNi	cfc	0.04	[51]
CrMnFeCoNi	cfc	0.24	[51]
TiZrNbHfTa	cc	0.91	[52]
TiZrNbHf	cc	2.39	[52]
VNbTaW	cc	0.32	[52]
TiVNBaTaRe	cc	0.02	[52]
TiVNBaMoTaW	cc	0.21	[52]

Tableau 2.1 – Exemples de valeurs de distorsion de réseau de trois AHEs cfc et cinq AHEs cc mesurées par rayonnement synchrotron.

Ces deux études montrent également que le paramètre δ_r (eq. A.1) n'est pas corrélé à une déformation du réseau cristallographique. Il ne s'agit donc pas d'un bon indicateur pour la caractériser bien qu'elle soit souvent caractérisée par ce paramètre [51, 52].

2.1.4.3 Diffusion ralentie

Il s'agit sans doute de l'effet qui a suscité le plus d'enthousiasme dans la communauté. En effet, les conséquences de cet effet pouvant offrir des propriétés intéressantes aux matériaux en question pour des applications à haute température.

Le phénomène de diffusion ralentie est souvent expliqué par le caractère concentré et aléatoire de la répartition des éléments sur le réseau dans les AHEs. Ceci peut se traduire par une fluctuation de barrières énergétiques pour la diffusion substitutionnelle (sauts de lacunes) et ainsi ralentir les phénomènes diffusifs. Cet effet aurait aussi un rôle dans la stabilisation des solutions solides en ralentissant la décomposition de ces dernières.

La diffusion est un phénomène dû à un gradient de potentiel chimique qui peut souvent s'apparenter à un gradient de concentration. Il existe deux moyens simples d'évaluer la diffusion :

- Auto-diffusion d'éléments dans un alliage défini qui caractérise la diffusion en l'absence de gradient chimique. Elle se caractérise généralement à l'aide de radio-traceurs.
- Interdiffusion d'éléments qui caractérise la diffusion en présence d'un gradient de concentration. Elle se caractérise généralement en mesurant l'évolution du gradient dans un couple de diffusion.

La mesure du coefficient d'interdiffusion est rendue complexe par le nombre d'éléments important que contiennent les AHEs. En effet, Il n'existe pas de moyen d'exprimer la dépendance en composition de la matrice de diffusion à partir d'un profil de concentration arbitraire lorsque le nombre de composants excède 3 [53]. Pour essayer de contourner cette

problématiques, des méthodes telles que l'étude de pseudo-binaires et pseudo-ternaires ont été développées afin de déterminer les coefficients d'interdiffusion de deux ou trois éléments en présence d'autres éléments dont les concentrations sont constantes [54].

La première étude de diffusion a été menée par Tsai *et al.* sur le système Cr–Mn–Fe–Co–Ni en utilisant la méthode des pseudo-binaires [55]. Cette étude conclut que la diffusion est bien ralentie dans l'alliage équimolaire CrMnFeCoNi en comparaison avec des alliages conventionnels. Cependant, la méthode de calcul des coefficients d'interdiffusion utilisée dans cet article a été sujette à controverses et est encore sujette à débat [56–58].

En ce qui concerne les études de traceurs, les plus marquantes sont sans doute celles conduites par Vaidya *et al.* qui sont consacrées aux alliages CrMnFeCoNi et CrFeCoNi [59,60]. Ces auteurs ont mis en évidence que le coefficient de diffusion est plus faible dans le quaternaire CrFeCoNi que dans le quinaire CrMnFeCoNi à température équivalente. Cependant, ils ont trouvé la relation inverse lorsque la température normalisée par la température de fusion (température homologue) est considérée.

Dans le même registre, Kottke *et al.* ont étudié la diffusion volumique de traceurs dans les alliages $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$, $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{60}$ et $\text{Cr}_2\text{Mn}_2\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Ni}_{92}$ (at.%), permettant ainsi de caractériser l'évolution de la diffusion dans les alliages dilués jusqu'aux AHEs [61]. Sur une échelle de température normalisée par la température de fusion (température homologue), les coefficients de diffusion de $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$ sont plus faibles d'un ordre de grandeur que pour $\text{Cr}_2\text{Mn}_2\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Ni}_{92}$ (Fig. 2.5).

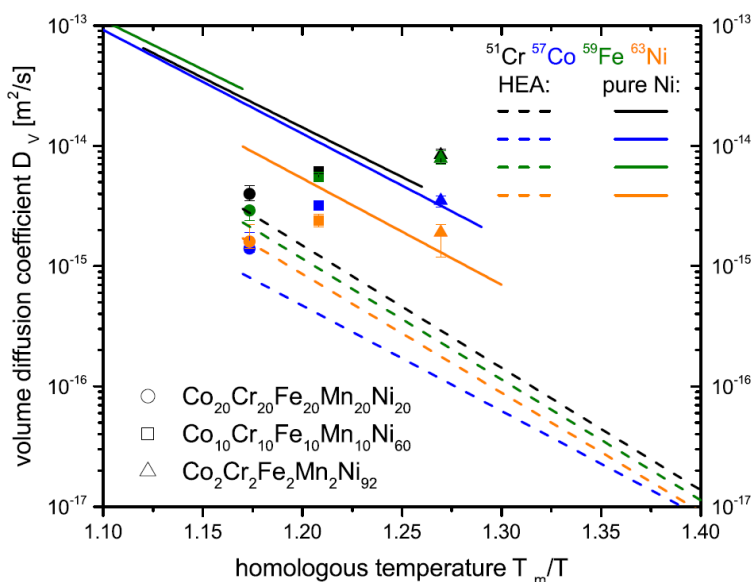


Figure 2.5 – Diffusion de Cr, Co, Fe et Ni en fonction de la température homologue avec T_m la température de fusion de l'alliage et T la température de recuit [61]. Les coefficients de diffusion dans les alliages $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$, $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{60}$ et $\text{Cr}_2\text{Mn}_2\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Ni}_{92}$ sont comparés à leurs valeurs dans le nickel pur.

Par ailleurs, on notera l'étude menée par Zhang *et al.* dans laquelle une base de données de mobilité a été développé pour le système Cr–Mn–Fe–Co–Ni grâce à la méthode Calphad [62].

Les résultats suggèrent qu'il n'y a aucune corrélation entre le nombre de composants et la vitesse de diffusion.

Dabrowa *et al.* ont étudié la diffusion dans le système Co-Cr-Fe-Mn-Ni ainsi que dans certains de ses sous-systèmes quaternaires [63]. Dans tous les alliages considérés, le manganèse est systématiquement l'élément présentant le coefficient de diffusion le plus élevé. A l'inverse, lorsqu'on considère la température homologue, les alliages contenant du Mn sont tous ceux qui présentent la diffusion la plus lente. Les auteurs attribuent alors le ralentissement de la diffusion à la présence de Mn. A la lumière de cette hypothèse, on peut alors expliquer la diffusion ralentie dans CrMnFeCoNi par rapport à CrFeCoNi [60], à Cr₁₀Mn₁₀Fe₁₀Co₁₀Ni₆₀ et à Cr₂Mn₂Fe₂Co₂Ni₉₂ [61] (Fig. 2.5).

Plusieurs hypothèses ont été présentées par Divinski *et al.* pour expliquer ce phénomène [58]. Le premier constat dressé par Divinsky est que le ralentissement de la diffusion induit dans l'alliage CrMnFeCoNi est similaire à celui de la mise en ordre d'un réseau cfc vers la formation de la structure L1₂ (par exemple Ni₃Al) (Fig. 2.6). Les éléments qui diffusent le plus lentement (Co et Ni) présentent peut-être une tendance à la mise en ordre expliquant le ralentissement de la diffusion. La deuxième hypothèse est qu'une grande force attractive existe entre les lacunes et les atomes de Mn, augmentant ainsi la vitesse de diffusion de cet élément. De cette manière, les atomes de Mn formeraient un réseau percolant permettant le transport de lacunes, gagnant ainsi une compétition avec les atomes de Ni et Co. Cette hypothèse expliquerait la spécificité du manganèse mise en évidence par Dabrowa *et al.* [63].

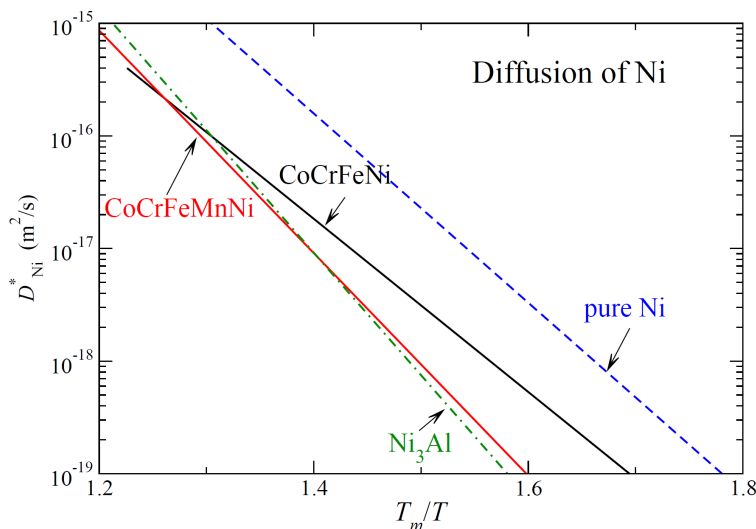


Figure 2.6 – Evolution du coefficient d'auto-diffusion du Ni dans le nickel pur, dans les alliages CrMnFeCoNi, CrFeCoNi et dans le composé stoechiométrique Ni₃Al [58].

Ces raisonnements sont bien sûr à considérer avec précaution. En effet, l'effet de la diffusion ralentie des alliages concentrés disparaît lorsque l'on ne considère plus la température homologue mais la température absolue.

A l'heure actuelle, la diffusion n'a été évaluée que dans la famille d'AHes cfc et majoritairement sur le système Cr-Mn-Fe-Co-Ni [53,64], ce qui empêche d'avoir une vue d'ensemble

de ce phénomène pour l'ensemble des AHEs. Cependant, la diffusion dans cette famille d'alliages est désormais bien documentée. La grande majorité des études conclut que la diffusion n'est pas ralentie dans les AHEs en tant que classes d'alliages. Cependant, les constituants et leurs concentrations respectives permettent d'obtenir des alliages qui présentent un ralentissement de la diffusion en considérant la température homologue.

2.1.4.4 Effet cocktail

L'effet cocktail est désigné comme étant une synergie entre les constituants résultant de la combinaison de ces derniers. Cet effet n'a pas de définition concrète mais étend quelque peu la notion d'alliage dans lequel des propriétés excédant la somme des propriétés des constituants sont observées et recherchées.

2.1.4.5 Des effets de coeur remis en question

Plus de 14 ans après avoir été formulés par Yeh [48], les effets de coeur cités ne semblent pas être des caractéristiques des AHEs mais plutôt des constituants chimiques choisis. De ces quatre effets, le plus tangible est donc sans doute celui qui est le plus vague : l'effet cocktail, qui met en avant les nombreuses interactions entre constituants pouvant produire des propriétés remarquables dans des systèmes complexes.

2.1.5 Familles d'AHEs

Il existe plusieurs manières de classer les AHEs. On choisit ici de les classer par structure (tableau 2.2).

Structure	<i>cubique à faces centrées</i>	<i>cubique centré</i>	<i>hexagonal compact</i>
Type d'éléments	Métaux de transition 3d	Métaux refractaires	Lanthanides et métaux précieux
Principaux éléments	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W	Gd, Tb, Dy, Tm, Lu
Exemple(s) de solution solide "modèle"	CrMnFeCoNi	TiZrNbHfTa	GdTbDyTmLu MoRhRuPd

Tableau 2.2 – Familles d'AHEs classés par structure.

La famille la plus étudiée est historiquement celle basée sur les métaux de transition 3d et qui donne majoritairement des solutions solides de structure cfc. Dans cette famille-là, le système quinaire Cr–Mn–Fe–Co–Ni a beaucoup été étudié car il comporte la première solution solide quinaire à avoir été mise en évidence [1]. De plus, ce système comporte un domaine de solution solide très large [41, 65] ce qui en fait un système de choix pour étudier la transition des propriétés des éléments purs jusqu'aux AHEs [61, 66, 67].

La deuxième famille en ordre de popularité est la famille des métaux refractaires formant

une structure cc [68]. La solution solide la plus étudiée est sans doute TiZrNbHfTa qui a été mise en évidence en 2011 par Senkov *et al.* [69]. Cette dernière est souvent considérée comme modèle. Depuis, cette famille fait l'objet d'une attractivité croissante, notamment due aux propriétés mécaniques des alliages de cette dernière [45] (cf. 2.1.6), et a ouvert la voie à un nombre désormais important d'alliages de ce type.

2.1.6 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont en grande partie ce qui fait l'intérêt des AHEs. En effet, malgré la difficulté de mettre en évidence certains effets qui leur ont été attribués (cf. 2.1.4), il est incontestable que leurs propriétés mécaniques sont attractives. Puisque la présente étude se focalise sur des systèmes cfc, nous nous intéresserons davantage aux propriétés mécaniques de cette famille d'alliage. Une rapide comparaison sera faite avec les AHEs de structure cc.

2.1.6.1 AHEs à structure cfc

Alliage équimolaire CrMnFeCoNi

Cet alliage a été le plus étudié d'un point de vue des propriétés mécaniques. Il possède une limite élastique relativement modeste à température ambiante mais est doté d'une ductilité importante [70, 71]. Les propriétés mécaniques de cet alliage se détériorent rapidement avec l'augmentation de la température (Fig. 2.7a). En revanche, on constate une augmentation de la limite d'élasticité ainsi que de l'allongement à la rupture en diminuant la température jusqu'à celle de l'azote liquide (77 K) [70, 72]. Cet alliage possède des propriétés mécaniques exceptionnelles aux températures cryogéniques, et qui sont associées à une diminution de l'énergie de faute d'empilement jusqu'à des valeurs négatives, permettant ainsi d'activer des mécanismes de nano-maclage [73–75].

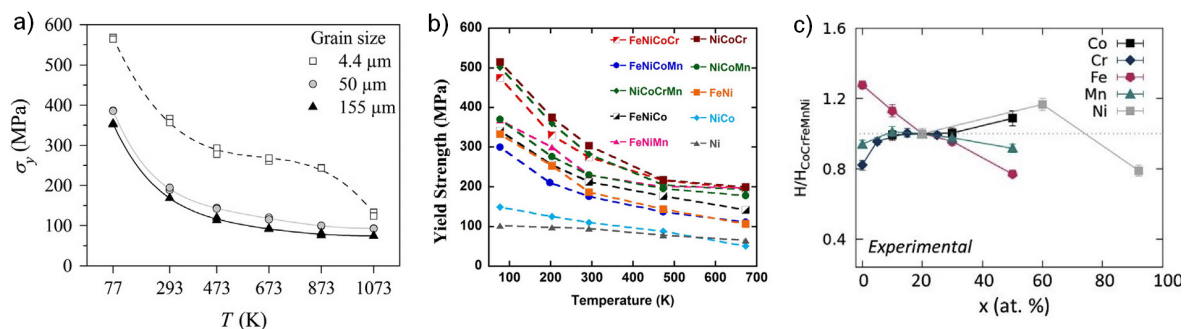


Figure 2.7 – a) Evolution de la limite d'élasticité de CrMnFeCoNi en fonction de la température pour différentes tailles de grains [70]. b) Evolution de la limite d'élasticité de plusieurs alliages équimolaires du système Cr–Mn–Fe–Co–Ni en fonction de la température (taille de grains comprise entre 24 et 48 μm). [76]. c) Evolution de la nano-dureté de la solution solide autour de la composition équimolaire en fonction de la concentration x de l'élément considéré en gardant les autres éléments en proportion équimolaire [67].

Alliages du système Cr–Mn–Fe–Co–Ni

Wu *et al.* ont évalué les propriétés mécaniques en traction de plusieurs alliages équimolaires du système Cr–Mn–Fe–Co–Ni [76]. De toutes ces compositions, l'alliage ternaire CrCoNi est celui possédant les propriétés mécaniques les plus intéressantes (Fig. 2.7c), avec une limite élastique et une élongation à rupture plus importante que les autres alliages.

Laurent-Brocq *et al.* se sont intéressés à l'évolution des propriétés mécaniques en nano-indentation de CrMnFeCoNi avec la concentration en Ni tout en gardant les autres éléments en proportion équimolaire [66]. Considérant 10 compositions (toutes monophasées cfc) avec différentes valeurs de x dans $\text{Cr}_{25-\frac{x}{4}}\text{Mn}_{25-\frac{x}{4}}\text{Fe}_{25-\frac{x}{4}}\text{Co}_{25-\frac{x}{4}}\text{Ni}_x$, l'alliage qui présente la dureté la plus importante est $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{60}$. Une deuxième étude est venue compléter ces données avec l'évolution de la nano-dureté en fonction de la composition des autres éléments [67]. Là aussi, l'optimum des propriétés mécaniques n'est pas non plus obtenu à la composition équimolaire (Fig. 2.7c). L'alliage quaternaire sans fer CrMnCoNi présente la dureté la plus élevée parmi ce choix de compositions.

En conclusion, ces études montrent bien que le durcissement par solution solide ne dépend pas du nombre d'éléments ni même du caractère concentré de ces dernières. Il s'agit plutôt de la nature des éléments et de leurs concentrations respectives qui déterminent les propriétés mécaniques [67].

Comportement en fluage

Les propriétés en fluage de la solution solide CrMnFeCoNi ont été, dans un premier temps, évaluées par nano-indentation [77, 78]. Les résultats semblent indiquer que la montée de dislocations est le mécanisme prédominant dans ces alliages à des températures intermédiaires (300-600°C) [78].

Kang *et al.* ont étudié le fluage en tension uniaxiale de l'alliage CrMnFeCoNi entre 535 et 650°C et ont montré une transition de mécanismes de déformation : montée de dislocations à faibles contraintes et glissement visqueux à plus hautes contraintes [79]. Selon les auteurs, la transition est due à l'influence du chrome qui possède le plus grand rayon atomique des cinq éléments. He *et al.* ont constaté l'apparition d'un mécanisme de montée des dislocations pour des contraintes plus élevées [80]. Selon Chokshi, un nombre important de changement de mécanismes est à prévoir dans ces alliages [81]. Cependant, il est difficile d'évaluer les mécanismes de fluage en relation avec les modèles classiques car cet alliage est connu pour voir sa microstructure se décomposer à des températures inférieures à 800°C [82]. Ainsi, Lee *et al.* ont mis en évidence la précipitation de particules de chrome à proximité des dislocations durant le fluage ainsi que de phase σ dans la solution solide [83].

On notera l'étude de Gadelmeier *et al.* comme étant la plus complète sur la question. Ces auteurs ont évalué la résistance en fluage de monocristaux de l'alliage CrMnFeCoNi et l'ont comparée à celle du nickel pur sur une large plage de température (700 à 1200°C) [84]. Les auteurs montrent que, à 700°C, la contrainte nécessaire pour atteindre la même vitesse de déformation est supérieure de 80 MPa pour l'alliage CrMnFeCoNi en comparaison avec

le nickel pur. Cependant, cet écart se réduit en augmentant la température et les deux matériaux ne montrent plus aucune différence à 1200°C [84]. Ce résultat est prometteur pour l'application de ces alliages à des températures comprises entre 700°C et 1000°C. Néanmoins, on notera que l'absence de comparaison avec des solutions solides intermédiaires entre la composition CrMnFeCoNi et le nickel pur ne permet pas réellement de conclure.

Les mécanismes de fluage de l'alliage CrCoNi ont été étudiés à plus haute température (700-800°C) par Xie *et al.*. A ces températures, le mécanisme de montée de dislocations semble prépondérant, avec une énergie d'activation assez importante : 370 kJ·mol⁻¹ [85] qui est une valeur supérieure à l'énergie d'activation de la diffusion des éléments. Les auteurs concluent à une meilleure résistance au fluage de cet alliage comparé à CrMnFeCoNi qui pourrait être due à la formation d'ordre à courte distance.

De manière générale, les modèles classiques de fluage des solutions solides sont basés sur l'interaction entre solutés et solvants [86] et sont donc à reconsidérer pour comprendre les mécanismes en jeu dans ces alliages concentrés. Pour pouvoir modéliser le comportement en fluage de ces alliages, Kang *et al.* ont considéré l'influence de chaque élément séparément par rapport à un milieu moyen avec de bons résultats [79].

Alliages issus d'autres systèmes

D'autres systèmes formant des solutions solides cfc ont été étudiés, notamment avec les métaux nobles. A titre d'exemple, on citera, le système Ni-Cu-Pd-Pt-Au, l'alliage équimolaire quinaire ainsi que ses 5 sous-alliages équimolaires quaternaires forment des solutions solides cfc [87]. Récemment, Thiel *et al.* ont montré que l'alliage équimolaire Ni-CuPdPtAu de ce système possède des propriétés mécaniques supérieures à celles de l'alliage CrMnFeCoNi à température ambiante [88].

2.1.6.2 Comparaison avec les AHEs à structure cc

De manière générale, les solutions solides cc possèdent des propriétés mécaniques intéressantes dues à une friction de réseau bien plus importante que dans les cfc [89]. Cependant, cette force de réseau limite fortement la ductilité. Les mécanismes de déformation dans l'alliage TiZrNbHfTa ont été étudiés par Lilensten *et al.* à température ambiante [90]. Cette étude a montré que la présence d'une solution solide concentrée a un rôle primordial dans le durcissement des AHEs cc avec la création de nombreux obstacles à courte distance, entravant ainsi le glissement des dislocations. Compte tenu des températures de fusion élevées pour ces éléments réfractaires, on peut s'attendre à de bonnes propriétés mécaniques à chaud (Fig. 2.8). Cependant, le durcissement observé résulte d'interactions à courte distance et est donc thermiquement activé. Une baisse importante des propriétés mécaniques est ainsi attendue à des températures plus élevées [45, 68].

En conclusion, les solutions solides cc ont des propriétés mécaniques à haute température bien supérieures aux solutions solides cfc ce qui en font des candidats de choix pour des applications à haute température. Toutefois, une faible ductilité à température ambiante pour

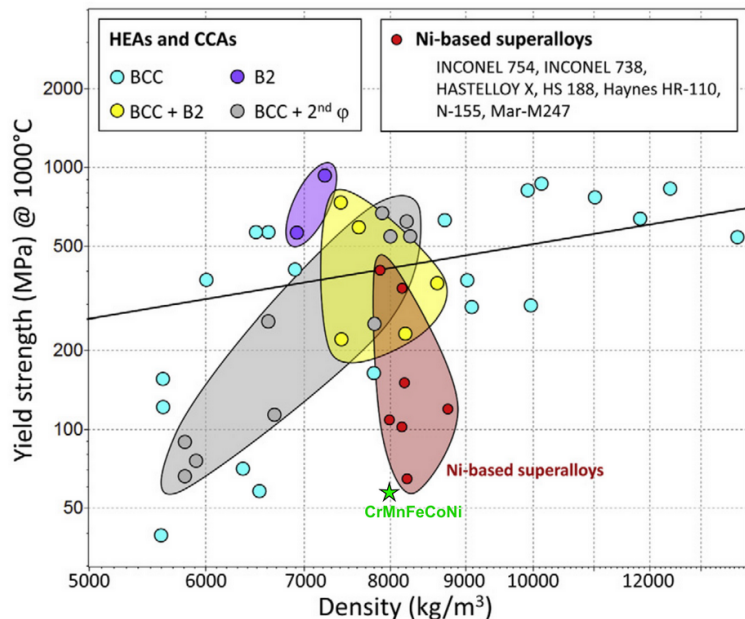


Figure 2.8 – Limite d'élasticité à 1000°C vs masse volumique pour les AHEs cc basés sur les éléments réfractaires, solutions solides cc avec précipitation et superalliages base Ni [91]. L'alliage équimolaire CrMnFeCoNi a été rajouté avec la limite d'élasticité mesurée par Gali *et al.* [71] et la masse volumique mesurée à l'ICMPE par la méthode d'Archimède.

certaines compositions, une résistance à l'oxydation limitée ainsi qu'une masse volumique importante limitent fortement les possibilités d'application de la plupart de ces alliages [68]. En comparaison, la force des AHEs de structure cfc réside dans leur excellent compromis entre résistance mécanique, ductilité et ténacité. A ce titre, elles présentent des dispositions indéniables à devenir hôtes d'une (ou plusieurs) phase(s) durcissante(s).

2.1.7 Conclusion

Après 16 ans d'étude des alliages à haute entropie, il semble que leur force réside plus dans leur adaptabilité que dans leur spécificité. En effet, peu de mécanismes propres à cette classe d'alliages ont été mis en évidence mais le concept de base invite à explorer des systèmes complexes, permettant ainsi d'obtenir un large éventail de compositions chimiques amenant une grande adaptabilité de nombreuses propriétés. Les AHEs permettent ainsi de revisiter et d'élargir la notion d'alliage, tout en soulevant l'aspect crucial de l'exploration des domaines compositionnels. En effet, le nombre de compositions croît exponentiellement avec le nombre d'éléments. Cet effet est illustré dans la table 2.3 où un système de n éléments décrits avec un pas de 5 at.% est considéré. Les grandes étendues compositionnelles qu'offrent ce concept requièrent plus que jamais l'utilisation de techniques numériques afin de pouvoir explorer ces alliages de manière optimale.

Nombre d'éléments	2	3	4	5	6	7	8
Nombre de compositions	21	231	1 771	10 626	53 130	230 230	888 030

Tableau 2.3 – Evolution du nombre de compositions nécessaires à l'exploration d'un système comportant n éléments avec un pas de 5 at.%. La méthode de calcul est donnée en annexe B

2.2 Alliages Concentrés Complexes

On considérera ici comme ACC tout alliage répondant à la définition qualitative donnée dans la partie 2.1.2.2 et qui, de surcroît, est multi-phasé. Pour lever l'ambiguïté de la température considérée, on ajoutera qu'il devra être conçu pour être multi-phasé. En effet, la plupart des AHEs sont multi-phasés après des recuits plus ou moins longs à température intermédiaire, y compris l'alliage CrMnFeCoNi [82].

2.2.1 Introduction

Les solutions solides cfc sont loin des standards nécessaires pour pouvoir être utilisées comme matériaux haute température pour l'aérospatiale [14], notamment en termes de propriétés mécaniques (cf. 2.1.6). Ainsi, la présence d'une phase durcissante est nécessaire pour répondre à des sollicitations mécaniques à température élevée. De nombreuses études ont été consacrées à l'addition d'éléments supplémentaires dans des solutions solides connues pour permettre la précipitation d'une seconde phase durcissante. Cette tâche est particulièrement délicate dans les AHEs de par la complexité chimique des systèmes. En effet, la composition chimique doit être adaptée avec soin afin d'obtenir la précipitation souhaitée ainsi que de contrôler sa taille et sa morphologie tout en évitant les phases fragilisantes. A ce titre, de nombreux types de précipitation ont été observés et étudiés dans des systèmes complexes.

2.2.2 Alliages multi-phasés comportant une ou plusieurs solution(s) solide(s) cfc

Dans sa toute première première publication qui a défini le concept d'alliage à haute entropie, Yeh *et al.* ont mis en évidence la formation de microstructures spinodales de type cc+B2 (Fig. 2.9a) dans la série d'alliages $Al_xCrFeCoNiCu$ bruts de coulée [2]. Ces alliages permettent d'obtenir des propriétés mécaniques intéressantes grâce à la présence de nano-précipités. Depuis, la possibilité de pouvoir contrôler la microstructure de ce système à travers l'ajout contrôlé de Cu et Al a été envisagée [92]. Cependant, la limite d'élasticité de ces alliages se dégrade rapidement avec l'augmentation de la température [2]. Des microstructures similaires ont été observées dans le système $Al_xCrMnFeCoNi$ par He *et al.* avec présence de deux phases désordonnées de structure cfc et cc avec précipitation de phase B2 [93]. Ces microstructures ressemblent alors fortement aux aciers austéno-ferritiques (aussi appelés aciers duplex), connus pour leur grande limite élastique et leur bonne résistance en fatigue [31].

2.2.3 Précipitation de phases intermétalliques dans des solutions solides cfc

De nombreuses auteurs se sont intéressés à la précipitation de composés intermétalliques dans des solutions solides cfc. En effet, ces phases ordonnées possèdent une résistance mécanique importante, permettant d'obtenir un durcissement conséquent.

Liu *et al.* ont montré que l'ajout de Mo dans l'alliage de Cantor sans Mn permet d'obtenir la précipitation des phases σ et μ (Fig. 2.9b) qui augmentent considérablement la limite d'élasticité sans trop sacrifier la ductilité de l'alliage [94].

Laplanche *et al.* ont montré que l'augmentation de la quantité de Cr dans l'alliage équimolaire CrMnFeCoNi permet d'obtenir la précipitation de la phase σ à des températures supérieures à 1000°C [95]. Le même effet est aussi constaté dans l'alliage sans Mn [96]. L'ajout de V dans la même base permet aussi de faire apparaître cette phase [97]. L'ajout conjoint de Cr et V permet alors d'adapter la fraction volumique de phase σ mais réduit considérablement la ductilité des alliages.

L'ajout de Nb peut également donner lieu à la précipitation de phases intermétalliques, comme en témoigne l'étude de Sunkari *et al.* avec la présence d'une phase ε (D0₁₉) de taille nanométrique dans une matrice cfc (Fig. 2.9c) [98]. Toutefois, la présence de Nb favorise l'apparition de phases de Laves qui réduisent considérablement la ductilité de l'alliage (Fig. 2.9d). On notera aussi que He *et al.* ont réussi à faire précipiter la phase de structure D0₂₂ dans une matrice cfc par l'addition de Nb dans une base CrFeCoNi₂ [99]. Cette phase, également appelée γ'' dans la communauté des superalliages, renforce de nombreux superalliages tels que l'Inconel 718 [20]. Cependant, cette phase est par nature métastable : elle se décompose en phase δ orthorhombique après une exposition prolongée à haute température, menant à une détérioration des propriétés mécaniques.

Une autre voie digne d'intérêt est l'addition d'Al permettant la précipitation d'une phase ordonnée de type B2. Elle n'est cependant pas facile à faire apparaître comme l'ont montré Dasari *et al.* dans le système Al–Co–Cr–Fe–Ni avec la composition Al_{0.5}CrFeCo_{1.5}Ni_{1.5} [100]. Alors que la phase B2 était visée, une précipitation métastable de la phase L1₂ est constatée, l'absence de B2 étant due au manque de sites de germination hétérogène dans la matrice. Après un traitement thermo-mécanique de type laminage/recristallisation, les auteurs sont parvenus à obtenir une microstructure cfc+B2 (Fig. 2.9e). L'alliage obtenu présente une limite élastique de 780 MPa pour une déformation totale de 20% en traction. Les propriétés mécaniques à haute température restent encore une grande inconnue sur ce type de systèmes. Néanmoins, la phase B2 présente un intérêt particulier dans le cadre de l'étude de précipitations complexes du fait de sa grande étendue compositionnelle avec de nombreuses substitutions possibles, notamment dans le système Al–Mn–Fe–Co–Ni–Cu [101].

Les additions conjointes d'Al et de Ti permettent de faire précipiter la phase de structure L1₂ (aussi appelée γ'), principale précipitation dans les superalliages base-Ni (cf. 1.3). Daoud

et al. ont montré pour la première fois la possibilité d'obtenir une microstructure cfc+L1₂ dans un ACC de composition Al₈Cr₁₇Fe₁₇Co₁₇Ni₃₃Cu₈ [102]. Yeh *et al.* ont plus tard fusionné les appellations AHEs et superalliages base-Ni pour parler "superalliage à haute entropie" [103]. Il s'agit ici de donner de la visibilité aux AHEs en exploitant la possibilité d'obtenir des microstructures très proches de celles des superalliages dans des systèmes complexes (Fig. 2.9f). Il s'agit désormais de la précipitation qui a été la plus étudiée dans la littérature.

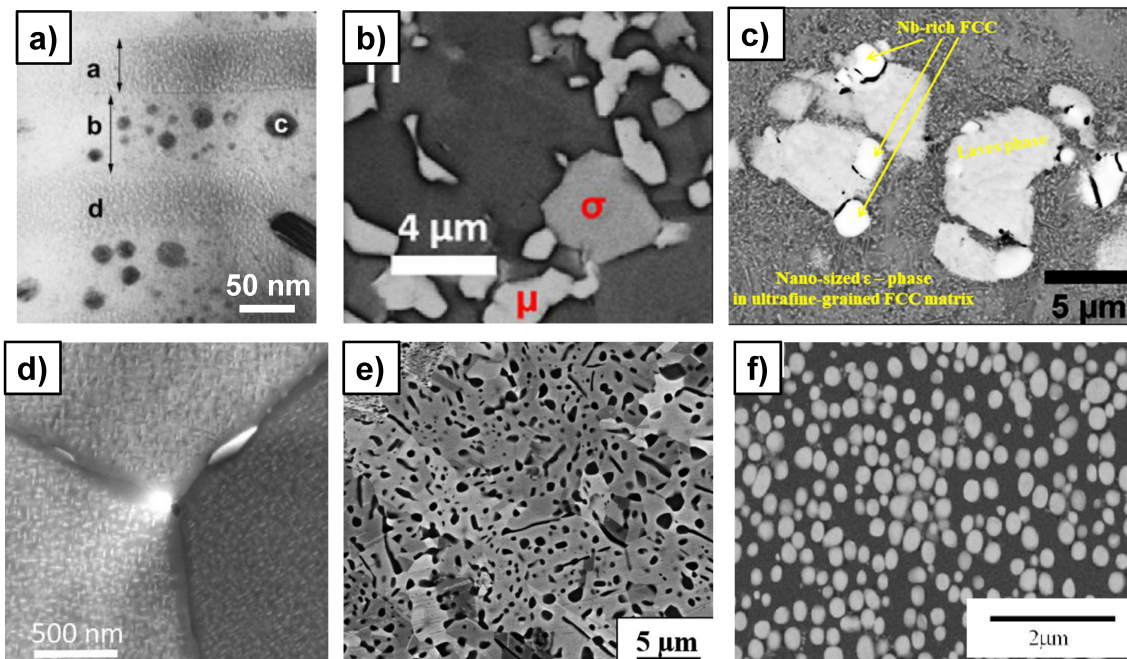


Figure 2.9 – Panel de microstructures multi-phasées avec présence de phase cfc. a) Alliage Al-Cr-Fe-Co-Ni-Cu brut de coulée, décomposition spinodale [2]. b) Alliage Cr-Fe-Co-Ni-Mo_{0.3} après recuit à 1000°C/24h, précipitation de phases σ et μ [94]. c) Alliage Cr-Fe-Co-Ni_{2.1}Nb_{0.2} après recuit 800°C/1h, nano-précipitation d'une phase ϵ (D0₁₉) et de phases de Laves [98]. d) Alliage Cr-Fe-Co-Ni₂Nb_{0.15} après recuit 650°C/120h, nano-précipitation d'une phase métastable de structure D0₂₂ [99]. e) Alliage Al_{0.5}CrFeCo_{1.5}Ni_{1.5} après recuit 750°C/50h, précipitation d'une phase de structure B2 [100]. f) Alliage Al₈Ti₇Cr₁₂Fe₁₂Co₂₁Ni₄₁ après recuit à 1050°C, précipitation d'une phase de structure L1₂ [103]

Certaines phases intermétalliques présentées jusqu'à maintenant (σ , μ , Laves) font partie de la famille des phases TCP (*Topologically Close-Packed* en anglais) qui sont connues pour leur effet fragilisant dans les superalliages base-Ni [104], ce qui en font des pistes peu prometteuses pour les applications turbines à basse pression. Néanmoins, les propriétés mécaniques à chaud d'alliages présentant une large fraction volumique de ces phases n'ont jamais été évaluées. Toutefois, de toutes ces phases intermétalliques, la phase de structure L1₂ est celle qui a montré le plus de potentiel pour des applications à haute température. La prochaine section lui est consacrée.

2.2.4 Recherche de systèmes biphasés cfc+L1₂

2.2.4.1 Éléments d'alliages

Se basant sur l'expérience acquise sur la métallurgie des superalliages base-Ni et l'excellente combinaison de propriétés à haute température que possèdent ces matériaux, de nombreuses études ont été consacrées à l'obtention d'une précipitation de la phase L1₂ dans des AHEs de structure cfc. La totalité des compositions d'alliages présentant une microstructure biphasée de type cfc+L1₂ ayant été publiées dans la littérature sont données en annexe C. Comme on peut le constater, ces alliages sont issus du système Al-Ti-Cr-Mn-Fe-Co-Ni-Cu avec parfois l'ajout d'éléments réfractaires (Nb, Mo, Hf, Ta et W). On notera toutefois que les alliages comportant les éléments d'alliages Mn et Cu sont plutôt rares, la plupart des compositions publiées étant basées sur le système sénaire Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni.

2.2.4.2 Conception d'alliages et principales phases indésirables

Système Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni

Dans certaines études, la méthode Calphad a été utilisée pour trouver une ou deux compositions optimisées en faisant varier librement la concentration de tous les constituants [103, 105]. Cette méthode est lente et laborieuse mais permet d'obtenir des microstructures stables sans passer par une étape d'évaluation des effets des éléments d'alliage.

La plupart des études dans ce système d'alliages ont utilisé une approche incrémentale consistant à introduire Al et Ti dans des compositions voisines de celle de l'alliage de Cantor, et principalement dans le quaternaire équimolaire CrFeCoNi. En effet, ces deux éléments favorisent la précipitation de la phase L1₂. Les alliages ainsi obtenus possèdent des compositions nominales de type Al_xTi_y(CrFeCoNi)_{100-x-y} avec le plus souvent le ratio x/y comme variable d'ajustement [106–109]. La même stratégie a aussi été adoptée avec CrCoNi [110] et FeCoNi [111] comme bases. D'autres études ont considéré des teneurs en Cr et Fe moins importantes par rapport à la base équimolaire [112].

Les microstructures et phases obtenues dans ces alliages dépendent étroitement du ratio $[Al]/[Ti]$. Aux fortes teneurs en aluminium ($[Al]/[Ti] > 1$), les phases B2 (NiAl) et Heusler (Ni₂AlTi) sont observées [106, 113] alors que des teneurs élevées en titane ($[Al]/[Ti] < 1$), laisseront apparaître la phase de structure D0₂₄ (Ni₃Ti) [108, 114]. Seul un ratio proche de 1 permet d'obtenir une microstructure biphasée cfc+L1₂ [109, 112]. On notera, qu'à l'exception de l'effet de ce ratio $[Al]/[Ti]$, aucune étude systématique n'a été proposée pour évaluer les limites en composition du domaine biphasé cfc+L1₂ dans ce système.

Ajout de Cu

Présent dans la composition nominale de certains alliages de la littérature, Cu s'intègre bien à la phase L1₂ [102, 113, 115]. En revanche, la tendance à la démixtion de la matrice en deux solutions solides cfc rend l'intégration de cet élément problématique même si cela peut-être utilisé à bon escient. A titre d'exemple, Gwalani *et al.* ont montré la présence de

clusters de structure cfc riches en Cu qui peuvent servir de site de germination pour la phase L_{12} et renforcer l'alliage par la même occasion [116].

Ajout de Mn

Malgré le fait que l'alliage phare des AHEs cfc contienne du Mn, très peu d'ACCs avec précipitation de L_{12} en comportent. En effet, une seule étude a été effectuée sur des alliages contenant cet élément [117]. Cependant, tous les alliages étudiés, de type $(\text{FeNi})_{67}\text{Cr}_{15}\text{Mn}_{10}\text{Al}_{8-x}\text{Ti}_x$ présentent des phases indésirables après un recuit à 800°C .

Ajout d'éléments réfractaires

A l'instar des superalliages base-Ni, certaines études ont porté sur l'addition d'éléments réfractaires dans des ACCs [103, 118, 119]. Parmi les éléments étudiés, figurent Nb, Mo, Hf, Ta et W (tableau C.4). De tous ces éléments, Nb apparaît comme le plus prometteur car il s'intègre bien à la phase L_{12} [120, 121]. En effet, l'augmentation de la concentration de cet élément permet l'augmentation de la fraction volumique et de la taille des précipités. Cependant, les additions conjointes de Nb et Fe tendent à stabiliser des phases de Laves [120].

2.2.4.3 Propriétés mécaniques des systèmes cfc durcis par la phase L_{12}

L'augmentation de la fraction volumique de phase L_{12} permet d'augmenter très sensiblement la résistance mécanique à température ambiante des alliages, au détriment cependant de la ductilité. Peng *et al.* ont montré cet effet en augmentant la fraction volumique de précipités par le biais d'additions d'Al et Ti (Fig. 2.10) [122]. Les mécanismes de déformation de l'alliage $\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{0.3}\text{CrFeCo}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}$ à température ambiante ont été identifiés par Ming *et al.* en fonction du temps de recuit à 800°C . Les auteurs mettent en évidence des mécanismes similaires aux superalliages : cisaillement des précipités pour des faibles tailles et contournement pour des tailles plus importantes [123].

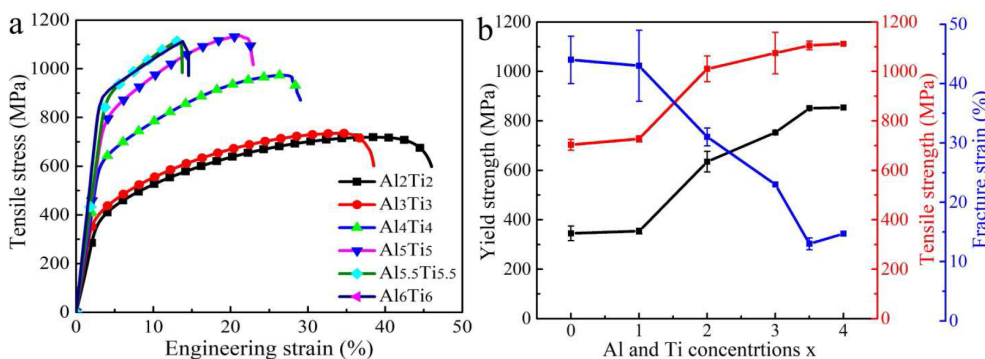


Figure 2.10 – Évolution des propriétés mécaniques à température ambiante avec la fraction de L_{12} . Les alliages possèdent la composition nominale $(\text{AlTi})_{4+2x}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{29-4x}(\text{CoNi})_{52+2x}$. L'alliage pour $x = 0$ est mono-phasé de structure cfc [122].

L'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température a été évaluée pour certains ACCs avec précipitation de phase L_{12} . La figure 2.11a montre l'évolution de la limite élastique de ces alliages comparés à plusieurs superalliages de la famille CMSX, l'alliage de Cantor et l'alliage AlCrFeCoNiCu dont la microstructure est montrée en figure 2.9a. On

constate que l'allure des courbes des ACCs est similaire à celle des superalliages, avec la présence d'un plateau puis d'un pic et finalement une chute des propriétés mécaniques est observée à des températures supérieures à 800°C. Toutefois, la limite élastique des ACCs est inférieure à celle des superalliages, certes optimisés en composition chimique.

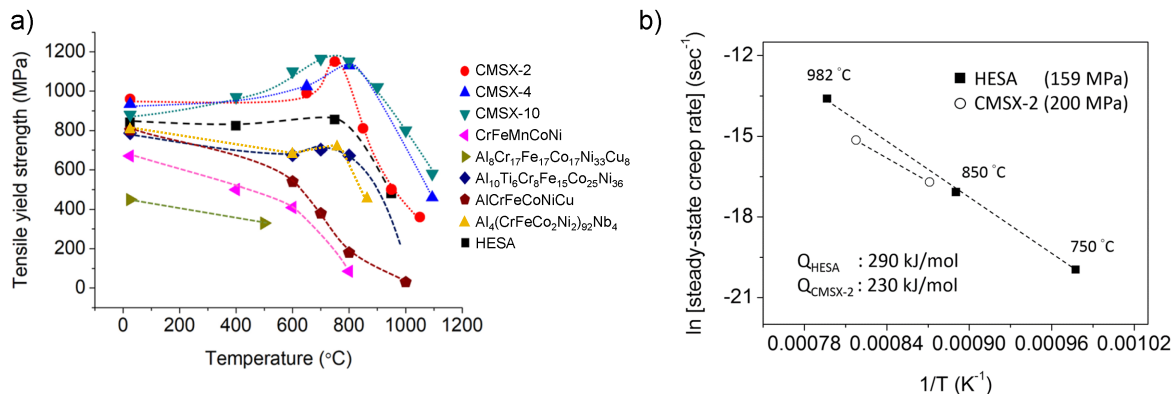


Figure 2.11 – a) Limites d'élasticité à chaud de plusieurs ACCs renforcés par L1₂ et de superalliages base-Ni de la série CMSX. b) Dépendance en température de la vitesse de fluage minimale de l'alliage HESA (C_{0.4}Al₁₀Ti₆Cr₇Fe₉Co₁₇Ni₄₈Nb_{1.2}Mo_{0.9}W_{0.4}) à 159 MPa comparé au CMSX-2 à 200 MPa. (adapté de [119])

Tsao *et al.* ont réalisé des essais de fluage à haute température (750, 850 et 982°C) sur l'alliage HESA (C_{0.4}Al₁₀Ti₆Cr₇Fe₉Co₁₇Ni₄₈Nb_{1.2}Mo_{0.9}W_{0.4}) [119]. Il s'agit des seules données de fluage existantes sur les ACCs à l'heure actuelle. La dépendance en température de la vitesse de fluage minimale est donnée en figure 2.11b). On peut constater que cette dernière est toujours supérieure à celle du superalliage base-Ni CMSX-2 pourtant testé à une charge plus importante. La principale raison envisagée par les auteurs pour expliquer cet écart est la différence paramétrique (eq. 1.2) qui semble insuffisante dans l'alliage HESA. On peut remarquer que cet alliage a une composition très proche des superalliages base-Ni, il n'est donc peut-être pas représentatif des ACCs.

Finalement, les propriétés mécaniques à chaud de ces alliages présentent des résultats assez semblables à ceux des superalliages base-Ni. Toutefois, il est nécessaire de préciser que dans la plupart des études considérées, certains paramètres ne sont pas toujours optimisés (traitements thermiques et thermomécaniques, fraction et morphologie des précipités, composition chimique, différence paramétrique) et la concentration en éléments réfractaires est souvent faible voire inexistante, ce qui force à nuancer quelque peu cette comparaison.

La problématique récurrente concernant la conception de ces alliages est la précipitation de phases indésirables qui affectent les propriétés mécaniques. Ainsi, les phases d'Heusler et B2 sont souvent observées et réduisent de manière significative la ductilité des alliages [106, 124]. On observe aussi la précipitation de phase Ni₃Ti (D0₂₄), qui apparaît sous forme aciculaire. On notera toutefois que cette phase ne fragilise pas toujours les alliages [117]. Néanmoins, on peut supposer que la présence de phases aciculaires est néfaste pour des sollicitations réelles à haute température (fluage, fatigue).

2.2.4.4 Cinétique de coalescence

La cinétique de coalescence des précipités est un aspect essentiel pour des applications structurales à haute température car les propriétés mécaniques des alliages dépendent de la taille des précipités. La vitesse de coalescence de la phase durcissante va ainsi déterminer l'évolution de la dégradation des propriétés mécaniques avec le temps d'exposition. En effet, la diffusion étant censée être ralentie dans les AHEs (cf. 2.1.4), une cinétique de coalescence plus lente que dans les alliages traditionnels est attendue dans les ACCs.

Récemment, un nombre conséquent d'études ont porté sur cet aspect. Adil *et al.* se sont intéressés à l'effet de Fe sur la cinétique de coalescence dans des alliages de type $\text{Al}_{7,8}\text{Ti}_{7,2}\text{Cr}_{12,2}\text{Fe}_x\text{Co}_{20,6}\text{Ni}_{52,2-x}$ [125]. Il semble que les additions de Fe entraînent une augmentation sensible de la vitesse de coalescence dans ces alliages. Il s'agit de la seule étude à l'heure actuelle qui relie la composition chimique de ces alliages à la vitesse de coalescence. On notera le travail de Zhao *et al.*, dans lequel la cinétique de coalescence de la phase L1_2 dans l'alliage $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{Cr}_{23,5}\text{Fe}_{23,5}\text{Co}_{23,5}\text{Ni}_{23,5}$ a été étudiée entre 750 et 825°C. Les auteurs mettent en évidence des vitesses de coalescence inférieures à celles des superalliages base-Ni [126]. A l'inverse, les études menées par Pandey *et al.* [127] et Yang *et al.* [128] concluent à des vitesses de coalescence similaires. Cependant, des énergies d'activation pour la coalescence plus importantes que dans les superalliages base-Ni sont mises en évidence par ces deux études.

En définitive, ces études semblent montrer que les mécanismes de coalescence dans les ACCs diffèrent de ceux présents dans les superalliages base-Ni. La plupart du temps, la diffusion ralentie est avancée comme raison pour expliquer ce comportement, même si rien ne prouve à l'heure actuelle que cet effet soit réel.

2.2.4.5 Résistance à l'oxydation

La résistance à l'oxydation est une qualité primordiale pour tout matériau destiné à être utilisé à haute température. Dans l'alliage de Cantor, le manganèse a été identifié comme étant un élément néfaste pour la résistance à l'oxydation [129]. Il s'agit sans doute de la raison pour laquelle cet élément est aussi peu utilisé dans les ACCs avec précipitation de L1_2 .

Chang *et al.* ont étudié le comportement en oxydation isotherme à 900°C des alliages de type $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{CrFeCo}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}$ et ont observé la formation d'un oxyde de chrome protecteur Cr_2O_3 [112]. Cependant, le ratio $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ a une influence importante sur la résistance en oxydation de l'alliage. En effet, un taux d'Al plus important semble augmenter l'activité du Cr et ainsi promouvoir la formation d'une couche d'oxyde protectrice Cr_2O_3 [112].

Yeh *et al.* ont eux observé la présence d'une couche d'alumine Al_2O_3 dans un "superalliage à haute entropie" après exposition à l'air à 1050°C [103]. Cet oxyde, recherché dans les dernières générations de superalliages base-Ni, est connu pour être un meilleur protecteur que la chromine [130].

Une étude intéressante dans ce domaine a été menée par Christofidou *et al.* sur des alliages du système Al–Ti–Cr–Co–Ni [131]. Les auteurs ont montré que, dans ce système, une teneur en Cr supérieure à 10 at.% permet de former une couche de chromine protectrice. Ainsi, l'augmentation du taux de chrome améliore la résistance à l'oxydation de tous les alliages considérés. A taux de Cr équivalents, les alliages les plus riches en Ni et Al ont des gains de masse plus faibles que les alliages riches en Co et Ti [131]. Avec la présence de Fe, il faut donc sûrement s'attendre à une résistance à l'oxydation moindre de ces alliages. Mais la résistance à l'oxydation peut sans doute être améliorée par l'adaptation de la composition chimique. De manière générale, l'expérience découlant des AHEs et des ACCs montrent que la présence de plusieurs éléments principaux tend à favoriser l'apparition de couches d'oxyde complexes lors de l'exposition prolongée à haute température.

2.3 Bilan et cadre de l'étude

Les Alliages à Haute Entropie sont issus d'un nouveau concept métallurgique qui vise à former des solutions solides fortement substituées. Ces alliages bénéficient d'un durcissement par solution solide important par rapport aux alliages dilués permettant d'obtenir un bon compromis entre résistance mécanique et ductilité. Cependant, ce durcissement est bien insuffisant pour envisager des applications à haute température. A ce titre, il a été envisagé de durcir ces alliages par la précipitation d'une phase secondaire afin d'obtenir une matrice possédant les qualités que l'on peut prêter aux AHEs. De toutes les possibilités envisagées dans la littérature, la phase ordonnée de structure $L1_2$ semble être la plus prometteuse. En effet, elle permet d'obtenir une précipitation homogène, cohérente et stable à haute température dans une matrice désordonnée. Les premiers résultats publiés dans la littérature sont encourageants, mettant en valeur un potentiel évident pour créer des matériaux haute température à propriétés améliorées. Nous avons vu que de nombreuses qualités sont prêtées aux AHEs (principalement effets de coeur et propriétés mécaniques améliorées). Cependant, ces propriétés s'avèrent dépendre fortement de la composition chimique. Il est donc très probable qu'il en soit de même dans les ACCs. De plus, les propriétés (notamment mécaniques) dépendent d'un nombre de paramètres plus important dans un système bi-phasé que dans un alliage mono-phasé, il est donc à prévoir qu'elles soient encore plus dépendantes de la composition dans les ACCs. Ainsi, la complexité chimique des systèmes envisagés complique grandement la conception d'alliages. De plus, les propriétés à haute température (mécanique, thermodynamique, oxydation, cinétique de coalescence des précipités) sont encore mal connues.

Dans ce cadre, l'objectif de cette étude est d'obtenir une meilleure compréhension du rôle de la composition chimique sur la stabilité des phases et sur les propriétés à haute température. Les éléments d'alliage choisis pour conduire cette étude sont les éléments de base de l'alliage de Cantor auxquels s'ajouteront Al et Ti. Cependant, on ne considérera pas le cuivre pour sa tendance à la démixtion ni le manganèse pour son impact néfaste sur la résistance à l'oxydation. On ne considérera pas non plus d'addition d'éléments réfractaires

afin de simplifier au maximum le système d'étude qui sera donc sénaire : Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni.

La suite se déclinera en deux temps. En premier lieu, on décrira le système d'intérêt d'un point de vue thermodynamique afin de déterminer les frontières du domaine biphasé cfc+L1₂. Pour ce faire, la méthode Calphad semble l'approche la plus adaptée. Cette première étape permettra de faciliter la conception d'alliages et ainsi de pouvoir sélectionner des compositions facilement comparables entre elles. La cinétique de coalescence des précipités sera étudiée dans un second temps afin de mettre en valeur le rôle de la composition chimique.

Chapitre 3

Méthodes

3.1 Méthodes numériques

3.1.1 Méthode Calphad : théorie

Il s'agit ici de donner les grandes lignes de la méthode Calphad et de montrer les avantages d'une telle méthode, notamment dans le contexte de la conception d'alliages métalliques. Les informations contenues dans cette section sont principalement issues de la référence [132]. La méthode Calphad est l'acronyme anglais de *Calculation of Phase Diagrams*, littéralement calcul de diagrammes de phases. Elle a pour but de prédire les équilibres de phases d'un système donné en fonction des conditions thermodynamiques (température, pression) et de la composition du système. Il s'agit d'une méthode semi-empirique, c'est-à-dire qu'elle se base sur des modèles physiques et des paramètres ajustables pour la description des systèmes simples. Ces paramètres sont ensuite compilés dans des bases de données. Dans le cadre de cette thèse, on se situe en tant qu'utilisateur de base de données préexistantes. Cependant, il semble important d'exposer les bases du formalisme de cette méthode.

3.1.1.1 Description de l'énergie de Gibbs

L'énergie de Gibbs ou enthalpie libre (généralement notée G) est la fonction d'état thermodynamique permettant de prédire les équilibres thermodynamiques. En effet, cette fonction est minimisée lorsqu'un système atteint l'équilibre à température et pression constante. A ce titre, il s'agit de la fonction qui est au cœur de l'approche Calphad. L'énergie de Gibbs molaire G_p d'une phase p est formalisée de la manière suivante :

$$G_p = G_p^{ref} + G_p^{phy} - T \cdot S_p^{cnf} + G_p^{ex} \quad (3.1)$$

Avec G_p^{ref} l'énergie de Gibbs molaire de référence qui est la somme des énergies de Gibbs molaires des éléments purs pondérées par la fraction molaire. G_p^{phy} représente les contributions qui peuvent être exprimées à l'aide de modèles physiques (transitions magnétiques, vibrations de réseau, ...). S_p^{cnf} est l'entropie configurationnelle, qui est basée sur le nombre d'arrangements possibles des constituants dans la phase p . G_p^{ex} est l'enthalpie libre d'excès qui correspond à la partie restante de l'énergie de Gibbs lorsque les 3 autres termes ont été soustraits.

3.1.1.2 Minimisation de l'énergie de Gibbs

Une fois les énergies de Gibbs de toutes les phases décrites en fonction de la composition et des conditions de température et pression, on cherche à minimiser l'énergie de Gibbs totale du système (eq. 3.2).

$$G^{tot} = \sum_p f_p \cdot G_p \quad (3.2)$$

Une minimisation numérique permet de déterminer les coefficients f_p qui ne sont autres que les fractions molaires des phases en question. On peut alors déterminer les phases stables ($f_p \neq 0$) et ainsi construire le diagramme de phases. Cette méthode est donc prédictive dans le cadre des phases évaluées. Par conséquent, elle ne pourra jamais prédire l'existence d'une phase non décrite.

3.1.1.3 Cas particulier du formalisme dans le cas des phases cfc et L1₂

La phase L1₂ peut être décrite comme étant une structure ordonnée de la phase cfc. Dans le cas particulier des bases de données utilisées dans cette étude, les phases cfc et L1₂ sont décrites avec une description continue de l'énergie de Gibbs [133]. Il en est de même pour les phases cc et B2. Ainsi, il est nécessaire de comparer les sous-réseaux à l'issue des calculs pour savoir si on a affaire à une phase ordonnée ou désordonnée. Le formalisme utilisé pour décrire l'énergie de Gibbs d'une telle phase est le suivant :

$$G_p = G_p^{desord}(x_i) + G_p^{ord}(y_i^s) - G_p^{ord}(x_i) \quad (3.3)$$

Avec $G_p^{desord}(x_i)$ l'énergie de la structure désordonnée. $G_p^{ord}(y_i^s)$ et $G_p^{ord}(x_i)$ correspondent aux contributions des paramètres d'ordre calculés en prenant en compte les fractions molaires élémentaires sur les sous-réseaux (y_i^s) et les fractions molaires élémentaires (x_i), respectivement. La différence entre le deuxième et le troisième terme correspond à l'énergie de Gibbs de mise en ordre. Ainsi, si la phase est désordonnée, les fractions de chaque constituants sont égales sur les différents sous-réseaux et l'énergie de Gibbs de mise en ordre est nulle.

3.1.1.4 Construction d'une base de données

La base de données est un élément nécessaire à la méthode Calphad. Elle est constituée de l'ensemble des paramètres ajustés permettant de calculer l'énergie de Gibbs de chaque phase. Elle demande une évaluation critique de données expérimentales et calculées. Il est généralement admis que la description des sous-systèmes binaires et ternaires est suffisante pour décrire un système d'ordre quatre ou plus car les interactions deviennent négligeables. L'évaluation critique se fait donc sur ces sous-systèmes. Les énergie de Gibbs pour des compositions possédant quatre constituants ou plus sont généralement calculées à partir d'extrapolation des sous-systèmes binaires et ternaires.

3.1.2 Calculs massifs avec la méthode Calphad

3.1.2.1 Sélection de la base de données

Le logiciel Thermo-Calc a été utilisé dans cette étude. Comme nous l'avons vu dans la section 3.1.1, l'existence d'une base de données la plus complète possible est capital pour le bon fonctionnement de la méthode Calphad. Au vu des compositions des alliages d'intérêt, deux bases de données développées par Thermo-Calc semblent pertinentes : la base de données

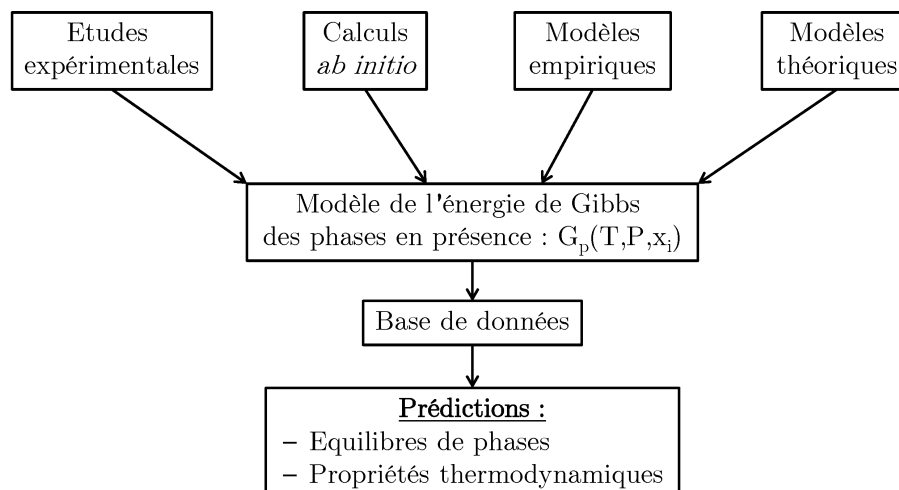


Figure 3.1 – Schéma illustrant la méthode Calphad

dédiée aux AHEs (TCHEA) ainsi que celle dédiée aux superalliages base-Ni (TCNI). Au début de ce travail, les versions respectives de ces deux bases de données étaient la TCHEA1 et la TCNI8. Les versions actuelles sont les versions TCHEA4 et TCNI9. Tous les diagrammes binaires ont été évalués dans le système d'étude Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni, sur tout le domaine de composition et de température pour toutes les bases de données mentionnées jusqu'ici. Les sous-systèmes ternaires ayant fait l'objet d'une évaluation dans l'entièreté du domaine de composition et de température sont donnés dans le tableau 3.1.

Dans un premier temps, le choix a été fait d'utiliser la première version de la base de données dédiées aux AHEs (TCHEA1). En effet, cette dernière ne présente que très peu de différences avec la base TCNI8 (tableau 3.1) mais son intérêt réside dans le fait qu'elle a été conçue pour des systèmes d'alliages multi-composants. De plus, la totalité des systèmes ternaires ont été au moins évalués partiellement [134]. Il est intéressant de noter que la base de données TCNI9 semble être la plus adaptée pour ces systèmes mais cette étude était déjà achevée à sa date de sortie (2019). Cependant, malgré un nombre plus important de ternaires évalués, cette base de données s'est avérée moins fiable en comparaison avec les bases de données de la série TCHEA (cf. partie 4.5.3). La base de données TCHEA1 a d'abord été utilisée pour faire les calculs sur le système sénaire puis, dans un second temps, les calculs ont été refaits avec la version 3 (TCHEA3) à la suite de sa publication en 2018. Tous les résultats présentés dans cette étude sont issus des calculs effectués avec cette dernière. Cette base de données inclut 26 éléments et 438 phases [134]. Le système d'étude Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni comprend 105 phases provenant des 15 binaires et 20 ternaires. Tous les binaires ainsi que 12 des 20 ternaires ont été évalués dans l'entièreté du domaine de composition et de température (tableau 3.1).

3.1.2.2 Traitement des données

Dans le cadre de cette étude, la TC-Toolbox pour Matlab a été utilisée afin de piloter le logiciel Thermo-Calc à partir de Matlab. Cette interface permet d'utiliser toutes les fonc-

	TCHEA1	TCHEA3	TCHEA4	TCNI8	TCNI9
Date	2015	2018	2020	2015	2019
Al-Co-Cr	×			×	×
Al-Co-Fe	×			×	×
Al-Co-Ni	×	×	×	×	×
Al-Co-Ti	×	×	×	×	×
Al-Cr-Fe					×
Al-Cr-Ni	×	×	×	×	×
Al-Cr-Ti	×		×	×	×
Al-Fe-Ni				×	×
Al-Fe-Ti	×	×	×	×	×
Al-Ni-Ti	×	×	×	×	×
Co-Cr-Fe		×	×		×
Co-Cr-Ni	×	×	×	×	×
Co-Cr-Ti	×	×	×	×	×
Co-Fe-Ni		×	×		
Co-Fe-Ti	×			×	×
Co-Ni-Ti					
Cr-Fe-Ni	×	×	×	×	×
Cr-Fe-Ti					
Cr-Ni-Ti	×	×	×	×	×
Fe-Ni-Ti		×	×		×
Total	13	12	13	14	17

Tableau 3.1 – Sous-systèmes ternaires du système sénaire Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni. Les ternaires ayant fait l'objet d'une évaluation dans l'entière du domaine de composition et de température sont indiqués par le symbole ×.

tionalités de Matlab facilitant ainsi la mise en place des calculs massifs et le traitement de données.

3.1.2.3 Calculs massifs

Dans un premier temps, un calcul massif a été effectué sur l'ensemble du domaine d'intérêt dans l'intervalle de température visé (800-1000°C). Le quaternaire Cr-Fe-Co-Ni est décrit avec un pas de 5 at.%. Puis, les éléments Al et Ti sont ajoutés par pas de 2,5 at.% tout en gardant la condition $[Al] + [Ti] \leq 20$ at.%. Afin de compenser l'ajout d'Al et Ti, le pas en Cr-Fe-Co-Ni est réduit de manière continue de 5 at.% pour $[Al] + [Ti] = 0$ at.% à 4 at.% pour $[Al] + [Ti] = 20$ at.%. De cette manière, le même nombre de compositions d'alliage est considéré (1 771) pour un taux d'Al et de Ti donné. Ainsi, un total de 79 695 compositions ont été calculées à 800°C et 1000°C.

Des calculs supplémentaires ont été nécessaires à l'élaboration d'un moyen de représentation graphique du domaine biphasé cfc+L1₂. La méthode associée à ce calcul est directement

décrite dans la partie correspondante (4.2.2).

Les calculs massifs ont permis l'obtention d'informations utiles pour caractériser le système : fractions molaires et volumiques des phases en présence et compositions des phases cfc et L1₂ lorsqu'elles sont présentes. De plus, les compositions des sous-réseaux des phases cfc/L1₂ et cc/B2 sont récupérées permettant de distinguer de manière claire le caractère ordonné ou désordonné de la phase en question. Enfin, les volumes molaires des phases d'intérêt sont récupérés à la suite des calculs.

La détermination des températures de transition a nécessité la réalisation de calculs supplémentaires. Une fonction permettant de calculer ces températures existe déjà sur Thermo-*Calc*. Cependant, nous avons opté pour une méthode itérative à l'aide d'un script fait-maison qui demande un temps de calcul supérieur mais qui aboutit plus souvent à un résultat fiable. En effet, la fonction Thermo-*Calc* intégrée au logiciel est très sensible aux conditions initiales ce qui la rend difficile à utiliser pour la réalisation de calculs massifs.

3.1.2.4 Calcul de la masse volumique

La masse volumique à température ambiante (T_a) a été calculée en considérant la composition des phases à la température de recuit (T). Les compositions dans la structure cfc ou L1₂ sont ensuite évaluées, permettant de calculer le volume molaire de ces phases à température ambiante. La masse volumique se déduit alors grâce à la formule suivante :

$$\rho(T_a) = \frac{m_{\text{alliage}}(T_a)}{f_{\text{cfc}}(T) \cdot v_{\text{cfc}}(T_a) + f_{\text{L1}_2}(T) \cdot v_{\text{L1}_2}(T_a)} \quad (3.4)$$

Avec m_{alliage} la masse molaire de l'alliage, f_{cfc} et f_{L1_2} les fractions molaires de la cfc et de la L1₂, respectivement et v_{cfc} et v_{L1_2} les volumes molaires de la cfc et de la L1₂, respectivement.

3.1.2.5 Calcul de la différence paramétrique

La différence paramétrique est formulée par l'équation 1.2. Elle a été calculée d'une manière similaire à la masse volumique, à partir de la composition des phases à la température considérée dans la structure cfc ou L1₂ à température ambiante. Le paramètre de maille est calculé en fonction du volume molaire et s'exprime de la manière suivante :

$$a = \left(\frac{4v}{\mathcal{N}_a} \right)^{1/3} \quad (3.5)$$

Avec v le volume molaire de la phase considérée et \mathcal{N}_a le nombre d'Avogadro.

3.2 Méthodes expérimentales

3.2.1 Elaboration et traitements thermiques

Dans le cadre de l'étude thermodynamique et de la cinétique de coalescence des précipités, les alliages ont été élaborés de la même manière.

Fusion et coulées

Les alliages ont été préparés à partir de métaux purs ayant une pureté supérieure à 99,5 wt.%. Les lingots coulés lors de cette étude pèsent de 60 à 65g. Dans un premier temps, les métaux sont limés pour enlever la couche d'oxyde en surface, découpés puis pesés. Les métaux purs sont placés dans un creuset en cuivre segmenté et refroidi, qui est entouré d'un tube en silice permettant de le séparer de l'environnement extérieur (Fig. 3.2a). L'enceinte est mise sous vide secondaire puis purgée plusieurs fois à l'hélium de haute pureté. Autour du tube de silice est placé un bobinage en cuivre dans lequel passe un courant alternatif élevé permettant de créer un champ magnétique élevé au centre du creuset en cuivre. Ce champ magnétique crée des courants induits qui entraînent la fusion des métaux présents dans le creuset par effet Joule. La fusion s'effectue sous atmosphère dynamique d'hélium. Cette méthode a l'avantage de permettre d'homogénéiser facilement l'alliage en profitant du brassage électromagnétique provoqué par le courant alternatif. Trois fusions consécutives sont réalisées pour homogénéiser l'alliage et éviter la présence d'infondus dans le lingot, on obtient ainsi un bouton (Fig. 3.2b).

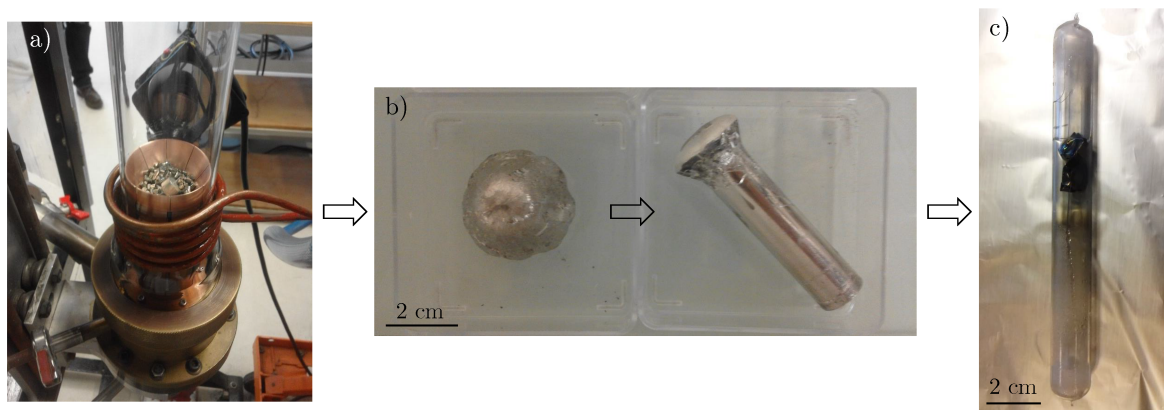


Figure 3.2 – Principales étapes de l'élaboration des alliages. a) Fusion des métaux purs sous atmosphère dynamique (He), b) Bouton après fusion (gauche) et lingot après coulée à la lingotière à doigt refroidi (droite), c) Recuit des échantillons sous ampoule scellée (silice).

Par la suite, l'alliage est refondu dans un creuset en présence d'un doigt froid qui est tiré lors de la solidification. Un lingot cylindrique de 13 mm de diamètre est ainsi obtenu (Fig. 3.2b). La microstructure finale des alliages est colonnaire.

Traitements thermiques

Le lingot est ensuite découpé en échantillons qui sont soumis à différents traitements thermiques. Pour empêcher l'oxydation des échantillons, les traitements thermiques ont été

effectués sous ampoule de silice scellée (Fig. 3.2c). L'ampoule est réalisée à partir d'un tube de silice qui est coupé en deux à l'aide d'un chalumeau acétylène/oxygène. Les échantillons sont préalablement entourés d'une papillote en tantale afin d'empêcher au maximum leur oxydation. Ils sont ensuite introduits dans le tube qui est désormais scellé d'un côté. On met ensuite le tube sous vide secondaire puis on introduit de l'argon de haute pureté. On répète ce processus deux à trois fois puis on scelle le tube à l'aide du chalumeau acétylène/oxygène en veillant à ne pas contaminer l'intérieur de l'ampoule avec l'air extérieur. On sépare ensuite l'ampoule du reste du tube. Les traitements thermiques ont été effectués dans un four tubulaire horizontal puis l'ampoule est trempée à l'eau avant d'être brisée pour récupérer les échantillons. Cette méthode a l'avantage de permettre de protéger les échantillons de l'oxydation. Cependant, la présence de silice entourant les échantillons entraîne une diminution de la vitesse de refroidissement lors de la trempe.

Un traitement thermique étagé en deux étapes a été effectué pour l'étude thermodynamique. La première étape (1150°C pendant 48h) permet d'homogénéiser la microstructure de solidification et de mettre en solution les éventuels précipités apparus lors de la solidification. L'ampoule est ensuite refroidie à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à atteindre 900°C. Les échantillons ont été maintenus à cette température pendant plus de 16 jours (403h) afin d'approcher l'équilibre thermodynamique. Enfin, l'ampoule est trempée à l'eau pour conserver la microstructure présente à haute température.

Pour l'étude de la cinétique de coalescence, la première étape du traitement thermique est la même : 1150°C pendant 48h. Une trempe à l'eau a été effectuée à la suite de ce traitement, afin d'obtenir la microstructure initiale la plus fine possible. On fait ensuite le traitement de coalescence dans une autre ampoule. Les conditions des traitements de coalescence sont les suivantes : trois températures (850°C, 900°C et 950°C) et cinq temps de traitement (30 min, 1h30, 4h30, 13h30 et 70h) ont été choisis. Les temps de traitement ont été échelonnés de manière logarithmique car on s'attend à une variation de la taille moyenne des précipités avec le temps en accord avec une loi puissance. Ainsi, on pourra évaluer l'évolution des propriétés mécaniques avec une taille qui varie linéairement. A la suite de ces traitements, une trempe à l'eau a été effectuée pour bloquer l'évolution de la microstructure.

Cette étape a présenté une problématique particulière. En effet, lorsqu'une ampoule en silice est trempée à partir d'une température aussi élevée, il n'est pas rare qu'elle se brise sous l'effet du choc thermique. Selon que l'ampoule se brise ou pas, la vitesse de refroidissement n'est pas la même. Pendant les traitements de coalescence ($T \leq 950^{\circ}\text{C}$), l'ampoule ne se brise jamais sous l'effet de la trempe. Cependant, l'ampoule se brise souvent à la suite du premier traitement thermique ($T=1150^{\circ}\text{C}$). Pour toutes les températures d'étude de la coalescence, la microstructure initiale n'est donc pas la même. Pour les alliages TA4 et TA5, les états initiaux des traitement thermiques à 850°C et 900°C correspondent à une ampoule restée intacte à la suite de la trempe de l'étape de mise en solution. Tous les autres traitements correspondent à une ampoule brisée.

Un récapitulatif des conditions de traitements thermiques est donné dans le tableau 3.2.

	1ère étape		2è étape	
	T (°C)	t(h)	T (°C)	t(h)
thermodynamique	1150°C	48h	900°C	403h
cinétique	1150°C	48h	850°C	0,5h
				1,5h
				4,5h
				13,5h
				70h
cinétique	1150°C	48h	900°C	0,5h
				1,5h
				4,5h
				13,5h
				70h
cinétique	1150°C	48h	950°C	0,5h
				1,5h
				4,5h
				13,5h
				70h

Tableau 3.2 – Conditions de traitements thermiques utilisés dans cette étude.

3.2.2 Méthodes de caractérisation microstructurale

3.2.2.1 DRX

La Diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation basée sur la diffraction des rayons X par le matériau, permettant de mettre en évidence la structure des phases.

Principe

Un matériau métallique peut être décrit par la répartition périodique d'un motif atomique. Ce motif constitue un ensemble de plans réticulaires décrits par les indices de Miller $\{hkl\}$, parallèles et équidistants. Le faisceau incident du rayonnement X est diffusé élastiquement par ces plans réticulaires. Les ondes ainsi diffractées, interfèrent de manière constructive dans des directions spécifiques décrites par la loi de Bragg :

$$2d_{\{hkl\}} \sin(\theta) = n\lambda \quad (3.6)$$

Avec $d_{\{hkl\}}$ la distance entre deux plans réticulaires $\{hkl\}$, θ l'angle d'incidence du rayonnement par rapport à l'échantillon, n l'ordre de la diffraction (entier naturel) et λ la longueur

d'onde du rayonnement X.

Un diffractogramme de rayons X est donc composé de pics caractéristiques des plans $\{hkl\}$ les plus denses présents dans le matériau. L'ensemble de ces pics permet ainsi de déterminer la structure cristalline du matériau caractérisé.

Préparation des échantillons et instrumentation

Les échantillons pour la DRX ont été polis à l'aide de papiers SiC de granulométrie décroissante (P320 à P2400) afin d'obtenir une surface plane et sans aspérités. Dans le cadre de cette étude, un diffractomètre PANalytical XPert Pro a été utilisé. La radiation employée par ce diffractomètre est celle du Co, de longueur d'onde $\lambda_{Co}=0,178897$ nm.

Détermination des paramètres de maille

Les paramètres de maille ont été déterminés à l'aide d'une méthode d'affinement de type Le Bail. Cette méthode consiste à comparer le diffractogramme expérimental à un diffractogramme théorique et à faire correspondre des paramètres d'ajustement. Cette méthode est similaire à la méthode Rietveld à la différence que l'intensité relative des pics n'est pas fixée. En effet, les alliages étudiés possèdent une microstructure texturée car colonnaire avec des grains d'une taille importante, l'intensité relative des pics est donc assez différente de celle d'un diagramme de poudre. Ainsi, un affinement Le Bail est plus adapté à nos microstructures. Les affinements ont été effectués à l'aide du logiciel Fullprof [135] avec une procédure identique pour tous les échantillons. Les incertitudes sur l'ajustement des paramètres de maille ne sont pas données car elles sont systématiquement insignifiantes en comparaison avec le nombre de chiffres significatifs données sur ces valeurs.

La DRX est une méthode qui est très sensible à la taille des domaines de phase. En effet, l'étalement des pics est inversement proportionnel à cette taille [136], il est donc difficile de caractériser des phases de très petites tailles. Dans le cas de cette étude, la phase de structure $L1_2$ possède des tailles allant de la dizaine à la centaine de nanomètres. Ainsi, les pics de surstructure caractéristiques de cette phase ne sont pas tout le temps observés dans les diffractogrammes. Les valeurs de paramètre de maille de la phase $L1_2$ et des différences paramétriques correspondantes sont donc à prendre avec beaucoup de précautions.

3.2.2.2 MEB-EDS

La microscopie électronique à balayage est une méthode d'imagerie mettant à contribution les interactions entre électrons et matière.

Principe

Dans un microscope électronique à balayage (MEB), un faisceau d'électrons balaye la surface d'un échantillon conducteur. En général, trois détecteurs sont présents dans la chambre d'observation. Le premier détecte les électrons rétrodiffusés qui possèdent une énergie élevée. Ces électrons sont issus du faisceau primaire et ont été diffusés élastiquement dans le vo-

lume de l'échantillon. La quantité d'électrons rétro-diffusés dépend du numéro atomique des atomes qui interagissent avec le faisceau incident. On obtient un contraste chimique qui dépend du numéro atomique moyen de la zone observée. Ainsi, les phases qui possèdent un numéro atomique moyen plus important apparaissent plus brillantes que les autres. Un deuxième détecteur est consacré à la détection des électrons secondaires. Ces électrons sont issus d'un processus d'ionisation de la surface et dépendent de l'incidence du faisceau et non pas de la nature chimique du matériau. Du fait de la faible énergie de ces électrons, seuls ceux émis à proximité de la surface parviennent à s'échapper de l'échantillon et peuvent ainsi être détectés. L'imagerie en électrons secondaires est donc caractéristique de la topographie de l'échantillon. Le dernier détecteur est un spectroscope de rayons X à dispersion d'énergie (EDS, anglais pour *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) qui est dédié à l'analyse chimique de l'échantillon. Lors de la desexcitation d'un atome suite à l'interaction avec un électron, un rayonnement X possédant une énergie caractéristique de la nature de cet atome est émis. A l'aide de l'analyse du spectre d'énergie des rayons X, on peut faire une analyse chimique de la zone balayée par le faisceau incident.

Préparation des échantillons

Les échantillons pour le MEB ont été enrobés dans une résine conductrice puis polis à l'aide de papiers SiC de granulométrie décroissante (P320 à P4000). Une dernière étape de finition est réalisée à l'aide d'une table de polissage vibratoire (VibroMet). L'échantillon est placé dans un porte échantillon lesté puis placé sur un tapis qui est submergé d'une solution aqueuse contenant de la silice colloïdale en suspension (OPS). La vibration du bâti permet à l'échantillon de se déplacer sur le tapis. Cette étape permet d'obtenir un polissage d'une très grande qualité. Notons que le nettoyage des échantillons est primordial. En effet, la silice a tendance à cristalliser à la surface de ces derniers et se loge sur les précipités. Le temps de polissage a également son importance, un temps plus important permettra d'obtenir une surface mieux polie mais augmentera la quantité finale de silice cristallisée à la surface. Des temps de polissage compris entre 2h et 24h ont été testés, l'idéal se situant aux alentours de 4h. La procédure de nettoyage qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats dans le cadre de ma thèse est la suivante :

1. Diluer l'OPS avec de l'eau distillée et laisser continuer le polissage pendant 1h.
2. Nettoyage de la surface à l'aide d'un coton plongé dans une eau savonneuse tout en faisant attention à ce que la surface ne sèche pas.
3. Bain à ultrasons dans l'acétone pendant 1h avec l'échantillon à l'envers.
4. Bain à ultrasons dans l'éthanol pendant 1h avec l'échantillon à l'envers.
5. Séchage.

Une étape supplémentaire peut aussi être réalisée : elle consiste à polir à l'aide d'un tapis sur lequel on applique une solution diamantée possédant une granulométrie de 3 μm suivi de 1 μm avant l'étape de la table vibratoire. Cette étape n'est pas nécessaire mais permet d'améliorer un peu la qualité globale du polissage.

Instrumentation et conditions

Un MEB Merlin Zeiss muni d'un canon à émission de champ à été utilisé lors de cette étude. Ce microscope est muni d'un détecteur à électrons secondaires, un détecteur à électrons rétrodiffusés et un détecteur EDS. Les échantillons ont été observés avec une tension d'accélération de 15 kV pour un courant de sonde de 5 nA.

Détermination de la composition nominale

La composition nominale a été déterminée à l'aide de deux mesures EDS sur des surfaces rectangulaires (2 millions de coups) à un grandissement de 30x.

Détermination de la fraction volumique

Pour pouvoir déterminer la fraction volumique de la phase L1₂, on la considère comme étant égale à la fraction d'aire. La fraction d'aire de la phase L1₂ a été mesurée à partir du seuillage automatisé d'au moins 15 images en électrons rétrodiffusés, réparties uniformément sur l'échantillon, à un grandissement de 10kx. L'incertitude est un intervalle de confiance à 95%. Cette incertitude a été calculée sur la base de l'hypothèse de la distribution des mesures selon une loi normale centrée sur la moyenne. Dans ce cas, l'intervalle de confiance à 95% ($I_{95\%}$) est donné par [137] :

$$I_{95\%} = 1,96 \frac{\sigma_t}{\sqrt{n}} \quad (3.7)$$

Avec σ_t l'écart-type de la distribution et n le nombre de mesures.

3.2.2.3 MET

La microscopie électronique en transmission est une méthode d'imagerie mettant à contribution les interactions entre un faisceau d'électrons et un échantillon assez mince pour permettre la transmission de ce faisceau.

Principe

Dans un microscope électronique à transmission (MET), un faisceau d'électrons est condensé sur un échantillon à l'aide de plusieurs lentilles électromagnétiques. Le faisceau interagit avec l'échantillon et forme une image électronique dans le bas de la colonne. Cette image électronique est traduite en image optique avec un détecteur d'électrons. En plus de l'imagerie traditionnelle, cette technique permet d'avoir accès à la figure de diffraction de l'échantillon. En effet, on peut se placer dans le plan focal du faisceau en agissant sur les lentilles. On peut ainsi obtenir des informations cristallographiques telles que la structure des phases observées et leurs relations d'orientation. En sélectionnant le faisceau transmis ou un faisceau diffracté à l'aide d'un diaphragme, on obtient une image en champ clair ou en champ sombre, respectivement. Il est ainsi possible de faire de l'imagerie avec un contraste cristallographique.

Comme dans un MEB, un MET peut être muni d'un détecteur EDS, permettant de faire

une analyse chimique de l'échantillon. L'avantage du MET est de permettre d'obtenir une résolution spatiale plus intéressante du fait de la faible épaisseur de l'échantillon et donc d'une plus petite zone d'interaction.

Préparation des échantillons

La préparation des échantillons nécessite plusieurs étapes :

- Découpe : suite aux traitements thermiques, les barreaux sont découpés en rondelle de 13 mm de diamètre et de moins de 1 mm d'épaisseur. Ces rondelles sont ensuite découpées en quatre quarts de disque.
- Mise en forme : Les quarts de disques sont arrondis manuellement à l'aide d'un papier SiC P320 jusqu'à obtenir des disques de 3 mm de diamètre.
- Amincissement mécanique : Les disques de 3 mm de diamètre sont ensuite amincis à l'aide d'un papier SiC plus fin (P1200), jusqu'à obtenir une épaisseur proche de 100 μm .
- Amincissement électrochimique : Les lames amincies ont été électropolies avec un Tenupol-5 à double jet. L'électrolyte et les conditions d'électro-polissage optimales déterminées durant cette étude sont : 10% d'acide perchlorique (HClO_4) dans du méthanol à une température de -35°C et une tension de 20V. Dans ces conditions, on observe un courant stable allant de 130 à 150 mA et un temps de perçage compris entre 40 et 70 secondes.
- Observation et rectification : Une fois les lames percées, on les observe au microscope optique ou électronique. Les lames sont éventuellement réctifiées à l'aide d'un amincisseur ionique Gatan PIPS.

Instrumentation

Pour les observations de routine, un JEOL2000EX avec une pointe LaB_6 a été utilisé. Pour l'analyse chimique, nous avons utilisé un FEI F20 muni d'un canon à émission de champ, en mode STEM.

Conditions d'observation

Pour observer les précipités, on se place toujours en axe de zone $\langle 100 \rangle$ (Fig. 3.3a). Les microstructures des alliages étudiés dans cette thèse sont essentiellement biphasées avec une matrice cfc et une phase de structure L1_2 . La phase cfc diffracte seulement les plans possédant des indices de Miller de même parité. La phase L1_2 est une surstructure d'une phase cubique simple (cs), elle diffracte alors sur tous les plans d'indices de Miller (hkl). Pour l'imagerie en champ sombre, on sélectionne généralement la tache correspondant aux plans (110). Cependant, dans certains cas (notamment pour l'alliage TA7), la tache (210) a été sélectionnée quand elle permettait d'obtenir des images de meilleure qualité. Pour effectuer un champ sombre, on se place dans de bonnes conditions d'observation en tiltant légèrement l'échantillon par rapport à l'axe de zone (Fig. 3.3b). En choisissant une de ces taches et en

la ramenant au centre de l'axe optique du microscope, on peut ainsi faire un champ sombre (Fig. 3.3c).

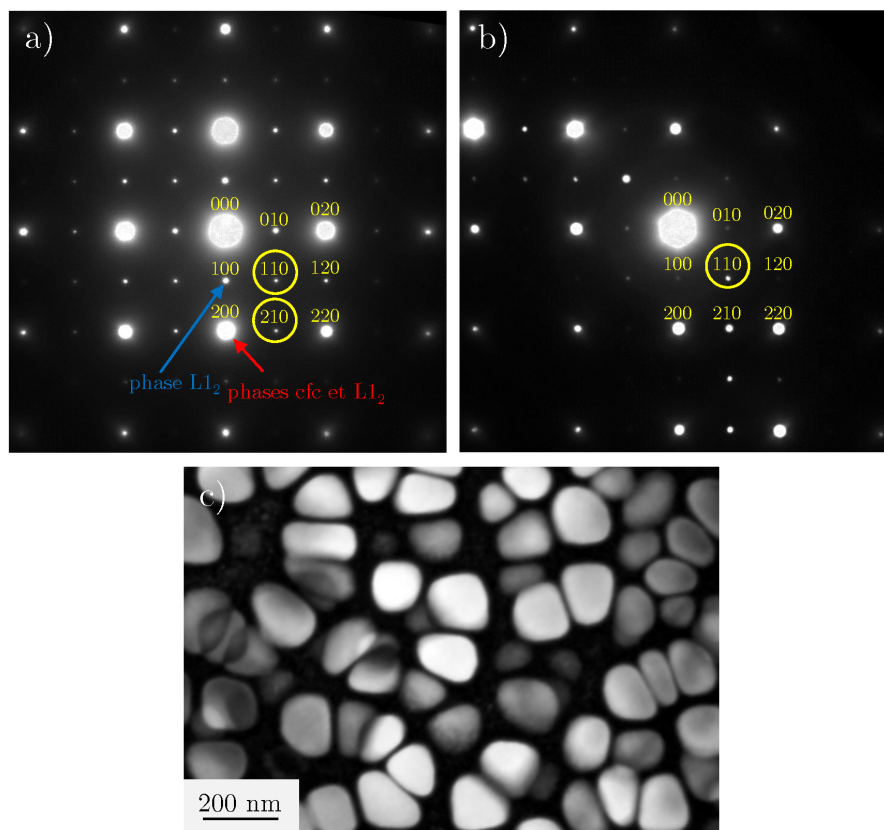


Figure 3.3 – Observation des précipités en champ sombre, a) cliché de diffraction en axe de zone $\langle 100 \rangle$, les taches correspondant aux plans (110) et (210), utilisées pour l'imagerie en champs sombre, sont mises en évidence b) cliché de diffraction en condition d'observation optimale, dans lequel on sélectionne la tache correspondant au plan (110) pour faire une image en champ sombre. c) Image en champ sombre correspondante.

3.2.2.4 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC, anglais pour *Differential Scanning Calorimetry*) est une méthode permettant de caractériser les transformations de phases dans un échantillon.

Principe

Le principe de la DSC est la mesure de la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence. Lors d'une transition de phase dans l'échantillon, une quantité de chaleur est échangée avec le système, ce qui se traduit par la présence d'un pic sur le thermogramme. On peut ainsi déterminer les températures de transitions de phases. On peut aussi déterminer la nature de la transition en fonction de son caractère exothermique ou endothermique.

Préparation des échantillons

Les échantillons pour la DSC ont été préalablement soumis au traitement thermique de l'étude thermodynamique (1150°C/48h + 900°C/403h). Ils ont ensuite été préparés à partir d'une rondelle de 13 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur. Un parallélépipède de dimensions 4x4x1,5mm est prélevé au centre de cette rondelle puis poli sur toutes ses faces avec un papier SiC P500 jusqu'à l'obtention d'un parallélépipède de dimensions 3,5x3,5x0,9mm. L'échantillon ainsi préparé possède une masse comprise entre 70 et 80 mg.

Conditions expérimentales

La DSC a été effectuée à l'aide d'un calorimètre à flux de chaleur Netzsch 404. Les échantillons sont placés dans un creuset en alumine et chauffés jusqu'à 1400°C avec une vitesse de 10°C·min⁻¹ sous une atmosphère dynamique d'Ar. Avant de tester un nouvel échantillon, une ligne de base est effectuée. Cette opération consiste à effectuer un cycle de chauffe à vide afin de pouvoir soustraire la réponse thermique des creusets lors de l'analyse. Afin de s'assurer de la répétabilité de la mesure, deux échantillons ont été testés par composition d'alliage. Les valeurs de températures de transus données correspondent aux moyennes de ces deux mesures. Dans le cadre de cette étude, la différence entre les deux mesures n'a jamais été supérieure à 2°C.

Détermination des températures de transus

Les températures de transus ont été mesurées aux points initiaux et finaux des pics avec la méthode des tangentes (Fig. 3.4).

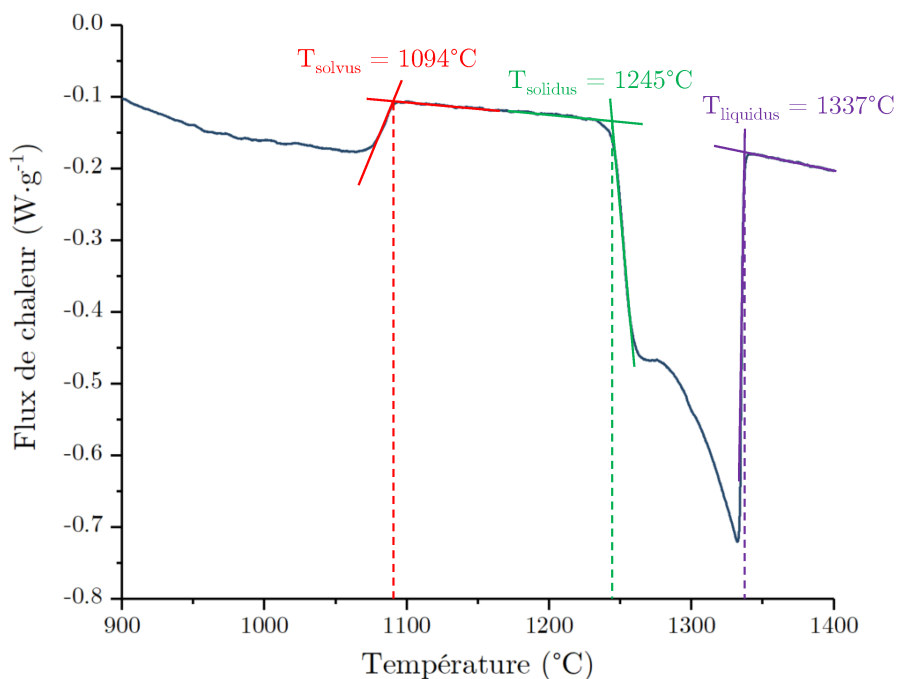


Figure 3.4 – Détermination des températures de transition dans l'alliage TA5 à l'aide de la méthode des tangentes.

3.2.2.5 Mesure de densité

La densité des alliages a été mesurée à l'aide de la méthode d'Archimède, en comparant le poids apparent des échantillons dans l'air et dans l'eau distillée. Pour faire ces mesures, une balance Metler-Toledo XP a été utilisée.

Préparation des échantillons et conditions expérimentales

Pour les mesures de densité, un cylindre de 13 mm de diamètre avec une masse d'environ 5g a été préparé pour chaque alliage. Toutes les faces des cylindres sont préalablement polies avec un papier SiC P1200. Cinq mesures par échantillon ont été effectuées. La valeur de densité expérimentale est la moyenne de ces cinq mesures et l'incertitude donnée correspond à un intervalle de confiance à 95% (eq 3.7).

3.2.2.6 Sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique (SAT) est une méthode de caractérisation analytique de haute résolution permettant de reconstruire la position des atomes en trois dimensions.

Principe général

La SAT est une méthode destructive de haute résolution dans laquelle un échantillon est soumis à un champ électromagnétique important. Les échantillons sont préparés sous forme de pointes très fines pour mettre à profit l'effet de pointe permettant de concentrer le champ électrique à l'extrémité de cette dernière. Ainsi, les atomes à la surface de la pointe sont ionisés sous l'effet de ce champ. L'émission de ces atomes est déclenchée par une impulsion électrique. Cet appareil est couplé à un spectromètre de masse en deux dimensions qui mesure le temps de vol des ions dans la chambre d'analyse et permet de localiser l'impact. De cette manière, on peut déterminer le rapport masse/charge de la particule, en déduire sa nature et finalement sa position dans la pointe lors de son émission.

Préparation des échantillons

A la suite du traitement thermique, les échantillons ont été découpés en bâtonnets avec une section carrée de 1 mm de côté. Ces bâtonnets ont ensuite été amincis par voie électrochimique à l'aide d'une goutte d'électrolyte placée dans une boucle dans laquelle passe un courant électrique. On évase le bâtonnet par mouvement de va-et-vient jusqu'à l'obtention d'une pointe fine.

Instrumentation

La SAT a été effectuée au Groupe de Physique des Matériaux de Rouen dans le cadre d'un dépôt de projet METSA. Les mesures ont été réalisées sur un appareil CAMECA LEAP 4000 HR. L'analyse des résultats a été effectuée à l'aide du logiciel GPM 3D Software.

Détermination de la composition des phases

Pour différencier les atomes dans l'espace, on choisit les pics du spectre de masse qui cor-

respondent à des valeurs qui ne sont pas communes à plusieurs éléments. Cependant, tous les pics du spectre doivent être pris en compte pour obtenir une quantification précise. Les pics qui se superposent ont ainsi été déconvolués à l'aide des rapports isotopiques élémentaires. La composition des phases a été déterminée en ajustant un volume ellipsoïdal équivalent dans la matrice et dans un précipité. Les spectres correspondant aux volumes sélectionnés ont ensuite été analysés séparément. Une autre technique mettant en oeuvre une méthode de clustering a aussi été utilisée et donne des résultats équivalents.

3.2.3 Dureté

La dureté est une méthode de caractérisation mécanique qui permet d'évaluer la capacité de pénétration d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau. La mesure de la dureté se fait par l'analyse de la trace laissée par l'indenteur (indent). La dureté caractérise donc la déformation plastique.

Préparation des échantillons

Les échantillons pour la mesure de la dureté ont été enrobés dans une résine. Une étude préalable a été effectuée afin de mesurer l'effet de l'enrobage sur la dureté. Cette étude a montré que l'enrobage n'a aucune influence sur les valeurs de dureté. Les échantillons enrobés ont été polis avec des papiers SiC P2000, P4000 et finalement avec une solution diamantée de granulométrie 3 μ m puis 1 μ m à l'aide d'une machine de polissage automatique Struers Tegamin-30.

Instrumentation et conditions

Dans le cadre de cette étude, la dureté a été évaluée à l'aide d'un microduromètre FM-700 muni d'un indenteur Vickers. Cette méthode utilise un indenteur pyramidal de base carrée avec un angle de cône de 136°. La dureté Vickers (HV) se calcule avec l'équation [138] :

$$HV = \frac{2F \sin(\theta/2)}{gd^2} \quad (3.8)$$

Avec F la force appliquée (N), $\theta=136^\circ$ l'angle au sommet entre faces de l'indenteur, $g \simeq 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ l'accélération de la pesanteur et d la moyenne des diagonales de l'indent.

La dureté a été mesurée par l'application d'une charge de 200gf pendant 10 secondes. Un total de 20 indents ont été effectués par échantillon. Ces indents ont été effectués le long d'une ligne allant du centre jusqu'à l'extrémité de l'échantillon. La dureté expérimentale est la moyenne de ces 20 mesures et l'incertitude donnée correspond à un intervalle de confiance à 95% (eq 3.7).

3.2.4 Méthode de détermination de la taille des précipités

3.2.4.1 Mesure de la taille des précipités

Pour caractériser la taille des précipités, on considérera le diamètre d'un disque de surface équivalente. On mesure alors l'aire A de l'image du précipité et le diamètre d est donné par :

$$d = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (3.9)$$

L'incertitude sur le diamètre moyen est un intervalle de confiance à 99%. Cette incertitude a été calculée sur la base de l'hypothèse de la distribution des mesures selon une loi normale centrée sur la moyenne. Dans ce cas, l'intervalle de confiance à 99% ($I_{99\%}$) est donné par [137] :

$$I_{99\%} = 2,58 \frac{\sigma_t}{\sqrt{n}} \quad (3.10)$$

3.2.4.2 Sélection de la méthode de mesure

L'étude de la cinétique de coalescence repose principalement sur la mesure des tailles de précipités en fonction des conditions de traitements thermiques. Pour cette raison, la méthode de mesure doit être la plus reproductible et fiable possible. De par la faible taille des précipités au début de la coalescence, nous avons choisi d'observer les microstructures en MET en utilisant la méthode du champ sombre. Trois problématiques principales sont associées à la détermination des tailles :

- Superposition : lorsque les précipités sont petits et que la zone d'observation dans la lame est épaisse, on obtient souvent une superposition de précipités.
- Différences de contraste : une déformation en lame, même faible, due à la préparation peut entraîner une hétérogénéité du contraste sur l'image en champ sombre.
- Artéfacts : la présence d'artéfacts est due à la variabilité de la qualité de l'électropolissage (oxydes, déformations de la lame).

Dans le cadre de cette étude, nous avons considéré deux méthodes de détermination de la taille des précipités : le seuillage automatisé et l'entourage manuel. Dans les deux cas, les images brutes sont soumises à une étape préalable de traitement afin d'homogénéiser le contraste et d'éliminer au maximum les artéfacts.

Seuillage automatisé

Cette méthode consiste à effectuer un seuillage de manière automatique sur les images en champ sombre en se basant sur la différence de niveaux de gris entre les deux phases. Cette fonction a été réalisée à l'aide d'une macro ImageJ. Pour contrecarrer les effets de l'hétérogénéité du contraste, on utilise la méthode du seuillage local qui permet de seuiller chaque pixel en fonction du niveau moyen des pixels environnants. On peut ensuite filtrer

les particules en fonction de leur taille et d'autres critères géométriques (circularité, rapport d'aspect,...) pour supprimer les valeurs incohérentes. Il faut donc adapter ces critères pour chaque composition et chaque condition de traitement thermique pour obtenir le meilleur résultat. De plus, il est nécessaire de vérifier manuellement les résultats à la fin du traitement automatique.

Méthode manuelle

Cette méthode consiste à détourer les précipités manuellement à l'aide d'une tablette graphique.

Comparaison entre les méthodes

La méthode automatisée par seuillage est beaucoup plus rapide, malgré les efforts nécessaires à la bonne initialisation des paramètres pour chaque lame mince. Cependant, elle demande beaucoup de temps de vérification en post-traitement pour sélectionner les précipités qui ont été mal détourés de par la présence d'artéfacts ou d'une différence de contraste local trop importante. A l'inverse, lorsque le seuillage est effectué manuellement, l'opérateur peut choisir de ne pas sélectionner certains précipités en cas de doute. En prenant en compte le temps de post-traitement, la méthode automatisée nécessite presque autant de temps de travail que la méthode manuelle.

Par ailleurs, un inconvénient majeur de la méthode automatique repose sur les superpositions. En effet, dans le cadre de ce type de seuillage, il est impossible de différencier deux particules qui se superposent. A l'inverse, il est aisé de faire la distinction à l'oeil. Ainsi, Pour ces raisons, nous avons sélectionné la méthode manuelle pour mesurer les diamètres des précipités.

3.2.4.3 Etude de la dépendance de l'opérateur

Dans le cadre de cette étude, deux opérateurs ont effectués les mesures manuelles. Deux séries d'images ont été détourés par les deux opérateurs afin de comparer les résultats obtenus par ces derniers. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.3.

	TA5 900°C/4h30	TA5 900°C/13h30
opérateur 1	88,8 ± 1,2	101,0 ± 1,8
opérateur 2	85,0 ± 1,6	99,8 ± 2,4
différence	3,8 ± 2,8	1,2 ± 4,2

Tableau 3.3 – Mesures du diamètre moyen sur la même série d'images par les deux opérateurs ayant effectué les mesures de cette étude.

On note que les résultats sont similaires entre les deux opérateurs en considérant les incertitudes. Cependant, l'état TA5 900°C/4h30 présente une différence entre les opérateurs qui n'est pas comprise dans les incertitudes.

3.2.4.4 Etude de la dépendance de la lame

Pour la plupart des états de l'étude de la cinétique de coalescence des précipités, une seule et unique lame a été observée. Par ailleurs, on a souvent accès qu'à un seul grain dans la zone mince de la lame observée du fait d'une taille importante des grains à la suite du traitement thermique de mise en solution (1150°C/48h). Ainsi, malgré un nombre important de précipités mesurés, la zone d'observation est très petite par rapport à la taille de l'échantillon. Pour s'assurer du fait que la zone observée est représentative de la totalité de l'échantillon, deux lames différentes ont été observées pour trois états. Les résultats du seuillage manuel sont donnés dans le tableau 3.4.

	TA4 900°C/70h	TA7 950°C/30min	TA7 950°C/1h30
lame 1	184,8 ± 3,6	49,6 ± 0,8	67,4 ± 2,0
lame 2	173,6 ± 3,4	48,8 ± 1,6	63,4 ± 1,2
différence	11,2 ± 7,0	0,8 ± 2,4	4,0 ± 3,2

Tableau 3.4 – Mesures du diamètre moyen pour trois états : TA4 (900°C/70h), TA7 (950°C/30min et 950°C/1h30) sur deux lames minces indépendantes, ici nommées lame 1 et lame 2.

Les résultats entre deux lames sont similaires mais deux états présentent une différence entre les deux lames qui n'est pas comprise dans les incertitudes.

De par l'étude des dépendances de la lame et de l'opérateur sur le diamètre moyen, il semble opportun d'augmenter l'incertitude sur ce dernier. Pour prendre en compte ces effets, on prendra : $I_d = 2I_{99\%}$ avec I_d l'incertitude totale sur le diamètre et $I_{99\%}$ l'incertitude statistique sur la moyenne, donnée par l'équation 3.10.

3.3 Conclusion

Les méthodes utilisées dans le cadre de cette thèse ont été présentées dans ce chapitre. La méthode numérique choisie pour étudier le système Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni repose sur la méthode Calphad. Cette méthode, basée sur la description des sous-systèmes binaires et ternaires permet de prédire les équilibres de phases à l'aide d'une base de données adaptée. Les méthodes expérimentales ont aussi été présentées. Ainsi, les techniques de caractérisation MET, MEB, DSC, DRX seront mises en oeuvre pour étudier l'aspect de la stabilité thermodynamique des microstructures étudiées. Enfin, la cinétique de coalescence sera étudiée par le détournement manuel des précipités sur des images MET prises en champ sombre. Pour finir, l'aspect mécanique sera abordé à l'aide d'essais de dureté Vickers.

Chapitre 4

Etude Thermodynamique

L'objectif de ce chapitre est de définir des outils pour la conception d'alliages concentrés complexes à la microstructure cfc+L1₂. Les résultats présentés ici ont fait l'objet d'une publication dans *Materialia* [139]. La stabilité microstructurale est un élément primordial pour des applications à haute température. En effet, à des températures T telles que $\frac{T}{T_f} > 0,6$, avec T_f la température de fusion de l'alliage, la diffusion est suffisante pour que la microstructure évolue vers la stabilité thermodynamique. C'est la raison pour laquelle l'approche thermodynamique a été choisie pour concevoir des alliages. L'étude thermodynamique peut être divisée en plusieurs parties ayant chacune ses objectifs. Dans un premier temps, le domaine biphasé cfc+L1₂ sera décrit dans le système sénaire Al–Ti–Co–Cr–Fe–Ni entre 800°C et 1000°C à l'aide de calculs effectués avec la méthode Calphad. L'objectif de cette partie est de décrire l'étendue du domaine d'intérêt et ses frontières et de trouver un moyen de représentation graphique permettant de faciliter la conception d'alliages. Dans un second temps, plusieurs compositions d'alliages vont être sélectionnées à l'aide de l'application de critères pertinents dans un objectif applicatif afin d'évaluer leur potentiel dans ce cadre. Ces alliages ont ensuite été élaborés. Finalement, ces alliages vont être utilisés pour évaluer la fiabilité de la base de données d'étude.

4.1 Calculs massifs

4.1.1 Résultats généraux

Dans le but de décrire l'étendue du domaine d'intérêt un calcul massif a été effectué en considérant la variation de Cr–Fe–Co–Ni de 0 à 100 at.% et Al–Ti de 0 à 20 at.% avec $[Al] + [Ti] \leq 20$ at.% aux deux températures correspondant aux bornes d'intérêt : 800°C et 1000°C. On appellera "composition cfc+L1₂" toute composition d'alliage qui possède une microstructure biphasée cfc+L1₂. Une composition est considérée comme étant cfc+L1₂ si et seulement si elle répond aux critères suivants : $[cfc] + [L1_2] \geq 99\%$, $[cfc] \geq 1\%$ et $[L1_2] \geq 1\%$, avec $[cfc]$ la fraction molaire de la phase cfc et $[L1_2]$ la fraction molaire de la phase L1₂. Le nombre de compositions d'alliages répondants à ces critères est donné dans le tableau 4.1.

	Nombre	Ratio
Compositions calculées	79 695	—
Compositions cfc+L1 ₂ à 800°C	7 617	9,6%
Compositions cfc+L1 ₂ à 1000°C	5 878	7,4%
Compositions cfc+L1 ₂ à 800°C et 1000°C	4 562	5,7%

Tableau 4.1 – Résultats du calcul massif et proportions de compositions cfc+L1₂ à 800°C et 1000°C. Les calculs ont été effectués avec la base de données TCHEA3.

De l'entièreté du domaine calculé, seuls 5,7% des compositions présentent la microstructure biphasée souhaitée à 800°C et 1000°C. Cela représente tout de même 4562 compositions bien différentes au vu du pas de calcul considéré. On a donc un champ de possibilité important même si le domaine biphasé est assez restreint si on le compare à l'espace compositionnel du sénaire avec $[Al] + [Ti] \leq 20$ at.%. Il est intéressant de remarquer que le nombre de com-

positions cfc+L1₂ baisse significativement en augmentant la température de 800°C à 1000°C.

4.1.2 Influence des éléments

L'étape suivante consiste à évaluer l'influence des éléments sur l'obtention de la microstructure souhaitée. Afin de quantifier l'influence d'un élément, on utilisera la proportion de compositions cfc+L1₂ à 800°C et 1000°C lorsque la concentration de cet élément appartient à un intervalle donné. Cet indicateur, noté $P_A([x_1, x_2])$ pour un élément A tel que $[A] \in [x_1, x_2]$ se calcule de la manière suivante :

$$P_A([x_1, x_2]) = \frac{N_A^{cfc+L1_2}([x_1, x_2])}{N_A^{total}([x_1, x_2])} \quad (4.1)$$

Avec $N_A^{cfc+L1_2}([x_1, x_2])$ le nombre de compositions cfc+L1₂ et $N_A^{total}([x_1, x_2])$ le nombre de compositions calculées avec $[A] \in [x_1, x_2]$. Une fois ces valeurs obtenues, on peut les représenter sous forme d'histogrammes, permettant ainsi de visualiser l'effet de chaque élément (Fig. 4.1). Les éléments ont été regroupés par paires en fonction des tendances apparentes. Ainsi, les groupes Al-Ti (Fig. 4.1a), Cr-Fe (Fig. 4.1c) et Co-Ni (Fig. 4.1e) ont été formés.

On constate que P_{Co} et P_{Ni} sont des fonctions croissantes des concentrations élémentaires indiquant que ces deux éléments sont favorables à l'apparition de microstructures cfc+L1₂. Cependant, la proportion de compositions présentant une microstructure cfc+L1₂ pour de faibles concentrations en Ni est moins importante que pour Co. De plus, la croissance de P_{Ni} est plus forte que celle de P_{Co} . Ainsi, Ni semble plus favorable que Co pour obtenir la microstructure biphasée souhaitée.

Une tendance similaire est constatée pour Al et Ti avec toutefois la présence d'un maximum correspondant à une valeur différente pour Al (5%) et Ti (10%).

Les tendances de P_{Cr} et P_{Fe} sont très différentes des autres éléments avec une décroissance prononcée indiquant un effet néfaste sur l'obtention de microstructures cfc+L1₂. On constate néanmoins un effet plus marqué pour Cr que pour Fe avec l'absence de compositions biphasées pour $[Cr] > 30\text{at.}\%$ et $[Fe] > 45\text{at.}\%$.

Les tendances sont encore plus marquées lorsque l'on considère la somme des éléments regroupés par paires (Fig. 4.1b, d, f). Ainsi, un seuil inférieur apparaît sur les groupes (Co,Ni) et (Al,Ti). En effet, aucune composition cfc+L1₂ à 800°C et 1000°C n'existe avec $[Ni] + [Co] < 40\text{at.}\%$ et $[Al] + [Ti] < 7,5\text{at.}\%$. Pour ce qui est de la somme de Cr et Fe, on constate une décroissance importante de P_{Cr+Fe} similaire à celle de Fe.

4.1.3 Coefficients de partage

La répartition d'un élément dans un système biphasé caractérise la propension de cet élément à se placer préférentiellement dans l'une ou l'autre phase. Il se calcule par le rapport

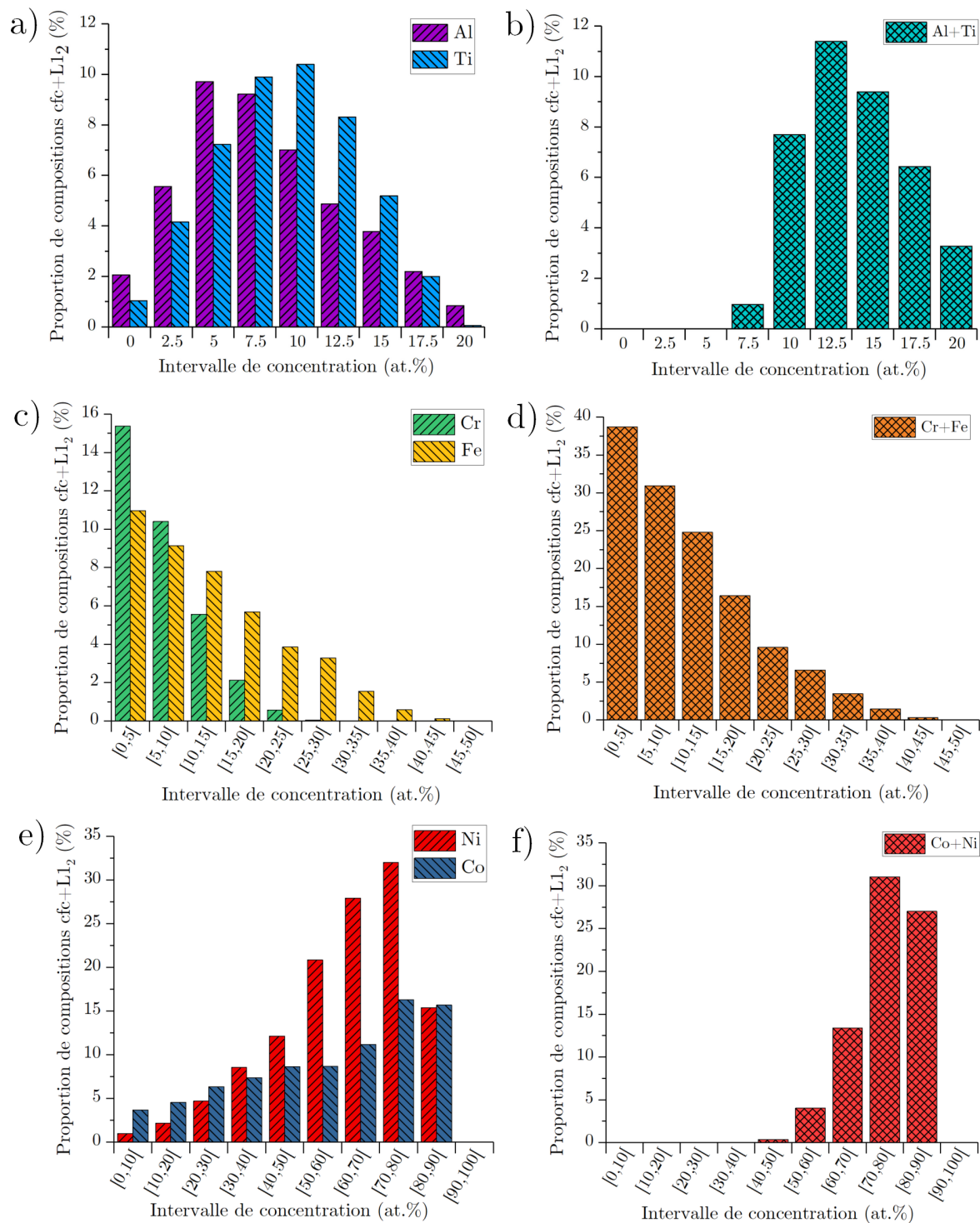


Figure 4.1 – Diagrammes illustrant la proportion de compositions cfc+L12 pour des intervalles de composition donnés. a) Al et Ti, b) somme Al+Ti, c) Cr et Fe, d) Cr+Fe, e) Co et Ni, f) Co+Ni.

des concentrations dans chacune des phases. Le coefficient de partage k_A d'un élément A est donné par la relation :

$$k_A = \frac{[A]_{L12}}{[A]_{cfc}} \quad (4.2)$$

Avec $[A]_{L1_2}$ et $[A]_{cfc}$ la concentration de l'élément A dans la phase $L1_2$ et dans la phase cfc, respectivement.

Les coefficients de partage des compositions cfc+ $L1_2$ ont été calculés à 800°C. Il sont tracés en fonction de la composition nominale en figure 4.2. On constate que Cr et Fe se distribuent préférentiellement dans la phase cfc avec un coefficient de partage inférieur à un. Cependant, Fe semble mieux s'intégrer à la phase $L1_2$ que Cr. En effet, k_{Cr} est une fonction décroissante de $[Cr]$, indiquant un effet de saturation qui est beaucoup moins marqué pour Fe. A l'inverse, Al et Ti possèdent des coefficients de partage systématiquement supérieurs à un, ils s'intègrent donc dans la phase $L1_2$. On peut remarquer que Ti a un coefficient de partage en moyenne plus important qu'Al. Enfin, on constate que Ni et Co possèdent un comportement asymétrique en terme de partage. En effet, malgré un effet très similaire sur la stabilité de la microstructure biphasé cfc+ $L1_2$, Co se place préférentiellement dans la phase cfc et Ni dans la phase $L1_2$. Cependant, ce partage peut être inversé pour des compositions nominales d'alliages très riches ou pauvres en Ni. Pour des compositions intermédiaires telles que $25\% < [Ni] < 60\%$, la concentration en Ni dans la phase $L1_2$ est systématiquement supérieure à la concentration en Ni dans la phase cfc (Fig. 4.2f).

4.1.4 Composition des phases cfc et $L1_2$

La distribution de composition des phases cfc et $L1_2$ est donnée en figure 4.3. En accord avec l'analyse des coefficients de partage, les concentrations d'Al et Ti sont plus élevées dans la phase $L1_2$ que dans la phase cfc et l'inverse est observé pour Cr et Fe. Il est intéressant de remarquer que la solubilité de Fe dans la phase cfc peut atteindre des valeurs importantes (jusqu'à 60 at.%). On peut aussi noter que la solubilité de Fe dans la phase $L1_2$ est supérieure à celle de Cr. Du fait de l'asymétrie des coefficients de partage, on constate une distribution très similaire de Co et Ni dans la phase cfc et une concentration moyenne beaucoup plus importante dans la phase $L1_2$ pour Ni que pour Co.

4.1.5 Phases en présence

Malgré un intervalle de composition très propice à l'apparition de la phase $L1_2$ ($[Al] + [Ti] \leq 20$ at.%), un faible pourcentage de compositions cfc+ $L1_2$ est constaté entre 800 et 1000°C. Ceci s'explique par la présence de phases indésirables dans le cadre de notre étude. L'analyse des phases stables issue des résultats du calcul massif est donnée dans le tableau 4.2 où l'occurrence des phases est donnée en pourcentage de compositions calculées. Une phase est considérée comme présente si sa fraction molaire dépasse 1%.

On remarque que la phase B2 possède l'occurrence la plus élevée, après la phase cfc. En effet, cette phase est stable pour plus de la moitié des compositions du domaine considéré et possède une occurrence 2,5 fois supérieure à celle de la $L1_2$ à 1000°C. Ensuite vient la solution solide cc, qui apparaît pour des concentrations élevées en Cr et Fe. Les trois autres types de phases principales qui apparaissent sont les phases σ , Ni_3Ti et les phases de Laves. On peut

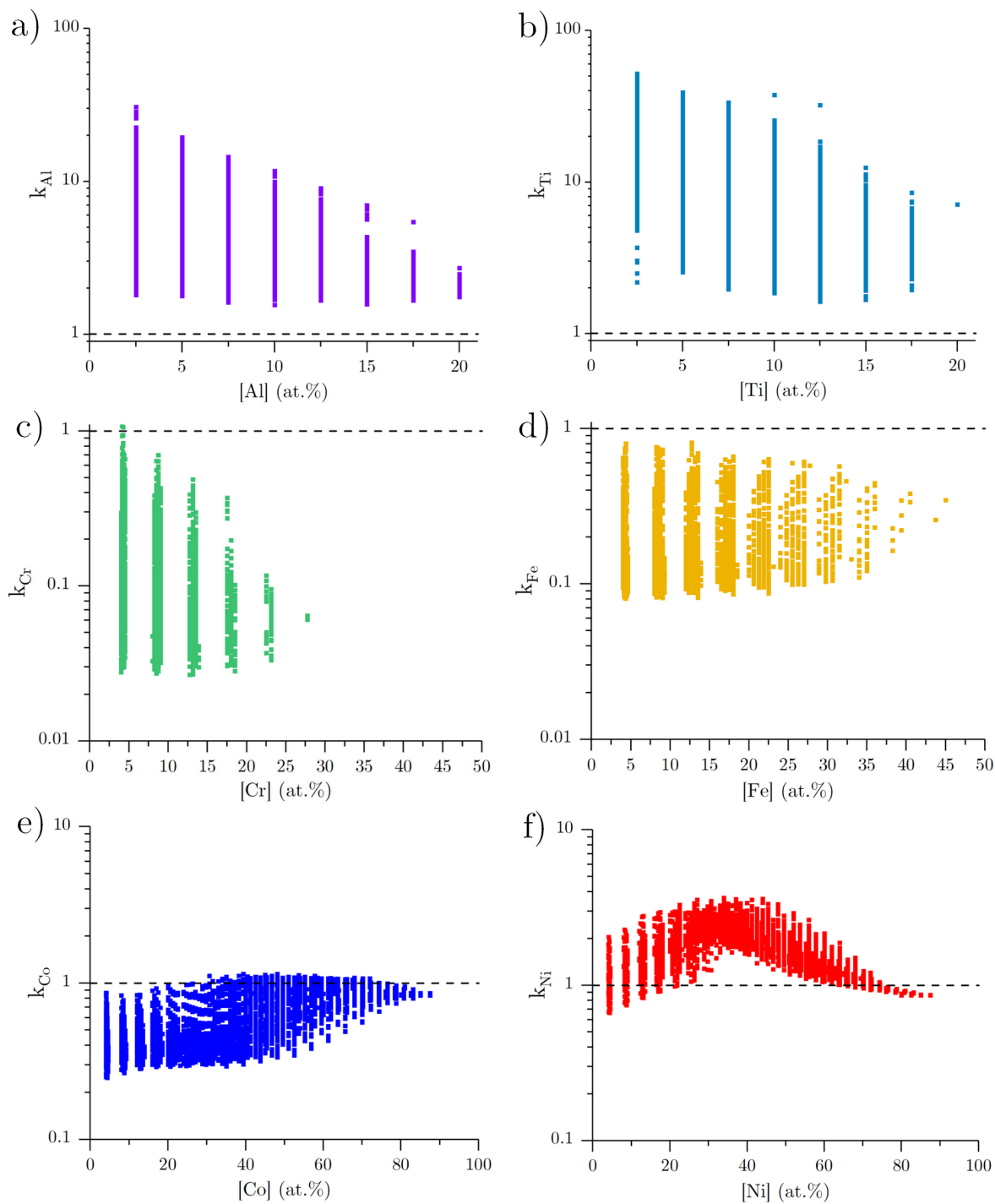


Figure 4.2 – Coefficients de partage des éléments du sénaire pour les 4 562 compositions cfc+L1₂ à 800°C et 1000°C. a) Al, b) Ti, c) Cr, d) Fe, e) Co, f) Ni

aussi remarquer que l'occurrence de la phase L1₂ baisse significativement de 800°C à 1000°C montrant une tendance à la dissolution avec l'augmentation de la température.

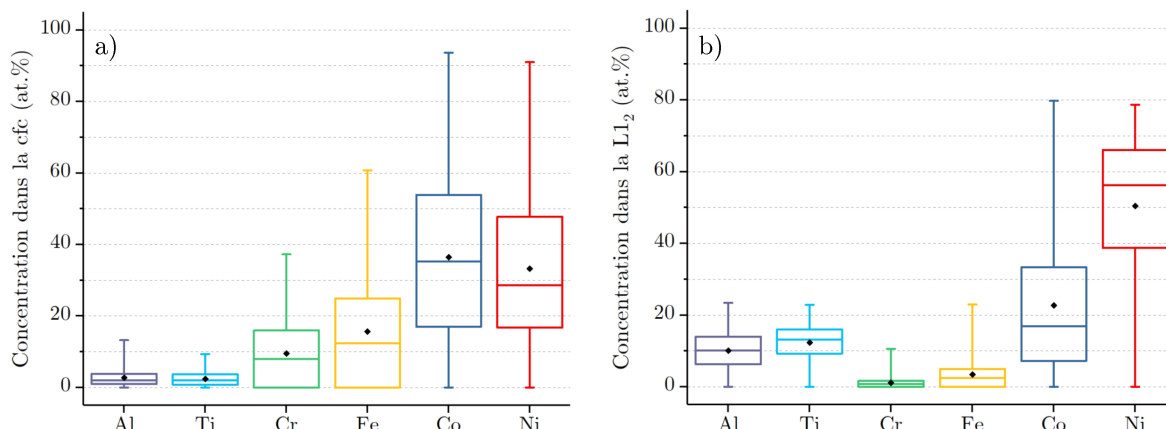


Figure 4.3 – Diagrammes de type “boîte à moustaches” illustrant la distribution de la concentration des constituants dans les phases a) cfc et b) $L1_2$ des 4 562 compositions cfc+ $L1_2$ à 800°C et 1000°C. Les moustaches correspondent au minimum et maximum de la répartition. La boîte correspond aux quartiles de la répartition et le trait horizontal à la médiane. La moyenne est matérialisée par un losange noir.

4.2 Représentation graphique

4.2.1 Première approche

4.2.1.1 Représentation de données multi-dimensionnelles : une tâche complexe

Le calcul massif s’est révélé très utile pour obtenir des informations sur le domaine de compositions nominales présentant un biphasage cfc+ $L1_2$. Cependant, ces informations concernent le domaine dans sa globalité et ne permettent d’appréhender ses frontières que de manière floue. Il est donc difficile de les utiliser de manière optimale dans un but de conception d’alliages. Ainsi, une représentation graphique de ce domaine dans l’espace compositionnel est nécessaire.

Dans les systèmes binaires et ternaires, les diagrammes de phases sont des moyens pratiques de représentation des domaines d’équilibre en fonction de la composition et de la température. Cependant, il est impossible de représenter le diagramme de phases d’un système comportant cinq constituants ou plus, même à une température donnée. En effet, un système à n constituants est un système à $n - 1$ dimensions dans l’espace compositionnel. Dans notre cas, on a donc affaire à un système à 5 dimensions compositionnelles. En considérant l’effet de la température et de la fraction de phases, 7 dimensions sont obtenues. Des choix devront donc être faits pour représenter le domaine d’intérêt. La représentation choisie doit permettre de visualiser l’étendue du domaine et ses limites en deux dimensions pour en faciliter la lecture.

4.2.1.2 Analyse en Composantes Principales

L’Analyse en Composantes Principales (ACP) est une méthode classique de statistique permettant de visualiser en deux ou trois dimensions un ensemble de données multi-dimensionnelles [140]. Le choix se porte ici sur deux dimensions. Les données d’entrées sont donc

Phase	Occurrence		Eléments corrélés
	800°C	1000°C	
cfc	60,1%	68,4%	Co, Ni
B2	53,6%	52,7%	Al, Fe, Co
L1 ₂	37,0%	19,7%	Al, Ti, Co, Ni
cc	33,7%	35,5%	Al, Cr, Fe
σ	26,9%	11,6%	Cr, Fe, Co
Ni ₃ Ti	16,2%	10,9%	Ti, Ni
Laves C14	16,3%	13,5%	Ti, Fe
Laves C15	11,7%	7,5%	Ti, Cr, Co
Heusler	7,9%	0,8%	Al, Ti, Ni
Laves C36	0,4%	0,3%	Ti, Fe, Co
hc	0,2%	0,0%	Al, Cr, Co

Tableau 4.2 – Occurrence des différentes phases dans les 79 695 compositions calculées à 800°C et 1000°C et éléments corrélés à l'apparition des phases en question.

les compositions nominales qui permettent d'obtenir une microstructure biphasée cfc+L1₂. Dans ce cas, cette méthode consiste à trouver le plan comportant la variance compositionnelle la plus importante dans notre espace compositionnel à 5 dimensions. On cherche alors les valeurs propres de la matrice de variance-covariance. Les valeurs propres trouvées avec les données du calcul massif sont données dans le tableau 4.3.

Facteur	Valeur propre	Pct. variable	Pct. cumulé
1	0.0772	83,2%	83,2%
2	0.0102	11,0%	94,2%
3	0.0032	3,5%	97,7%
4	0.0016	1,7%	99,4%
5	0.0006	0,6%	100,0%

Tableau 4.3 – Valeurs propres de la matrice de variance-covariance en considérant les 4 562 compositions cfc+L1₂ issues du calcul massif. Les facteurs sont les variables compositionnelles (concentrations élémentaires) après changement de repère.

Chaque valeur propre est associée à un facteur qui correspond à une nouvelle variable. On remarque ainsi la présence d'un axe principal prenant en compte plus de 83% de la variance totale (tableau 4.3). La prise en compte des facteurs 1 et 2 englobe 94% de la variance totale du domaine ce qui est très satisfaisant.

L'analyse de la relation entre les facteurs (variables après changement de repère) et les variables se fait en calculant la matrice de corrélation variable-facteur (tableau 4.4). Cette analyse donne de nombreuses informations sur l'étendue du domaine cfc+L1₂. On constate que F1 est fortement corrélé à la concentration en Ni et fortement anti-corrélé à celle en Co, ce qui correspond à une substitution Co–Ni. Les facteurs F2 et F3 sont fortement

	F1	F2	F3	F4	F5
Al	0,08	0,15	0,15	0,61	-0,64
Ti	-0,07	-0,08	0,11	-0,76	-0,48
Cr	0,02	0,00	-0,91	0,03	0,08
Fe	0,02	-0,82	0,22	0,17	0,28
Co	-0,73	0,27	0,20	0,06	0,35
Ni	0,67	0,40	0,23	-0,10	0,40

Tableau 4.4 – Matrice de corrélation variable-facteur des vecteurs propres pour les 4 562 compositions cfc+L1₂.

corrélées aux variables Fe et Cr, respectivement. De ce fait, si on représente les données de compositions nominales des alliages selon F1 et F2 qui constituent les deux axes possédant les variances les plus élevées, l'effet de Cr sera totalement occulté, ce qui n'est pas souhaitable. La représentation de cette ACP doit donc être considérée en intégrant F1, F2 et F3 (Fig. 4.4).

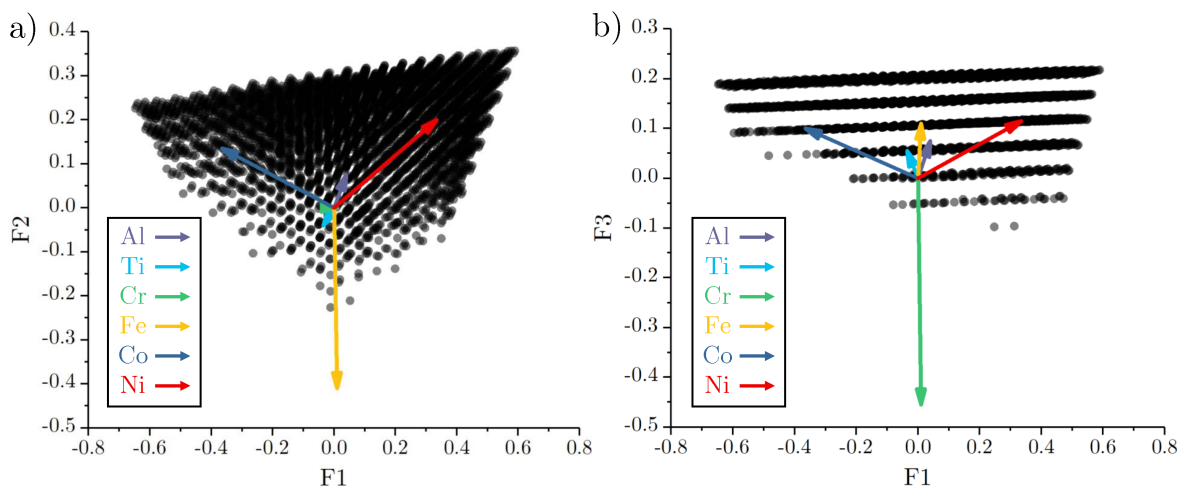


Figure 4.4 – Représentation des 4 562 compositions cfc+L1₂ selon les facteurs : a) F1 et F2, b) F1 et F3. Les vecteurs correspondant aux variables compositionnelles sont superposés aux compositions cfc+L1₂.

La représentation selon les facteurs F1, F2 et F3 révèle des nuages de points aux allures très particulières, très proches de quasi-ternaires Fe–Co–Ni (Fig. 4.4a) et Cr–Co–Ni (Fig. 4.4b). La figure 4.4b nous permet de constater que les alliages riches en Ni acceptent une concentration en Cr plus importante que les alliages riches en Co. Il est plus difficile de tirer des conclusions sur la représentation de F1 et F2 (Fig. 4.4a). Cette méthode de représentation ne s'avère donc pas idéale pour appréhender avec précision les frontières du domaine biphasé. Cependant, l'analyse en composante principale révèle que les substitutions Co–Ni constituent une caractéristique importante de ce domaine.

4.2.1.3 Isoplèthes

Le tracé d'isoplèthes est une approche qui peut être intéressante pour la visualisation des domaines d'intérêt. De la même manière qu'un diagramme binaire, cette approche per-

met de visualiser les domaines de phases en fonction de la température et d'une variable compositionnelle (ici notée x). Nous avons vu dans la partie 4.1.2 que les additions de Cr et Fe déstabilisent les microstructures cfc+L1₂. Par ailleurs, la somme [Al] + [Ti] = 12,5 at.% permet d'obtenir le domaine cfc+L1₂ le plus étendu (Fig. 4.1f). Ainsi, on peut par exemple décider de garder les éléments des 3 groupes en proportion équimolaire ([Al] = [Ti], [Cr] = [Fe] et [Co] = [Ni]) et substituer le groupe (Cr,Fe) au groupe (Co,Ni), permettant ainsi de visualiser les limites du domaine biphasé dans cette configuration. L'isoplèthe ainsi construite s'écrit (AlTi)_{12,5}(CrFe) _{x} (CoNi)_{87,5- x} avec x la variable compositionnelle. Cette isoplèthe a été tracée avec la base de données TCHEA3 et est montrée en figure 4.5a.

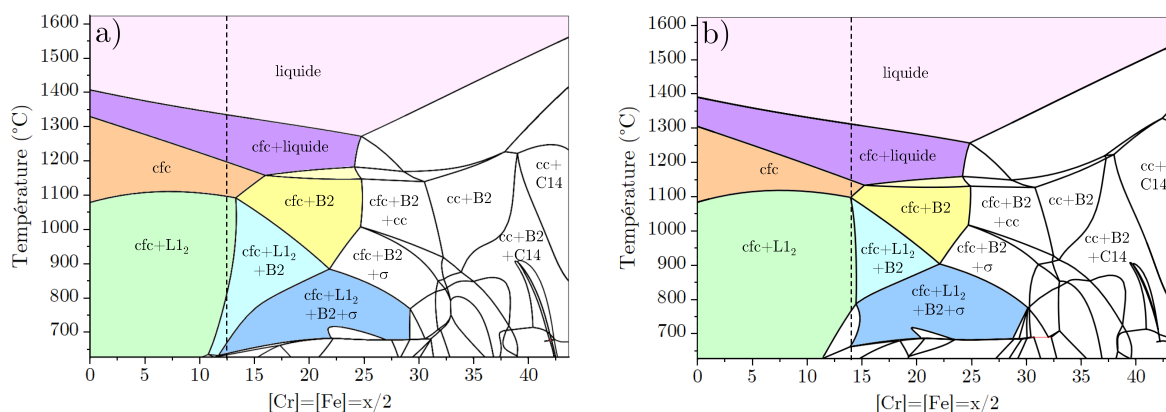


Figure 4.5 – Isoplèthes a) (AlTi)_{12,5}(CrFe) _{x} (CoNi)_{87,5- x} , b) Al₅Ti_{7,5}(CrFe) _{x} (CoNi)_{87,5- x} tracées avec la base de données TCHEA3.

Cette méthode a l'avantage de donner clairement les limites du domaine d'intérêt. Ainsi, la valeur maximale de la somme [Cr] + [Fe] pouvant être atteinte en conservant une microstructure cfc+L1₂ entre 800°C et 1000°C est [Cr] + [Fe] = 25 at.% (Fig. 4.5a). On constate que pour cette isoplèthe, la phase B2 est la phase qui apparaît comme limitante. De par l'analyse de l'occurrence des phases, on sait que la phase B2 est principalement corrélée à la présence d'Al (tableau 4.2). On peut alors modifier le ratio Al/Ti pour repousser le domaine de stabilité de cette phase. On remarque ainsi sur l'isoplèthe Al₅Ti_{7,5}(CrFe) _{x} (CoNi)_{87,5- x} (Fig. 4.5b) que la limite est repoussée à [Cr] + [Fe] = 28 at.%. Cette méthode est très visuelle mais extrêmement limitée de par le nombre important de combinaisons d'éléments et de proportions qu'elle offre.

4.2.1.4 Coordonnées parallèles

La méthode des coordonnées parallèles permet de visualiser des corrélations entre variables dans un ensemble de données multi-dimensionnelles. Les 4562 compositions cfc+L1₂ du calcul massif sont représentées avec ce type de représentation en figure 4.6. Outre la représentation de toutes les dimensions sur un même graphique, la méthode permet de visualiser les frontières du domaine biphasé. A titre d'exemple, la concentration maximale en Cr pouvant être atteinte pour une concentration en Fe donnée est directement accessible par lecture du diagramme. Néanmoins, la lisibilité des détails est entachée par la superposition d'un nombre important de données nécessaires à la description du domaine.

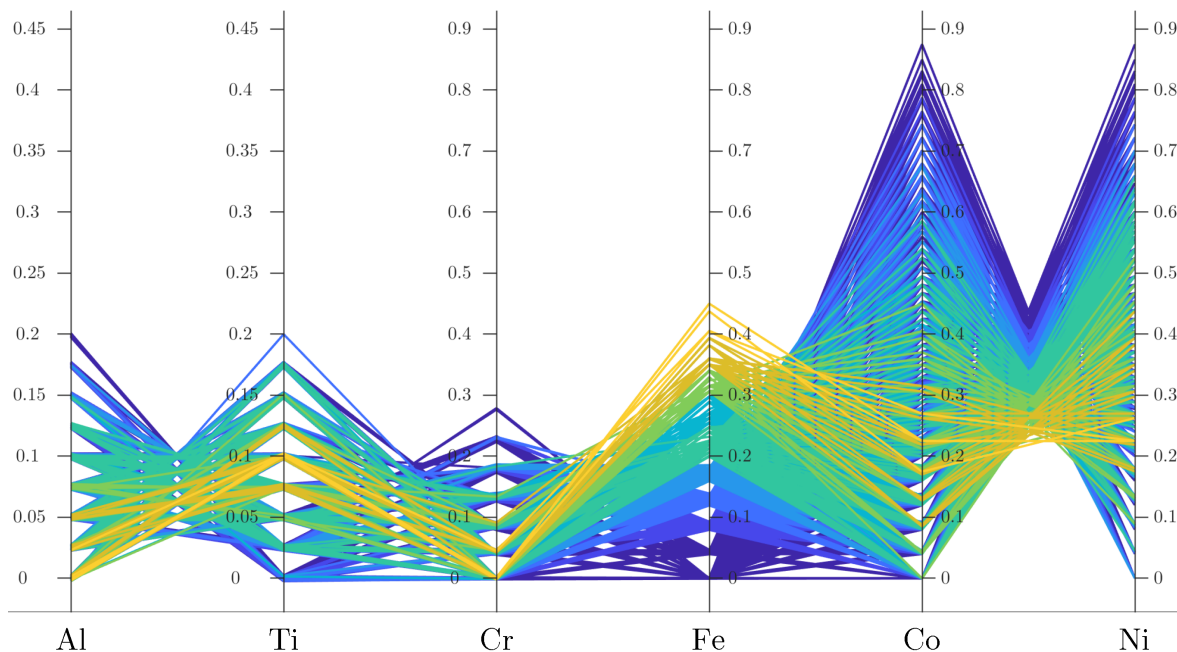


Figure 4.6 – Graphique de type “coordonnées parallèles” où chaque alliage qui présente une microstructure cfc+L1₂ à 800 et 1000°C est représenté par une ligne reliant la composition des différents éléments. Un gradient de couleur a été appliqué à la concentration en fer.

4.2.2 Représentation personnalisée

Avec les informations recueillies à l’aide du calcul massif, on peut construire un moyen de représentation personnalisé et représentatif du système. Nous avons vu que les éléments Cr et Fe stabilisent d’autres phases au détriment de la microstructure biphasée cfc+L1₂. A ce titre, nous allons nous intéresser dans un premier temps à la représentation du diagramme quaternaire Al–Ti–Co–Ni. Les additions de Cr et de Fe seront abordées dans un second temps.

4.2.2.1 Système quaternaire Al–Ti–Co–Ni

Ce système quaternaire comporte deux sous-systèmes binaires possédant une phase de structure L1₂ : Ti–Co avec Co₃Ti (Fig. 4.7a) et Al–Ni avec Ni₃Al (Fig. 4.7b). Cui *et al.* ont montré expérimentalement qu’il existe un champ continu de phase L1₂ entre Ni₃Al et Co₃Ti avec des substitutions Al–Ti et Co–Ni [141]. Afin de vérifier que cette continuité est bien décrite par la base de données TCHEA3, des calculs d’équilibre ont été effectués à 800°C dans le quaternaire. Les domaines de phases cfc et L1₂ ainsi que le domaine biphasé sont représentés dans un tétraèdre en figure 4.7c.

La continuité du domaine de phase L1₂ est effectivement bien décrite par la base de données (Fig. 4.7c). On observe aussi un champ continu de phase cfc entre les sommets correspondant aux éléments Co et Ni du diagramme quaternaire. Entre ces deux domaines monophasés se situe le domaine cfc+L1₂ qui est lui aussi continu entre les compositions riches en (Al,Ni) et celles riches en (Ti,Co). On constate que cette continuité est fortement orientée

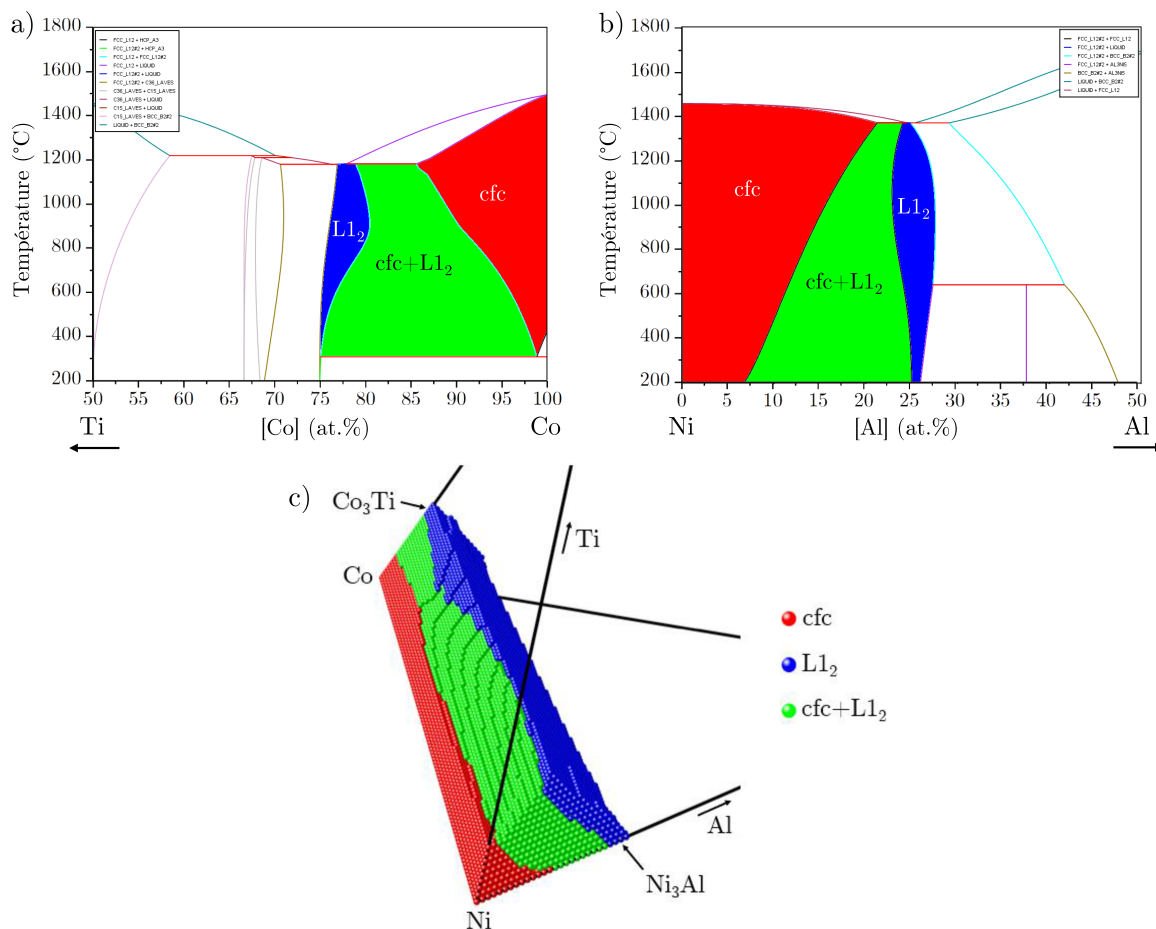


Figure 4.7 – Diagrammes binaires a) Ti–Co, b) Al–Ni, c) diagramme quaternaire Al–Ti–Co–Ni à 800°C

suivant un axe tel que la somme $[Ni] + [Co]$ soit constante. Il semble alors opportun de choisir de faire la représentation en deux dimensions selon le plan qui est dans la continuité du domaine biphasé (Fig. 4.8a). De cette manière, on pourra observer le domaine dans la direction de son extension. Ce plan correspond à une équation de type $[Al] + [Ti] = s$ (ou $[Co] + [Ni] = 1 - s$). La représentation sera faite pour $s = 12,5$ at.%. Il y a deux axes orthogonaux sur cette représentation : un axe de substitution Al–Ti, représenté en abscisse et un axe de substitution Co–Ni, représenté en ordonnée. On peut ensuite choisir de mettre en évidence les domaines de phases (Fig. 4.8b) ou encore de se focaliser sur le domaine $cfc+L1_2$ (Fig. 4.8c), permettant ainsi de visualiser la fraction de phase $L1_2$ à l'aide d'un gradient de couleurs. Cette dernière option offre la possibilité de pouvoir combiner les résultats issus de calculs à différentes températures afin de ne représenter que le domaine de compositions biphasées dans un intervalle de température d'intérêt. Ainsi, pour la figure 4.8c, le domaine de composition représenté contient toutes les compositions présentant une microstructure $cfc + L1_2$ à 800°C, 900°C et 1000°C.

4.2.2.2 Sénaire Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni

Représentation du domaine

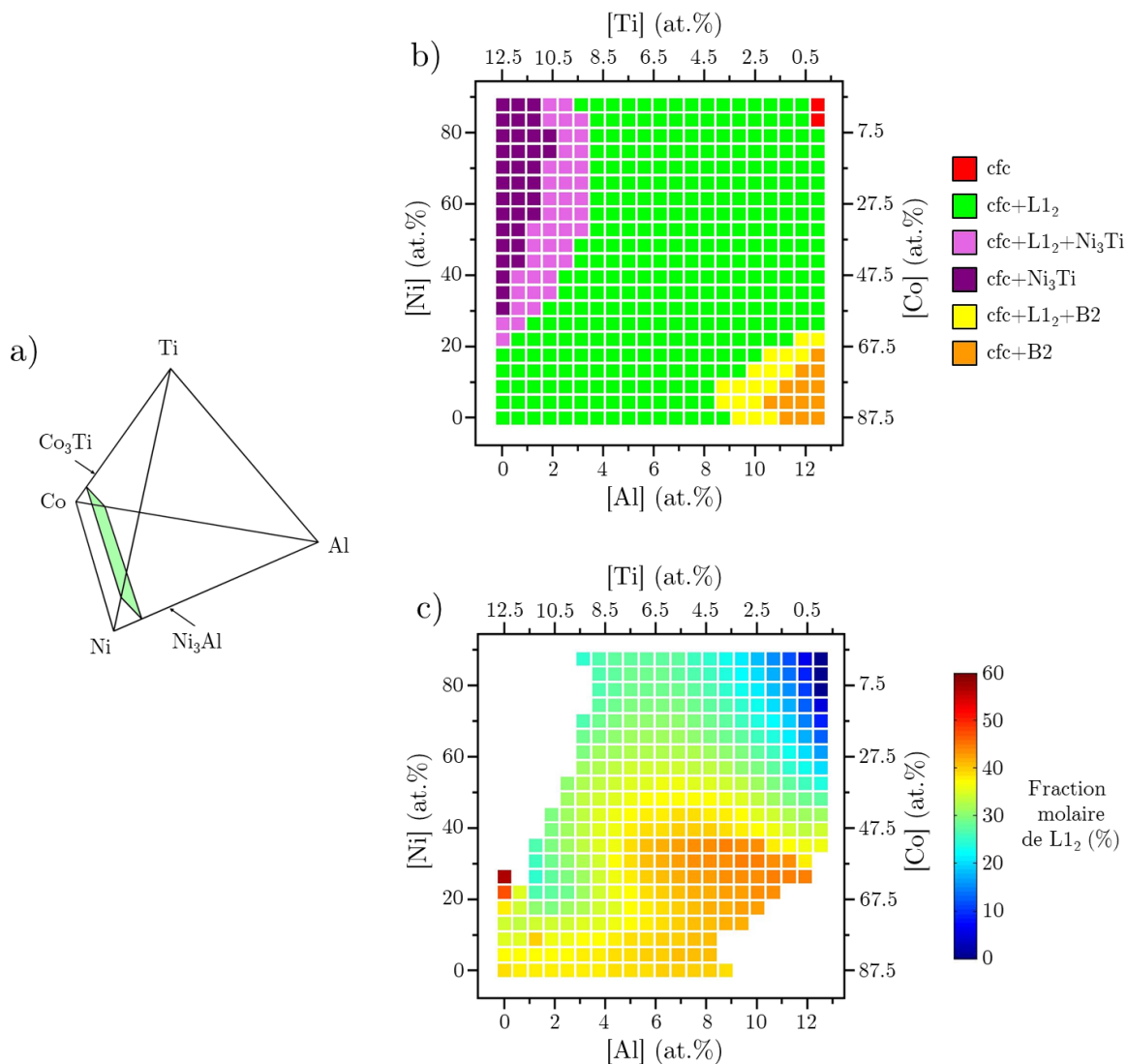


Figure 4.8 – a) Section du quaternaire Al–Ti–Co–Ni selon laquelle on choisit de faire la représentation. b) Section $[Al] + [Ti] = 12,5$ at.% calculée à 800°C avec l’accent sur les phases en présence. c) Section $[Al] + [Ti] = 12,5$ at.% calculée à 800°C, 900°C et 1000°C avec l’accent sur le domaine cfc+L1₂ et sur la fraction de L1₂

La généralisation de cette représentation au sénaire consiste à représenter une section du quaternaire pour des taux de Cr et de Fe variables. Le calcul des compositions se fera de la même manière que précédemment, en considérant $[Al] + [Ti] = 12,5$ at.%. On ajoutera ensuite Cr et Fe par pas de 5 at.% en substituant la somme des concentrations de ces éléments à la somme $[Ni] + [Co]$. La représentation ainsi construite permet de visualiser l’influence des additions de Cr et Fe sur les substitutions Al–Ti et Co–Ni (Fig. 4.9).

Comme suggéré dans la partie précédente, le domaine biphasé représenté est issu de la superposition de calculs à 800°C, 900°C et 1000°C. Une section du quaternaire Al–Ti–Co–Ni n’est représentée que si au moins une composition est prédite avec une microstructure cfc+L1₂ aux trois températures données plus haut. Ainsi, aucune composition cfc+L1₂ n’existe dans cette représentation pour une concentration nominale telle que $[Cr] \geq 25$ at.%

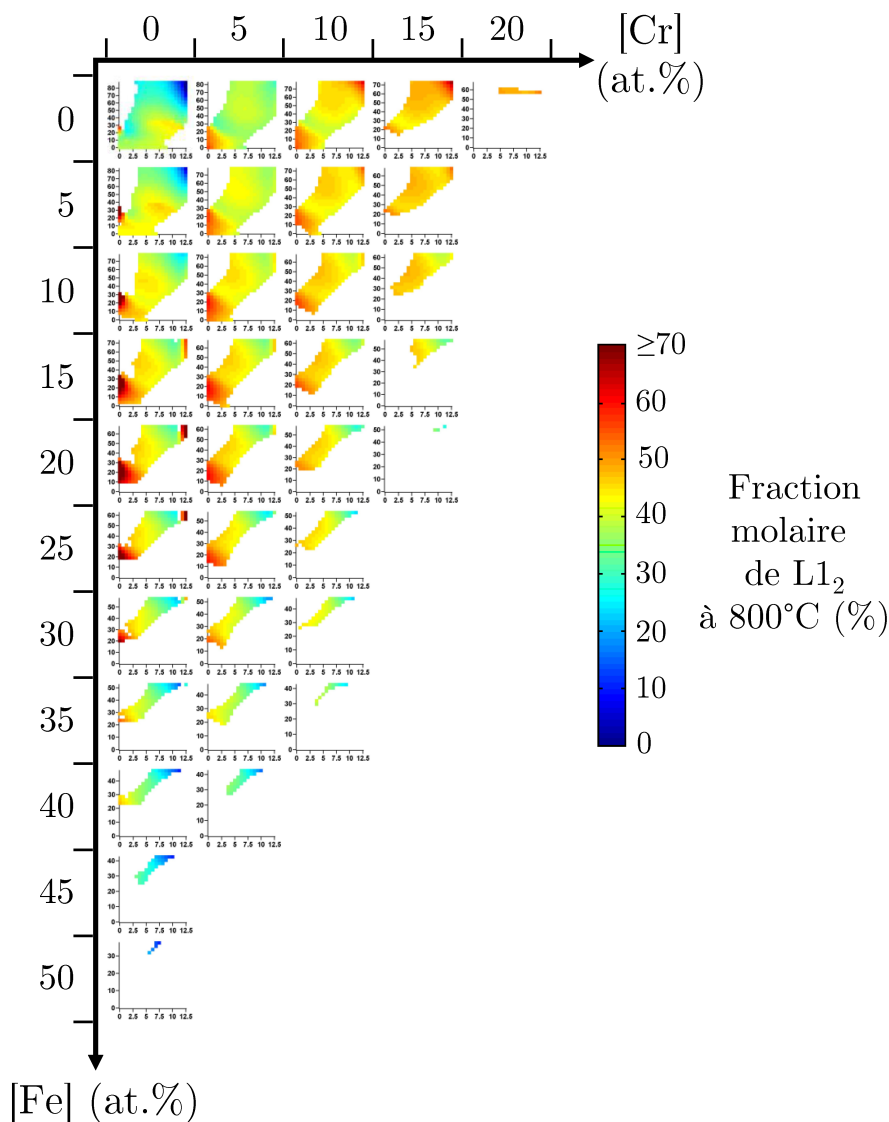


Figure 4.9 – Diagramme de représentation de l'étendue du domaine biphasé cfc+L1₂ dans le sénaire Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni pour [Al] + [Ti] = 12,5 at.%. Le domaine représenté est issu d'une superposition de calculs à 800°C, 900°C et 1000°C. Le gradient de couleur correspond à la fraction molaire de L1₂ à 800°C

et $[Fe] \geq 55$ at.%. La superposition d'un gradient de couleur dans cette représentation permet de visualiser une donnée supplémentaire.

Description du domaine

La lecture du diagramme met en évidence que les régions riches en Ni (partie haute des sections) et les régions riches en Co (partie basse des sections) sont inégales vis-à-vis des additions de Cr et Fe (Fig. 4.9). En effet, avec les addition de Cr et Fe, on remarque que les alliages riches en Co ne présentent plus le biphasage souhaité, il n'existe notamment pas de compositions cfc+L1₂ qui ne comportent ni Al ni Ni pour $[Cr] \geq 15$ at.% et $[Fe] \geq 10$ at.%. Cependant, les régions mixtes en (Co,Ni) (zones centrales des sections) permettent d'atteindre des taux de Cr et Fe bien plus importants. On constate aussi que le domaine se

restreint progressivement avec les ajouts de Cr et Fe, excepté pour l'addition de Cr entre 15% et 20% où la disparition du domaine est brutale et homogène sur toute la section. En considérant des concentrations fixes en Cr et Fe, les substitutions Co–Ni doivent être accompagnées de substitutions Al–Ti pour rester dans le domaine cfc+L1₂. Cette dernière remarque prend encore plus son sens en considérant des fractions de Cr et Fe croissantes. En effet, au fur et à mesure de la restriction du domaine, les substitutions Co–Ni et Al–Ti deviennent particulièrement liées. Il est intéressant de noter que des compositions riches en Fe peuvent être atteintes mais dans un domaine très restreint et avec des fractions de phase L1₂ très faibles.

Effet des éléments sur la fraction de phase L1₂

Les additions de Cr et Fe ont un effet marqué sur la fraction de L1₂, en particulier dans certaines zones de l'espace compositionnel.

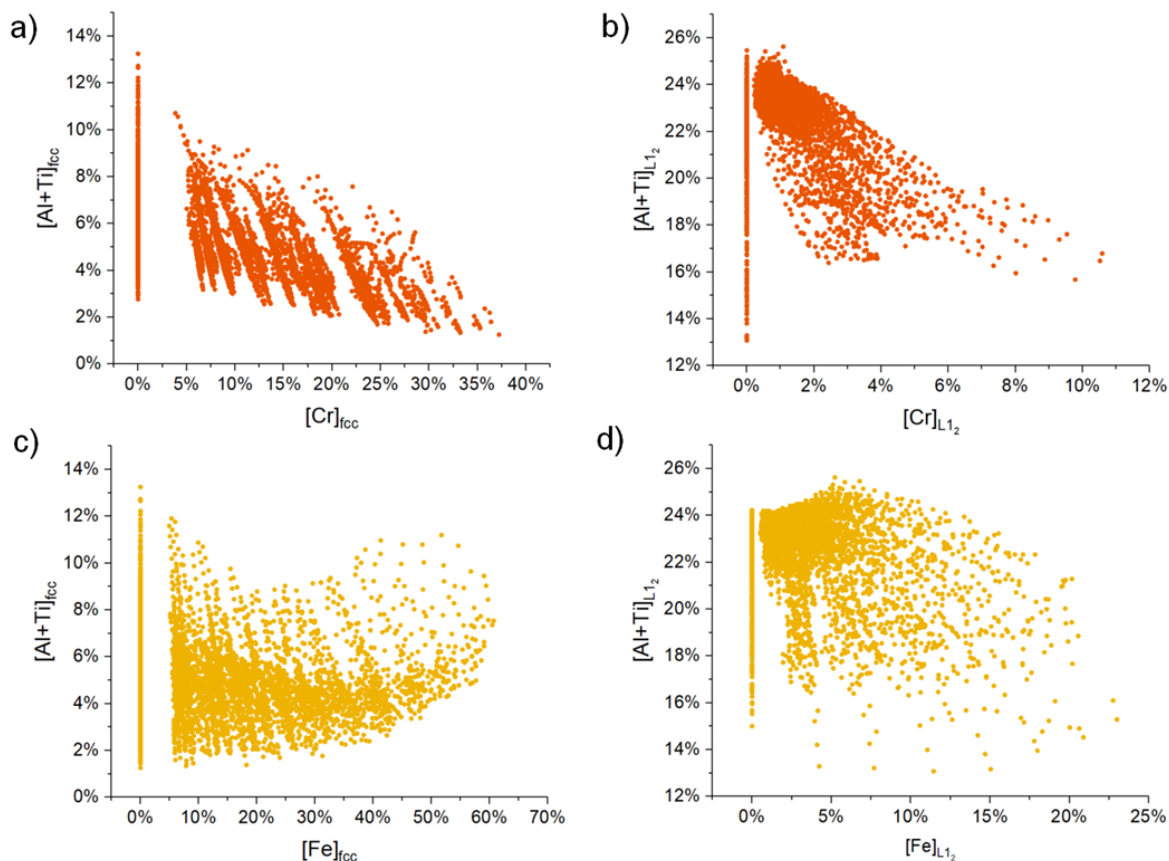


Figure 4.10 – Nuages de point contenant les 4 562 compositions cfc+L1₂ issues du calcul massif montrant l'impact de Cr (a,b) et Fe (c,d) sur la somme des solubilités de Al et Ti dans les phases cfc (a,c) et L1₂ (b,d).

En premier lieu, on note que l'addition de Cr augmente la fraction de phase ordonnée de manière uniforme. Cet effet est en particulier visible sur les sections telles que $[Fe] = 0\%$, mais s'observe aussi pour les compositions qui incluent Fe. Il peut s'expliquer par la diminution de la solubilité de Al et Ti dans les phases cfc et L1₂ causée par la présence de Cr. Cet effet est illustré avec la figure 4.10 sur laquelle chaque point représente une composition

issue du calcul massif. Cette dernière permet de mettre en évidence l'effet de la concentration en Cr sur la somme $[Al] + [Ti]$ dans la phase cfc (Fig. 4.10a) et la phase $L1_2$ (Fig. 4.10b). Cette modification de solubilité entraîne alors, par effet de levier, une augmentation de la fraction de $L1_2$. Notons que cet effet a déjà été mis en évidence dans le système ternaire Al–Cr–Ni [142] mais également dans des alliages issus du système Ti–Cr–Co [143]. Ce constat peut donc être généralisé sur l'ensemble du sénaire. Cet effet est beaucoup moins marqué pour Fe (Fig. 4.10c,d), ce qui explique pourquoi on n'observe pas d'augmentation globale de la fraction de $L1_2$ en augmentant la fraction de Fe.

Cependant, les additions de Fe engendrent des modifications locales de fraction volumique assez importantes. Tout d'abord, on constate une augmentation conséquente de la fraction de $L1_2$ à $[Cr] = 0\%$ pour les alliages dont la concentration est riche en Ti. En effet, des fractions de $L1_2$ supérieures à 70% à 800°C sont atteintes dans ces zones (Fig. 4.9). Elle peuvent s'expliquer par la présence d'un domaine compositionnel pour lequel la phase $L1_2$ étend considérablement sa solubilité dans le quaternaire Ti–Fe–Co–Ni. Cette prédiction est inattendue et demande à être vérifiée expérimentalement, elle sera discutée plus amplement dans la partie 4.5. De manière similaire, on constate une augmentation significative de la fraction de $L1_2$ dans la zone riche en (Al,Ni) avec l'augmentation de la concentration en Fe jusqu'à $[Fe] \geq 30$ at.%. Cette augmentation peut s'expliquer par l'existence d'une autre phase de structure $L1_2$ dans ce système : Ni_3Fe . Son domaine de stabilité se situe en dessous de 500°C mais joue un rôle important sur le domaine de solubilité de la phase $L1_2$ dans le ternaire Al–Fe–Ni. En particulier, il existe une solubilité complète entre Ni_3Fe et Ni_3Al pour des températures inférieures à 500°C. Cette solubilité disparaît avec l'augmentation de la température mais on montre que Ni_3Al garde une solubilité importante pour Fe à des températures supérieures (Fig. 4.11) et notamment à 800°C qui est la température pour laquelle la fraction de $L1_2$ a été représentée sur la figure 4.9. Cette solubilité supérieure explique l'augmentation de la fraction de $L1_2$ des compositions riches en (Al,Ni) avec l'augmentation de la fraction de Fe.

Finalement, pour des fractions de Fe supérieures à 30 at.%, on constate une diminution de la fraction de $L1_2$ sur l'entièreté du domaine de stabilité. Cette diminution s'explique par le rôle de Co et Ni sur la stœchiométrie de la phase $L1_2$. Cette stœchiométrie peut s'écrire de la manière suivante : $(Co,Ni)_3(Al,Ti)$. En effet, comme nous l'avons mis en évidence en figure 4.3, Fe possède une solubilité limitée dans la phase $L1_2$. De par la manière dont la représentation est construite, Fe se substitue à Co et Ni. Ainsi, la diminution des concentrations de Co et Ni avec l'augmentation de celle du Fe résulte en une diminution de la fraction de $L1_2$ par manque des éléments Ni et Co pour faire précipiter la phase $L1_2$.

Effet des éléments sur les températures de transition

L'analyse effectuée précédemment permet de représenter le domaine d'alliages possédant une microstructure cfc+ $L1_2$ entre 800°C et 1000°C. Cependant, elle ne permet pas de visualiser les températures de transition, qui sont des données importantes pour le traitement thermique des alliages. Parmi celles-ci, la température de solvus de la phase $L1_2$ qui est

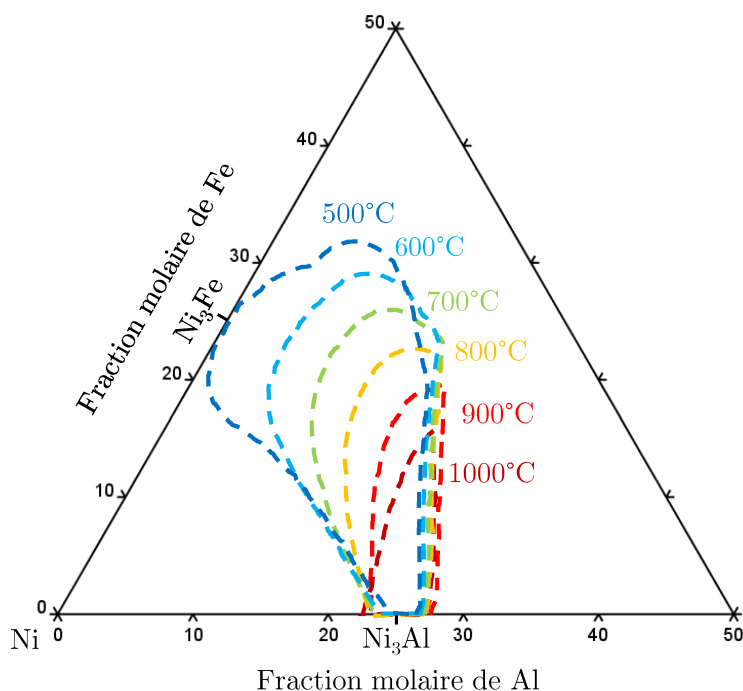


Figure 4.11 – Représentation de la zone riche en Ni du ternaire Al–Fe–Ni montrant l’évolution de l’étendue de la phase L_{12} (lignes pointillées) entre 500°C et 1000°C. Avec la diminution de la température, le domaine de solubilité de Ni_3Al croit en direction de Ni_3Fe jusqu’à atteindre la solubilité mutuelle à 500°C. Les domaines ont été tracés à l’aide de calculs effectués avec la base de données TCHEA3.

définie comme étant la température pour laquelle la phase L_{12} se dissout dans la matrice cfc, c’est à dire la température pour laquelle la fraction de phase de L_{12} tombe à zéro et subsiste ainsi une phase cfc monophasée. La connaissance de cette température permet de calibrer le traitement thermique dit de “mise en solution” qui a pour but de dissoudre une phase secondaire pour la refaire précipiter de manière homogène lors d’un deuxième recuit dit de “précipitation”. Des calculs supplémentaires ont été effectués, permettant ainsi d’accéder aux températures de solvus de la phase L_{12} ainsi qu’aux températures de solidus des alliages cfc+ L_{12} . Ces données peuvent être visualisées à l’aide de la représentation précédemment décrite : la température de solvus de la phase L_{12} ainsi que la température de solidus sont représentées en figure 4.12 et 4.13, respectivement.

Les tendances concernant l’impact des éléments sur la température de solvus sont similaires à celles concernant la fraction de L_{12} (Fig. 4.12). En effet, on constate une augmentation de la température de solvus avec la concentration en Cr et une diminution de cette température avec la concentration en Fe, à l’exception de zones concernant les alliages riches en Ti.

La représentation de la température de solidus est donnée en figure 4.13. On constate que les alliages riches en Al et Ni possèdent les températures de solidus les plus élevées avec une diminution marquée en allant vers les compositions riches en Ti et Co. Les additions de Fe et Cr ont un impact similaire.

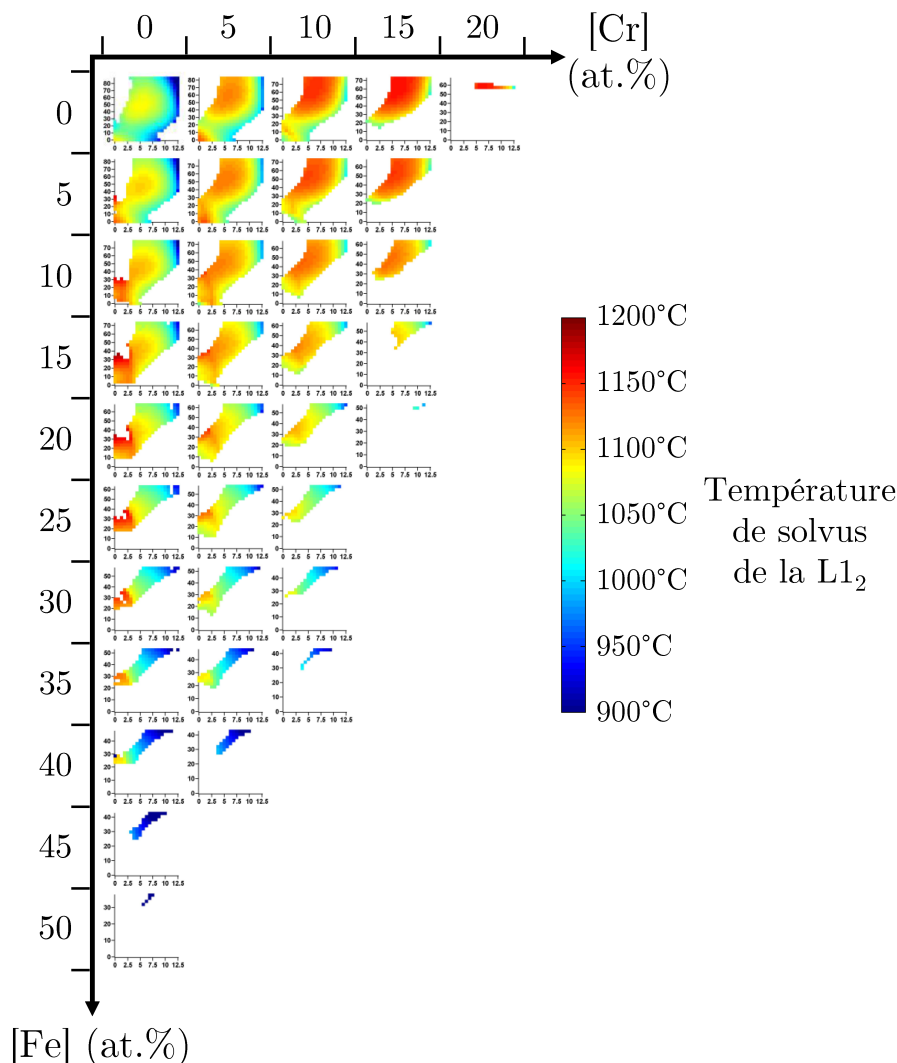


Figure 4.12 – Diagramme de représentation de l'étendue du domaine biphasé $cfc+L1_2$ dans le sénaire Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni pour $[Al] + [Ti] = 12,5$ at.%. Le domaine représenté est issu d'une superposition de calculs à 800°C , 900°C et 1000°C . Le gradient de couleur correspond à la température de solvus de la phase $L1_2$.

4.3 Sélection de compositions

4.3.1 Première approche : isoplèthes et sélection de TA1, TA2 et TA3

Une première approche basée sur le tracé d'isoplèthes et de diagrammes d'équilibre a été utilisée pour concevoir des compositions avant le début de cette thèse. Les compositions ont été sélectionnées initialement de façon empirique, à partir d'une composition simple donnant une microstructure $cfc+L1_2$. Les éléments d'alliages Cr et Fe ont alors été ajoutés jusqu'à ce que la limite du domaine soit atteinte. On notera que la fraction volumique de précipités n'a pas été réellement optimisée. Ainsi, cette méthodologie a amené à la sélection de trois compositions d'alliages : TA1, TA2 et TA3. On peut placer ces dernières sur les isoplèthes $\text{Al}_5\text{Ti}_5\text{Cr}_x\text{Fe}_x\text{Co}_x\text{Ni}_{90-3x}$ (TA1 pour $x = 16, 7$), $\text{Al}_5\text{Ti}_5\text{Cr}_x\text{Fe}_x\text{Co}_{45-x}\text{Ni}_{45-x}$ (TA2 pour $x = 10$) et $\text{Al}_5\text{Ti}_5\text{Cr}_x\text{Fe}_{10}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{55-x}$ (TA3 pour $x = 20$) (Fig. 4.14)

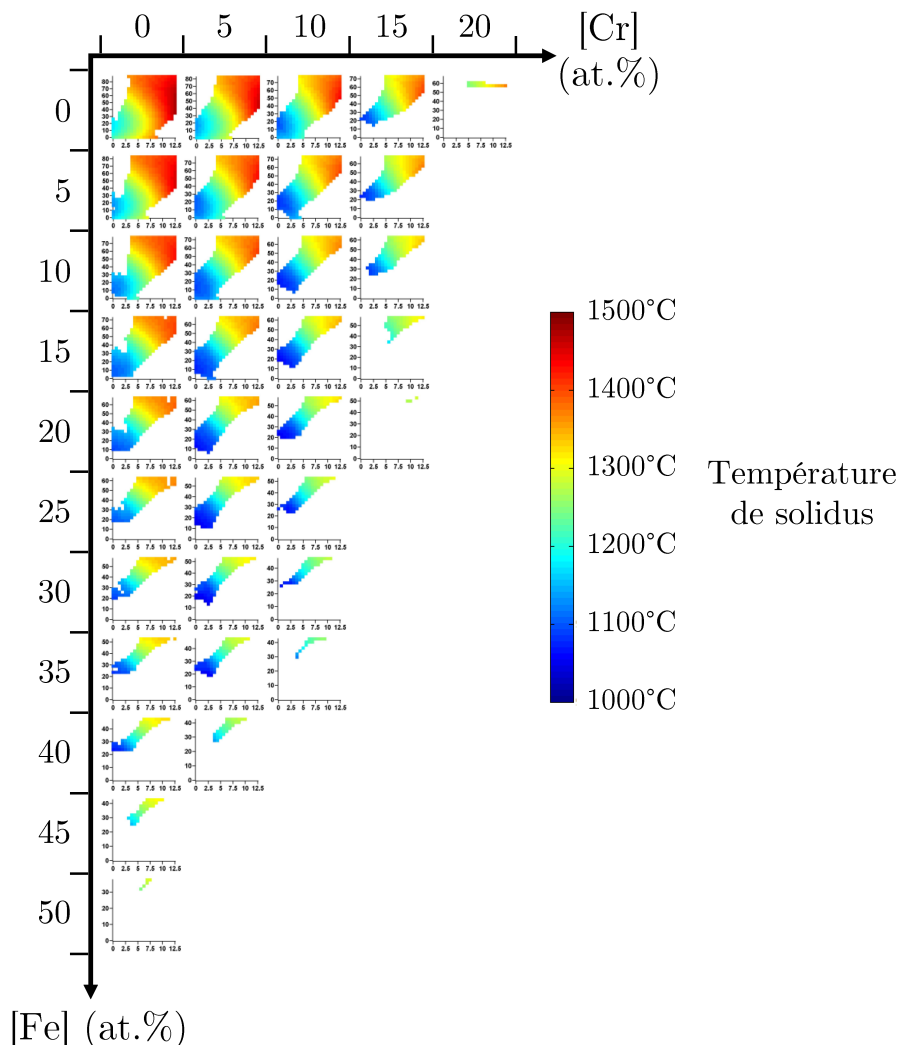


Figure 4.13 – Diagramme de représentation de l'étendue du domaine biphasé $cfc+L_{12}$ dans le sénéaire Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni pour $[Al] + [Ti] = 12,5$ at.%. Le domaine représenté est issu d'une superposition de calculs à 800°C, 900°C et 1000°C. Le gradient de couleur correspond à la température de solidus.

4.3.2 Calculs massifs : TA4, TA5 et TA6

Dès lors, des compositions nominales possédant des fractions de phase L_{12} plus importantes ont été envisagées. Durant le processus de sélection, un critère important a été systématiquement appliqué : les compositions choisies devaient pouvoir être comparées entre elles d'une manière simple. Dans un premier temps, la sélection a été faite à partir des résultats du calcul massif avec les critères suivants :

- Un taux de Cr supérieur à 10 at.% afin de garantir une résistance minimale à l'oxydation.
- Une fraction de phase L_{12} comprise entre 40% et 50% à 800°C et entre 20% et 30% à 1000°C.
- Présence d'un domaine de mise en solution à haute température.

Des calculs supplémentaires ont été effectués afin de s'assurer que ce dernier critère soit

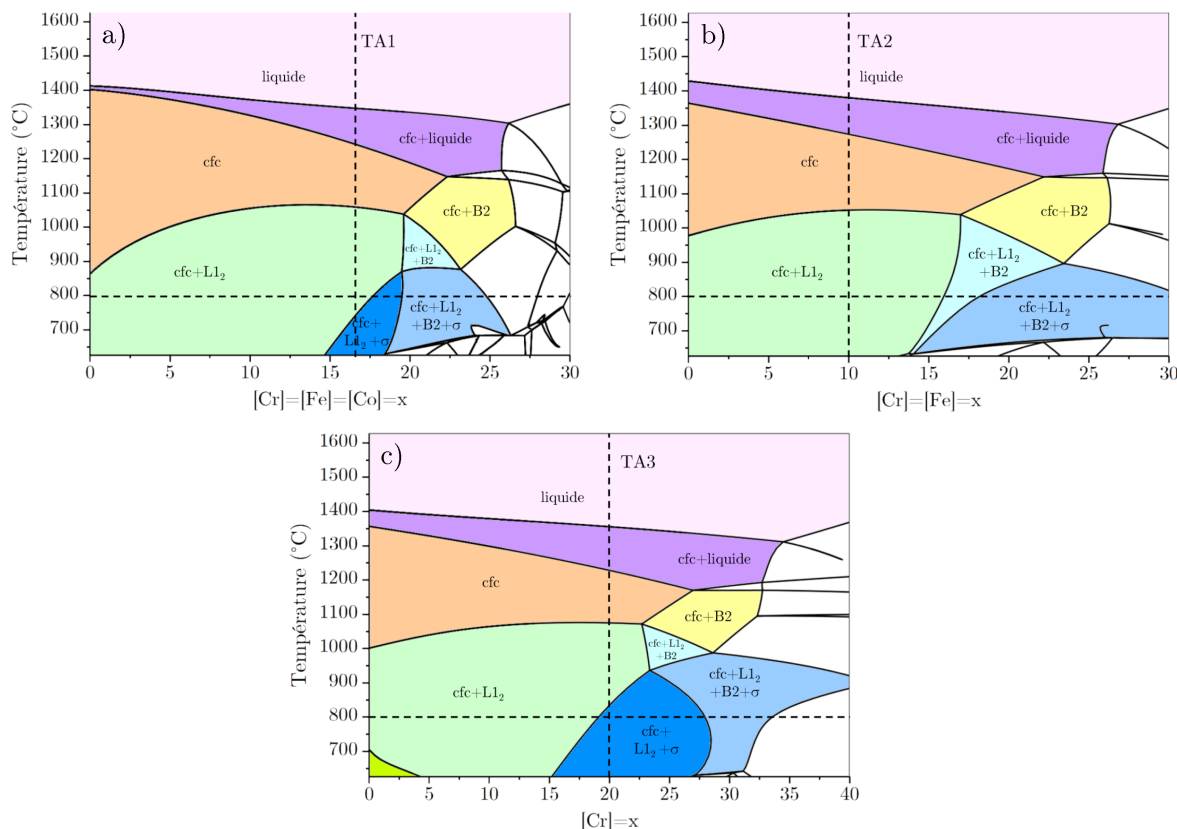


Figure 4.14 – Isoplèthes ayant permis la sélection des compositions TA1, TA2 et TA3. a) $\text{Al}_5\text{Ti}_5\text{Cr}_x\text{Fe}_x\text{Co}_x\text{Ni}_{90-3x}$ (TA1 pour $x = 16, 7$), b) $\text{Al}_5\text{Ti}_5\text{Cr}_x\text{Fe}_x\text{Co}_{45-x}\text{Ni}_{45-x}$ (TA2 pour $x = 10$), c) $\text{Al}_5\text{Ti}_5\text{Cr}_x\text{Fe}_{10}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{55-x}$ (TA3 pour $x = 20$)

vérifié. L'application de ces trois critères a permis de diminuer le nombre de compositions candidates de 4 562 à 62 dont la grande majorité sont de base Ni. De ces 62 compositions, une première composition a été sélectionnée : $\text{Al}_5\text{Ti}_{7,5}\text{Cr}_{13,1}\text{Fe}_{17,5}\text{Co}_{21,9}\text{Ni}_{35}$ (at.%), nommée TA5. Cette composition est celle qui permet de maximiser les concentrations en Cr et Fe tout en gardant une concentration en Ni inférieure à 40 at.%. Afin de se donner un élément de comparaison, une deuxième composition similaire à TA5 mais plus riche en Ni a été sélectionnée : $\text{Al}_{7,5}\text{Ti}_5\text{Cr}_{13,1}\text{Fe}_{17,5}\text{Co}_{4,4}\text{Ni}_{52,5}$ (at.%), nommée TA4. Cette composition possède la même concentration en Fe et en Cr que TA5 avec une substitution Co–Ni en faveur de Ni. Comme nous l'avons vu dans la partie 4.2.2.2, elle doit être accompagnée d'une substitution Al–Ti pour rester dans le domaine de stabilité des phases cfc et L_{12} .

Enfin, afin de sonder l'effet de la concentration en fer sur les microstructures, une autre composition a été sélectionnée. Cette dernière a été choisie à partir de TA5, en baissant la concentration en fer tout en gardant le même ratio $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$. Cette composition, nommée TA6, possède la composition suivante : $\text{Al}_{5,5}\text{Ti}_7\text{Cr}_{13,1}\text{Fe}_{8,8}\text{Co}_{25,2}\text{Ni}_{40,4}$ (at.%).

4.3.3 Sélection à l'aide de la représentation graphique : TA7

Toutes les compositions sélectionnées jusqu'ici possèdent une concentration en Ni supérieure ou égale à celle en Co. Il a donc été choisi de sélectionner une composition supplémen-

taire, plus riche en Co. Cependant, comme illustré précédemment (cf. figure 4.9), peu de compositions riches en Co sont susceptibles de donner des microstructures intéressantes pour des concentrations importantes en Fe et Cr. Ainsi, une méthodologie plus fine a été adoptée à partir de la représentation précédemment développée (Fig.4.15). Sur tout le graphique ainsi représenté, $[Al] + [Ti] = 12,5 \text{ at.}\%$ et $[Cr] = 13,1 \text{ at.}\%$. Sur la section contenant les compositions TA4 et TA5 ($[Fe] = 17,5 \text{ at.}\%$), il apparaît impossible de sélectionner une composition plus riche en Co. Il faut donc diminuer la teneur globale en fer. Le choix a été fait de se positionner sur la même section que TA6, pour garder un élément de comparaison avec les compositions déjà sélectionnées. Enfin, il est aisé de sélectionner une composition sur ce graphique en se plaçant à la limite du domaine. La composition suivante a ainsi été sélectionnée : $Al_{4,5}Ti_8Cr_{13,1}Fe_{8,8}Co_{37,6}Ni_{28}$ (at.%), nommée TA7.

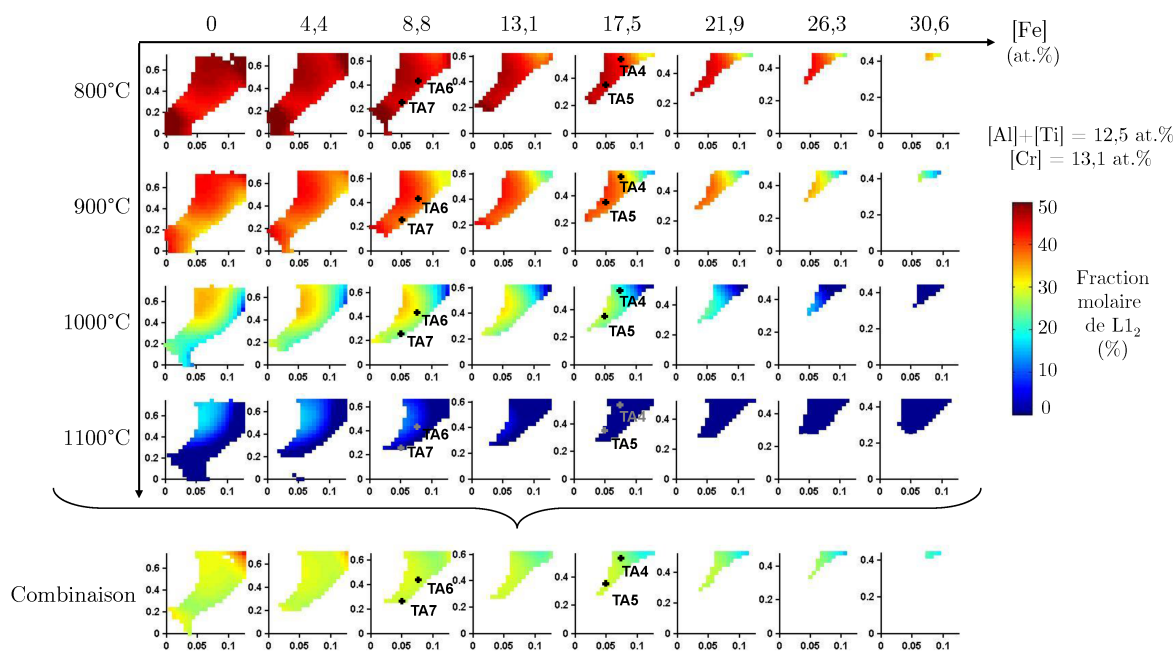


Figure 4.15 – Sélection de TA7 à l'aide de la méthode de représentation.

4.3.4 Comparaison des alliages TA4, TA5, TA6 et TA7

Les éléments de comparaison entre les compositions d'alliages TA4 à TA7 peuvent se visualiser en représentant les compositions d'alliages sur un graphique avec un axe représentant les substitutions Co–Ni en fonction de la teneur en Fe (Fig. 4.16). La fonction de substitution est donnée par $\delta_{Ni-Co} = \frac{[Ni]-[Co]}{[Ni]+[Co]}$ et permet de représenter le passage du domaine riche en Ni ($\delta_{Ni-Co} = 1$) au domaine riche en Co ($\delta_{Ni-Co} = -1$) tout en substituant linéairement Co à Ni.

4.3.5 Stratégie de conception d'alliages cfc+L1₂

La stratégie de sélection appliquée à TA7 peut-être généralisée. En effet, la figure 4.9 est un bon point de départ mais la représentation peut être affinée en diminuant les pas en Cr et

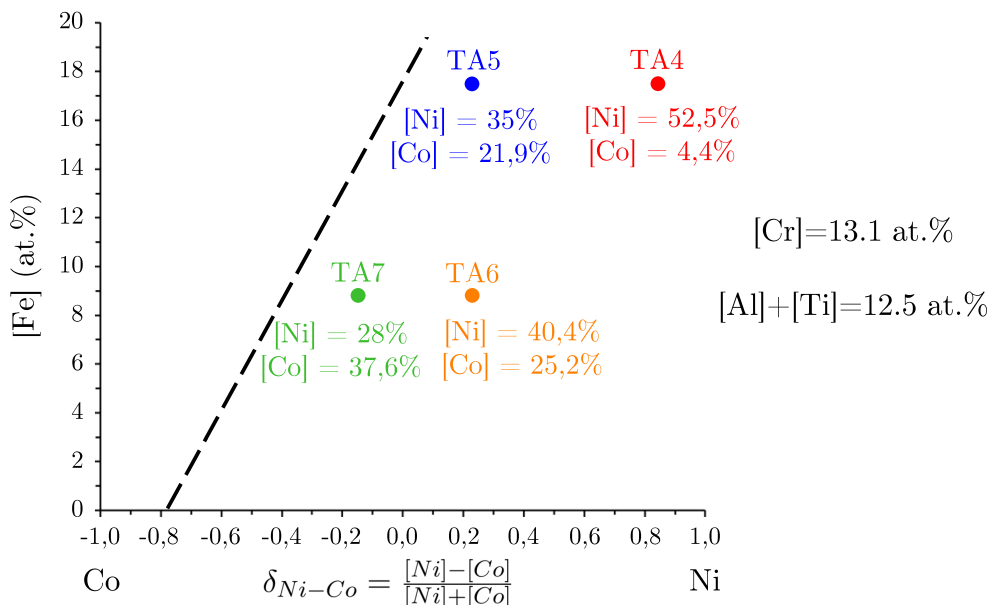


Figure 4.16 – Comparaison de la composition des alliages TA4 à TA7. La ligne pointillée est une illustration de la limite de stabilité du domaine. A gauche de cette limite, il n'est pas possible de trouver de composition cfc+L1₂ entre 800°C et 1000°C.

en Fe et en ciblant des domaines de compositions plus ciblées sur les besoins. Par exemple, on peut choisir de représenter uniquement les compositions d'alliages les plus riches en Cr pour augmenter la résistance à l'oxydation ou encore les compositions les plus riches en Fe pour minimiser le coût de l'alliage. La sélection est ensuite facilitée par la représentation graphique. En effet, on peut faire le choix de se positionner au plus proche des limites du domaine biphasé si on souhaite maximiser la fraction d'un élément (comme pour TA7 avec Co). Une autre stratégie consiste à choisir une composition qui est éloignée des frontières pour minimiser le risque de voir apparaître une phase supplémentaire.

Les fractions de phases peuvent ensuite être optimisées à l'aide de la règle du levier entre la composition de la phase cfc et celle de la phase L1₂ à une température prédéterminée. Pour finir, le tracé d'une isoplèthe entre la composition de la phase cfc et de la phase L1₂ permet de s'assurer que la fraction souhaitée est bien atteignable en n'introduisant pas de phases indésirables tout en ne supprimant pas le domaine de mise en solution à haute température.

Conclusion sur la partie calcul de l'étude thermodynamique

La partie numérique de ce travail a permis d'obtenir des informations globales sur le domaine cfc+L1₂ dans le sénaire Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni. Une méthode de représentation originale a été développée permettant de représenter graphiquement les frontières du domaine biphasé et d'obtenir ainsi des informations plus locales. Pour finir, les données obtenues ont été utilisées pour concevoir des alliages d'intérêt pour la suite de l'étude.

4.4 Etude expérimentale

L'étude expérimentale a pour but de s'assurer que les compositions choisies grâce à l'approche numérique respectent bien les critères fixés dans la partie 4.3. Elle permettra aussi de faire une première évaluation du caractère prédictif de la base de données TCHEA3 et d'infirmier ou de confirmer expérimentalement les calculs obtenus précédemment.

4.4.1 Compositions prédites cfc+L₁₂ : TA1 à 7

Les 7 alliages (TA1 à TA7) prédits cfc+L₁₂ par les calculs thermodynamiques ont été élaborés puis soumis à un recuit étagé en deux étapes. La première étape (1150°C/48h) permet d'homogénéiser la microstructure brute de solidification et de mettre en solution les éventuels précipités apparus lors du refroidissement. La deuxième étape (900°C/403h) a pour but de faire précipiter la phase L₁₂ dans la solution solide cfc et de se rapprocher au plus proche de l'équilibre thermodynamique.

4.4.1.1 DRX

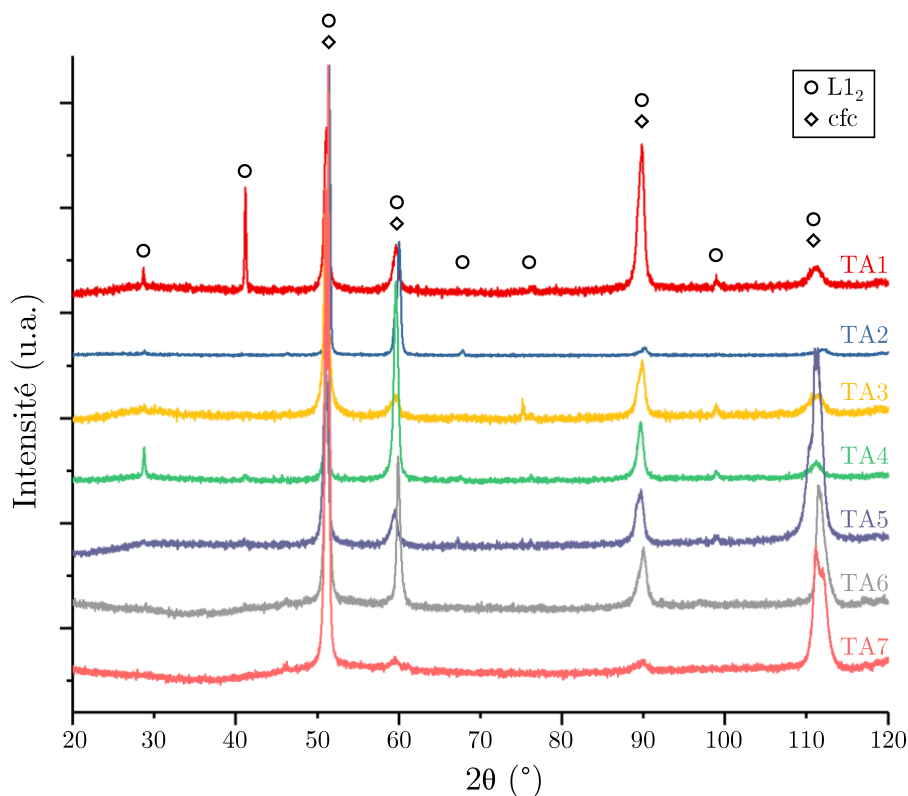


Figure 4.17 – Diffractogrammes des alliages TA1 à TA7 après recuit (1150°C/48h+900°C/403h).

Les diffractogrammes des 7 alliages après recuit sont donnés en figure 4.17. On observe, pour tous les alliages, la présence de pics correspondant à une phase cfc ainsi que des pics de surstructure d'une phase cs, caractéristique de la phase L₁₂. Aucun autre pic caractéristique n'est observable, ce qui semble indiquer qu'aucune autre phase n'est présente. Les paramètres de maille des deux phases sont donnés dans le tableau 4.6.

4.4.1.2 MEB

L'observation de la microstructure des alliages au MEB permet de mettre en évidence une microstructure biphasée avec la présence de précipités intégrés dans la matrice (Fig. 4.18). Il est intéressant de remarquer la variété de morphologie des précipités. En effet, une morphologie cubique marquée est observée pour TA2 et TA7 avec un alignement clair selon des directions privilégiées. A l'inverse, les précipités de TA1 présentent une morphologie sphérique. En plus de ces deux phases, des carbures, nitrures et sulfures ont été observés en faibles fractions volumiques. Ces phases, souvent riches en titane, doivent leur existence à la présence d'impuretés dans les matières brutes.

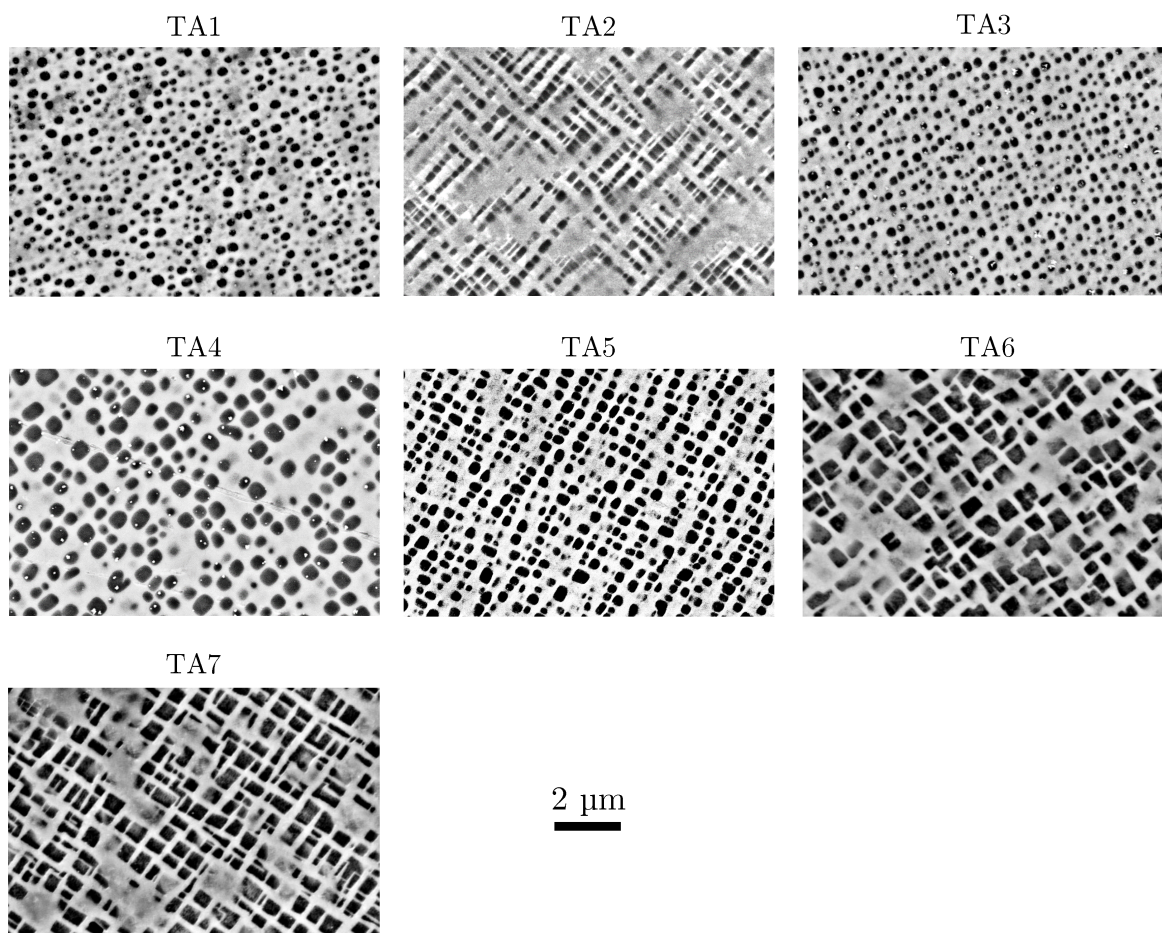


Figure 4.18 – Images MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure des alliages TA1 à TA7 après recuit (1150°C/48h+900°C/403h).

La fraction volumique des précipités, déterminée à l'aide d'une méthode de seuillage automatisée est donnée dans le tableau 4.6.

4.4.1.3 MET

La microscopie électronique en transmission permet d'obtenir des informations supplémentaires. Les exemples de 3 alliages sont donnés en figure 4.19. On observe pour tous les

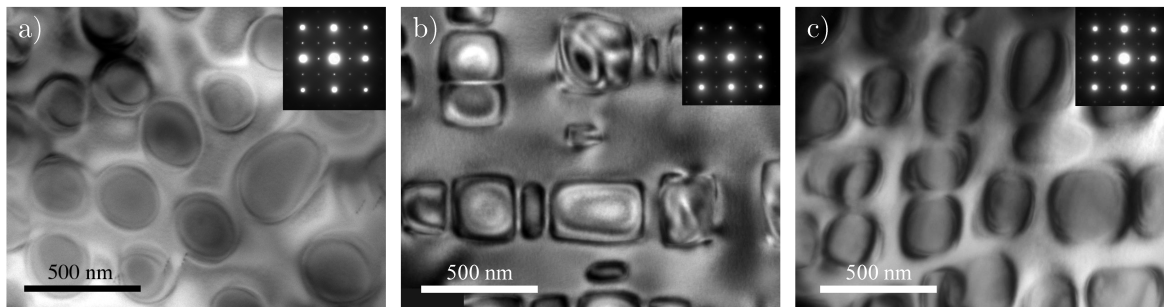


Figure 4.19 – Images MET (champ clair) en axe de zone [100] de la microstructure des alliages TA1 (a), TA2 (b) et TA5 (c) après recuit ($1150^{\circ}\text{C}/48\text{h}+900^{\circ}\text{C}/403\text{h}$).

alliages, la présence de taches de type (100) et (110), caractéristiques d'une surstructure d'une phase cubique simple. On peut aussi en déduire les directions d'alignements entre la phase cfc et la phase $L1_2$ en superposant le cliché de diffraction à l'image. Alors que la phase ordonnée est sphérique dans TA1 (Fig. 4.19a), on note que les précipités sont alignés selon des plans de type [100] dans TA2 (Fig. 4.19b). Une tendance à l'alignement est également remarquée dans TA5 (Fig. 4.19c).

Les compositions relatives des phases en présence a été évaluée à l'aide d'une analyse EDS en MET. Un exemple de cartographie EDS est donné pour TA5 en figure 4.20) dans lequel il est clair que les éléments de Co, Cr et Fe se distribuent préférentiellement dans la phase cfc. Au contraire Al, Ti et Ni se distribuent préférentiellement dans la phase $L1_2$. Cette tendance se vérifie pour tous les alliages TA1 à TA7.

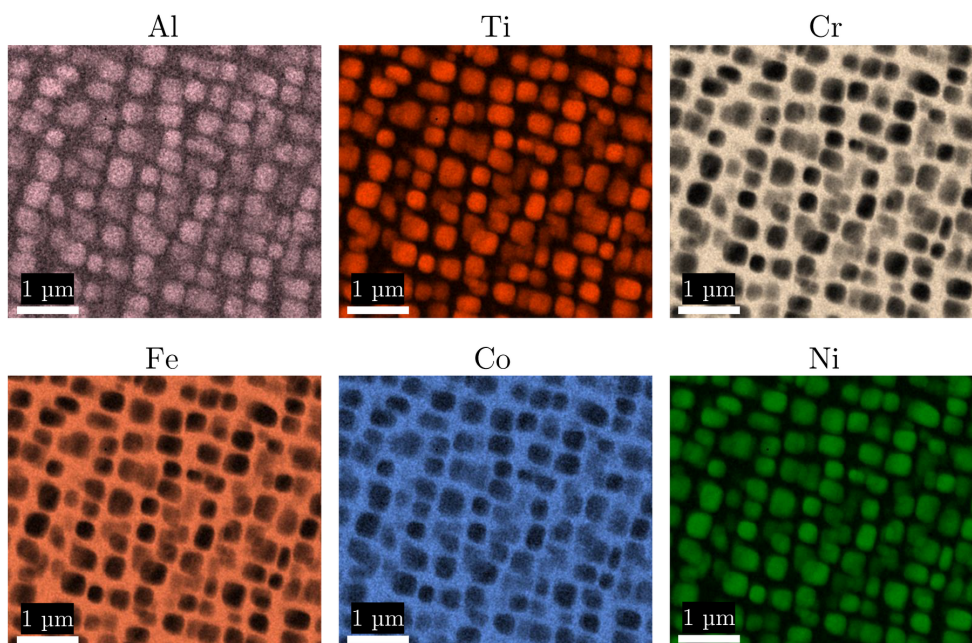


Figure 4.20 – Cartographie EDS en MET de l'alliage TA5 après recuit ($1150^{\circ}\text{C}/48\text{h}+900^{\circ}\text{C}/403\text{h}$).

4.4.1.4 DSC

Les courbes DSC correspondant à un chauffage de la température ambiante jusqu'à 1400°C sont données en figure 4.21. Les allures des courbes sont très similaires entre elles. On note la présence d'un premier pic endothermique aux environs de 1100°C et d'un deuxième, plus intense, à des températures supérieures à 1200°C. Le premier pic correspond à la dissolution de la phase L1₂ et le deuxième à la fusion de l'alliage. On peut extraire trois températures de transition de ces courbes : les températures de solvus de la phase L1₂, de solidus et de liquidus. Les valeurs mesurées de ces trois températures sont données dans le tableau 4.6.

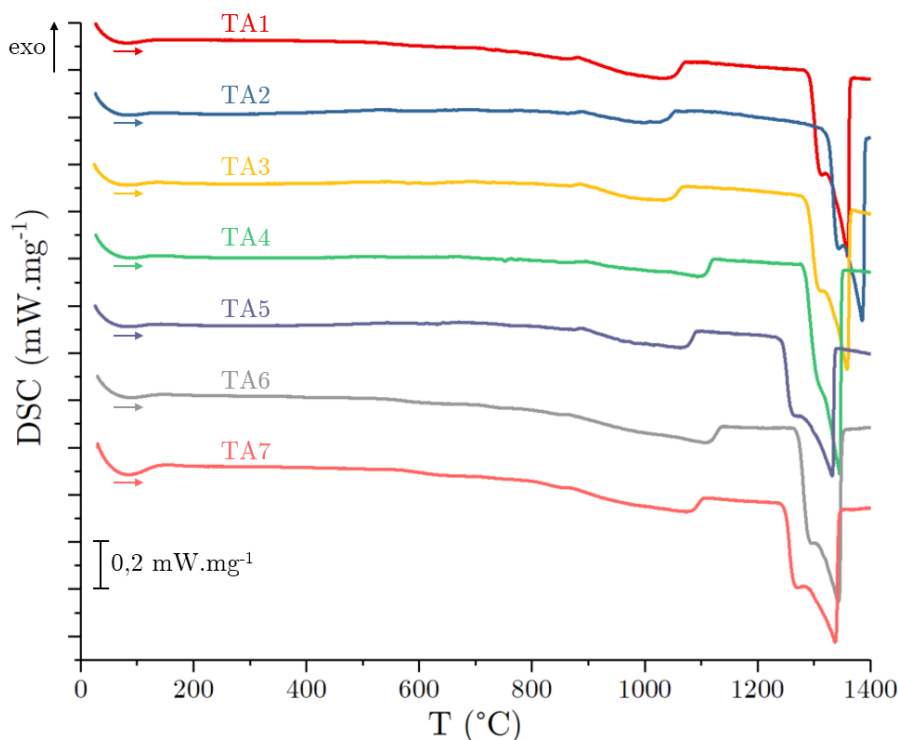


Figure 4.21 – Courbes DSC des alliages TA1 à TA7 après recuit (1150°C/48h+900°C/403h). Vitesse de chauffe : 10 °C·min⁻¹.

4.4.2 Compositions riches en Fe et prédites monphasées L1₂ : TA8

Lors du tracé de la représentation graphique, des zones riches en Fe et en Ti avec des fractions de L1₂ importantes à 800°C ont été mises en évidence (cf. 4.2.2.2). Ces compositions ayant un intérêt potentiel, une de ces dernières a été sélectionnée : Ti_{12,5}Fe₂₅Co_{37,5}Ni₂₅ (at.%), nommée TA8. Le diagramme d'équilibre de cette composition est donné en figure 4.22. On constate que la fraction prédite de L1₂ augmente avec la température jusqu'à atteindre 100% pour des températures supérieures à 875°C.

La nuance TA8 a été élaborée puis soumise à un recuit de 1000°C pendant 6 jours afin d'approcher l'équilibre thermodynamique. En effet, d'après les calculs thermodynamiques, l'alliage devrait présenter une microstructure monphasée L1₂ à cette température (Fig. 4.22). Il s'avère cependant que, contrairement aux calculs, l'alliage TA8 est multi-phasé

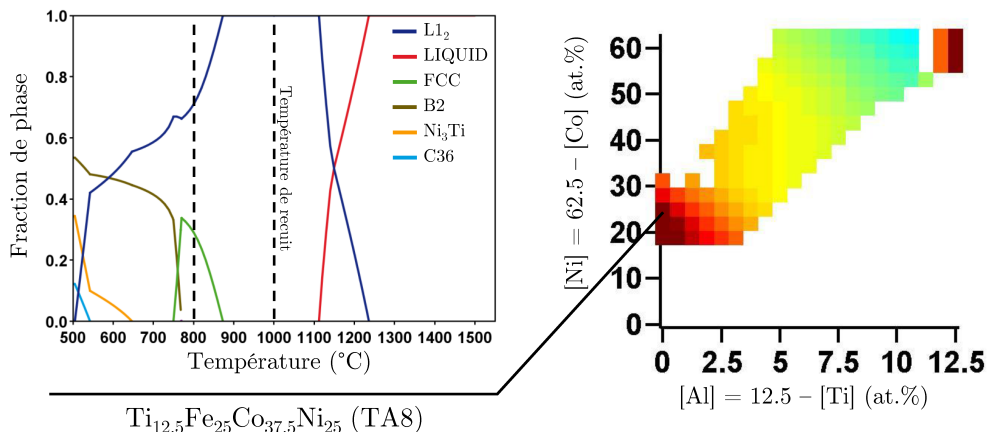


Figure 4.22 – Sélection de la composition TA8 à partir de la section correspondant à $[\text{Cr}] = 0$ at.% et $[\text{Fe}] = 25$ at.% de la représentation du sénaire (Fig. 4.9) et diagramme d'équilibre.

(Fig. 4.23). Des précipités aciculaires et globulaires, tous deux riches en Ti, sont observés dans la matrice (Fig. 4.23b,c). Ces deux phases ont été identifiées à l'aide de la DRX comme étant une phase de type Co_3V , appelée τ et une phase de structure L_{12} (Fig. 4.23a). Un pic supplémentaire qui n'a pas pu être identifié est présent sur le diffractogramme et pourrait être la signature d'une quatrième phase qui n'a pas été observée au MEB. Les compositions des phases mesurées par EDS sont données dans le tableau 4.5.

	Nominal	Nom. EDS	τ EDS	L_{12} EDS	cfc EDS
Ti	12,5	12,8	$22,3 \pm 0,3$	$19,2 \pm 1,9$	$9,0 \pm 0,5$
Fe	25,0	25,1	$9,4 \pm 0,4$	$14,4 \pm 3,0$	$31,4 \pm 0,7$
Co	37,5	37,3	$33,4 \pm 0,1$	$35,5 \pm 0,7$	$39,0 \pm 0,2$
Ni	25,0	24,8	$34,9 \pm 0,2$	$30,9 \pm 1,7$	$20,7 \pm 0,3$

Tableau 4.5 – Compositions EDS (at.%) des phases identifiées en MEB dans l'alliage TA8 après recuit ($1000^\circ\text{C}/144\text{h}$).

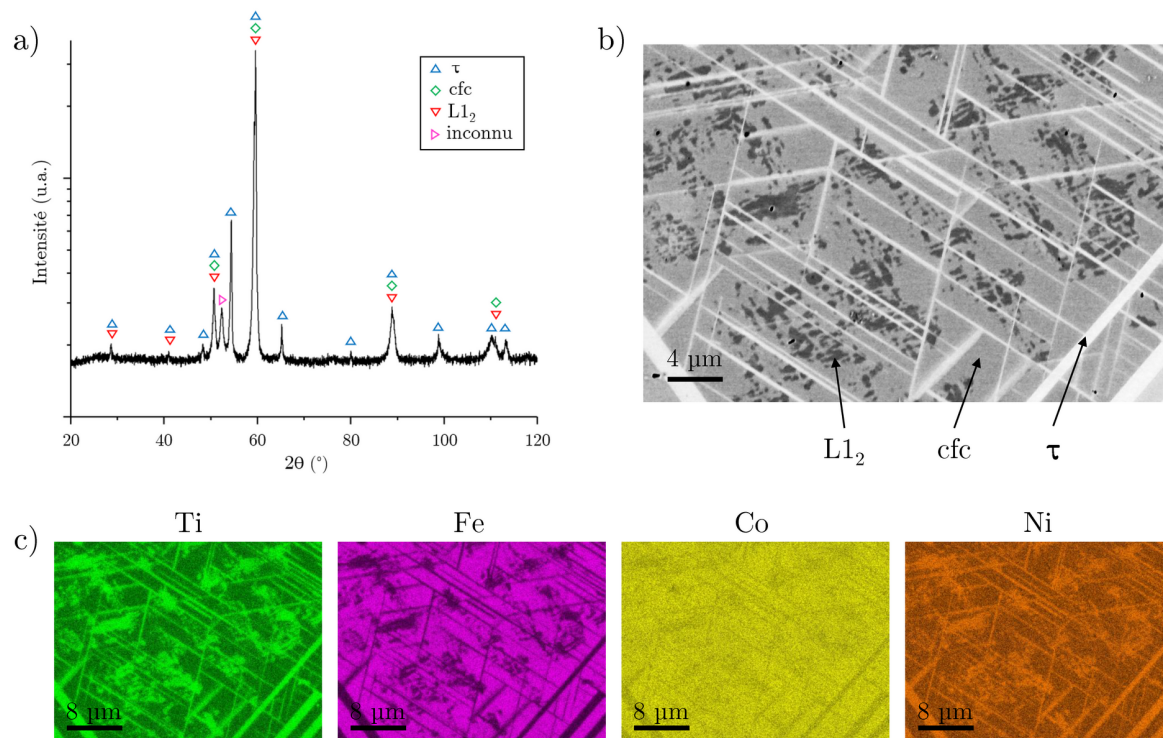


Figure 4.23 – Caractérisation expérimentale de l'alliage TA8 ($\text{Ti}_{12,5}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{37,5}\text{Ni}_{25}$) après recuit ($800^\circ\text{C}/144\text{h}$), a) Diffractogramme RX, b) cliché MEB (électrons rétrodiffusés), c) cartographie EDS.

Nom	Composition (at.%) (EDS)										Paramètres de maille				Fraction volumique de L12 à 900°C (%)				Température de solidus (°C)		Température de liquidus (°C)		Masse volumique (kg·m ⁻³)	
	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	cfc	L12 (nm)	δ (%)	calculée	MEB	calculée	DSC	calculée	DSC	calculée	DSC	calculée	DSC	calculée	Archimède			
TA1	5,0 (5,1)	5,0 (5,0)	16,7 (17,2)	16,7 (17,0)	16,7 (17,0)	40,0 (38,9)	0,3591	0,3607	0,44 %	29,0	20,6 ± 0,7	1258	1072	1293	1350	1365	7871	7768 ± 4						
TA2	5,0 (5,1)	5,0 (5,1)	10,0 (10,2)	10,0 (10,1)	35,0 (35,1)	35,0 (34,4)	0,3599	0,3618	0,53 %	22,1	25,9 ± 0,7	1283	1056	1326	1379	1391	8010	8080 ± 4						
TA3	5,0 (5,0)	5,0 (5,0)	20,0 (20,5)	10,0 (10,2)	25,0 (25,2)	35,0 (34,1)	0,3586	0,3598	0,34 %	30,1	17,7 ± 1,2	1248	1072	1289	1357	1364	7819	7919 ± 3						
TA4	7,5 (7,7)	5,0 (5,1)	13,1 (13,5)	17,5 (17,6)	4,4 (4,5)	52,5 (51,6)	0,3594	0,3607	0,36 %	35,5	34,5 ± 1,1	1277	1124	1285	1329	1349	7759	7906 ± 2						
TA5	5,0 (5,1)	7,5 (7,6)	13,1 (13,4)	17,5 (17,7)	21,9 (22,0)	35,0 (34,2)	0,3589	0,3606	0,47 %	39,8	29,3 ± 0,9	1180	1094	1245	1305	1337	7804	7853 ± 2						
TA6	5,5 (5,8)	7,0 (7,1)	13,1 (13,4)	8,8 (8,9)	25,2 (25,3)	40,4 (39,6)	0,3589	0,3616	0,75 %	42,0	42,3 ± 0,4	1219	1134	1273	1336	1349	7919	7931 ± 4						
TA7	4,5 (4,6)	8,0 (8,1)	13,1 (13,4)	8,8 (9,0)	37,6 (37,5)	28,0 (27,4)	0,3576	0,3599	0,64 %	38,8	42,5 ± 0,6	1152	1103	1250	1321	1344	7786	7967 ± 7						

Tableau 4.6 – Données expérimentales et calculées pour les alliages prédits cfc+L12 par la base de données TCHEA3 après recuit (1150°C/48h+900°C/403h).

4.5 Réflexions sur la fiabilité des bases de données

4.5.1 Comparaison avec les données trouvées dans la littérature

Un des objectifs de cette étude était d'évaluer le pouvoir prédictif de la base de données utilisée. La base de données TCHEA1 avait déjà été utilisée pour prédire le domaine d'existence de la solution solide cfc dans le système quinaire Cr–Mn–Fe–Co–Ni avec des résultats satisfaisants [41]. Elle semblait alors être un bon point de départ pour étudier la précipitation de la phase de structure L1₂ dans cette solution solide.

Un résultat majeur concerne la description des phases cfc et L1₂ dans le quaternaire Al–Ti–Co–Ni. En effet, la continuité des domaines de phases entre les régions riches en Co et celles riches en Ni a été démontrée expérimentalement [141,144] et est bien décrite par la base de données (Fig. 4.8).

A ce jour, très peu d'études mettant en évidence les microstructures cfc+L1₂ appartenant au sénaire Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni après des recuits longs ont été publiées dans la littérature. Cependant si on représente les phases reportées sur un diagramme du même type que la figure 4.8 ($\delta_{Al-Ti} = \frac{[Al]-[Ti]}{[Al]+[Ti]}$ en abscisse et $\delta_{Ni-Co} = \frac{[Ni]-[Co]}{[Ni]+[Co]}$ en ordonnée), des tendances similaires à la section calculée sur le système quaternaire Al–Ti–Co–Ni émergent (Fig. 4.8b). En effet, on retrouve les phases B2 et Heusler pour les alliages riches en (Al,Co) et la phase Ni₃Ti pour les alliages les plus riches en (Ti, Ni). Bien entendu, une telle représentation est très schématique car elle ne prend pas en compte ni la somme [Al] + [Ti], ni les concentrations en Cr et Fe.

4.5.2 Comparaison entre données expérimentales et calculées

Tous les alliages sélectionnés à l'aide des calculs thermodynamiques présentent la microstructure prédite, à l'exception de TA8. En effet, la base de données TCHEA3 prévoit une fraction importante de phase L1₂ et une augmentation de cette fraction avec la température. Cependant, une microstructure composée d'au moins trois phases est observée (Fig. 4.23). La phase aciculaire possède une structure hexagonale de type Co₃V, appelée τ et qui trouve son origine dans le ternaire Ti–Co–Ni. Cette phase de stœchiométrie Ti(Co_{0,5}Ni_{0,5})₃ a été mise en évidence par Van Loo et Bastin dans le système ternaire à 900°C [145]. Plus récemment, sa stabilité a été démontrée entre 800°C et 1100°C [146–148]. Le tracé de l'isoplèthe Ti_{12,5}Fe_x(Co_{1,5}Ni₁)_{87,5-x} (Fig. 4.25) permet de mettre en évidence la prédiction d'une microstructure cfc+Ni₃Ti pour l'alliage ternaire de l'isoplèthe alors que ce même alliage a été identifié comme possédant une microstructure cfc+ τ par Zhou *et al.* [148]. Avec l'ajout de Fe, la base de données prévoit l'apparition d'un domaine monophasé L1₂ qui s'étend très largement et dans lequel l'alliage TA8 se situe (Fig. 4.25). En réalité, la phase τ n'est pas décrite dans la bases de données TCHEA3 [134]. Cette absence peut alors expliquer la différence entre la prédiction et la microstructure observée expérimentalement.

Au delà des aspects microstructuraux, la base TCHEA3 permet de calculer de nombreuses

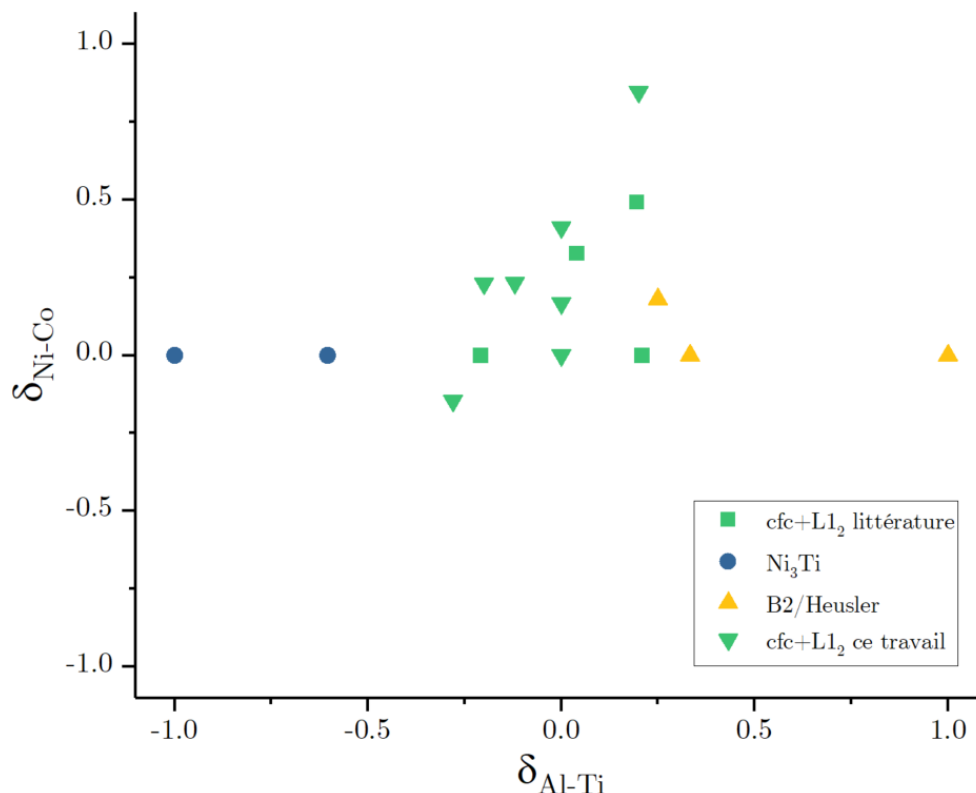


Figure 4.24 – Représentation des phases observées dans des alliages de la littérature et de ce travail sur un diagramme avec $\delta_{Al-Ti} = \frac{[Al]-[Ti]}{[Al]+[Ti]}$ en abscisse et $\delta_{Ni-Co} = \frac{[Ni]-[Co]}{[Ni]+[Co]}$ en ordonnée. Références [103, 105, 106, 108, 110–113, 124].

données thermodynamiques. Les données expérimentales collectées durant cette étude ainsi que celles calculées sont rapportées dans le tableau 4.6 et la figure 4.26 permet de faire une comparaison graphique entre ces deux séries de données.

Concernant la température de solvus (Fig. 4.26a), on constate que les résultats expérimentaux sont très proches des valeurs calculées, à l'exception de TA4 avec une valeur calculée 55°C plus faible que la valeur expérimentale. La température de solidus présente la tendance opposée (Fig. 4.26b). En effet, la prédiction est correcte pour TA4 (8°C d'écart) et on constate un écart important pour les autres compositions avec une sous-estimation systématique de la température de solidus par la base de données. Des écarts sur la température de solidus allant de 41°C pour TA1 à 98°C pour TA7 sont mis en évidence. Enfin, la température de liquidus est plutôt bien décrite par la base de données malgré une légère sous-estimation.

Si on considère la différence entre valeurs expérimentales et valeurs calculées en fonction de la composition des alliages, des tendances émergent. En effet, les alliages les plus riches en Ni présentent la différence la plus élevée pour ce qui est de la température de solvus (Fig. 4.27a) et la tendance inverse est observée pour la température de solidus (Fig. 4.27b). La figure 4.27 peut alors servir de référence pour évaluer le degré de confiance sur les températures de transition calculées en fonction de la composition. Des tendances similaires ont déjà été mises en évidence par Llewelyn *et al.* sur la base de données TCN18 dans le

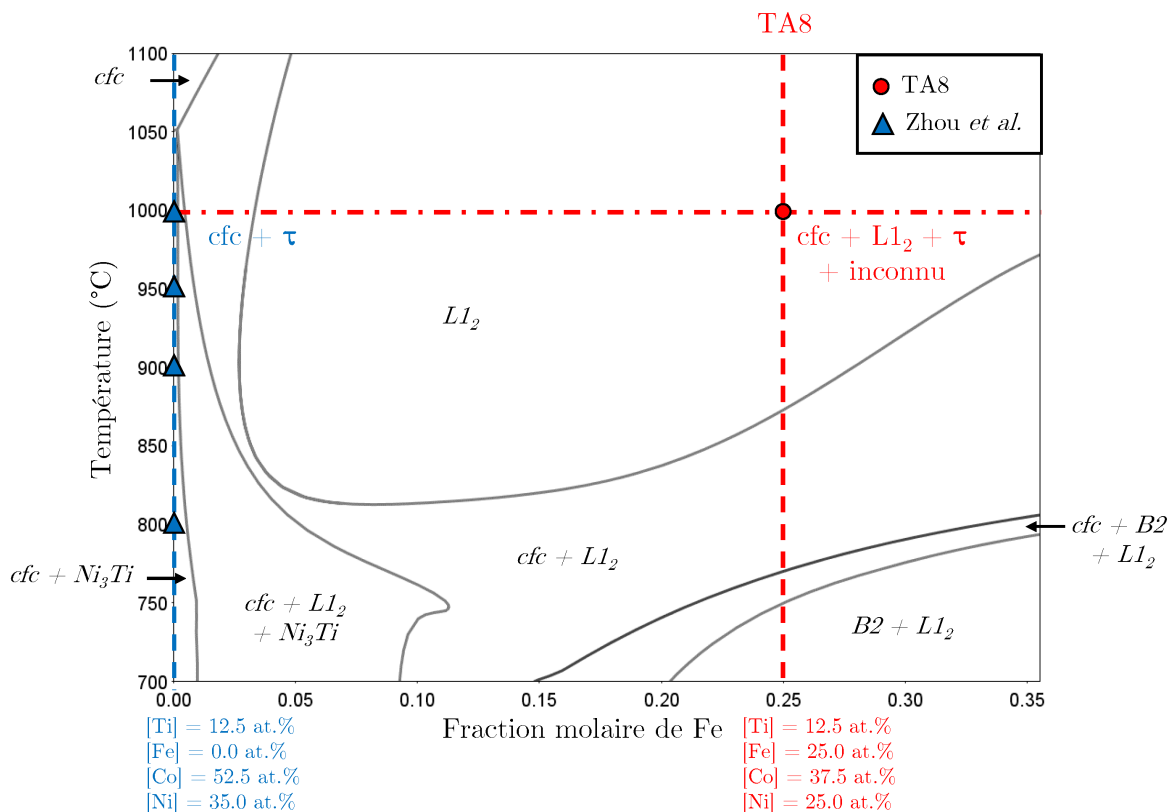


Figure 4.25 – Isoplèthe $\text{Ti}_{12.5}\text{Fe}_x(\text{Co}_{1.5}\text{Ni}_1)_{87.5-x}$ calculée à l’aide de la base de données TCHEA3 sur laquelle sont superposés les résultats expérimentaux issus du travail de Zhou *et al.* [148] et les résultats issus de cette étude (TA8).

cadre de l’étude de superalliages base (Ni,Co) [149]. En effet, il a été observé que, en partant des alliages riches en Ni et en allant vers les alliages riches en Co, le solvus est de mieux en mieux décrit alors que la température de solidus l’est de moins en moins bien.

Les fractions volumiques de phase $L1_2$ sont proches de celles calculées par la base de données, à l’exception des alliages TA1, TA3 et TA5 où elle est légèrement sur-estimée (Fig. 4.26d). Par ailleurs, l’évaluation de la composition des phases est difficile à l’aide de l’EDS du fait de la finesse des phases en présence. En effet, la taille d’interaction du faisceau est trop importante en MEB. Cependant, les observation MET permettent de donner des informations sur le coefficient de partage des éléments à l’aide des cartographies EDS (cf. Fig. 4.20). Pour tous les alliages TA1 à TA7, Al, Ti et Ni se distribuent préférentiellement dans la phase $L1_2$ et Cr, Fe et Co dans la phase cfc , en accord avec les prédictions de la base de données.

Enfin, les prédictions concernant la masse volumique des alliages ne sont pas très fiables (tableau 4.6). Le calcul permet d’obtenir un ordre de grandeur mais ne permet pas de classer les alliages entre eux.

En conclusion, si on considère les compositions éloignées de la zone de stabilité de la phase τ , la base de données TCHEA3 se révèle avoir un pouvoir prédictif très intéressant.

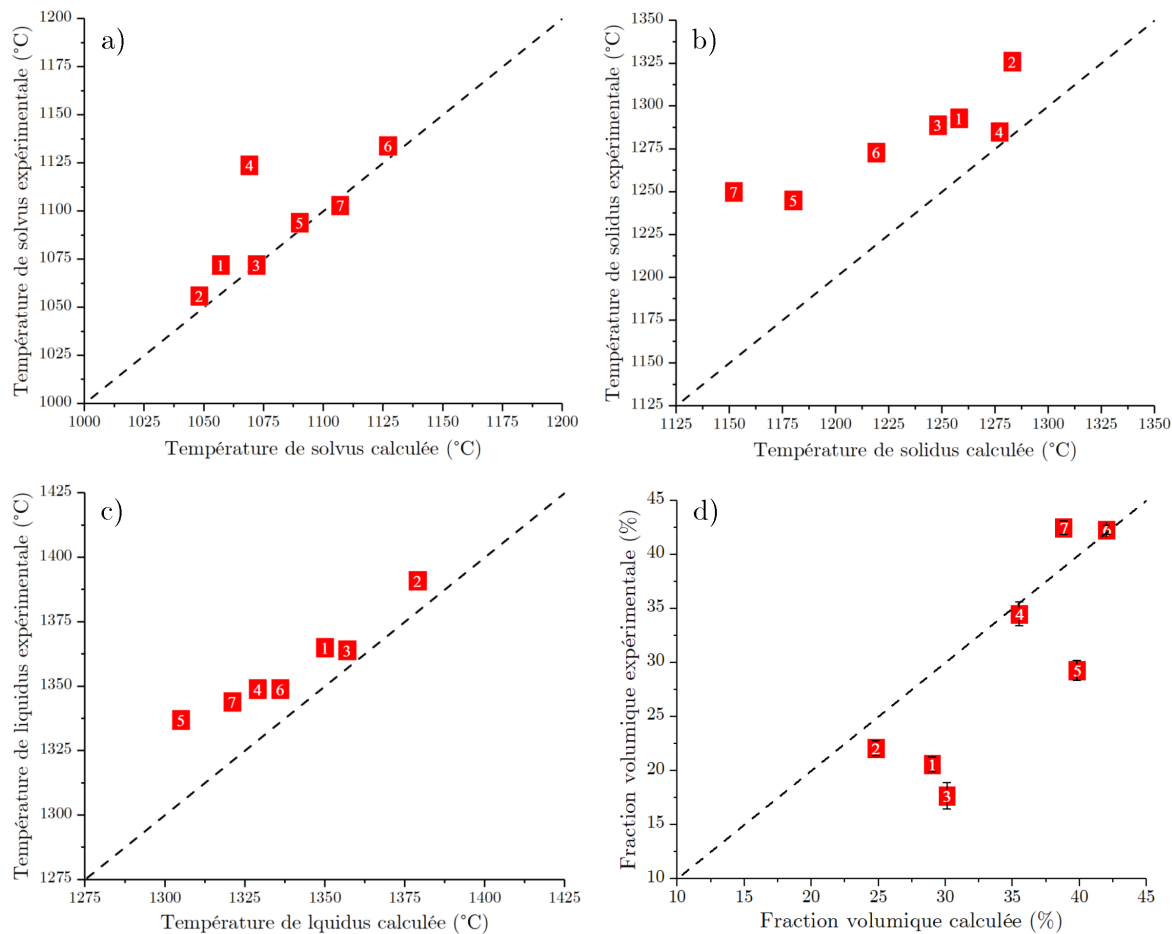


Figure 4.26 – Comparaison entre données expérimentales et calculées pour les 7 alliages cfc+L1₂, a) Température de solvus L1₂, b) Température de solidus, c) Température de liquidus, d) Fraction volumique de L1₂. Les alliages TA1 à TA7 correspondent aux points numérotés de 1 à 7.

4.5.3 Retour sur le choix initial de la base de données

Nous possédons dorénavant des données sur la microstructure après des recuits longs pour 8 compositions d’alliages. A la lumière de ces résultats, nous pouvons désormais examiner la fiabilité des bases de données. Les microstructures observées expérimentalement et celles calculées par différentes bases thermodynamiques sont reportées dans le tableau 4.7. En ce qui concerne les bases de données TCHEA, les prédictions sont similaires pour les versions 1 à 4 c’est pourquoi seuls les résultats obtenus avec la version 3 sont montrés dans le tableau 4.7.

Malgré le nombre de ternaires évalués le plus important en comparaison avec les autres bases de données (cf. tableau 3.1), la base de données TCNI9 semble être la moins fiable pour le domaine de composition qui nous intéresse. En effet, cette dernière prédit la stabilité de la phase Ni₃Ti pour les alliages TA1 et TA5. Cette phase n’a pas été observée expérimentalement dans ces alliages. En revanche, en ce qui concerne TA8, la base de données TCNI9 est la seule à ne pas prédire une microstructure monophasé L1₂ pour TA8. Cependant, la prédiction n’en est pas moins irréaliste avec une fraction importante de phase L1₂.

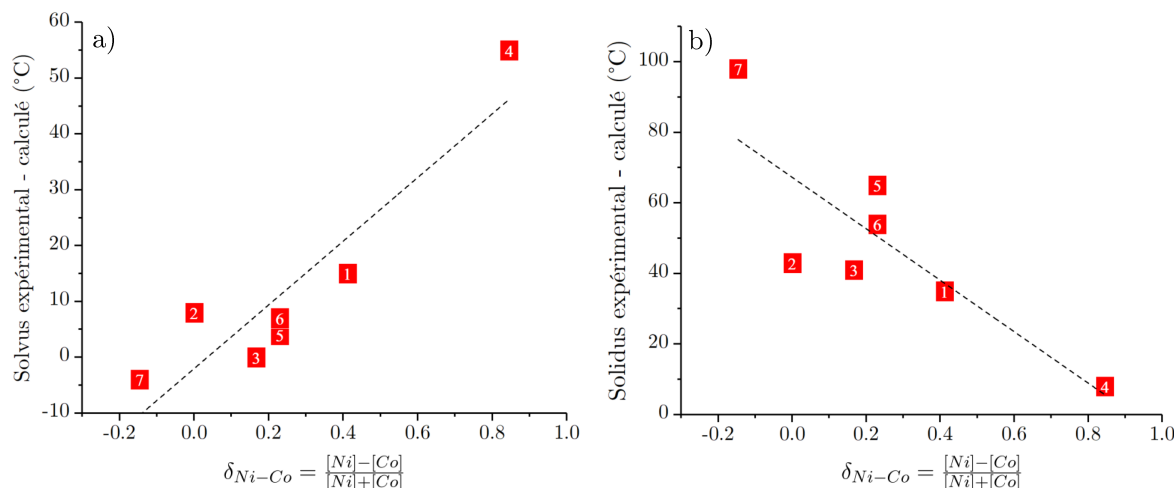


Figure 4.27 – Evolution de la différence entre températures de transition expérimentales et calculées en fonction de la fonction de substitution δ_{Ni-Co} , a) température de solvus, b) température de solidus. Les alliages TA1 à TA7 correspondent aux points numérotés de 1 à 7.

Alliage	Température de recuit (°C)	Phases observées	Phases TCHEA3	Phases TCNI8	Phases TCNI9
TA1	900	-	-	-	Ni ₃ Ti (4%)
TA2	900	-	-	-	-
TA3	900	-	-	-	-
TA4	900	-	-	-	-
TA5	900	-	-	-	Ni ₃ Ti (12%)
TA6	900	-	-	-	-
TA7	900	-	-	-	-
TA8	1000	cfc+L1 ₂ + τ	L1 ₂ (100%)	L1 ₂ (100%)	L1 ₂ (68%) Ni ₃ Ti (17%) cfc (15%)

Tableau 4.7 – Prédictions microstructurales pour les bases de données TCHEA3, TCNI8 et TCNI9 et comparaison avec les microstructures observées expérimentalement. Le symbole - correspond à une microstructure cfc+L1₂.

De la même manière que pour les bases de la série TCHEA, cette prédiction peut s'expliquer par l'absence d'implémentation de la phase τ dans le ternaire Ti-Co-Ni.

Ainsi, la base de données TCHEA3 est validée *a posteriori* comme étant la base la plus fiable pour le domaine de compositions de cette étude.

4.6 Recherche de compositions équimolaires

Comme nous l'avons vu précédemment, Co et Ni sont des éléments clefs pour l'obtention de microstructures cfc+L1₂. Cependant, l'assymétrie de leurs coefficients de partage respectifs (cf. 4.1.3) soulève certaines questions concernant la conception d'AHEs renforcés par précipitation de L1₂. Il s'avère que les premiers alliages concentrés complexes renforcés par

précipitation de $L1_2$ reportés dans la littérature ont souvent été conçus sur le principe de l'équimolarité des compositions nominales (en l'occurrence ici sur les éléments Cr, Fe, Co et Ni) [106–109, 113, 150]. En effet, la sélection de compositions nominales avec des concentrations équimolaires en Cr, Fe, Co et Ni va inévitablement mener à l'obtention d'une phase cfc riche en Co et d'une phase $L1_2$ riche en Ni. Ces alliages présentent des fractions de $L1_2$ qui n'excèdent pas 20% à 800°C alors qu'il est connu que l'optimum de propriétés mécaniques est obtenu pour des fractions de $L1_2$ de l'ordre de 65-70% dans les superalliages base-Ni monocristallins [151].

La conception d'ACCs avec des fractions volumiques de $L1_2$ plus élevées sera donc nécessaire pour leur futur développement. Cette étape nécessitera d'adapter la composition nominale de l'alliage au partitionnement de chaque élément. Du fait que Ni se positionne préférentiellement dans la phase cfc, l'augmentation de la fraction de $L1_2$ passe par l'augmentation de la composition nominale en Ni. Ainsi, une fraction volumique de $L1_2$ de l'ordre de 70% serait atteinte pour $[Ni] = 50$ at.% dans un ACC ce qui se rapproche fortement de la composition des superalliages base Ni. De plus, des compositions de phase cfc et $L1_2$ qu'on pourrait qualifier de "concentrées" sont obtenues pour des compositions nominales très différentes. Afin de vérifier ceci, nous avons cherché la composition prédite cfc+ $L1_2$ avec une phase $L1_2$ vérifiant $[Ni] = [Co]$ et $[Al] = [Ti]$ ainsi que celle avec une phase cfc vérifiant $[Ni] = [Co] = [Cr] = [Fe]$ à 800°C pour $[Al]+[Ti]=12,5$ at.%. Ces compositions de phase sont atteintes pour $Al_{6,2}Ti_{6,3}Cr_{13,1}Fe_{3,1}Co_{47,1}Ni_{24,2}$ et $Al_5Ti_{7,5}Cr_{13,4}Fe_{14,5}Co_{18,3}Ni_{41,3}$ (at.%), respectivement. La composition nominale n'est donc pas un indicateur fiable de la composition des phases obtenues. Ainsi, les compositions d'alliages comportant une phase cfc qui peut être qualifiée d'alliage à haute entropie selon la première définition donnée par Yeh *et al.* (cf. partie 2.1.2.2) doivent être choisies avec une concentration en nickel importante.

Pour finir, il est important de remarquer que l'élément Fe a un rôle important à jouer en tant que substitut du groupe (Co,Ni) dans la phase cfc. En effet, il est le seul élément dans ce système qui peut se substituer suffisamment pour former des alliages concentrés complexes dont les compositions dévient de celles des superalliages base-Ni.

4.7 Résumé et conclusion

Dans ce chapitre, l'approche thermodynamique a été présentée dans laquelle des calculs massifs ont été effectués entre 800 et 1000°C à l'aide d'une base de données commerciale basée sur la méthode Calphad. Ces calculs ont permis de mettre en lumière le rôle des éléments dans l'obtention de microstructures cfc+ $L1_2$ et leur distribution dans les phases. A la suite de cette partie numérique, des compositions d'alliages d'intérêt pour la suite de l'étude ont été sélectionnées à l'aide de critères pertinents. Ces alliages ont été élaborés et caractérisés à l'aide de nombreuses méthodes. Les résultats expérimentaux ont ensuite été comparés aux prédictions de la base de données.

Les principaux résultats de l'étude thermodynamique sont les suivants :

- Les éléments Fe, Cr et Co se distribuent préférentiellement dans la phase cfc ; Al, Ti et Ni se distribuent préférentiellement dans la phase cfcL1₂.
- Les éléments d’alliages Fe et Cr déstabilisent les microstructure cfc+L1₂ en stabilisant d’autres phases. Au contraire, Al, Ti, Co et Ni ont un rôle primordial pour stabiliser ces microstructures.
- La phase indésirable qui apparaît comme la plus problématique est la phase B2 qui est stable dans plus de la moitié des compositions d’alliages calculées.
- Un nombre important de compositions d’alliages potentiels est mis en évidence par le calcul.
- Une méthode de représentation du domaine cfc+L1₂ a été développée, permettant de faciliter la conception d’alliages.
- Des alliages d’intérêt ont été sélectionnés et possèdent bien la microstructure cfc+L1₂ souhaitée à 900°C.
- La base de données sélectionnée est fiable dans le domaine de composition d’intérêt malgré la non-implémentation de la phase (Ni_{0.5}Co_{0.5})₃Ti (τ).

En conclusion, nous avons désormais des alliages concentrées complexes avec une microstructure biphasée cfc+L1₂ stable dans l’intervalle de température considéré. Ces alliages sont aisément comparables entre eux ce qui va nous permettre d’étudier et de comparer les propriétés de ces microstructures par la suite. De surcroît, nous savons désormais que nous avons accès à une base thermodynamique fiable avec une idée assez claire de la confiance que l’on peut avoir en certaines données thermodynamiques prédites par cette dernière. Ceci nous permettra de mieux comprendre les mécanismes dépendant de propriétés thermodynamiques (fractions de phases, compositions des phases, etc..).

Chapitre 5

Cinétique de coalescence

5.1 Introduction : de l'importance de la cinétique de coalescence

Pour des applications à haute température, la stabilité thermodynamique de la phase durcissante est cruciale mais les aspects cinétiques ont aussi leur importance. En effet, l'exposition à la température produit un grossissement des précipités sous l'effet de plusieurs forces motrices qui seront exposées dans ce chapitre. L'évolution de taille mais aussi de la morphologie affectent les propriétés mécaniques de l'alliage. Les mécanismes de renforcement par précipitation peuvent se diviser en deux catégories en fonction des interactions entre dislocations mobiles et précipités. Le premier mécanisme consiste en un cisaillement des précipités par les dislocations qui se produit lorsque la taille des précipités est faible. Le second est le mécanisme de contournement, ou mécanisme d'Orowan. La transition entre les deux mécanismes s'effectue pour une taille de précipités dite optimale car elle donne l'incrément de contrainte le plus élevé (Fig. 5.1). Cette courbe montre à quel point il est critique pour un matériau utilisé à haute température de présenter une vitesse de croissance des précipités qui soit la plus faible possible.

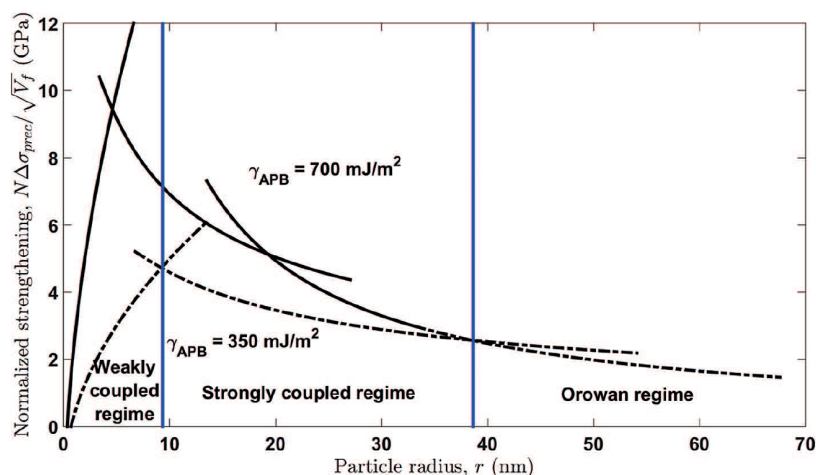


Figure 5.1 – Illustration de la variation de l'incrément de contrainte avec le rayon moyen des précipités pour un alliage biphasé avec une précipitation cohérente avec la matrice. Les mécanismes de contournement (mécanisme d'Orowan) et de cisaillement des précipités (deux régimes) par les dislocations sont montrés. L'incrément maximum est atteint pour une taille de particules r_0 à la transition entre les deux régimes liés au cisaillement des précipités. Cette taille optimale dépend de l'énergie de parois d'antiphase, ici notée γ_{APB} [152]).

5.2 Principes physiques : germination, croissance et coalescence d'une phase secondaire dans une matrice

La précipitation d'une phase secondaire dans une matrice se produit à partir d'un état métastable dans lequel la matrice est sursaturée en solutés. A partir d'un certain niveau de sursaturation, la germination survient. Durant cette phase, des germes, composés de quelques atomes de la phase secondaire apparaissent et la fraction volumique croît rapidement. La

phase de croissance survient ensuite, durant laquelle la fraction volumique continue de croître par diffusion des solutés présents dans la matrice encore sursaturée vers les précipités, jusqu'à atteindre une valeur proche de l'équilibre. Enfin, la coalescence prend le relais, durant laquelle la taille des précipités continue de croître à fraction volumique constante. C'est principalement cette dernière phase qui va déterminer l'évolution des propriétés mécaniques en service. En réalité, les étapes de germination, croissance et coalescence ne se produisent pas dans une séquence stricte mais se chevauchent dans le temps.

La coalescence d'une phase, aussi appelée maturation d'Ostwald, se produit une fois qu'une fraction volumique proche de celle d'équilibre est atteinte. La force motrice est la réduction de l'énergie d'interface totale dans le système. En effet, un mélange biphasé possède toujours une énergie excédentaire due à la présence d'une surface interfaciale significative. La surface totale d'interface entre les précipités et la matrice tend alors à diminuer, ce qui se traduit par une dissolution des petites particules au profit des plus grandes. Par conséquent, la taille moyenne des précipités augmente avec le temps. Dans le cas d'un mélange solide-solide, cette évolution se fait par échange de masse, donc par diffusion. D'un point de vue thermodynamique, les atomes solutés présents dans la matrice qui sont proches d'une particule possédant un rayon moyen inférieur à un rayon critique ont un potentiel chimique plus élevé que celui correspondant à la concentration moyenne de la matrice. Ainsi, les solutés diffusent depuis cette interface vers l'intérieur de la matrice ce qui cause la dissolution de la particule. A l'inverse, les solutés diffusent vers les particules ayant un rayon supérieur au rayon critique ce qui cause leur croissance.

5.2.1 Modèles de coalescence contrôlée par la diffusion dans la matrice

Une théorie de la coalescence dans un matériau s'établit à partir d'équations données ci-après [153] :

Equation cinétique

L'équation cinétique décrit le taux de croissance ou décroissance d'une particule de taille donnée. Elle se détermine en trouvant la solution à l'équation de Laplace dans les deux phases :

$$\nabla^2 C = 0 \quad (5.1)$$

Avec C la concentration. Elle se résout en trouvant des conditions aux limites comme cela peut être le cas en introduisant l'équation de Gibbs-Thomson qui relie la composition à l'interface à la courbure de cette dernière.

Equation de continuité

L'équation de continuité décrit l'évolution temporelle d'une distribution de taille de particules. Dans le cas où l'on néglige la germination et les interactions entre particules :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial(f dR/dt)}{\partial R} = 0 \quad (5.2)$$

Avec $f(R, t)$ la fonction de distribution représentant le nombre de particules par unité de volume ayant un rayon compris entre R et $R + dR$ à un temps t , dR/dt est donné par la résolution de l'équation cinétique.

Equation de conservation de la masse

Cette équation relie la fraction molaire de particules à la distribution en taille :

$$f_m = G \int_0^{\infty} R^3 f(R, t) dR \quad (5.3)$$

Avec f_m la fraction molaire de particules, G un facteur géométrique dépendant de la morphologie et $f(R, t)$ la fonction de distribution.

Les modèles présentés dans cette section s'intéressent donc à l'établissement et à la résolution de ces 3 équations.

5.2.1.1 LSW

Le modèle LSW, développé par Lifshitz, Slyozov [154] et Wagner [155] a été le premier modèle analytique permettant de résoudre le problème de la coalescence.

Principe et hypothèses

Afin d'obtenir une solution analytique, de nombreuses hypothèses doivent être émises. Lifshitz et Slyozov considèrent la coalescence d'une particule sphérique d'une phase β dans une phase α pour un système binaire composé de deux éléments A et B [154]. Dans le cadre de ce modèle, les interactions entre particules ne sont pas considérées, la fraction volumique de la phase β est par conséquent faible. On considère aussi que la diffusion se produit dans la phase α et est nulle dans la phase β . De plus, l'analyse LSW donne des résultats asymptotiques pour $t \rightarrow \infty$.

Principaux résultats

Le modèle LSW prévoit une dépendance linéaire du cube du rayon moyen avec le temps :

$$\bar{R}^3 = \frac{8D\sigma V_m^\beta C^\alpha}{9R_b T} \cdot t \quad (5.4)$$

Avec \bar{R} le rayon moyen des particules, D le coefficient de diffusion de l'élément B dans la matrice α , V_m le volume molaire de la phase dispersée, C^α la concentration en soluté dans la phase α , R_b la constante des gaz parfaits, T la température et t le temps.

En plus de prévoir la dépendance en taille de la coalescence, l'approche LSW permet

également de calculer la fonction de distribution théorique de taille de particules (h) qui est indépendante du temps :

$$h(\rho) = \frac{1}{h_0} \frac{\rho^2}{(\rho + 3)^{7/3} (3/2 - \rho)^{11/3}} \exp\left(\frac{3}{2\rho - 3}\right) \quad (5.5)$$

Avec $\rho = R/\bar{R}$ le rayon normalisé et $h_0 = 0,014419$ évalué numériquement.

La distribution prédite par le modèle LSW est très assymétrique. En effet, elle possède un pic décalé vers les valeurs supérieures à la moyenne ainsi et une décroissance forte après ce maximum. La courbe de distribution LSW est celle donnée en figure 5.2 pour une fraction volumique nulle.

Extension à un système multi-composants

Cette approche a été généralisée par Philippe et Voorhees pour un système biphasé comportant N éléments [156]. De la même manière que pour un système binaire, le cube du rayon moyen est une fonction linéaire du temps et la fonction de distribution reste inchangée. On peut écrire la dépendance du rayon moyen de la manière suivante :

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = K \cdot t \quad (5.6)$$

Avec \bar{R} le rayon moyen, \bar{R}_0 le rayon moyen en début de coalescence et K la vitesse de coalescence. Dans le cas d'un système à N éléments, K peut s'exprimer de la manière suivante [156] :

$$K = \frac{8\sigma V_m^\beta}{9 \sum_{i=2}^N (C_i^\beta - C_i^\alpha)^2 / M_i} \quad (5.7)$$

Avec M_i les coefficients diagonaux de la matrice de mobilité M , C_i^α et C_i^β , les concentrations de l'élément i dans les phases α et β , respectivement.

La relation entre les coefficients diagonaux de la matrice de mobilité et ceux de la matrice de diffusion peut être exprimée de la manière suivante :

$$D_i = M_i \frac{\partial^2 G_m^\alpha}{\partial C_i^{\alpha^2}} \quad (5.8)$$

Dans le cas d'une solution solide idéale on a :

$$\frac{\partial^2 G_m^\alpha}{\partial C_i^{\alpha^2}} = \frac{R_b T}{C_i} \quad (5.9)$$

On peut donc réécrire l'équation 5.7 :

$$K = \frac{8\sigma V_m^\beta}{9R_b T \sum_{i=2}^N (C_i^\beta - C_i^\alpha)^2 / D_i C_i^\alpha} \quad (5.10)$$

Avec D_i , le coefficient de diffusion de l'élément i dans la phase α qui s'exprime sous la forme $D_i = D_{0,i} \exp(-Q_i/R_b T)$ où $D_{0,i}$ est le facteur pré-exponentiel et Q_i est l'énergie d'activation pour la diffusion.

L'expression est simplifiée en faisant l'hypothèse que l'élément p possédant la mobilité la plus faible limite la coalescence. On néglige alors le terme $\sum_{i \neq p} (C_i^\beta - C_i^\alpha)^2 / M_i$ et l'équation 5.10 devient [156] :

$$K = \frac{8\sigma V_m^\beta D_{0,p} C_p^\alpha}{9R_b T (C_p^\beta - C_p^\alpha)^2} \cdot \exp\left(\frac{-Q_p}{R_b T}\right) \quad (5.11)$$

Limites de l'approche

Le modèle LSW a un inconvénient majeur : il ne prend pas en compte les interactions entre particules. Il en découle que la vitesse de croissance d'une particule ne dépend que de son rayon par rapport au rayon moyen global et non de son environnement local. Cependant, ces conditions ne se vérifient pas pour des fractions volumiques non nulles. En effet, une particule d'une taille donnée devrait avoir un taux de croissance dépendant de la distribution de taille de particules l'entourant. Les interactions diffusionnelles entre particules devraient ainsi mener à une vitesse de coalescence qui dépend de la fraction volumique. Ce paramètre devrait aussi impacter la forme de la distribution de tailles, avec la présence de particules plus grosses issues des interactions diffusionnelles.

5.2.1.2 Analyse multi particules

De nombreux modèles ont été développés aux cours des années pour essayer d'expliquer la différence entre les observations expérimentales et le modèle LSW [157]. Le modèle LSEM (*Lifshitz-Slyozov-Encounter-Modified*) développé par Davies *et al.* [158] est très efficace pour prédire la distribution en fonction de la fraction volumique. Ce modèle est directement issu du travail initial de Lifshitz et Slyozov ayant mené à l'établissement de la théorie LSW, dans lequel les interactions entre particules avaient déjà été traitées [154]. Les distributions prédites par ce modèle sont données en figure 5.2. On constate que la distribution devient de plus en plus symétrique avec l'augmentation de la fraction volumique.

Nous n'allons pas pouvoir étudier de manière exhaustive tous les modèles existants. Ces modèles, leurs hypothèses et les principaux résultats qui en découlent ont été examinés en détail par Baldan *et al.* dans un article de revue [157]. Toutes les théories mentionnées ont montré que l'hypothèse d'une fraction volumique non nulle ne changeait pas l'exposant de la loi de coalescence. Cependant, la vitesse de coalescence dépend de la fraction volumique et

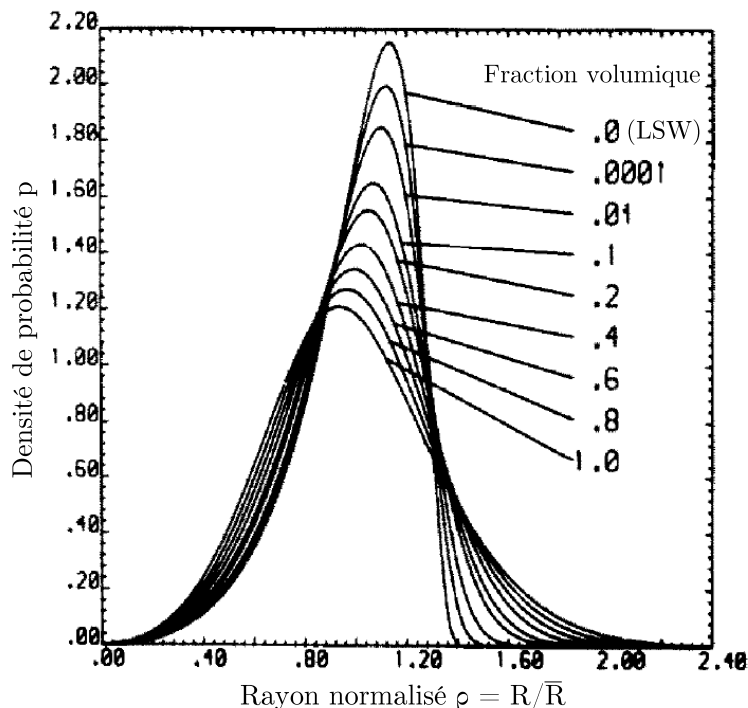


Figure 5.2 – Distributions théoriques en fonction de la fraction volumique de phase secondaire prédites par le modèle LSEM [158]).

diffère sensiblement selon les modèles [157]. On notera que ces derniers prévoient tous une évolution linéaire du cube de la taille moyenne de particules avec le temps tel que décrit par l'équation 5.6. Un autre résultat important et commun à tous les modèles est l'évolution monotone de la vitesse de coalescence avec la fraction volumique (Fig. 5.3).

De manière générale, pour une fraction volumique f_v donnée de la phase dispersée, l'expression de la vitesse de coalescence peut s'écrire sous la forme [157] :

$$K(f_v) = g(f_v) \cdot K(LSW) \quad (5.12)$$

Avec $g(f_v)$ une fonction croissante de la fraction volumique f_v et $K(LSW)$ la vitesse de coalescence donnée par le modèle LSW (eq. 5.4).

5.2.2 Modèles de coalescence contrôlée par la diffusion à travers une interface

Au cours de l'étude de la cinétique de coalescence de certains systèmes métallurgiques, par exemple dans certains superalliages base-Ni, il a été remarqué que la vitesse de coalescence des précipités est indépendante de la fraction volumique [157]. Ce résultat, qui est en contradiction avec l'ensemble des modèles de coalescence contrôlée par la diffusion dans la matrice, a amené Ardell et Ozolins à proposer un mécanisme menant à la théorie TIDC (*Trans-interface diffusion-controlled*) [159]. Dans ces systèmes, la cinétique est contrôlée par

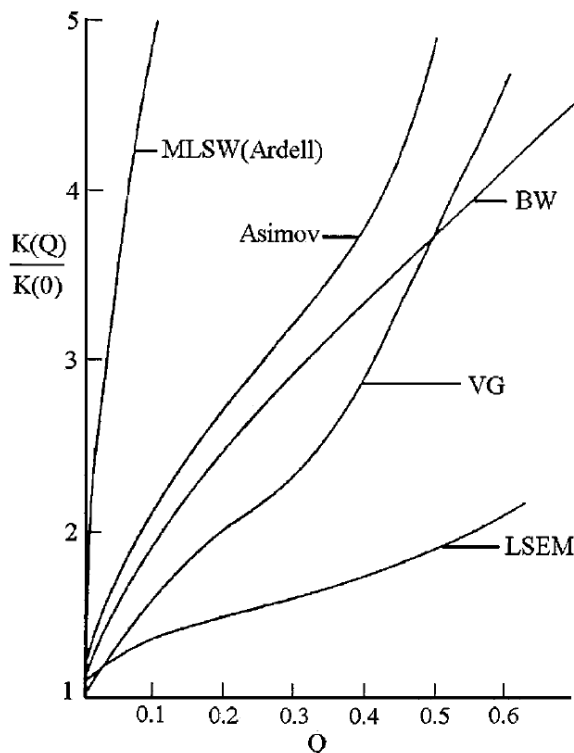


Figure 5.3 – Dépendance de la vitesse de coalescence avec la fraction volumique (ici notée Q) pour différents modèles [157].

la diffusion à travers l'interface plutôt que dans la matrice vers l'interface. Dans ce cas-là, Ardell et Ozolins montrent que le carré du rayon est proportionnel au temps (eq. 5.13) et que la vitesse de coalescence ainsi construite est indépendante de la fraction volumique [159].

$$\overline{R}^2 - \overline{R}_0^2 = K \cdot t \quad (5.13)$$

De nombreux résultats ont été réexaminés à la lumière de cette théorie et ont montré un meilleur accord qu'en supposant un mécanisme contrôlé par la diffusion dans la matrice [160,161]. Ardell explique qu'à partir d'une certaine taille de particules, le gradient de concentration dans la matrice est suffisamment faible pour que la diffusion dans cette phase devienne le facteur limitant [161]. Ainsi, la diffusion à travers l'interface ne pourrait être le facteur limitant que dans une première phase de la coalescence. Toujours selon Ardell, l'influence de paramètres tels que la différence paramétrique et la diffusion à l'interface devrait en définitive amener à une loi de coalescence de type :

$$\overline{R}^n - \overline{R}_0^n = K \cdot t \quad (2 \leq n \leq 3) \quad (5.14)$$

Avec n proche de 2,4 pour des systèmes simples à base de Ni [161].

5.3 Etude expérimentale de la croissance et coalescence dans les ACCs

Nous souhaitons évaluer expérimentalement la cinétique de coalescence de la phase L1₂ dans quatre compositions d'alliages : TA4, TA5, TA6 et TA7. Ces quatre compositions ont été sélectionnées à la suite de l'étude thermodynamique (Fig. 4.16). Pour rappel, les compositions nominales des alliages sont données dans le tableau 5.1. Ces alliages possèdent tous une microstructure cfc+L1₂ stable à 900°C (Fig. 4.18). L'objectif est ici de comparer les compositions entre elles dans un premier temps et avec d'autres alliages similaires dont la cinétique de coalescence est connue dans un second temps. On examinera les mécanismes à l'oeuvre au regard des modèles présentés dans la partie 5.2.

	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
TA4	7,5	5,0	13,1	17,5	4,4	52,5
TA5	5,0	7,5	13,1	17,5	21,9	35,0
TA6	5,5	7,0	13,1	8,8	25,5	40,4
TA7	4,5	8,0	13,1	8,8	37,6	28,0

Tableau 5.1 – Compositions nominales (at.%) des alliages étudiés dans ce chapitre.

5.3.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental est décrit en détail dans la partie correspondante du chapitre méthodes. Les alliages bruts d'élaboration ont été soumis à un premier recuit à 1150°C pendant 48h, température qui est supérieure à la température de solvus de la phase L1₂ des quatre alliages considérés (tableau 4.6). A la suite de ce premier traitement thermique, les alliages ont été recuits à trois températures différentes (850, 900 et 950°C) avec cinq temps de recuit (30min, 1h30, 4h30, 13h30 et 70h) soit un total de quinze recuits différents par alliage. Tous les recuits ont été suivis d'une trempe à l'eau. Les alliages ont ensuite été observés par MET pour évaluer la taille des précipités. L'évolution des propriétés mécaniques en fonction des conditions de traitements thermiques a été évaluée par essais de micro-dureté.

5.3.2 Résultats et Microstructures

Les résultats de l'étude sont donnés dans le tableau 5.2. Notons que les résultats concernant les alliages TA4 et TA5 traités à 850°C ont montré des valeurs de diamètres de particules suffisamment éloignées des autres conditions pour qu'ils soient retirés de l'analyse ultérieure. Après le premier recuit de mise en solution, tous les alliages présentent déjà une microstructure biphasée cfc+L1₂ (Fig. 5.4), indiquant que la trempe n'est pas suffisamment rapide pour empêcher la précipitation de la phase L1₂.

Les microstructures après recuit à 850°C sont données en figure 5.5. On constate que la morphologie des précipités est initialement sphérique et cubique dans les alliages TA6 et

TA7, respectivement. On notera que les précipités évoluent rapidement vers une morphologie cubique dans l'alliage TA6.

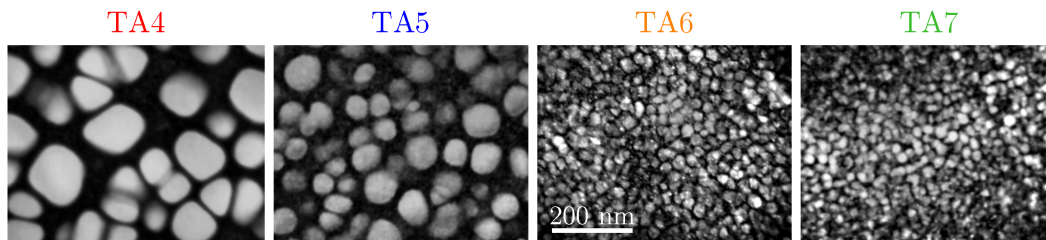


Figure 5.4 – Microstructures MET (champ sombre) en axe de zone $\langle 100 \rangle$ des alliages TA4, TA5, TA6 et TA7 à la suite du recuit de mise en solution ($1150^\circ\text{C}/48\text{h}$). Toutes les images sont présentées à la même échelle.

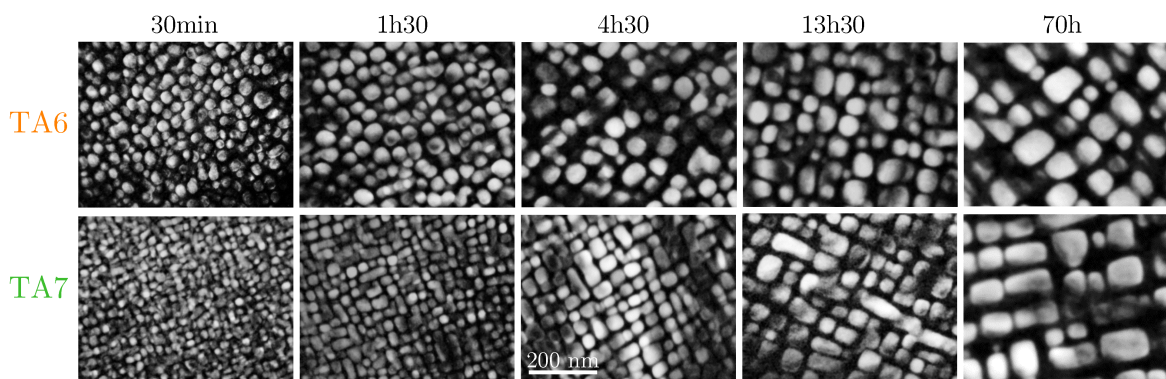


Figure 5.5 – Microstructures MET (champ sombre) en axe de zone $\langle 100 \rangle$ des alliages TA6 et TA7 à la suite des recuits à 850°C . Toutes les images sont présentées à la même échelle.

Après recuit à 900°C , on remarque que la précipitation dans l'alliage TA4 reste globalement cuboïdale même après un temps de recuit de 70h (Fig. 5.6). La microstructure de l'alliage TA5 évolue différemment en comparaison des autres alliages avec l'apparition d'une morphologie allongée des précipités après 70h à 900°C . Enfin, les mêmes tendances sont observées qu'à 850°C pour TA6 et TA7.

Malgré une croissance nettement accélérée à 950°C , la morphologie des précipités des compositions TA4, TA5 et TA6 n'évolue que très peu (Fig. 5.7). Les précipités de l'alliage TA7 évoluent vers une morphologie cubique très prononcée avec des arêtes nettement dessinées après 70h.

On notera que les précipités de TA4 et TA5 après $950^\circ\text{C}/30\text{min}$ (Fig. 5.7) possèdent une taille plus faible qu'après $900^\circ\text{C}/30\text{min}$ (Fig. 5.6). Ceci s'explique par le fait que l'ampoule scellée contenant les échantillons destinés aux recuits à 950°C s'est brisée lors de la trempe suivant la mise en solution ($1150^\circ\text{C}/48\text{h}$). A l'inverse, l'ampoule contenant les échantillons destinés aux recuits à 900°C est restée intacte. Le refroidissement était donc plus lent dans ce dernier cas, ce qui a amené à une taille plus importante de précipités présents initialement. Les microstructures présentées pour TA4 et TA5 en figure 5.4 correspondent au cas où l'ampoule ne s'est pas brisée. Concernant les alliages TA6 et TA7, les ampoules se sont

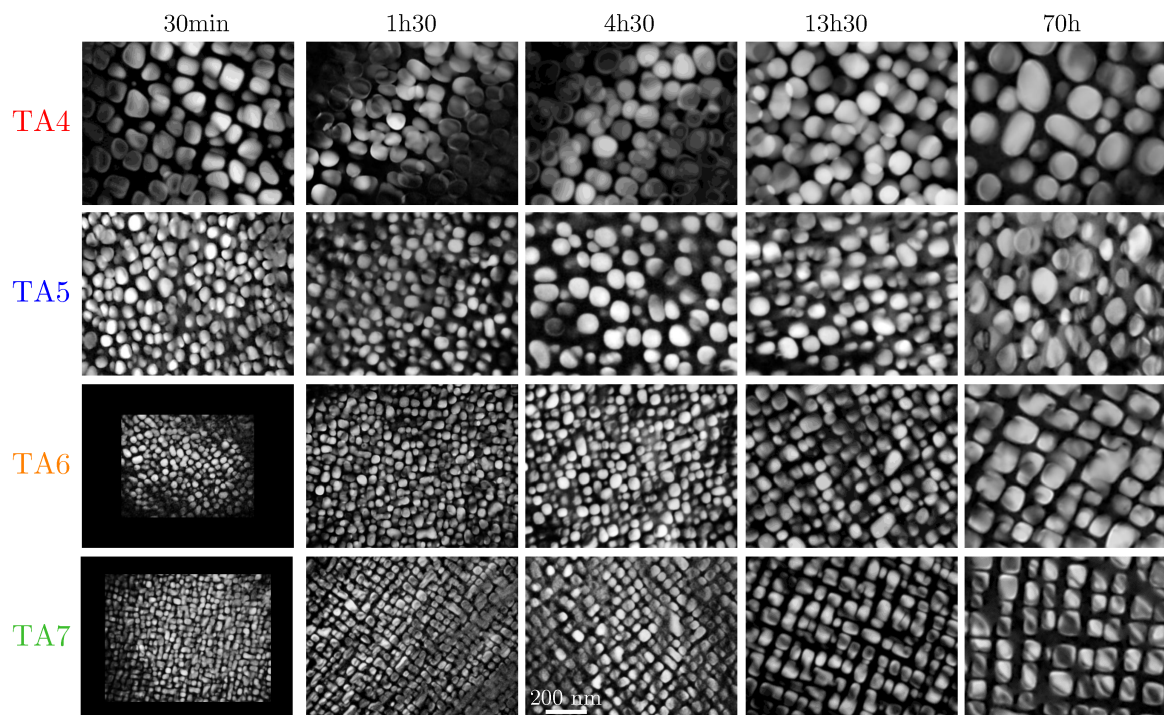


Figure 5.6 – Microstructures MET (champ sombre) en axe de zone $\langle 100 \rangle$ des alliages TA4, TA5, TA6 et TA7 à la suite des recuits à 900°C. Toutes les images sont présentées à la même échelle.

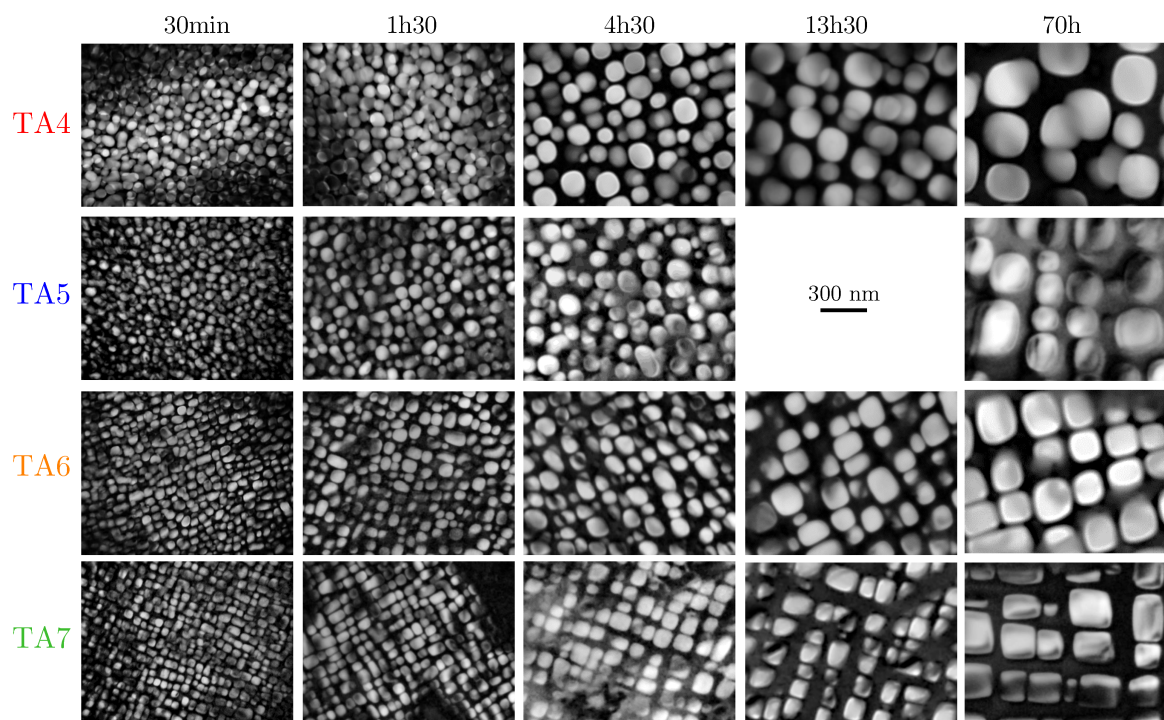


Figure 5.7 – Microstructures MET (champ sombre) en axe de zone $\langle 100 \rangle$ des alliages TA4, TA5, TA6 et TA7 à la suite des recuits à 950°C. Toutes les images sont présentées à la même échelle.

brisées dans tous les cas.

Nom	Recuit		Diamètre moyen (nm)				Nb de précipités				Dureté Vickers (HV)			
	T (°C)	t (h)	TA4	TA5	TA6	TA7	TA4	TA5	TA6	TA7	TA4	TA5	TA6	TA7
C00	(1150°C/48h)		99,6 ± 1,4	64,4 ± 1,0	25,2 ± 1,2	18,6 ± 2,0	1009	1013	36	314	456 ± 3	455 ± 6	458 ± 4	403 ± 7
C01	850°C	30 min	-	-	31,0 ± 1,2	24,4 ± 0,8	-	-	1010	575	-	-	472 ± 4	436 ± 4
C02	850°C	1h30	-	-	40,0 ± 1,6	28,4 ± 0,8	-	-	1026	1079	-	-	469 ± 5	446 ± 6
C03	850°C	4h30	-	-	51,8 ± 2,4	41,0 ± 1,6	-	-	641	915	-	-	468 ± 3	445 ± 5
C04	850°C	13h30	-	-	56,2 ± 2,0	49,6 ± 2,4	-	-	1020	672	-	-	479 ± 4	456 ± 4
C05	850°C	70h	-	-	75,6 ± 2,8	80,8 ± 3,2	-	-	1074	960	-	-	472 ± 6	455 ± 4
C06	900°C	30 min	125,2 ± 3,6	70,4 ± 2,0	37,8 ± 1,6	34,8 ± 1,2	771	1078	854	848	427 ± 6	455 ± 6	462 ± 5	417 ± 6
C07	900°C	1h30	124,2 ± 4,8	73,6 ± 2,4	52,6 ± 1,6	48,2 ± 2,0	458	1006	1024	704	441 ± 6	454 ± 5	480 ± 4	440 ± 7
C08	900°C	4h30	129,6 ± 3,2	85,0 ± 3,2	64,2 ± 2,4	60,2 ± 2,4	1013	1006	1003	581	441 ± 3	458 ± 4	479 ± 3	440 ± 3
C09	900°C	13h30	137,6 ± 4,0	99,8 ± 4,8	83,4 ± 3,2	82,4 ± 3,6	1056	725	1015	567	431 ± 3	449 ± 5	454 ± 4	415 ± 9
C10	900°C	70h	180,0 ± 5,2	127,4 ± 5,6	147,6 ± 5,2	134,2 ± 4,8	2079	1009	1009	1024	400 ± 4	420 ± 4	438 ± 5	410 ± 3
C11	950°C	30 min	62,8 ± 2,4	52,4 ± 2,0	50,8 ± 2,0	49,4 ± 1,6	515	1023	952	1212	448 ± 7	460 ± 3	465 ± 3	436 ± 4
C12	950°C	1h30	78,4 ± 2,8	71,6 ± 2,8	67,2 ± 2,8	64,6 ± 2,0	942	1042	1005	1439	446 ± 5	447 ± 5	465 ± 5	426 ± 5
C13	950°C	4h30	121,2 ± 4,8	99,4 ± 4,4	97,8 ± 3,6	99,6 ± 2,8	1020	955	1007	1012	426 ± 5	427 ± 5	445 ± 4	413 ± 3
C14	950°C	13h30	175,8 ± 6,8	-	136,4 ± 6,0	131,0 ± 4,4	828	-	1009	1006	401 ± 4	418 ± 5	435 ± 3	393 ± 5
C15	950°C	70h	269,8 ± 11,6	255,0 ± 10,4	219,4 ± 9,2	225,2 ± 11,2	726	1030	1003	604	376 ± 7	396 ± 4	395 ± 4	383 ± 6

Tableau 5.2 – Données expérimentales concernant l'étude cinétique de la coalescence. Les incertitudes données sur le diamètre correspondent à deux fois l'intervalle de confiance à 99% et celles données sur la dureté correspondent à un intervalle de confiance à 95%.

5.3.3 Analyse de l'exposant

Comme suggéré par Ardell [161], la détermination de l'exposant n donné par l'équation 5.14 doit être faite en sélectionnant la valeur qui s'ajuste le mieux aux données. Pour cela, on effectue une régression linéaire des données de diamètre à la puissance n en fonction du temps de recuit ($\bar{d}^n = at + b$) pour différentes valeurs de n avec $2 \leq n \leq 3$. On détermine ensuite la qualité de la régression à l'aide du coefficient de détermination R^2 . On pourra ainsi isoler la valeur de n qui permet d'ajuster le plus précisément les données. Les coefficients de détermination calculés pour différentes valeurs de n sont donnés en figure 5.8.

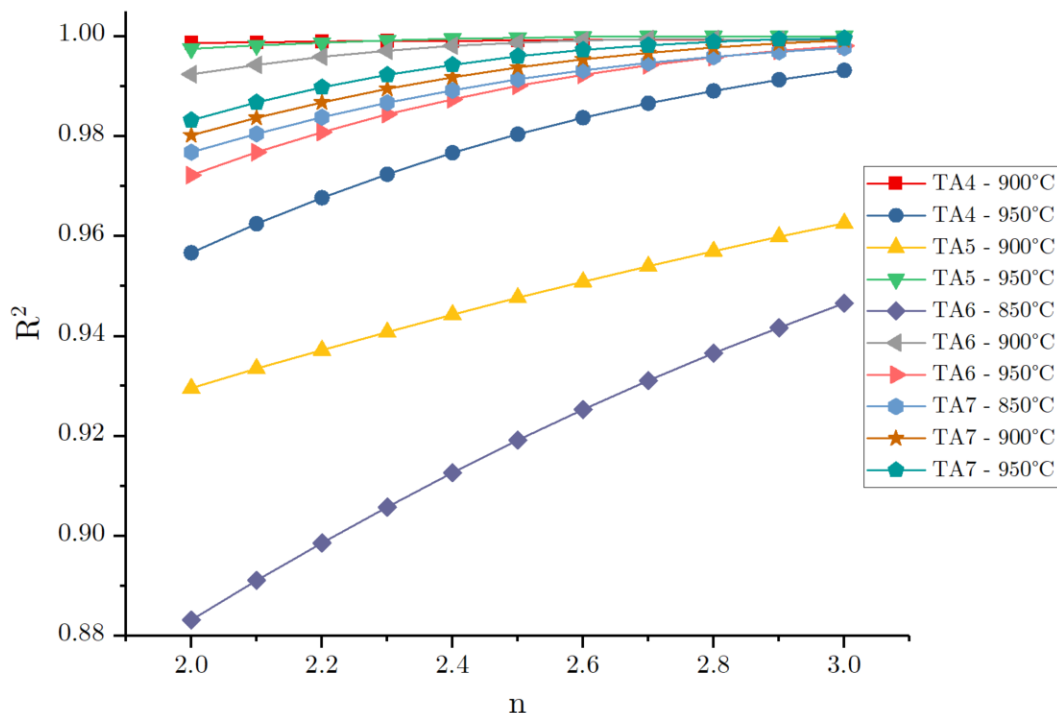


Figure 5.8 – Evolution du coefficient de détermination R^2 avec l'exposant n du modèle de coalescence considéré (eq. 5.14).

Pour toutes les compositions et toutes les températures, l'exposant qui correspond le mieux aux données de diamètres est 3 (Fig. 5.8), en accord avec les théories de coalescence limitée par la diffusion dans la matrice (cf. partie 5.2.1). Il s'agit donc de l'exposant qui sera utilisé pour la suite de l'analyse.

5.3.4 Distributions de tailles

A l'exception des états C00 de TA6 et TA7, un nombre de précipités supérieur à 400 a été mesuré pour chaque condition et composition d'alliages (tableau 5.2). On a donc accès à une distribution en tailles relativement précise. Les distributions après recuit à 950°C sont tracés et comparés avec les distributions prédites par les modèles LSW et LSEM en figure 5.9. Toutes les autres distributions ont été placées en annexe D.

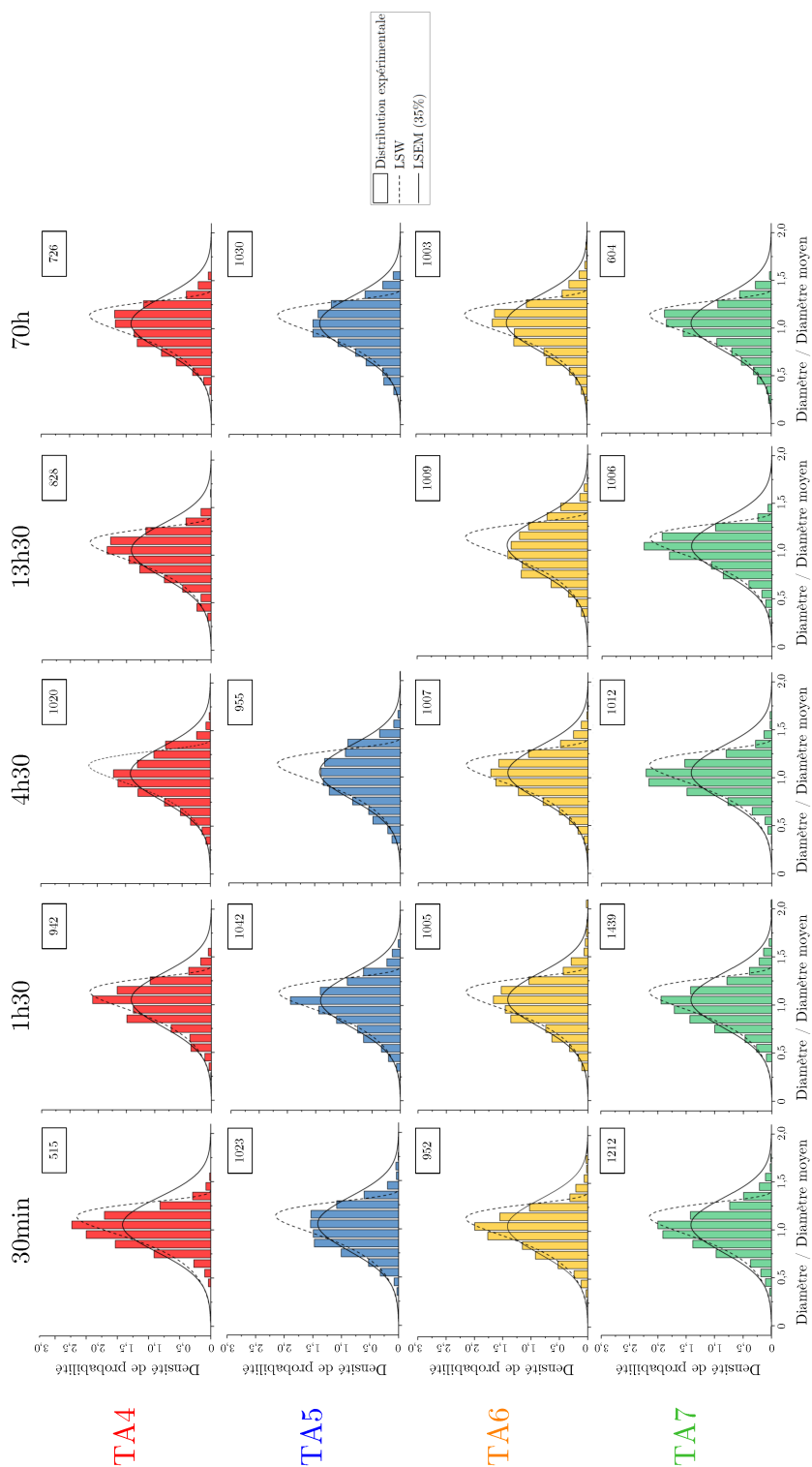


Figure 5.9 – Distributions en diamètre normalisé par le diamètre moyen pour les alliages après recuit à 950°C. Les courbes correspondent aux distributions prédites par les modèles LSW (fraction volumique nulle) et LSEM (fraction volumique = 35%).

L'analyse de ces histogrammes révèle que les alliages TA5 et TA6 possèdent des distributions proches de celles prédites par le modèle LSEM lors de la coalescence à 950°C. A l'inverse, des distributions correspondant mieux au modèle LSW apparaissent pour les alliages TA4 et TA7, semblant indiquer une interaction plus faible entre précipités. La forme de la distribution est indépendante du temps de recuit pour tous les alliages à 950°C, ce qui est une caractéristique du phénomène de coalescence. Cependant, on notera une faible évolution de la forme des distributions expérimentales pour les alliages TA4 et TA5 à 900°C (Fig. D.3).

5.3.5 Analyse des résultats

Vitesses de coalescence

La vitesse de coalescence de la phase $L1_2$ dans chaque alliage pour chaque température a également été déterminée en traçant le cube du diamètre des précipités en fonction du temps. Les courbes correspondantes sont données en figure 5.10. Les vitesses de coalescence déterminées par cette méthode sont données dans le tableau 5.3.

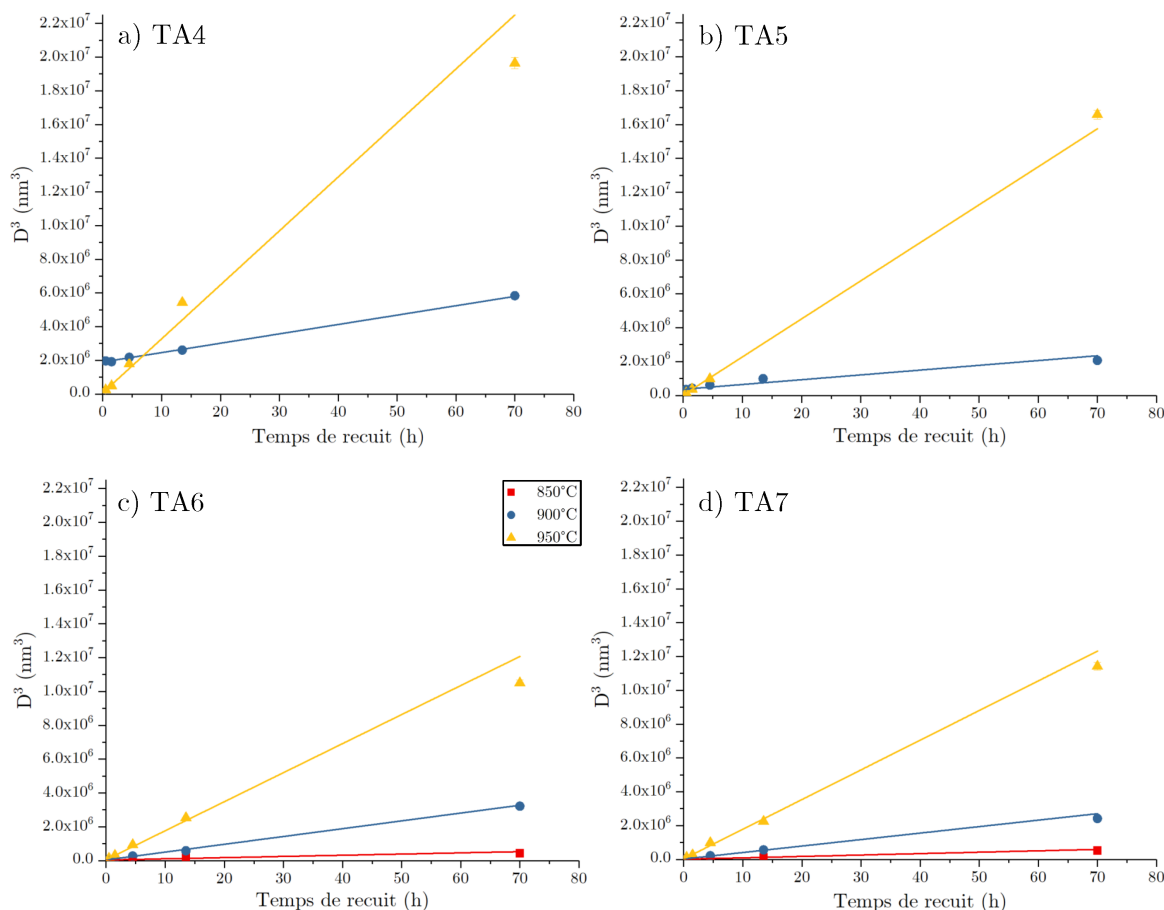


Figure 5.10 – Ajustement linéaire des diamètres moyens pour les alliages a) TA4, b) TA5, c) TA6 et d) TA7.

Les vitesses de coalescence de TA6 et TA7 déterminées expérimentalement sont très proches voire similaires en prenant en compte les barres d'erreurs. En comparaison, les vi-

Nom	Vitesse de coalescence ($10^{-27} m^3 \cdot s^{-1}$)			Energie d'activation ($kJ \cdot mol^{-1}$)
	850°C	900°C	950°C	
TA4	-	$15,5 \pm 0,5$	$89,0 \pm 10,7$	428 ± 39
TA5	-	$7,9 \pm 1,7$	$62,4 \pm 2,4$	504 ± 68
TA6	$2,0 \pm 0,6$	$12,8 \pm 1,7$	$47,7 \pm 3,5$	346 ± 28
TA7	$2,3 \pm 0,3$	$10,6 \pm 1,1$	$48,7 \pm 4,3$	360 ± 9

Tableau 5.3 – Vitesses de coalescence et énergies d'activation déterminées expérimentalement.

tesses de coalescence de TA4 sont bien supérieures à celles de TA6 et TA7 à 900°C et 950°C. L'alliage TA5 possède une vitesse de coalescence plus élevée que TA6 et TA7 à 950°C mais plus faible à 900°C.

Energies d'activations

En considérant que la diffusion dans la matrice est le facteur limitant, la vitesse de coalescence peut s'écrire sous la forme donnée par l'équation 5.12 avec $K(0)$ donné par l'équation 5.11 dans le cas d'un alliage multi-composants. On peut alors mettre la vitesse de coalescence sous la forme :

$$K = \frac{K_0}{T} \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R_b T}\right) \quad (5.15)$$

Avec K_0 une constante qui dépend de l'alliage considéré et Q l'énergie d'activation pour la coalescence ($J \cdot mol^{-1}$).

Pour déterminer la valeur de Q , on place les valeurs de vitesse de coalescence dans le diagramme $\ln(K \cdot T)$ en fonction de $1/T$ et on effectue une régression linéaire. On peut alors déterminer une énergie d'activation pour la coalescence (Fig. 5.11). Les valeurs de Q déterminées de cette manière sont données dans le tableau 5.3. Les énergies d'activation de TA4 et TA5 sont à prendre avec précaution car elles résultent d'une régression linéaire entre deux points seulement et ne sont données qu'à titre indicatif.

Comme remarqué précédemment, les alliages TA6 et TA7 possèdent des comportements similaires, avec des énergies d'activation pour la coalescence proches et voisines de 350 $kJ \cdot mol^{-1}$. En comparaison, les alliages TA4 et TA5 semblent avoir des énergies d'activation plus importantes.

5.3.6 Sonde atomique tomographique

L'alliage TA5 a été caractérisé en sonde atomique tomographique après des recuits à 850°C/1h30 et 950°C/1h30. L'analyse de l'état 850°C/1h30 est donné en figure 5.12. On observe une fraction volumique importante de précipités possédant une morphologie très légèrement allongée.

Après le traitement thermique 950°C/1h30, la fraction volumique apparaît plus faible

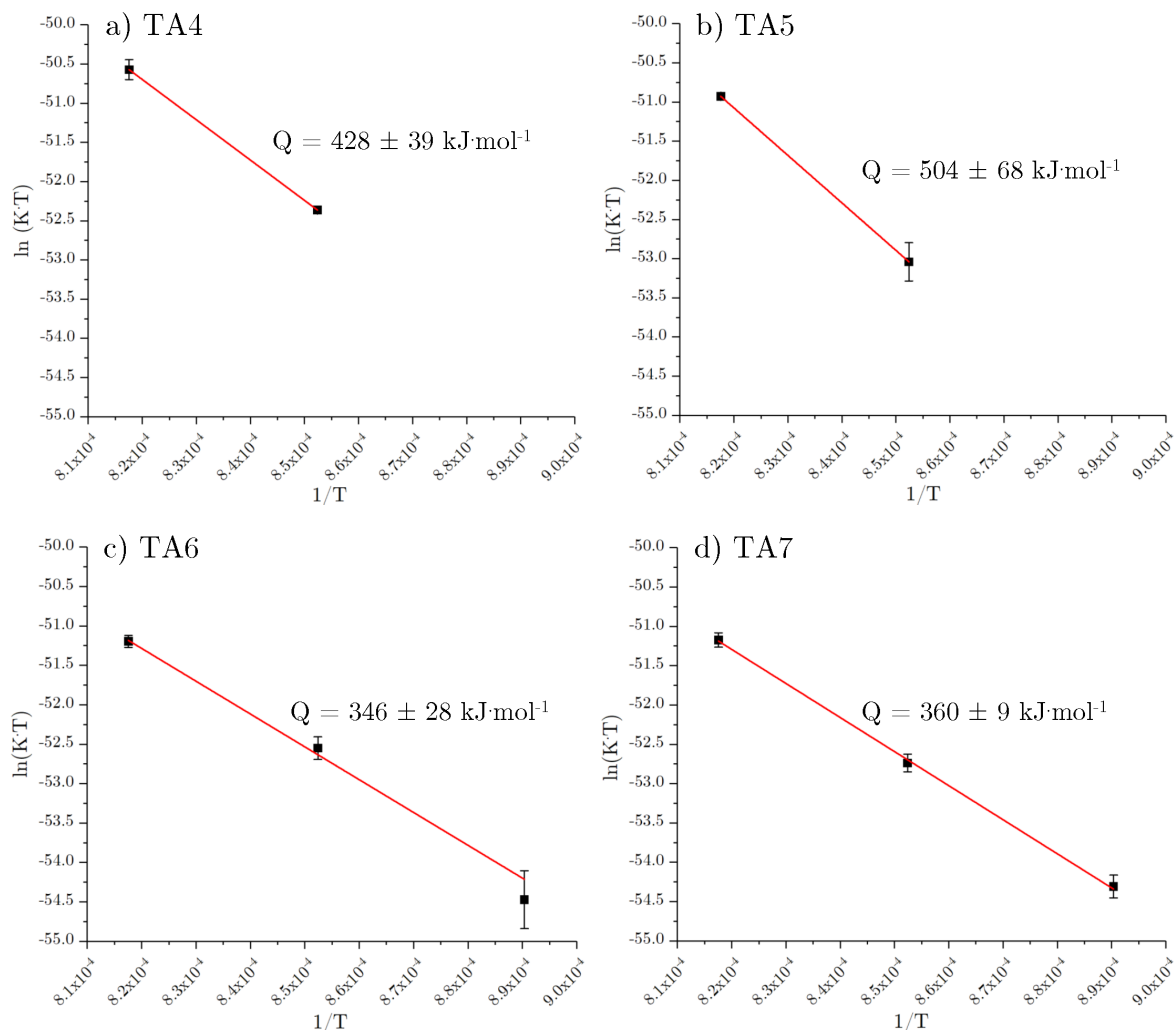


Figure 5.11 – Détermination de l'énergie d'activation pour la coalescence des alliages a) TA4, b) TA5, c) TA6 et d) TA7.

et les précipités plus sphériques (Fig. 5.13). On notera la présence de précipités de très petites tailles (de l'ordre de 2 nm) répartis uniformément dans la matrice. Ces précipités sont sûrement issus du refroidissement.

Pour les deux conditions analysées, on ne remarque pas d'enrichissement (ou d'appauvrissement) significatif à proximité des interfaces entre matrice et précipité. Les compositions des deux phases déterminées par sonde atomique tomographique sont données dans le tableau 5.4.

5.3.7 Evolution de la dureté

L'évolution des valeurs de micro-dureté à température ambiante en fonction du temps de recuit aux trois températures est donnée en figure 5.14. Après les recuits à 850°C, on observe une variation très faible de la dureté pour TA6 avec des valeurs qui sont similaires pour toutes les durées de traitement. L'alliage TA7 présente une légère augmentation de la dureté à 850°C entre 30min et 70h. A 900°C, tous les alliages présentent un pic de dureté ou

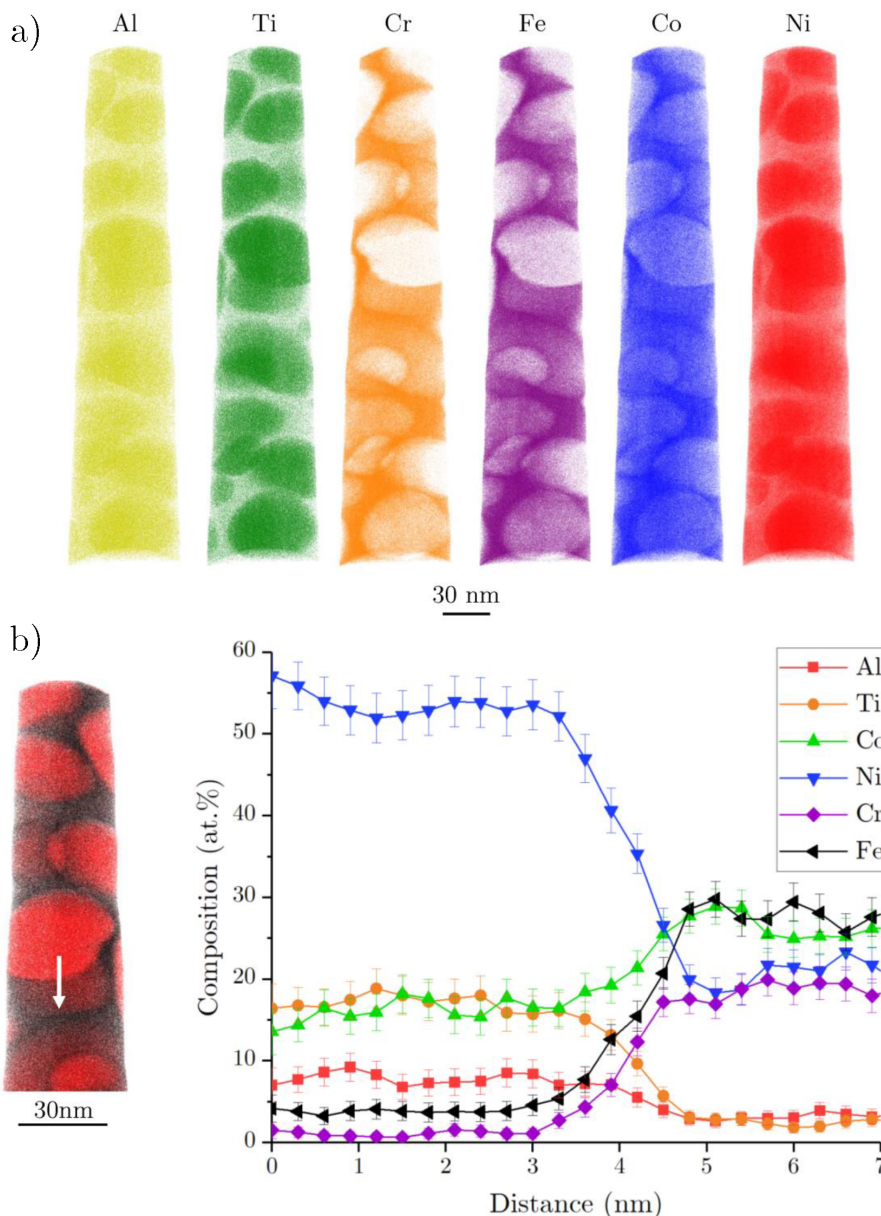


Figure 5.12 – Sonde atomique tomographique pour TA5 après 850°C/1h30. a) Représentation des atomes permettant de visualiser la concentration en chacun des éléments dans les deux phases, b) Concentration le long d'un profil selon un axe perpendiculaire à l'interface entre précipité/matrice.

a minima un plateau, suivi d'une décroissance. Enfin, une chute de la dureté est constatée après recuits à 950°C, on observe tout de même la présence d'un plateau pour les alliages TA4 et TA6 entre 30 min et 1h30.

En ce qui concerne les valeurs absolues de dureté, on notera que l'alliage TA6 est systématiquement supérieur ou égal aux autres. Inversement, l'alliage TA7 possède des valeurs de dureté inférieures à l'exception des recuits de 70h à 900°C et 950°C. En effet, la variation de la dureté de TA7 entre 13h30 et 70h est faible en comparaison avec les autres alliages à ces deux températures.

La représentation de l'évolution de la dureté en fonction du diamètre moyen des précipités

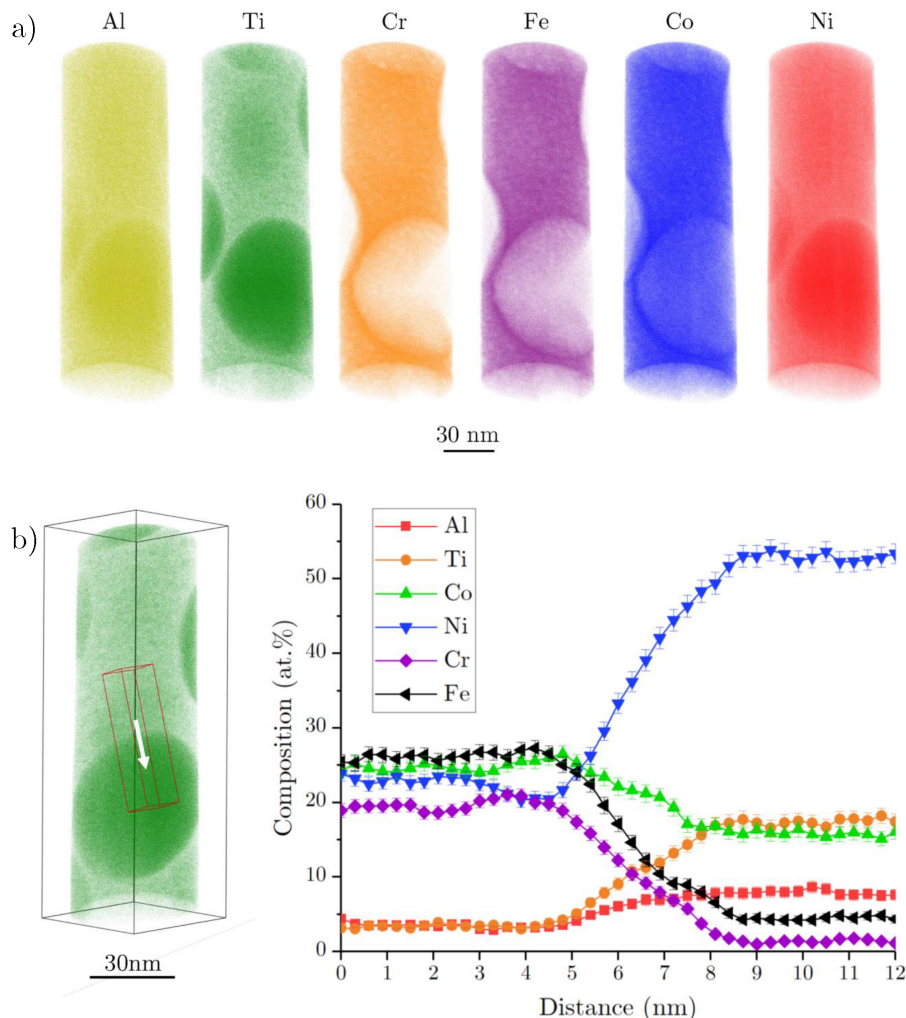


Figure 5.13 – Sonde atomique tomographique pour TA5 après 950°C/1h30. a) Représentation des atomes permettant de visualiser la concentration en chacun des éléments dans les deux phases, b) Concentration le long d'un profil selon un axe perpendiculaire à l'interface entre précipité/matrice.

	850°C / 1h30		950°C / 1h30	
	cfc	L1 ₂	cfc	L1 ₂
Al	3,0	8,3	4,1	7,7
Ti	2,9	16,7	3,4	16,8
Cr	20,4	1,0	19,1	1,6
Fe	27,8	3,9	23,8	4,9
Co	25,7	15,1	23,9	16,2
Ni	20,2	55,0	25,6	52,6

Tableau 5.4 – Compositions des phases cfc et L1₂ (at.%) déterminées à l'aide de la sonde atomique tomographique.

est également donnée en figure 5.15, on s'affranchit ainsi de l'effet de la vitesse de coalescence sur l'évolution de la dureté. Des tendances similaires à la représentation en fonction du temps de recuit sont observées.

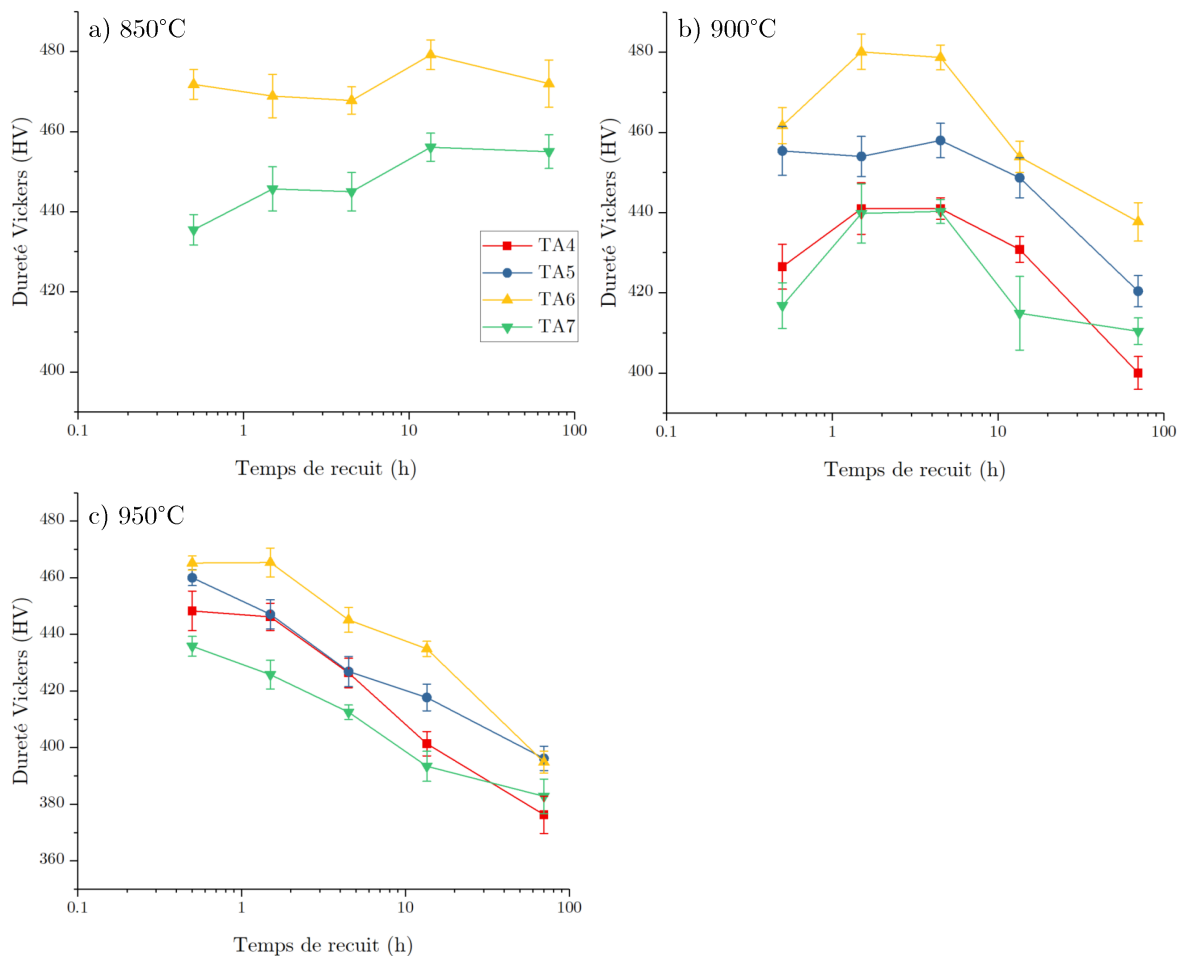


Figure 5.14 – Evolution de la dureté en fonction du temps de recuit à : a) 850°C, b) 900°C et c) 950°C.

5.4 Discussion

5.4.1 Mécanismes de coalescence et morphologies

Tous les alliages possèdent une microstructure biphasée $cfc+L1_2$ après une trempe à partir d'une température supérieure à la température de solvus des alliages (1150°C), mettant ainsi en évidence une faible barrière de germination de la phase $L1_2$ dans la phase cfc . La fraction volumique d'équilibre semble être atteinte rapidement aux températures d'étude (850, 900 et 950°C) pour lesquelles la diffusion est fortement activée. Par ailleurs, la dépendance linéaire du cube du diamètre avec le temps est une indication que la coalescence est le mécanisme qui détermine l'augmentation de la taille des précipités durant les recuits.

En terme de morphologie, la forme d'équilibre de précipités cohérents avec une matrice est issue d'une compétition entre énergie interfaciale et énergie liée aux contraintes élastiques [162]. Pour les précipités de petite taille, l'énergie liée aux contraintes élastiques est faible. La morphologie est donc dictée par la minimisation de l'énergie d'interface, on obtient alors une morphologie sphérique. Au fur et à mesure de l'augmentation de la taille d'un précipité, les contraintes élastiques deviennent plus fortes. La minimisation de l'énergie

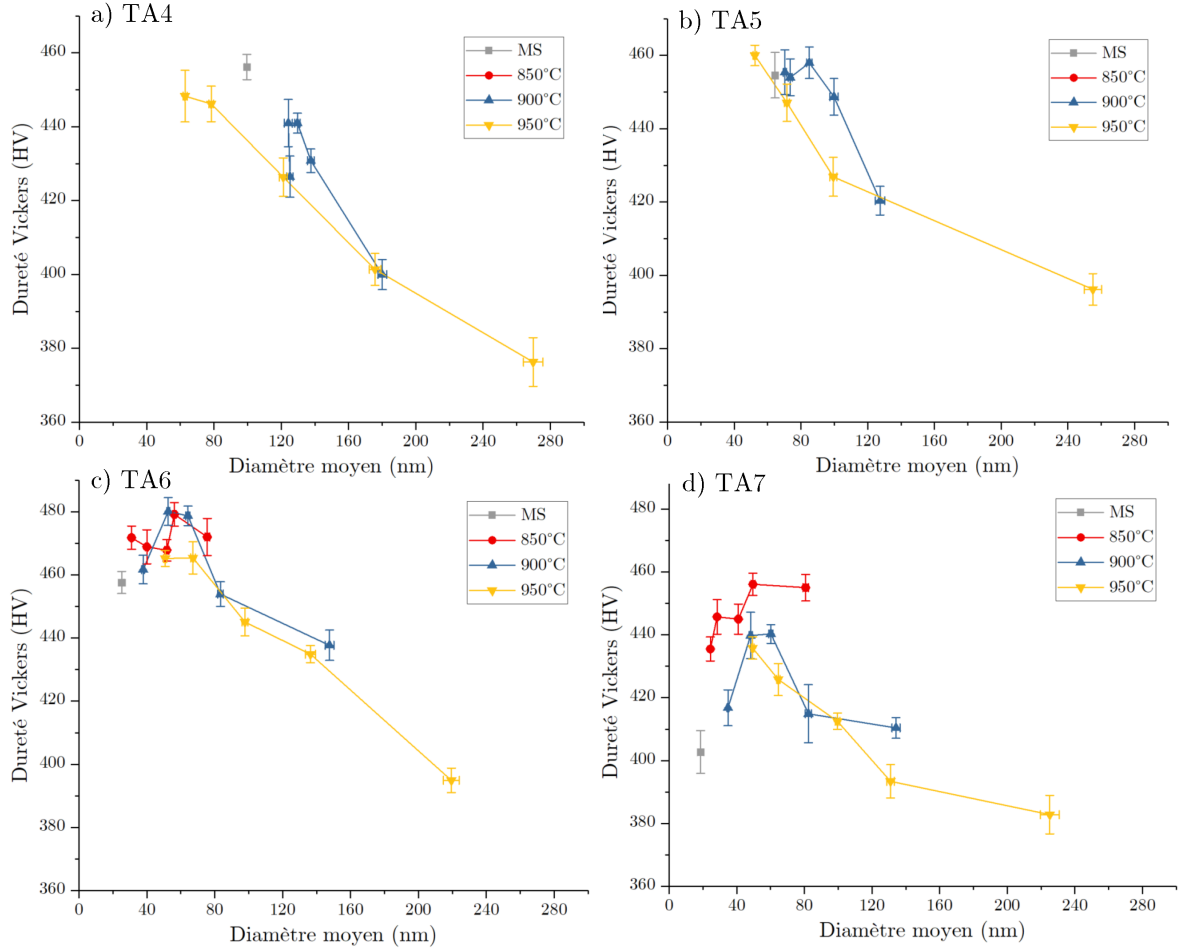


Figure 5.15 – Evolution de la dureté en fonction du diamètre moyen des précipités pour les alliages a) TA4, b) TA5, c) TA6 et d) TA7. Le point MS correspond à l'état mis en solution : 1150°C/48h suivi d'une trempe à l'eau.

élastique devient alors le critère dominant qui contrôle la morphogie. Dans le cas d'une matrice cfc, les précipités ont ainsi tendance à s'aligner le long de la direction $\langle 100 \rangle$ qui est la direction la plus "douce" d'un point de vue élastique. On obtient donc la relation d'orientation $\langle 100 \rangle_{cfc} \parallel \langle 100 \rangle_{L1_2}$. Les précipités évoluent alors vers une morphologie cubique comme nous avons pu le constater pour la majorité des alliages et conditions de cette étude. La contribution relative des énergies élastique et interfaciale peut-être quantifiée en utilisant le paramètre L [162] défini par :

$$L = \frac{\epsilon^2 Gr}{\sigma} \quad (5.16)$$

Avec $\epsilon = (a_{L1_2} - a_{cfc})/a_{cfc}$ définissant la déformation de la matrice due à la différence de paramètres de maille où a_{L1_2} et a_{cfc} sont les paramètres de mailles des phases $L1_2$ et cfc, respectivement. G est le module de cisaillement de la matrice, r est le rayon moyen des précipités et σ l'énergie interfaciale entre précipité et matrice.

Des précipités sphériques sont obtenus pour de faibles valeurs de L , qui évoluent vers une

morphologie cubique aux plus fortes valeurs. Concernant les alliages de cette étude, ceux comportant le moins de Fe (TA6 et TA7) sont ceux qui présentent la morphologie cubique de la phase $L1_2$ la plus marquée. Ceci peut s'expliquer par une différence paramétrique plus importante dans ces alliages (cf. tableau 4.6) et donc un rapport L/r plus important. Thompson *et al.* ont montré que pour une taille moyenne de précipités correspondant à $L = 5, 6$, un changement de morphologie pouvait avoir lieu, avec la présence de précipités d'autant plus allongés qu'une légère anisotropie dans la matrice pouvait exister [162]. C'est sans doute ce que nous observons pour TA5 entre des temps de recuit de 13h30 et 70h à 900°C. (Fig. 5.6).

5.4.2 Comparaison des résultats avec les alliages existants

Afin de comparer les résultats obtenus lors de cette étude à ceux reportés dans la littérature, il est nécessaire d'utiliser les bons outils de comparaison. En effet, il existe plusieurs moyens d'évaluer la taille d'un précipité dans le plan d'observation :

- Mesure du rayon r d'un disque de surface équivalente.
- Mesure du diamètre d d'un disque de surface équivalente. Il s'agit de la méthode utilisée dans cette étude.
- Mesure de l'arête a du précipité dans le cas d'une morphologie cubique.

Ces différentes méthodes mènent au calcul de différentes vitesses de coalescence, qu'on nommera K_r , K_d et K_a .

En considérant l'équation 5.6 et $d = 2r$, alors

$$K_d = 8 \cdot K_r \quad (5.17)$$

Pour déterminer la relation entre a et d , il suffit de déterminer le diamètre équivalent d du disque de même surface qu'un carré d'arête a . On obtient ainsi la relation :

$$d = \frac{2a}{\sqrt{\pi}} \quad (5.18)$$

Ce qui amène à :

$$K_d = \frac{8}{\sqrt{\pi}^3} \cdot K_a \quad (5.19)$$

On utilisera donc les équations 5.17 et 5.19 pour convertir les données trouvées dans la littérature lorsque cela s'avérera nécessaire.

Les valeurs de vitesse de coalescence et les énergies d'activation associées pour différents alliages de la littérature sont données dans le tableau 5.5. Les alliages sont triés en trois catégories avec, de haut en bas, alliages binaires et ternaires, superalliages base-Ni et ACCs.

Alliage	Q (kJ·mol ⁻¹)	T(°C)	f _v (%)	K _d (m ³ · s ⁻¹)	Réf.
Al _{13,6} Ni _{86,4}	278	600	-	1,00·10 ⁻²⁹	[163]
		725	-	1,13·10 ⁻²⁷	
		775	-	4,64·10 ⁻²⁷	
		800	-	9,25·10 ⁻²⁷	
		825	-	2,30·10 ⁻²⁶	
Al _{9,7} Cr _{17,6} Ni _{72,7}	-	750	40	4,92·10 ⁻²⁸	[164]
		800	35	3,41·10 ⁻²⁷	
		850	23	1,46·10 ⁻²⁶	
Al ₁₀ Co ₈₀ W ₁₀	295	800	-	5,60·10 ⁻²⁸	[165]
		900	-	1,13·10 ⁻²⁶	
Inconel 939	266	750	-	2,67·10 ⁻²⁸	[166]
		810	-	1,67·10 ⁻²⁷	
		870	-	4,22·10 ⁻²⁷	
		930	-	2,44·10 ⁻²⁶	
CMSX-4	272	850	-	3,09·10 ⁻²⁷	[167]
		900	-	9,86·10 ⁻²⁷	
		925	-	2,01·10 ⁻²⁶	
		950	-	3,18·10 ⁻²⁶	
Al ₄ Ti ₂ Cr _{23,5} Fe _{23,5} Co _{23,5} Ni _{23,5}	276	750	25,5	4,83·10 ⁻²⁹	[126]
		775	17,5	8,71·10 ⁻²⁹	
		800	12,7	1,82·10 ⁻²⁸	
		825	10,1	4,12·10 ⁻²⁸	
Al _{0,1} Ti _{0,2} CrFeCoNi ₂	-	800	18,6	2,02·10 ⁻²⁸	[168]
Al _{0,15} Ti _{0,15} CrFeCoNi ₂	-	800	15,1	1,51·10 ⁻²⁸	
Al _{0,2} Ti _{0,1} CrFeCoNi ₂	-	800	12,9	1,47·10 ⁻²⁸	
Al _{9,9} Ti _{3,5} Cr _{5,9} Co _{37,6} Ni _{35,4} Mo _{4,9} Ta _{2,8}	360 ± 50	900	-	1,74·10 ⁻²⁶	[127]
		950	-	1,11·10 ⁻²⁵	
		1000	-	3,14·10 ⁻²⁵	
Al ₄ Ti ₄ Cr ₁₅ Fe ₂₁ Co ₂₈ Ni ₂₈	-	800	30	2,48·10 ⁻²⁷	[169]
Al _{7,8} Ti _{7,2} Cr _{12,2} Fe ₀ Co _{20,6} Ni _{52,2}	-	900	65	2,26·10 ⁻²⁶	[125]
Al _{7,8} Ti _{7,2} Cr _{12,2} Fe ₅ Co _{20,6} Ni _{47,2}	-	900	60	2,70·10 ⁻²⁶	
Al _{7,8} Ti _{7,2} Cr _{12,2} Fe _{11,5} Co _{20,6} Ni _{40,7}	-	900	60	3,56·10 ⁻²⁶	
B _{0,1} Al ₆ Ti ₆ Cr ₁₅ Fe ₁₃ Co ₃₀ Ni _{29,9}	378	800	-	2,77·10 ⁻²⁸	[128]
		900	-	1,12·10 ⁻²⁶	
		1000	-	1,80·10 ⁻²⁵	

Tableau 5.5 – Energies d'activation pour la coalescence et vitesses de coalescence trouvées dans la littérature.

On s'aperçoit que les vitesses de coalescence sont plus élevées dans les alliages binaires ou ternaires. A titre d'exemple, l'alliage $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{Cr}_{23,5}\text{Fe}_{23,5}\text{Co}_{23,5}\text{Ni}_{23,5}$ possède une vitesse de coalescence de $1,82 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 800°C [126] contre $9,25 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'alliage binaire $\text{Al}_{13,6}\text{Ni}_{86,4}$ [163]. Cependant, si on compare les superalliages base-Ni aux ACCs on remarque que les ordres de grandeur sont similaires. En effet, une vitesse de coalescence à 900°C de $1,12 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ est mise en évidence pour l'alliage $\text{B}_{0,1}\text{Al}_6\text{Ti}_6\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{13}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{29,9}$ [128] contre $9,86 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'alliage CMSX-4 [167]. Néanmoins, on notera que les énergies d'activation pour la coalescence sont plus élevées dans certains ACCs avec notamment des valeurs supérieures à $330 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les alliages $\text{B}_{0,1}\text{Al}_6\text{Ti}_6\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{13}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{29,9}$ [128], $\text{Al}_{9,9}\text{Ti}_{3,5}\text{Cr}_{5,9}\text{Co}_{37,6}\text{Ni}_{35,4}\text{Mo}_{4,9}\text{Ta}_{2,8}$ [127] ainsi que pour les alliages étudiés dans le cadre de cette thèse (tableau 5.3).

5.4.3 Energies d'activation

Les énergies d'activation pour la coalescence déterminées expérimentalement (Q) sont particulièrement élevées par rapport à celles trouvées dans les superalliages base-Ni. En général, il est intéressant de comparer les valeurs de Q à des énergies d'activation pour la diffusion car ces valeurs devraient être égales au regard de l'équation 5.11. Les énergies d'activation de diffusion dans le nickel ainsi que dans un AHE sont données dans le tableau 5.6.

Alliage	Mesure	Q ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Réf.
Co dans $(\text{NiCoFeCr})_{92}\text{Al}_8$	diffusion	229	[170]
Cr dans $(\text{NiCoFeCr})_{92}\text{Al}_8$	diffusion	283	[170]
Fe dans $(\text{NiCoFeCr})_{92}\text{Al}_8$	diffusion	280	[170]
Ni dans $(\text{NiCoFeCr})_{92}\text{Al}_8$	diffusion	227	[170]
Co dans Ni	diffusion	282 ± 4	[171]
Cr dans Ni	diffusion	289 ± 3	[171]
Ti dans Ni	diffusion	275 ± 3	[171]
TA4	coalescence	428 ± 39	ce travail
TA5	coalescence	504 ± 68	ce travail
TA6	coalescence	346 ± 28	ce travail
TA7	coalescence	360 ± 9	ce travail

Tableau 5.6 – Energies d'activation pour la diffusion trouvées dans la littérature et comparaison avec les énergies d'activation de coalescence des précipités dans les alliages de cette étude.

On constate que les énergies d'activation pour la diffusion sont systématiquement inférieures aux énergies d'activation pour la coalescence dans les alliages de cette étude. Yang *et al.* associent les valeurs élevées de Q à l'effet de diffusion ralentie associée aux AHEs [128]. Cependant, comme nous l'avons vu dans la partie 2.1.4, aucune étude n'a pu montrer la véracité de cet effet dans les AHEs. Par ailleurs, l'hypothèse d'une diffusion ralentie se base - dans cet article - sur une énergie d'activation que l'on peut qualifier d'apparente. En effet, en la déterminant avec une régression linéaire dans le diagramme $\ln(K \cdot T) = f(1/T)$, l'hypothèse

est faite que, dans l'équation 5.15, le terme K_0 est indépendant de la température. Or, dans certains cas, cette hypothèse est discutable. On ne peut donc pas toujours faire correspondre l'énergie d'activation pour la coalescence à une énergie d'activation physique (dans ce cas l'énergie d'activation pour la diffusion). Ainsi, l'observation de valeurs élevées des énergies d'activation dans les alliages de cette étude peut s'expliquer par une forte dépendance du terme K_0 avec la température. Un exemple illustrant l'effet que peut avoir cette dépendance est donnée en annexe E.

Les vitesses de coalescence déterminées expérimentalement dans cette étude sont comparées graphiquement à celles déterminées dans l'alliage $B_{0,1}Al_6Ti_6Cr_{15}Fe_{13}Co_{30}Ni_{29,9}$ [128] et dans le superalliage CMSX-4 en figure 5.16. L'alliage $B_{0,1}Al_6Ti_6Cr_{15}Fe_{13}Co_{30}Ni_{29,9}$ possède une énergie d'activation pour la coalescence semblable aux alliages TA6 et TA7 ($378 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). A l'inverse, l'alliage CMSX-4 possède une valeur plus basse et voisine de $270 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On constate que les alliages qui possèdent une valeur de Q plus élevée ont des vitesses de coalescence qui augmente plus fortement que l'alliage CMSX-4. Ceci peut paraître contre-intuitif car une énergie d'activation plus élevée est généralement associée à une variation plus faible de la variable thermiquement activée mais cela est possible si les facteurs pré-exponentiels (K_0) ont plusieurs ordre de grandeur d'écart. Ainsi, une forte variation du facteur pré-exponentiel avec la température semble plus vraisemblable.

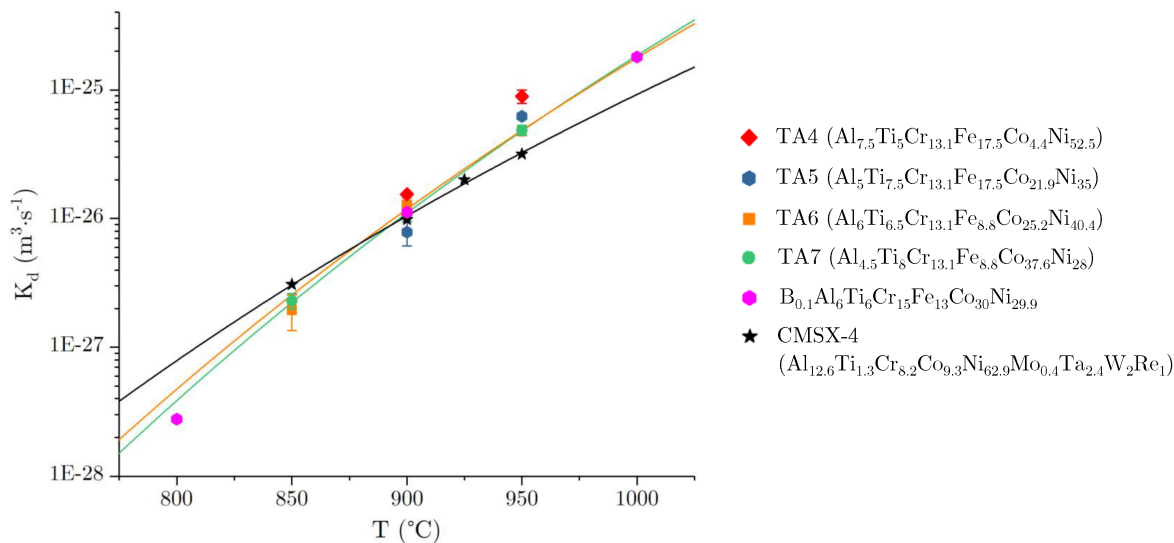


Figure 5.16 – Evolution de la vitesse de coalescence avec la température pour les alliages de cette étude (TA4, TA5, TA6 et TA7) et comparaison avec des alliages de la littérature : superalliage CMSX-4 [167] et $B_{0,1}Al_6Ti_6Cr_{15}Fe_{13}Co_{30}Ni_{29,9}$ [128].

Plusieurs paramètres influencent la vitesse de coalescence et donc potentiellement la dépendance avec la température du terme K_0 .

5.4.3.1 Effet de la fraction volumique

Durant cette étude, la fraction volumique des phases n'a pas pu être évaluée expérimentalement. En effet, cette donnée est difficile à déterminer par MET car elle nécessite la

connaissance de l'épaisseur de la lame mince à l'endroit de l'observation. Cependant, on peut évaluer cette fraction pour TA5 à 850°C/1h30 et 950°C/1h30 à l'aide des données de compositions chimiques (tableau 5.4) et de la règle des leviers sur chacun des éléments. En faisant cette analyse, on obtient les valeurs donnés dans le tableau 5.7.

	$f_{L_{1_2}}$ (%)	
	850°C/1h30	950°C/1h30
Al	37,4	25,8
Ti	37,8	30,5
Cr	39,2	34,1
Fe	40,8	33,3
Co	40,1	26,0
Ni	41,5	34,8
Moyenne	39,5	30,8
TCHEA3	43,2	34,7

Tableau 5.7 – Fractions molaires de la phase L_{1_2} calculées à l'aide de la composition chimique des phases (tableau 5.4) et comparaison avec la base de données TCHEA3.

On constate que les fractions volumiques déterminées expérimentalement sont proches des valeurs prédites par la base de données TCHEA3. Dans le chapitre précédent, on avait déjà constaté un accord satisfaisant entre les fractions volumiques expérimentales et calculées par cette même base de données. Si la coalescence est le mécanisme qui contrôle la croissance des précipités, on peut donc faire l'hypothèse que la fraction de phase L_{1_2} ne dépend pas du temps de recuit et est proche de celle d'équilibre durant les recuits. Puisque les fractions de phase à l'équilibre thermodynamique prédites par la base de données TCHEA3 sont satisfaisantes, on fera donc les comparaisons à la lumière de ces valeurs. Les fractions de phase calculées par la base de données TCHEA3 sont données dans le tableau 5.8

	850°C	900°C	950°C
TA4	39,5	35,5	29,8
TA5	43,2	39,8	34,7
TA6	45,0	42,0	37,9
TA7	42,7	38,8	33,6

Tableau 5.8 – Fractions volumiques (%) de la phase L_{1_2} calculées avec la base de données TCHEA3.

On analysera ici la dépendance entre vitesse de coalescence et fraction volumique grâce au modèle développé par Wang *et al.* qui permet d'exprimer analytiquement la fonction g dans l'équation 5.12 [172]. En effet, Pletcher *et al.* ont montré que ce modèle basé sur celui de Debye-Hückel permet de prédire avec précision la vitesse de coalescence dans trois alliages modèles basés sur le binaire Al-Li [173] dans un domaine de fractions volumiques cohérent avec celles des alliages de cette étude. L'évolution de la vitesse de coalescence avec la fraction volumique de précipités est donnée par l'équation :

$$\frac{K(f_v)}{K(LSW)} = \frac{27}{4} \cdot \left[\frac{2 - (1 - \sqrt{3f_v}) \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3f_v}} + \sqrt{\frac{1}{3f_v} + \frac{1}{\sqrt{3f_v}} + 1}\right)}{\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3f_v}} + \sqrt{\frac{1}{3f_v} + \frac{1}{\sqrt{3f_v}} + 1}\right)^3} \right] \quad (5.20)$$

Les vitesses de coalescence équivalentes à fraction volumique nulle calculées à l'aide de l'équation 5.20 sont données dans le tableau 5.9. On peut alors calculer l'impact sur la vitesse de coalescence de la diminution de la fraction volumique avec la température. On examinera cette donnée avec l'indicateur P_v qui est le rapport des vitesses de coalescence à 850°C et 950°C :

$$P_v = \frac{K(f_v(T = 950^\circ C))}{K(f_v(T = 850^\circ C))} \quad (5.21)$$

Alliage	T(°C)	K_d ($10^{-27} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	f_v (%)	K_{LSW} ($10^{-27} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	P_v (%)
TA4	900	15,5 ± 0,5	35,5	5,8 ± 0,2	91,4
	950	89,0 ± 10,7	29,8	35,5 ± 4,3	
TA5	900	7,9 ± 1,7	39,8	2,9 ± 0,6	93,1
	950	62,4 ± 2,4	34,7	23,7 ± 0,9	
TA6	850	2,0 ± 0,6	45,0	0,7 ± 0,2	94,5
	900	12,8 ± 1,7	42,0	4,6 ± 0,6	
	950	47,7 ± 3,5	37,9	17,6 ± 1,3	
TA7	850	2,3 ± 0,3	42,7	0,8 ± 0,1	92,5
	900	10,6 ± 1,1	38,8	3,9 ± 0,4	
	950	48,7 ± 4,3	33,6	18,7 ± 1,7	

Tableau 5.9 – Vitesses de coalescence déterminées expérimentalement et détermination de la vitesse de coalescence équivalente pour une fraction volumique nulle (K_{LSW}) à l'aide des fractions volumiques calculées avec la base de données TCHEA3.

Les valeurs de P_v sont données dans le tableau 5.9. On constate que le rapport P_v est trop faible pour induire un effet suffisant qui permettrait de modifier significativement l'énergie d'activation pour la coalescence, quelle que soit la composition d'alliage. Par ailleurs, on notera que la vitesse de coalescence est une fraction croissante de la fraction volumique. Ainsi, la diminution de cette dernière cause une diminution de la vitesse de coalescence avec la température. L'évolution de la fraction volumique a donc tendance à faire baisser l'énergie d'activation pour la coalescence, il s'agit donc d'un effet antagoniste à celui recherché.

5.4.3.2 Effet de la composition chimique des phases

En dehors de toute considération sur la fraction volumique des précipités, on peut examiner la dépendance en composition de la vitesse de coalescence suivant l'équation 5.10. Un

des paramètres importants est la somme $\sum_{i=2}^N (C_i^\beta - C_i^\alpha)^2 / D_i C_i^\alpha$ au dénominateur. Le terme sommé sur les éléments que comporte l'alliage est le résultat d'un rapport d'un terme qui dépend de la composition des phases par le coefficient de diffusion. Pour déterminer quel élément est limitant pour la cinétique de coalescence, il faut évaluer ce quotient. On peut évaluer la magnitude du terme compositionnel que l'on nommera X_i , donné pour un élément i par $X_i = (C_i^\beta - C_i^\alpha)^2 / C_i^\alpha$. Ce dernier a été calculé pour tous les alliages et pour toutes les températures considérées à l'aide des compositions calculées avec la base de données TCHEA3.

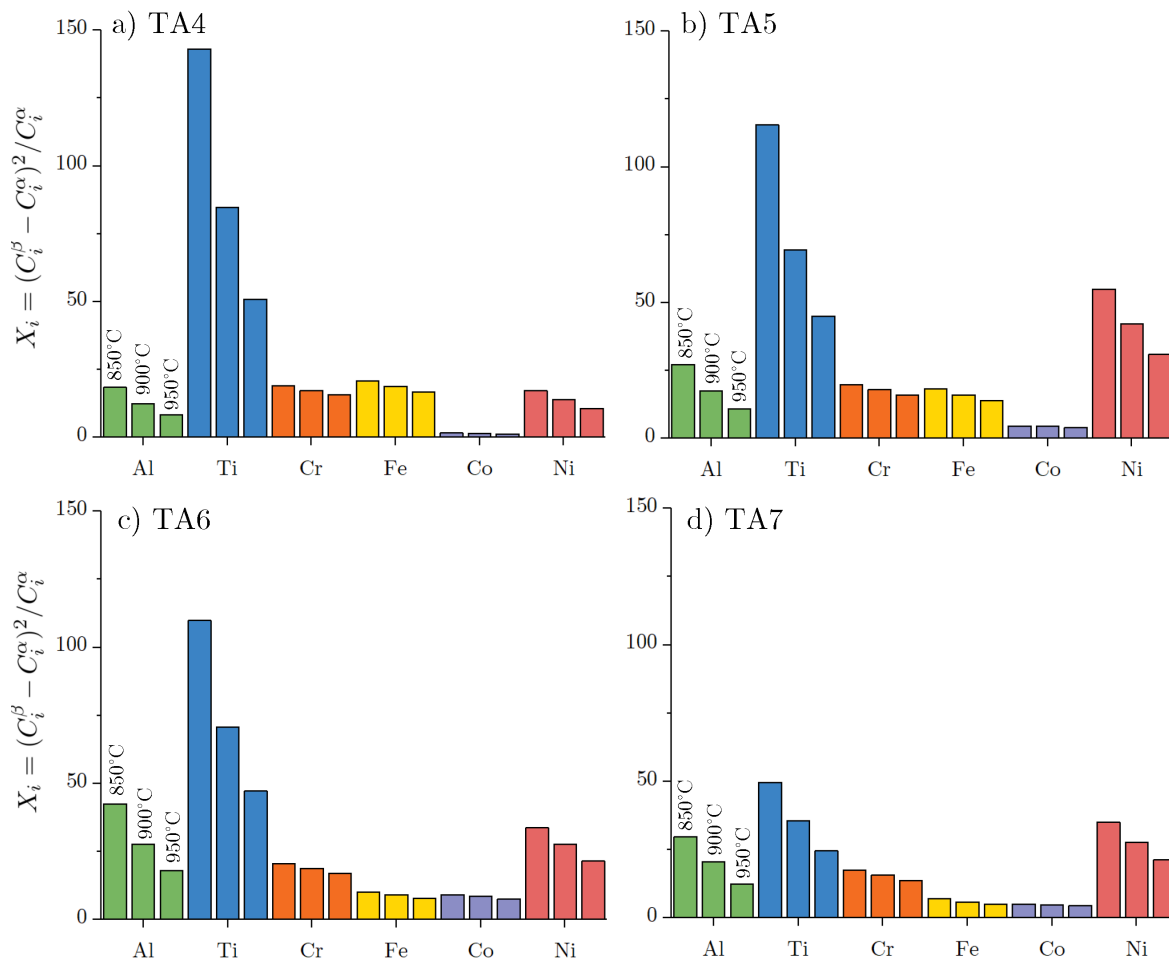


Figure 5.17 – Calcul du paramètre $X_i = (C_i^\beta - C_i^\alpha)^2 / C_i^\alpha$ pour chaque élément i aux trois températures de l'étude (850°C, 900°C et 950°C). Les valeurs de ce terme ont été calculées à l'aide des données de composition calculées avec la base de données TCHEA3.

On remarque que si on somme sur tous les éléments, le terme X_i qui représente la dépendance de la vitesse de coalescence avec la concentration des phases est très sensible à la température. Si on considère qu'un élément est limitant, alors la dépendance en température du coefficient de diffusion n'apparaîtra qu'à travers l'énergie d'activation pour la coalescence. Dans ce cas, la dépendance en température de la somme $\sum_{i=2}^N (C_i^\beta - C_i^\alpha)^2 / D_i C_i^\alpha$ est entièrement décrite par le terme de composition X_p de l'élément p qui est limitant. Il est alors indéniable

que la variation importante des termes X_i , traduite dans la figure 5.17 a un fort impact sur l'énergie d'activation apparente.

On peut aussi comparer les valeurs calculées avec la base de données TCHEA3 avec les valeurs déterminées expérimentalement par SAT sur TA5 (Fig. 5.18). On notera que la décroissance du terme expérimental X_{Ti} n'est pas aussi marquée que celle prédite par la base de données TCHEA3. Cependant, celle de X_{Ni} est d'autant plus marquée avec une valeur qui est divisée par deux entre 850°C et 950°C. Si Ni est l'élément limitant pour la coalescence dans cet alliage, alors la décroissance de la différence entre les compositions des deux phases avec la température est d'un ordre de grandeur qui est cohérent avec les énergies d'activations importantes dans ces alliages (cf. annexe E). Cependant, par manque de données fiables concernant la diffusion des éléments dans les matrices de ces alliages, il n'est pour l'heure pas possible d'évaluer numériquement cet effet.

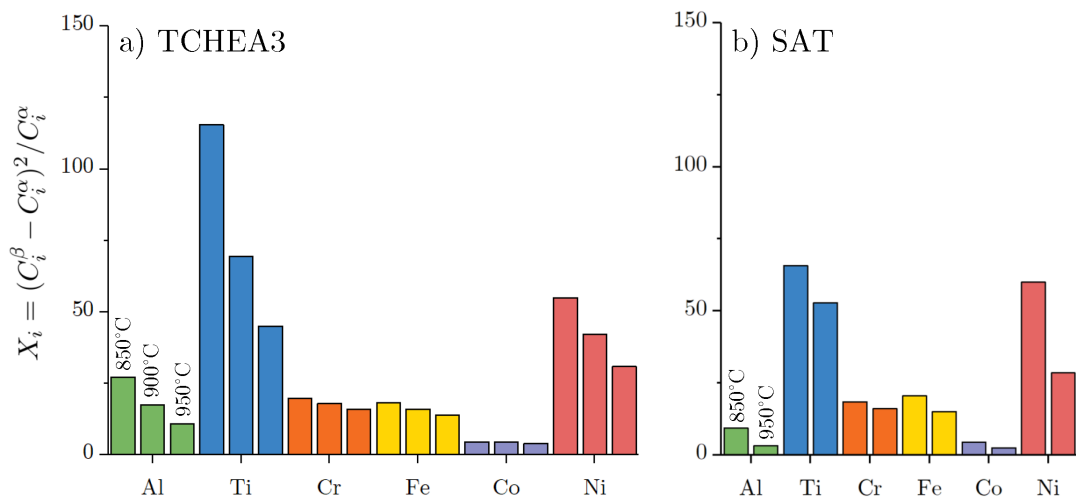


Figure 5.18 – Paramètre $X_i = (C_i^\beta - C_i^\alpha)^2 / C_i^\alpha$ pour chaque élément i dans l'alliage TA5. Les valeurs de X_i calculées avec la base de données TCHEA3 (a) sont comparées aux valeurs expérimentales (b), déterminées expérimentalement à 850°C et 950°C à l'aide des compositions déterminées en SAT après une durée de recuit de 1h30.

5.4.3.3 Energie d'interface

L'énergie d'interface précipité/matrice est une fonction décroissante de la température [174]. De plus, d'après Kaptay [174], l'énergie d'interface est susceptible d'être plus faible dans des systèmes concentrés comportant plusieurs éléments. On peut donc imaginer que si cette énergie d'interface est faible pour les alliages de notre étude alors une faible variation de cette énergie sur une plage de température donnée peut faire considérablement varier le facteur K_0 (eq. 5.15) avec la température. Cependant, cette hypothèse reste à vérifier.

Ainsi, les dépendance avec la température de la composition des phases et de l'énergie d'interface sont deux pistes vraisemblables pour expliquer les valeurs importantes des énergies d'activation pour la coalescence des alliages étudiés.

5.4.4 Mécanismes de durcissement

5.4.4.1 Présentation des modèles

La dureté des alliages semble présenter un pic pour certaines compositions et conditions de recuit (Fig. 5.14). La déformation mesurée dans le cas des mesures de dureté est principalement due aux mécanismes de déformation plastique. Dans les alliages biphasés comportant une précipitation cohérente avec une matrice, les mécanismes de durcissement sont souvent divisés en deux catégories selon que les précipités soient cisailés ou contournés [175]. Les mécanismes de cisaillement peuvent encore se diviser en deux mécanismes. En effet, le cisaillement d'un précipité par une dislocation induit la création de défauts d'ordre dans la phase ordonnée. On parle alors de paroi d'anti-phase, associée à une énergie importante et de l'ordre de la centaine de $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Ainsi, dans les microstructures comportant des précipités ordonnés dans une matrice désordonnée, les dislocations se déplacent généralement en paires [176]. La première dislocation, détruit l'ordre, crée la paroi d'anti-phase et la seconde rétablit l'ordre. Selon que ces paires soient faiblement ou fortement couplées, on peut définir deux mécanismes différents.

Ainsi, trois mécanismes dominants de déformation plastique de ces alliages peuvent être listés : contournement, cisaillement par des paires faiblement couplées et cisaillement par des paires fortement couplées. Le mécanisme induisant l'incrément de contrainte le plus élevé est opérationnel.

Cet incrément $\Delta\tau$ induit par le mécanisme de contournement d'Orowan peut se calculer de la manière suivante [177] :

$$\Delta\tau = \frac{0,4Gb}{\pi\sqrt{1-\nu}} \frac{\ln(\bar{d}/b)}{\lambda} \quad (5.22)$$

Avec G le module de cisaillement de la matrice, $b = \sqrt{2}/2 \cdot a_{cf}$ le vecteur de Burgers, ν le coefficient de Poisson, $\bar{d} = \sqrt{2/3} \cdot d$ le diamètre moyen des précipités sur les plans de glissement où d est le diamètre moyen des précipités, $\lambda = \bar{d}(\sqrt{\pi/4f_v} - 1)$ la distance inter-précipités moyenne, où f_v est la fraction volumique de précipités.

Dans le cas du cisaillement d'une faible fraction volumique de précipités par des paires faiblement couplées [178] :

$$\Delta\tau = \frac{\gamma_{APB}}{2b} \left(\sqrt{\frac{3\gamma_{APB}f_v\bar{d}}{\pi\Gamma}} - f_v \right) \quad (5.23)$$

Avec γ_{APB} l'énergie des parois d'anti-phase, Γ la tension de ligne qui peut être approchée par $\frac{1}{2}Gb^2$.

Dans le cas du cisaillement d'une faible fraction volumique de précipités par des paires fortement couplées [178] :

$$\Delta\tau = \sqrt{\frac{3}{2}} f_v^{1/2} \frac{2Gbw}{d\pi^{3/2}} \left(\frac{\pi\gamma_{APB}d}{wGb^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (5.24)$$

Avec w une constante sans unité, proche de 1.

5.4.4.2 Modélisation du durcissement

Dans un premier temps, on convertira l'incrément de contrainte de cisaillement $\Delta\tau$ en incrément de dureté ΔH grâce à l'équation [126] :

$$\Delta H = \alpha M \Delta\tau \quad (5.25)$$

Avec α le facteur de Tabor qu'on prendra égal à 3, M le facteur de Taylor égal à 3,06 pour un matériau cfc.

Pour pouvoir modéliser le durcissement induit par la précipitation, il faut déterminer :

- La fraction volumique f_v . On la prendra égale aux prédictions de la base de données TCHEA3 (tableau 5.8).
- Le module de cisaillement de la matrice G . Dans une première approximation, on prendra la valeur de l'alliage quaternaire CrFeCoNi qui est l'alliage ayant la composition la plus proche des matrices des alliages de cette étude ayant été caractérisé expérimentalement. Avec $G_{CrFeCoNi} = 86$ GPa [179].
- L'énergie de paroi d'anti-phase γ_{APB} , variable que l'on ajustera aux données expérimentales.
- La dureté initiale de l'alliage sans précipitation $H_0 = H - \Delta H$, variable que l'on ajustera aux données expérimentales.

Afin de simplifier les calculs, tous les paramètres ci-dessus, à l'exception de la fraction volumique, seront considérés constants pour chaque composition. On déterminera alors une valeur de γ_{APB} et une valeur de H_0 par alliage, qui sera considéré comme étant indépendant de la température de recuit. On fera donc une régression entre la courbe de dureté théorique donnée par les équations 5.23 et 5.25 et les valeurs expérimentales de dureté. Les paramètres correspondant le mieux aux données de dureté sont données dans le tableau 5.10. Les courbes obtenues à l'aide de ces paramètres sont comparées aux valeurs expérimentales de dureté en figure 5.19.

Le modèle ici présenté permet bien de rendre compte de l'évolution de la dureté avec le temps de recuit. Cependant, il ne rend pas bien compte de cette évolution pour de faibles tailles de précipités (inférieures au pic), comme mis en évidence dans les alliages TA6 et TA7 (Fig. 5.19). On observe que la modélisation faite du durcissement par précipitation présente un pic qui correspond à la transition entre les mécanismes de cisaillement par des paires faiblement couplées (diamètres faibles) et par des paires fortement couplées (diamètres

Alliage	γ_{APB} ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)	H_0 (GPa)
TA4	0,175	2,800
TA5	0,140	2,825
TA6	0,150	2,850
TA7	0,155	2,550

Tableau 5.10 – Valeurs de l'énergie de paroi d'anti-phase et de $H_0 = H - \Delta H$ optimisés pour les alliages de cette étude.

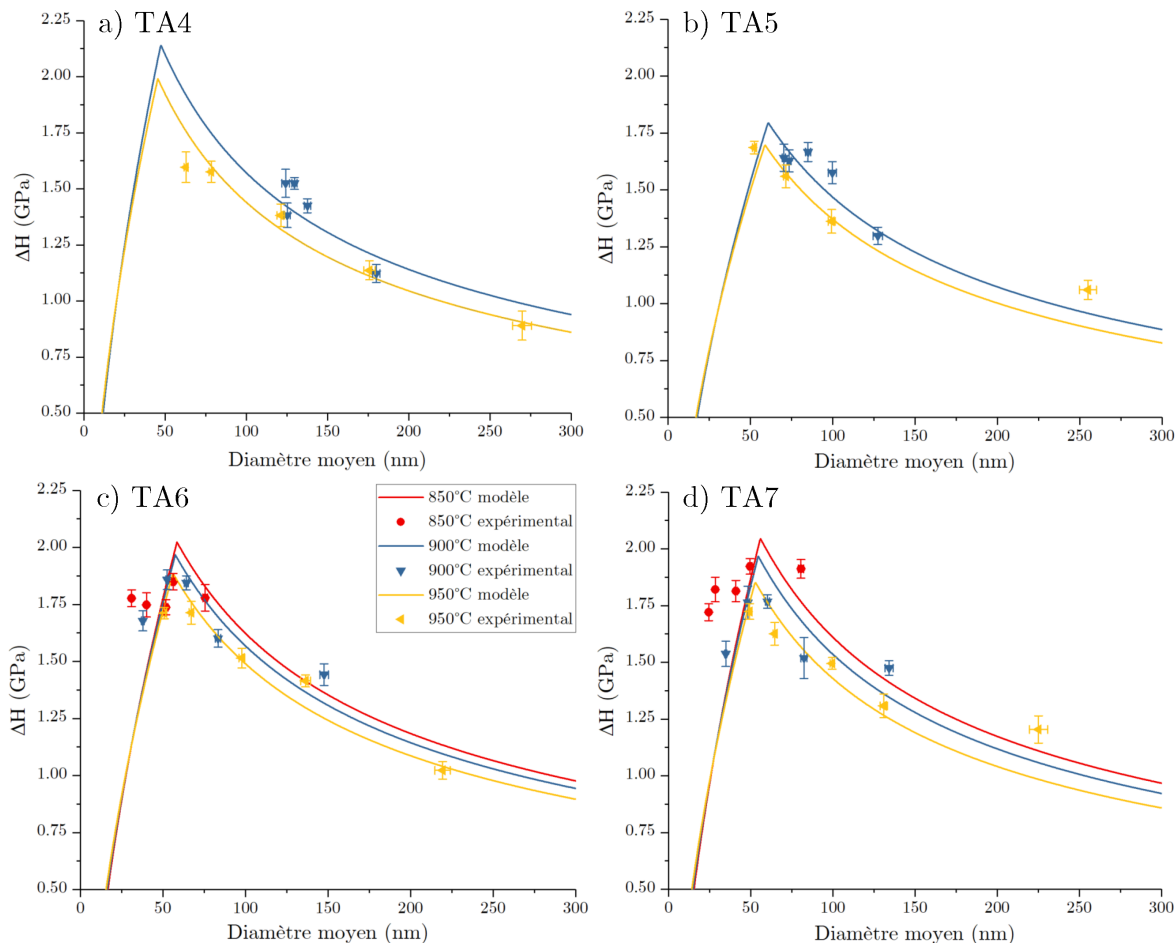


Figure 5.19 – Modélisation du durcissement par l'ordre en fonction du diamètre moyen des précipités.

élevés). Le diamètre optimal de précipités induisant le durcissement maximal est de l'ordre de 50-60 nm, ce qui correspond bien aux valeurs expérimentales.

Les valeurs de γ_{APB} trouvées à l'aide de la régression sont à prendre avec précaution. Cependant, elle permet d'obtenir des ordres de grandeur qui sont similaires à ceux obtenus dans les systèmes simples à base de Ni [180] ainsi que dans les superalliages base-Ni [181].

Cette modélisation permet de constater que le pic de dureté est déjà passé pour l'alliage TA4 pour toutes les conditions de recuit. En effet, il semblerait que pour cet alliage, la taille

des précipités est déjà plus importante que le diamètre optimal après la trempe du traitement de mise en solution.

On notera que le mécanisme de contournement des précipités n'a pas d'influence sur la dureté dans notre cas. En effet, l'incrément de contrainte calculé à l'aide de l'équation 5.22 ne devient inférieur à celui dû au mécanisme de cisaillement par des paires fortement couplées (eq. 5.25) qu'à des diamètres supérieurs à 600 nm.

5.5 Résumé et conclusion

Dans ce chapitre, l'étude de la cinétique de coalescence de la phase $L1_2$ dans quatre ACCs a été présentée. A ce titre, la taille moyenne des précipités ainsi que la distribution en tailles ont été mesurées à la suite de traitements thermiques à trois températures (850°C, 900°C et 950°C) pour cinq temps de traitement, de 30 minutes à 70 heures. Les résultats ont ensuite été comparés aux modèles standards de coalescence qui ont permis de déterminer les vitesses de coalescence pour chaque température et l'énergie d'activation pour la coalescence des compositions d'alliages. L'impact de la coalescence des précipités sur les propriétés mécaniques a été évalué à l'aide d'essais de micro-dureté.

Les principaux résultats de l'étude de la cinétique de coalescence sont les suivants :

- La taille des précipités croît avec le temps comme prévu par les modèles de coalescence. La morphologie des précipités évolue de sphérique à cuboïdale avec l'exposition à la température. La morphologie des précipités des alliages riches en Fe (TA4 et TA5) est moins cuboïdale que pour les alliages moins riches en Fe (TA6 et TA7) indiquant une différence paramétrique plus faible pour les alliages TA4 et TA5.
- Les distributions de taille sont symétriques, ce qui est caractéristique d'une coalescence dans laquelle les interactions entre précipités sont fortes, en accord avec les modèles prenant en compte l'effet de la fraction volumique.
- L'exposant pour la coalescence correspondant le mieux aux données est 3, en accord avec les théories de coalescence limitée par la diffusion dans la matrice.
- Des vitesses de coalescence identiques sont mises en évidence dans les alliages TA6 et TA7 suggérant que la substitution Co-Ni n'a pas d'influence sur la cinétique de coalescence dans la gamme de concentration considérée.
- Les alliages comportant des concentrations en Fe plus élevées (TA4 et TA5) semblent posséder des vitesses de coalescence plus élevées par rapport aux alliages TA6 et TA7.
- Une énergie d'activation pour la coalescence élevée par rapport aux alliages standards est mise en évidence. Ces valeurs peuvent s'expliquer par une dépendance forte à la température du coefficient K_0 dans l'équation 5.15.
- Au regard du modèle développé par Philippe et Voorhees [156], les dépendances à la température de la composition des phases et/ou de l'énergie interfaciale ont été identifiées comme des explications plausibles aux valeurs élevées des énergies d'activation.

- Le durcissement observé dans les ACCs étudiés peut être décrit par le cisaillement des précipités par des paires de dislocations faiblement couplées et fortement couplées, selon la taille des précipités.
- Malgré une cinétique de coalescence similaire, des fractions volumiques et des morphologies identiques, l'alliage TA6 possède une dureté plus élevée que TA7 sur toute la gamme de température et de temps, suggérant une influence forte des substitutions Co-Ni sur les propriétés mécaniques.

Pour aller plus loin, les résultats manquant à cette étude doivent être finalisés. De cette manière, nous pourrions conclure quant à l'impact de la composition chimique sur les vitesses de coalescence et énergies d'activation associées.

Conclusion générale et perspectives

Conclusions

L'objectif de cette thèse était de développer et d'étudier des alliages concentrés complexes composés d'une matrice cfc et renforcés par précipitation d'une phase intermétallique de structure $L1_2$ dans le système sénaire Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni. Dans un premier temps, la stabilité thermodynamique des microstructures a été évaluée à l'aide de calculs Calphad. Cette première étape a permis de mettre en lumière le rôle des éléments chimiques dans l'obtention de la microstructure recherchée et de sélectionner des compositions d'alliages présentant un intérêt dans le cadre du projet. Dans un second temps, ces alliages ont été élaborés et caractérisés à l'aide de divers moyens de caractérisation (MEB, MET, DSC, DRX) permettant d'évaluer la validité de la base de données pour la conception de ce type d'alliages. Finalement, l'aspect cinétique de la précipitation a été abordé à travers l'étude de la coalescence des précipités.

Calculs massifs Calphad

Du fait du nombre considérable de compositions potentielles dans un système comportant 6 éléments, une méthode numérique a été sélectionnée en première approche dans un but de conception d'alliages. La méthode Calphad a ainsi été choisie car elle permet de calculer les équilibres de phases à l'état thermodynamiquement stable dans un système donné à l'aide des bases de données associées. Dans un premier temps, des calculs massifs ont été effectués sur le système Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni à l'aide de la base commerciale TCHEA3 dédiée aux AHEs. Cette première étape a permis de mettre en avant le rôle primordial du système quaternaire Al–Ti–Co–Ni. En effet, ce sous-système est à l'origine des microstructures cfc+ $L1_2$ dans le système sénaire. Il existe un domaine biphasé continu dans ce quaternaire, entre les alliages basés sur le binaire Al–Ni et ceux basés sur le binaire Ti–Co. A l'inverse, le caractère déstabilisateur des éléments d'alliages Fe et Cr a été mis en évidence. Ces deux éléments tendent à favoriser la formation de phases intermétalliques indésirables (principalement B2, Laves et σ). Cependant, l'analyse des résultats montre que le Fe s'intègre bien à la phase cfc et présente une solubilité importante dans cette dernière, permettant de se substituer aux éléments Co et Ni.

En se basant sur les conclusions du calcul massif, une méthode de représentation graphique du domaine biphasé cfc+ $L1_2$ a ensuite été développée. Cette représentation, basée sur le tracé de sections du quaternaire Al–Ti–Co–Ni pour différentes teneurs en Cr et Fe, permet de visualiser l'impact des additions de Cr et Fe sur la stabilité des microstructures cfc+ $L1_2$ entre le domaine compositionnel riche Al–Ni et celui riche en Ti–Co. Le principal résultat

issu de cette représentation est que les régions riches en Ti–Co ont tendance à stabiliser des phases indésirables pour des teneurs en Cr et Fe plus faibles que les régions riches en Al–Ni. Cependant, les zones centrales de ces diagrammes ($[Al] \approx [Ti]$ et $[Co] \approx [Ni]$) permettent d’obtenir des microstructures biphasées pour des teneurs en Cr et Fe plus élevées.

Dans le futur, cette représentation pourra être utilisée pour visualiser la variation de propriétés (vitesses de coalescence, propriétés mécaniques, oxydation,...) en fonction de la composition chimique, comme cela a été fait pour la température de solvus ou la fraction de phases dans la présente étude.

Conception d’alliages

Plusieurs méthodes de conception d’alliages ont été présentées dans le cadre de cette thèse : le tracé d’isoplèthes, la sélection à partir d’un calcul massif basée sur des critères simples (nature et fractions de phases, intervalle de composition, température de solvus, etc..) et l’utilisation de la méthode graphique permettant de se placer au plus loin des frontières des domaines de phases indésirables. Les différentes méthodes de conception ont permis de concevoir 8 compositions d’alliages originales dont 7 qui présentent la microstructure cfc+L1₂ recherchée dans le domaine de température d’intérêt. Ces compositions ont fait l’objet d’un dépôt de brevet conjointement avec Safran. Les méthodes mises en place durant cette thèse pourront être utilisées à l’avenir pour optimiser les propriétés mécaniques et en oxydation à la suite d’un retour d’expérience.

Etude thermodynamique expérimentale

Les alliages sélectionnés ont été soumis à un traitement de longue durée (1150°C/48h puis 900°C/17 jours suivi d’une trempe) afin d’approcher l’équilibre thermodynamique. Ces alliages ont été caractérisés permettant ainsi de déterminer de nombreuses données expérimentales : températures de solvus, solidus et liquidus, fraction de phases, densité et paramètres de maille des phases. Ces valeurs ont été comparées avec celles prédites par la base de données TCHEA3. Un accord satisfaisant est mis en évidence à l’exception d’un domaine dans le système quaternaire Ti–Fe–Co–Ni pour lequel il existe une erreur de prédiction liée à l’absence de la phase τ ($(Ni_{0,5}Co_{0,5})_3Ti$) dans la base de données TCHEA3. Cependant, cet alliage est éloigné en termes de composition par rapport aux alliages d’intérêt de cette étude.

Cinétique de coalescence

A la suite de l’étude thermodynamique, la cinétique de coalescence de la phase L1₂ dans quatre alliages concentrés complexes a été étudiée. L’analyse des résultats suggère que la coalescence est limitée par la diffusion dans la matrice et ce, pour tous les alliages de l’étude. Une énergie d’activation pour la coalescence élevée par rapport aux alliages standards est mise en évidence. Les dépendances en température de la composition des phases et/ou de

l'énergie interfaciale ont été identifiées comme des explications plausibles aux valeurs élevées des énergies d'activation. Les vitesses de coalescence mises en évidence sont proches de celles de certains superalliages base Ni, ce qui est prometteur pour le futur développement de ces alliages.

L'impact de la coalescence des précipités sur les propriétés mécaniques a été évalué à l'aide d'essais de micro-dureté. Le durcissement observé dans les ACCs étudiés peut être décrit par le cisaillement des précipités par des paires de dislocations faiblement et fortement couplées, selon la taille des précipités. On notera que malgré une cinétique de coalescence similaire, des fractions volumiques et des morphologies identiques, l'alliage TA6 possède une dureté plus élevée que TA7 sur toute la gamme de température et de temps, suggérant une influence forte des substitution Co-Ni sur les propriétés mécaniques à température ambiante.

Perspectives à court terme

Propriétés mécaniques à haute température

L'évaluation des propriétés mécaniques uniaxiales à haute température (traction et fluage ; $T=700^{\circ}\text{C}$ et 850°C) est prévue pour les alliages TA5 et TA6 dans les semaines à venir. Pour cela, les alliages ont été filés à chaud à l'ONERA en supersolvus pour réaliser les éprouvettes (Fig. 5.20). Un traitement thermique en deux étapes a ensuite été appliqué aux éprouvettes, avec une première étape d'une durée de 4h à une température légèrement inférieure à la température de solvus (1080°C pour TA5, 1110°C pour TA6) et une deuxième étape à 850°C pendant 8h. L'évaluation des propriétés mécaniques est cruciale dans le cadre du projet afin de pouvoir conclure sur le potentiel des alliages étudiés. L'étude des mécanismes de déformation est également prévue, ce qui permettra de mettre en lumière les différences entre ces alliages et les standards. Par la suite, on pourra se servir de ces résultats pour sélectionner des alliages possédant des propriétés mécaniques améliorées.

Cinétique de coalescence

Pour aller plus loin, les résultats concernant TA4 et TA5 à 850°C doivent être finalisés. De cette manière, nous pourrions conclure quant à l'impact de la composition chimique sur les vitesses de coalescence et énergies d'activation associées. Dans un second temps, il est prévu de comparer les résultats expérimentaux aux résultats simulés avec le module dédié à la précipitation de Thermo-Calc (TC-PRISMA). En effet, ce module traite de manière simultanée les phénomènes de germination, de croissance et de coalescence, et nécessite deux bases de données : thermodynamique et de mobilité. Le traitement numérique de la coalescence permet d'éviter certaines hypothèses fortes inhérentes aux modèles analytiques. Ainsi, on pourra comparer les données prédites aux données calculées sur la base des hypothèses des modèles étudiés dans ce chapitre. Si les résultats sont satisfaisants, on pourra envisager de concevoir des alliages sur la base de la minimisation de la vitesse de coalescence.

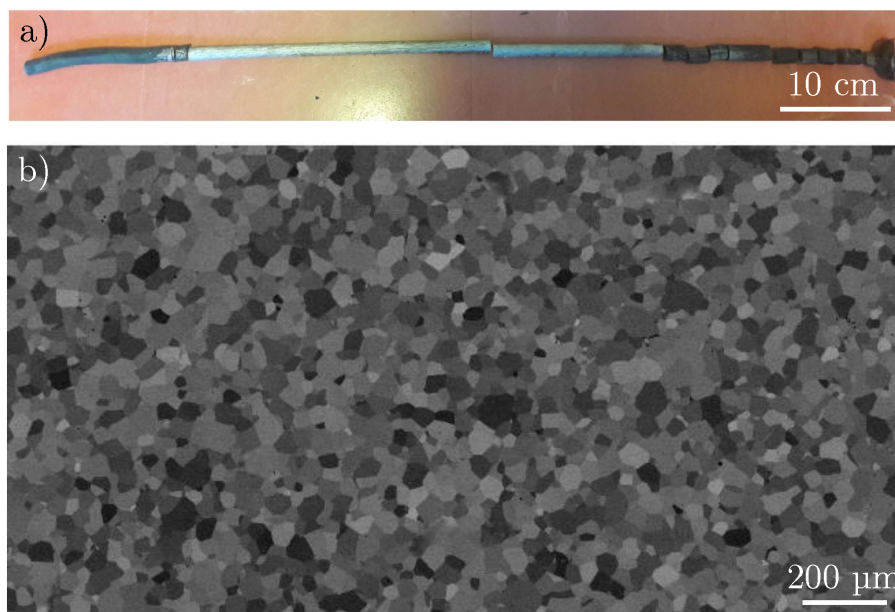


Figure 5.20 – Alliage TA5 filé à chaud à l'ONERA, a) barre obtenue en fin de filage, b) microstructure MEB en électrons rétrodiffusés.

Optimisation de la résistance à l'oxydation

Le comportement en oxydation des alliages n'a pas été abordé car cet aspect n'était pas au centre de cette thèse. Cependant, il s'agit d'un aspect crucial pour garantir une durée de vie suffisante des pièces en condition haute température. A ce titre, une première évaluation de la résistance à l'oxydation des alliages TA1, TA2, TA3 et TA5 a été effectuée dans le cadre du projet. Ces alliages forment un ensemble d'oxydes mixtes, principalement à base de Cr, Co et Fe et présentent des gains de masse typiques des alliages chromino-formeurs. Par la suite, des calculs thermodynamiques sur les oxydes stables formés par les alliages ont été effectués à l'aide de la base de données TCNI9. Une nouvelle composition, issue du premier retour d'expérience sur les essais d'oxydation isothermes et des calculs d'oxydes, a été sélectionnée : $\text{Al}_{7,5}\text{Ti}_5\text{Cr}_{14}\text{Fe}_{14}\text{Co}_{17,9}\text{Ni}_{41,6}$ (at.%). De nouveaux essais d'oxydation permettront de valider ou non l'approche numérique adoptée pour donner des pistes d'amélioration de la résistance à l'oxydation.

Perspectives à moyen et long terme

Optimisation de la composition chimique

Lorsque le projet arrivera à son terme, nous disposerons de données expérimentales et de moyens de prédiction concernant la stabilité thermodynamique des phases, la cinétique de coalescence de la phase L_{12} et la résistance à l'oxydation. Les propriétés mécaniques à chaud auront également été évaluées. Cet ensemble permettra de sélectionner une deuxième génération de cette classe d'alliages et ainsi de continuer à optimiser la composition chimique de ces derniers pour des applications à haute température.

Addition d'éléments réfractaires

A la suite de l'optimisation de la composition chimique, on pourra s'intéresser à l'addition d'éléments réfractaires. Ces éléments sont souvent considérés dans le domaine des superalliages base-Ni de par leur impact positif sur les propriétés mécaniques à haute température [20]. En ce qui concerne les ACCs, un élément réfractaire qui pourrait avoir son importance est le tungstène. En effet, il est présent dans les bases cobalt depuis la découverte d'une phase de structure $L1_2$ dans le diagramme ternaire Al-Co-W : $Co_3(Al,W)$ [182]. On peut donc imaginer effectuer une étude thermodynamique similaire à celle présentée dans cette thèse avec l'addition de W dans le système sénaire. Une continuité du domaine biphasé $cfc+L1_2$ semblable à celle du système quaternaire Al-Ti-Co-Ni a déjà été mise en évidence dans le système Al-Ti-Co-W [183]. On pourrait ainsi s'intéresser aux substitutions entre les compositions Ni_3Al , Co_3Ti et $Co_3(Al,W)$. L'addition de W permettrait ainsi d'étendre encore les possibilités d'alliages à travers son incorporation dans la phase $L1_2$.

Précipitation de la phase de structure B2

D'un point de vue thermodynamique, il est aisé d'obtenir l'apparition de la phase ordonnée de structure B2 dans le système Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre consacré à l'étude thermodynamique, plus de la moitié des compositions d'alliages calculés comportent cette phase entre 800°C et 1000°C. En choisissant d'incorporer une fraction de phase B2 dans la microstructure, on peut ainsi se permettre d'augmenter la concentration en Al dans l'alliage et potentiellement améliorer la résistance à l'oxydation. De la même manière, il est possible d'augmenter la concentration en Fe permettant ainsi de baisser le coût des alliages. Dasari *et al.* ont montré qu'il était difficile d'obtenir une précipitation intragranulaire homogène de phase B2 dans une matrice de structure cfc , par manque de sites de germination [100]. Les auteurs ont tout de même réussi à obtenir la microstructure désirée à l'aide de traitements thermo-mécaniques judicieusement choisis. L'étude d'alliages avec une microstructure triphasée $cfc+L1_2+B2$ demanderait donc une première étape préalable d'optimisation des traitements thermo-mécaniques. A l'heure actuelle, les propriétés mécaniques à chaud de ces microstructures sont inconnues.

Annexe A

Critères thermodynamiques empiriques

Différence de rayon atomique

$$\delta_r = \sqrt{\sum_i c_i (1 - r_i/\bar{r})^2} \quad (\text{A.1})$$

Avec r_i le rayon atomique de l'élément i , \bar{r} est le rayon moyen de l'alliage : $\bar{r} = \sum_i c_i r_i$. Il est communément admis qu'il est difficile de faire des solutions solides de substitution avec des éléments qui ont des rayons atomiques très différents.

Différence d'électronégativité

$$\delta_\chi = \sqrt{\sum_i c_i (1 - \chi_i/\bar{\chi})^2} \quad (\text{A.2})$$

Avec χ_i l'électronégativité de l'élément i , $\bar{\chi}$ est l'électronégativité moyenne de l'alliage : $\bar{\chi} = \sum_i c_i \chi_i$.

Concentration d'Electrons de Valence (VEC)

$$VEC = \sum_i c_i VEC_i \quad (\text{A.3})$$

Avec VEC_i la concentration d'électrons de valence de l'élément i .

Ce critère est l'un des plus efficaces pour distinguer les domaines de phases cfc et cc [65,184]. En effet, la structure cc est favorisée pour des valeurs intermédiaires de ce paramètre et la structure cfc pour des valeurs hautes [184]. Néanmoins, il est difficile de donner des valeurs précises qui seraient communes à tous les systèmes et chaque famille d'AHE semble avoir ses règles [34]. De plus, la présence de certains éléments rendent ce critère moins fiable [185].

Critères thermodynamiques relatifs à l'enthalpie de mélange

$$\Delta H^{SS} = \sum_{i<j} 4\Delta H_{ij}^{liq} c_i c_j \quad (\text{A.4})$$

$$\Omega = \sum_i c_i T_{f,i} \frac{\Delta S^{SS}}{\Delta H^{SS}} \quad (\text{A.5})$$

ΔH^{SS} et ΔS^{SS} sont l'enthalpie et l'entropie de mélange de la solution solide, ΔH_{ij}^{liq} est l'enthalpie de mélange des éléments i et j à la composition équimolaire et à l'état liquide, c_i et c_j sont les concentrations molaires des éléments i et j , respectivement et $T_{f,i}$ est la température de fusion de l'élément i obtenue par une loi des mélanges.

De nombreux critères thermodynamiques ont été développés pour essayer de caractériser

la formation de solutions solides. La plupart de ces critères concernent l'enthalpie de mélange qui peut être définie pour une phase désordonnée comme l'énergie nécessaire pour mélanger les atomes des constituants de manière aléatoire sur un réseau. On peut obtenir un ordre de grandeur de ce terme en considérant l'enthalpie de mélange des binaires à l'état liquide ΔH^{liq} (eq. A.4). Cette grandeur peut être obtenue grâce au modèle de Miedema et a déjà été calculée pour un grand nombre de systèmes binaires [186]. Cette approximation a été testée et a montré une grande similitude avec des calculs DFT dans une étude menée par Niu *et al.* sur le quaternaire Cr-Fe-Co-Ni [187]. Cette approche a été étudiée dans le cadre de l'étude de la formation de verres métalliques et peut avoir un intérêt pour la prédiction de la formation de solutions solides [188, 189].

Cette grandeur s'interprète de la manière suivante :

- $\Delta H^{SS} > 0$: tendance à la démixion.
- $\Delta H^{SS} < 0$: tendance à la mise en ordre et donc à la formation d'intermétalliques.
- ΔH^{SS} proche de 0 : tendance à la formation de solutions solides.

Le critère Ω (eq. A.5), permet alors d'évaluer la contribution relative de l'enthalpie et de l'entropie sur le système considéré. On peut alors considérer que si $\Omega > 1$ l'entropie prime et les solutions solides sont favorisées [188]. Combinés à la différence de rayon atomique (eq. A.1), ces critères thermodynamiques donnent des résultats satisfaisants (Fig. A.1).

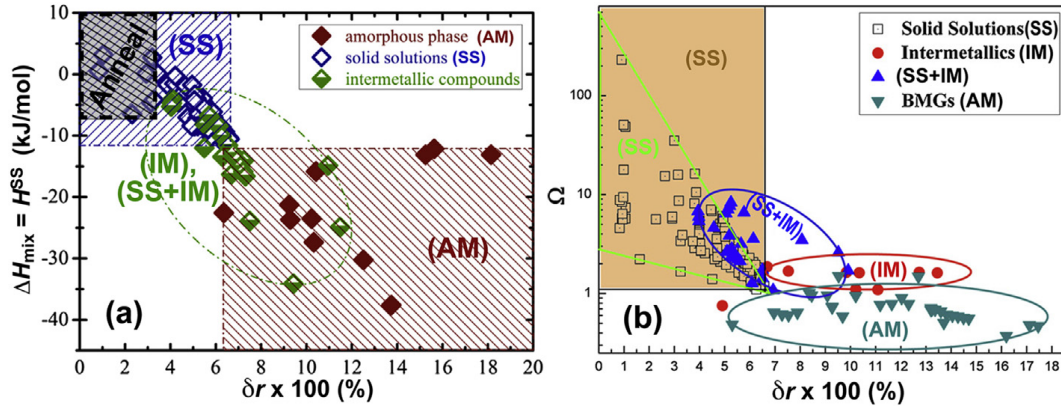


Figure A.1 – Tentatives de distinction des domaines d'obtention de solution solide (SS), intermétalliques (IM), multi-phases (SS+IM) et alliages amorphes (AM) avec des critères thermodynamiques empiriques. a) ΔH^{SS} en fonction de δ_r [189], b) Ω en fonction de δ_r [188]

Sur la base de la figure A.1b, le critère de formation de solutions solides suivant a été donné : $\Omega \geq 1,1$ et $\delta_r \leq 6,6\%$. Cependant, on peut constater qu'il est nécessaire mais pas suffisant pour exclure tous les autres cas.

En conclusion, il est important de dire que ces différents critères permettent de distinguer des domaines de phase mais ne sont que d'une fiabilité limitée. De plus, ils ne prennent pas en compte l'effet de la température et sont donc optimisés pour des états bruts de coulée ou après des traitements thermiques proches de la température de solidus.

Annexe B

Dénombrement du nombre de compositions

Pour un système comportant e éléments ($e \geq 3$), le nombre de compositions N décrivant l'espace compositionnel pour un pas de calcul donné s'écrit :

$$N = \sum_{\substack{n \\ u_1, \dots, u_{e-2}=0 \\ \sum_{i=1}^{e-2} u_i \leq n}} \binom{n - \sum_{i=1}^{e-2} u_i}{i=1} \quad (\text{B.1})$$

Avec $n = \text{nombre de pas} + 1$

Exemple : Description d'un système quinaire avec un pas de 5%. Dans ce cas :

$$N = \sum_{\substack{21 \\ u_1, u_2, u_3=0 \\ u_1+u_2+u_3 \leq 21}} \binom{n - \sum_{i=1}^3 u_i}{i=1} \quad (\text{B.2})$$

Code matlab correspondant :

```
n=21;
N=0;

for i=0:n
    for j=0:n
        for k=0:n

            if (n-i-j-k) >= 0
                N=N+n-i-j-k;
            end
        end
    end
end

display(N);
```

Annexe C

Alliages concentrés complexes cfc+L1₂ de la littérature

Différentes familles d'ACCs ont été développés dans des systèmes bien différents.

Système Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni

Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Autres phases	Réf.
–	9.1	18.2	18.2	27.3	27.3	Ni ₃ Ti (900-1000°C)	[112, 114]
1.8	7.3	18.2	18.2	27.3	27.3	Ni ₃ Ti	[112]
3.6	5.5	18.2	18.2	27.3	27.3	–	[112, 123]
5.5	3.6	18.2	18.2	27.3	27.3	–	[112]
9.1	–	18.2	18.2	27.3	27.3	B2	[112]
8.9	6.0	9.2	8.2	17.2	50.5	–	[103]
7.8	7.2	12.2	11.5	20.6	40.7	–	[103]
10.0	6.0	8.0	15.0	25.0	36.0	B2 à 900°C	[105, 190, 191]
4.0	2.0	23.5	23.5	23.5	23.5	Heusler Ni ₂ AlTi	[106, 126, 150]
4.0	1.0	23.8	23.8	23.8	23.8	Heusler Ni ₂ AlTi	[106]
6.0	3.0	22.8	22.8	22.8	22.8	Heusler Ni ₂ AlTi	[106]
9.0	3.0	22.0	22.0	22.0	22.0	Heusler Ni ₂ AlTi	[106]
7.0	–	23.3	23.3	23.3	23.3	B2	[113]
3.0	3.0	31.3	–	31.3	31.3	–	[110]
7.0	7.0	–	28.7	28.7	28.7	–	[111]
8.0	6.0	–	28.7	28.7	28.7	–	[111]
7.5	7.5	13.3	13.3	13.3	45.0	– (as-cast)	[192]
–	4.8	23.8	23.8	23.8	23.8	L1 ₂ métastable	[107]
–	2.4	24.4	24.4	24.4	24.4	Ni ₃ Ti + Laves + σ	[108]
3.6	1.2	23.8	23.8	23.8	23.8	B2	[109]
2.4	2.4	23.8	23.8	23.8	23.8	–	[109]
1.2	3.6	23.8	23.8	23.8	23.8	Ni ₃ Ti	[109]
3.0	3.0	25.0	35.0	35.0	5.0	Heusler	[124]
3.0	3.0	25.0	26.0	35.0	14.0	Heusler	[124]
4.0	4.0	15.0	21.0	28.0	28.0	–	[169]
4.0	–	16.0	16.0	32.0	32.0	–	[121]
3.8	1.9	18.9	18.9	18.9	37.7	–	[168]
2.8	2.8	18.9	18.9	18.9	37.7	–	[168]
1.9	3.8	18.9	18.9	18.9	37.7	–	[168]

Tableau C.1 – Compositions des CCAs $cfc+L1_2$ basés sur le système Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni publiées dans la littérature.

Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Autres phases	Réf.
2.0	2.0	15.0	29.0	26.0	26.0	–	[122]
3.0	3.0	15.0	25.0	27.0	27.0	–	[122]
5.0	5.0	15.0	17.0	29.0	29.0	–	[122]
5.5	5.5	15.0	15.0	29.5	29.5	–	[122]
6.0	6.0	13.0	15.0	30.0	30.0	–	[122]
5.0	5.0	16.7	16.7	16.7	40.0	–	TA1
5.0	5.0	10.0	10.0	35.0	35.0	–	TA2
5.0	5.0	20.0	10.0	25.0	35.0	–	TA3
7.5	5.0	13.1	17.5	4.4	52.5	–	TA4
5.0	7.5	13.1	17.5	21.9	35.0	–	TA5
5.5	7.0	13.1	8.8	25.2	40.4	–	TA6
4.5	8.0	13.1	8.8	37.6	28.0	–	TA7
–	12.5	–	25.0	37.5	25.0	τ $(Ni_{0.5}Co_{0.5})_3Ti$	TA8

Tableau C.2 – Compositions des CCAs $cfc+L1_2$ basés sur le système Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni publiés dans la littérature (suite).

Système Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni avec Mn et/ou Cu

Al	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Autres phases	Réf.
8.0	–	17.0	–	17.0	17.0	33.0	8.0	–	[102]
5.7	–	18.9	–	18.9	–	37.7	18.9	–	[113]
3.7	–	18.5	–	18.5	18.5	37.0	3.7	–	[115]
6.3	4.1	20.8	–	20.8	20.8	20.8	6.3	Cu (cfc) + Heusler + σ	[116]
5.0	3.0	15.0	10.0	33.5	–	33.5	–	Heusler	[117]
4.0	4.0	15.0	10.0	33.5	–	33.5	–	Heusler + Ni ₃ Ti	[117]
3.0	5.0	15.0	10.0	33.5	–	33.5	–	Ni ₃ Ti	[117]

 Tableau C.3 – Compositions des CCAs $cfc+L1_2$ basés sur le système Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni avec Mn et/ou Cu publiés dans la littérature.

Système Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni avec éléments réfractaires

Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	Hf	Ta	W	Autres phases	Réf.
10.3	5.8	7.5	9.0	17.0	48.6	–	–	0.8	–	0.6	0.4	–	[103]
8.0	1.0	14.0	17.0	17.0	34.8	8.0	–	0.1	–	–	0.1	–	[118]
10.2	5.8	7.4	8.9	16.9	47.9	–	1.2	0.9	–	–	0.4	Carbures (0.4 at.% C)	[119]
8.0	–	18.0	9.0	30.0	31.0	–	4.0	–	–	–	–	Laves (T ≥ 900°C)	[120]
8.0	–	18.0	9.0	30.0	31.5	–	3.5	–	–	–	–	Laves (T ≥ 1000°C)	[120]
8.0	–	18.0	9.0	30.0	32.0	–	3.0	–	–	–	–	–	[120]
8.0	–	18.0	9.0	25.0	36.0	–	4.0	–	–	–	–	Laves (T ≥ 1000°C)	[120]
8.0	–	18.0	9.0	20.0	41.0	–	4.0	–	–	–	–	–	[120]
8.0	–	18.0	18.0	30.0	22.0	–	4.0	–	–	–	–	Laves + B2	[120]
8.0	–	18.0	18.0	30.0	23.0	–	3.0	–	–	–	–	Laves + B2	[120]
8.0	–	18.0	18.0	20.0	32.0	–	4.0	–	–	–	–	Laves + B2	[120]
7.5	7.5	13.3	13.3	13.3	44.8	–	–	–	0.2	–	–	– (as-cast)	[192]
9.9	3.5	5.9	–	37.6	35.4	–	–	4.9	–	2.8	–	–	[127]
–	–	16.0	16.0	32.0	32.0	–	4.0	–	–	–	–	D0 ₁₉	[121]
2.0	–	15.7	15.7	31.3	31.3	–	4.0	–	–	–	–	D0 ₁₉	[121]
4.0	–	15.3	15.3	30.7	30.7	–	4.0	–	–	–	–	–	[121]

 Tableau C.4 – Compositions des CCAs cfc+L1₂ basés sur le système Al–Ti–Cr–Fe–Co–Ni–Cu avec présence d'éléments réfractaires publiés dans la littérature.

Annexe D

Distributions de tailles expérimentales

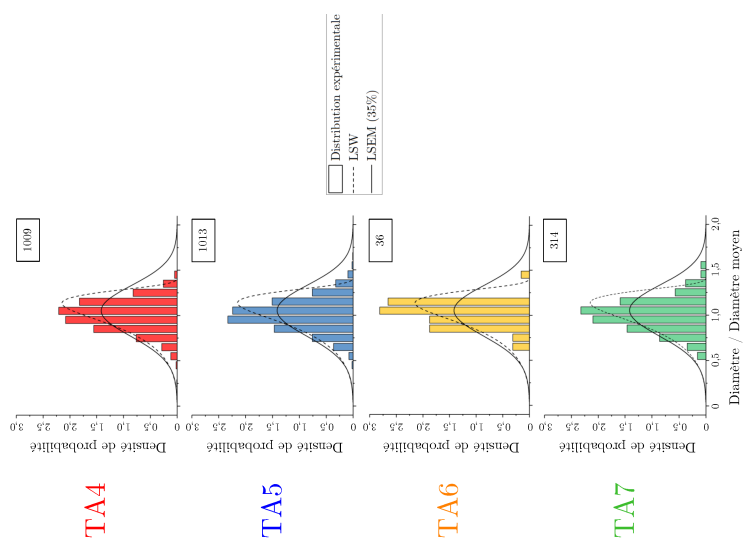


Figure D.1 – Distributions en diamètre normalisé par le diamètre moyen pour les alliages après traitement de mise en solution (1150°C/48h). Les courbes correspondent aux distributions prédites par les modèles LSW (fraction volumique nulle) et LSEM (fraction volumique = 35%).

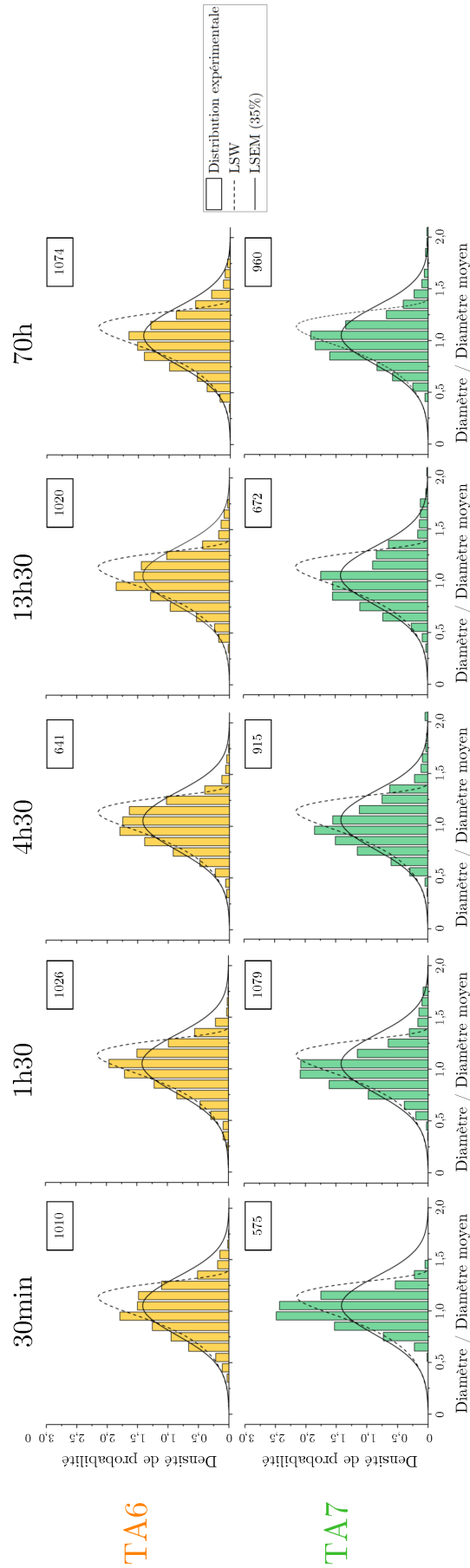


Figure D.2 – Distributions en diamètre normalisé par le diamètre moyen pour les alliages après recuit à 850°C. Les courbes correspondent aux distributions prédites par les modèles LSW (fraction volumique nulle) et LSEM (fraction volumique = 35%).

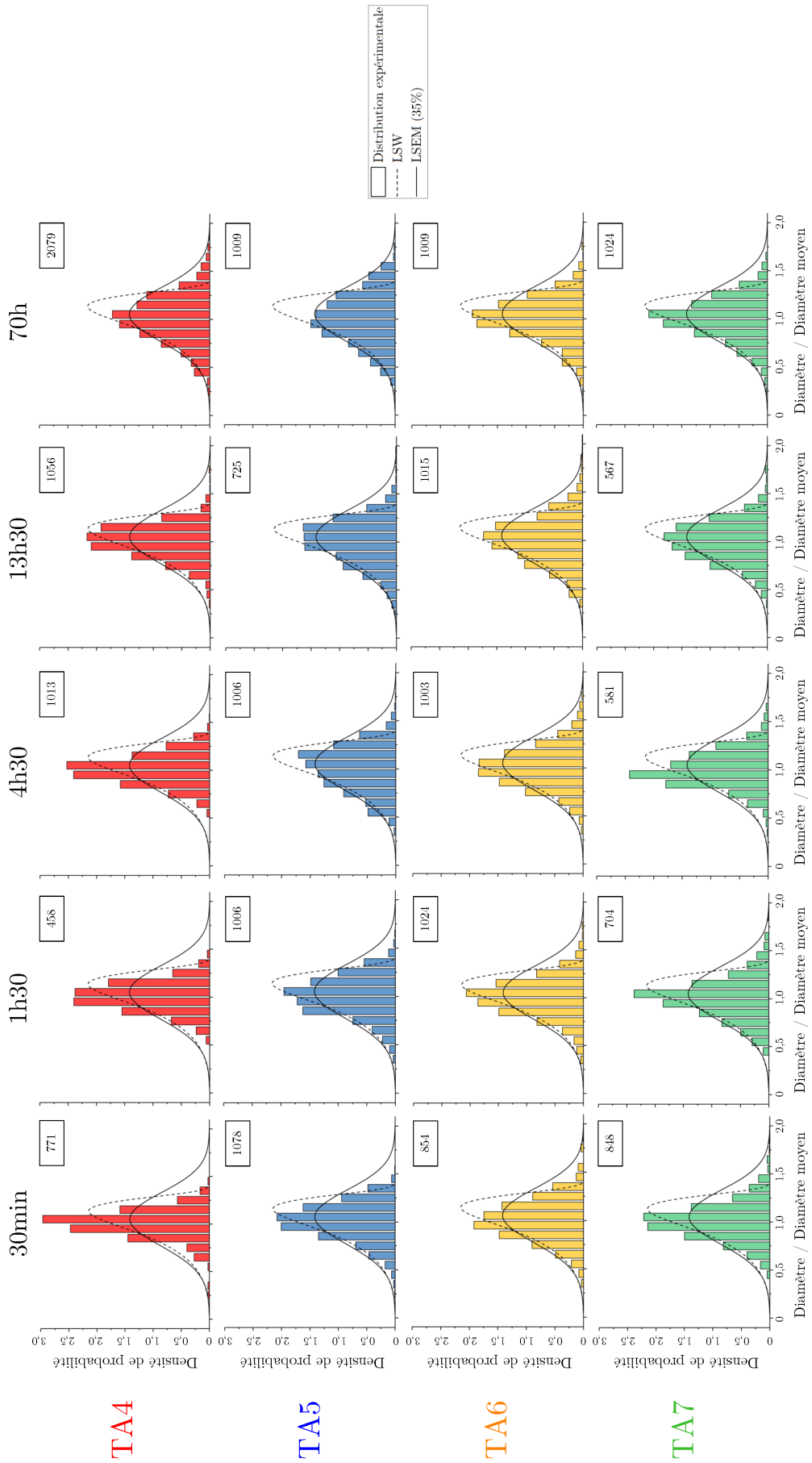


Figure D.3 – Distributions en diamètre normalisé par le diamètre moyen pour les alliages après recuit à 900°C. Les courbes correspondent aux distributions prédites par les modèles LSW (fraction volumique nulle) et LSEM (fraction volumique = 35%).

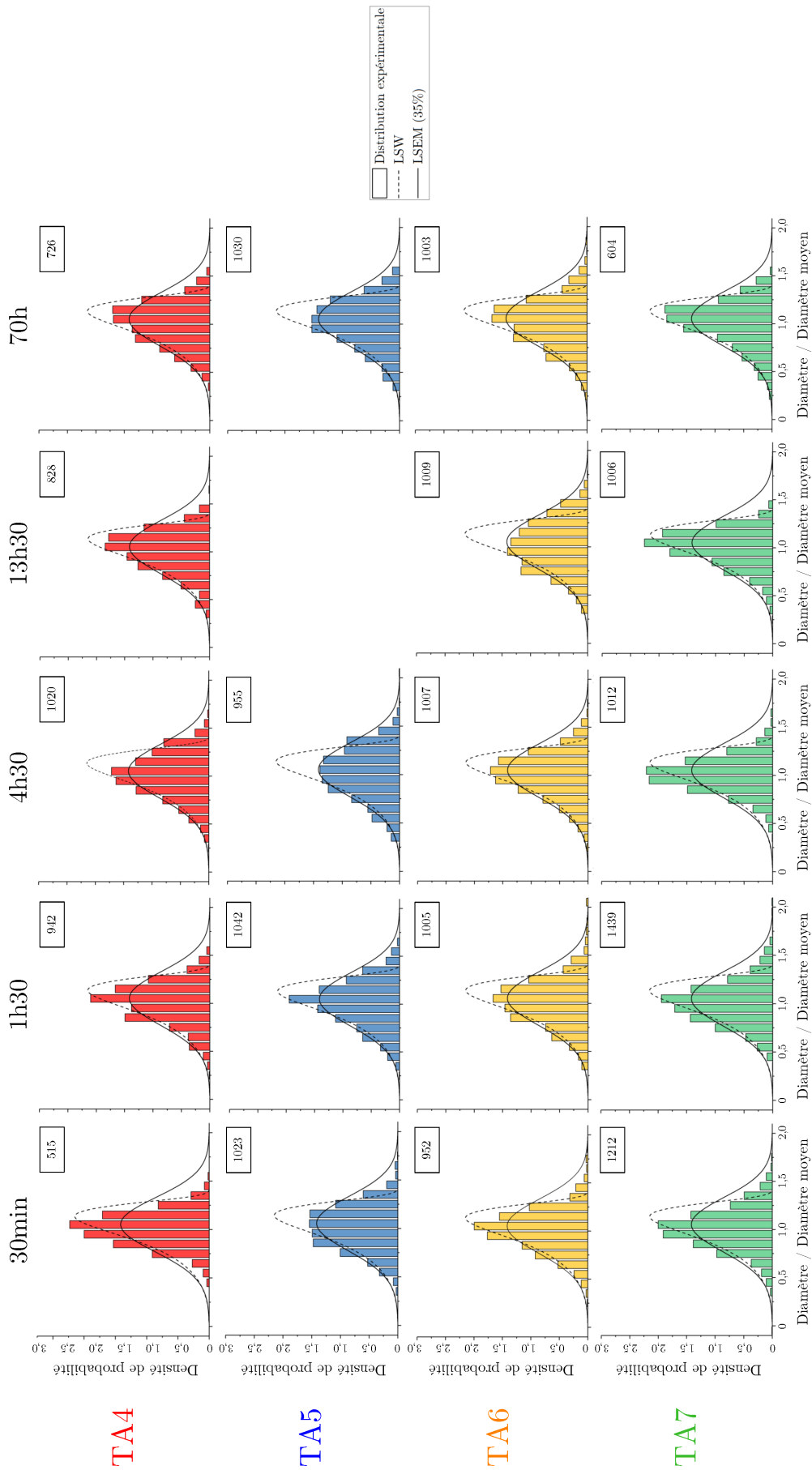


Figure D.4 – Distributions en diamètre normalisé par le diamètre moyen pour les alliages après recuit à 950°C. Les courbes correspondent aux distributions prédites par les modèles LSW (fraction volumique nulle) et LSEM (fraction volumique = 35%).

Annexe E

Energie d'activation pour la coalescence

Selon les modèles considérés dans cette étude, on peut mettre la vitesse de coalescence sous la forme :

$$K = \frac{K_0}{T} \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R_b T}\right) \quad (\text{E.1})$$

Le but de cette annexe est de montrer l'effet que peut avoir la dépendance en température du terme K_0 sur la détermination de l'énergie d'activation pour la coalescence (Q). On considérera deux cas pour illustrer cet effet :

- Le terme K_0 ne dépend pas de la température.
- Le terme K_0 dépend de la température et double de valeur entre 850°C et 950°C ($K_0(T=950^\circ\text{C})=2 \cdot K_0(T=850^\circ\text{C})$).

Dans le premier cas, l'énergie d'activation pour la coalescence correspond à l'énergie d'activation pour la diffusion de l'élément limitant. Cependant, dans le deuxième cas, on ne trouvera pas la même valeur si on analyse les valeurs de vitesse de coalescence par rapport à l'équation E.1.

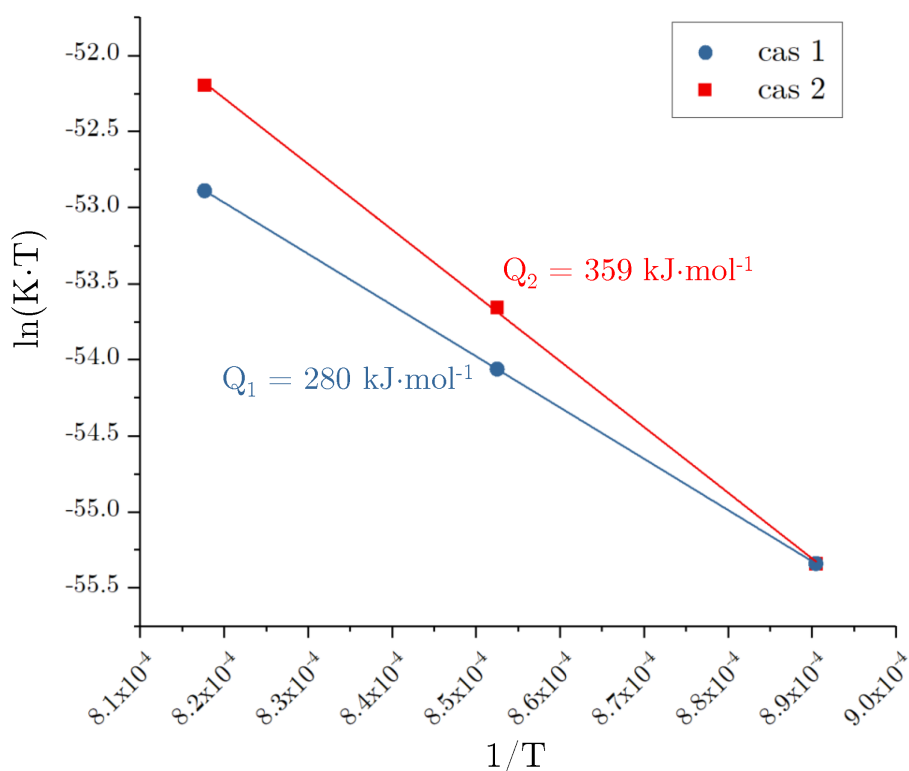


Figure E.1 – Détermination de l'énergie d'activation pour la coalescence d'un alliage hypothétique dans le cas où le terme K_0 est indépendant de la température (cas 1) et dans le cas où ce terme double de valeur entre 850°C et 950°C (cas 2).

A titre d'exemple, on prend comme système modèle un alliage dont la coalescence est limitée par un élément dont l'énergie d'activation pour la diffusion est 280 kJ·mol⁻¹. On fait ensuite l'analyse de la vitesse de coalescence en considérant les deux cas cités précédemment

et en déterminant l'énergie d'activation pour la coalescence à la lumière de l'équation E.1. Cette analyse est illustrée en figure E.1

On note qu'on trouve bien une énergie d'activation pour la coalescence égale à l'énergie d'activation pour la diffusion dans le premier cas. Cependant, cette égalité n'est plus vérifiée dans le deuxième cas, où on considère que le terme K_0 double de valeur entre 850°C et 950°C. On déterminera ainsi une valeur de Q proche de 360 kJ·mol⁻¹ (Fig. E.1), ce qui correspond à une augmentation de 80 kJ·mol⁻¹ par rapport à l'énergie d'activation pour la diffusion.

En conclusion, la dépendance en température du terme K_0 dans l'équation E.1 peut influencer significativement la valeur de Q déterminée expérimentalement. Pour pouvoir déterminer une énergie d'activation qui ait un sens physique, il faudrait donc connaître précisément la dépendance de ce terme avec la température en modifiant l'équation E.1 pour la mettre sous une forme plus appropriée au problème.

Table des figures

1.1	Bilan entrées/sorties pour un avion bimoteur transportant 150 passagers pendant 1 heure [6].	4
1.2	Schéma de fonctionnement (a) et diagramme température-entropie (b) du cycle thermodynamique pour un turboréacteur simple flux (adapté de [11]).	5
1.3	Schéma de fonctionnement d'un turboréacteur double-flux avec les profils simplifiés de pression et température du flux primaire. Les valeurs données sont des ordres de grandeur. Les numéros correspondent au cycle de la figure 1.2 (image adapté de [12]).	6
1.4	Rendement thermique d'un turboréacteur simple en fonction des rapports de pression ($\frac{P_2}{P_1}$) et de température ($\tau = \frac{T_3}{T_1}$) (adapté de [11]).	7
1.5	Résistance spécifique de différentes classes de matériaux en fonction de la température [13].	8
1.6	Evolution de la TET des moteurs civils et de la température de fonctionnement des superalliages (évalué en temps de rupture après 1000h pour une charge de 137 MPa) [14].	9
1.7	Structure cristallographique de la phase cfc (a) et de la phase L1 ₂ (b), exemple du système Al-Ni.	10
1.8	Evolution de la microstructure des superalliages base Ni : Nimonic80 polycristallin avec précipitation de carbures aux joints de grain (a) [20], Udimet 700 polycristallin (b) [20], CMSX-4 monocristallin (c) [23].	11
1.9	Refroidissement des aubes de turbine (gauche) et structure des barrières thermiques (droite) permettant de réduire la température d'exposition de l'alliage constituant [27].	12
1.10	Macrostructures de 3 aubes de turbine : polycristalline (a), réalisée par solidification dirigée (b) et monocristalline (c) [30].	13
1.11	Elements d'alliage communément utilisés dans les superalliages base-Ni. Les éléments minoritaires bénéfiques sont indiqués avec des lignes croisées tandis que les éléments détritimentaux sont indiqués avec des lignes horizontales [20].	14
1.12	Partenaires du projet TURBO-AHEAD	15
1.13	Organisation des étapes du projet ANR Turbo-Ahead.	16
2.1	Evolution de l'entropie de configuration théorique de la solution solide, a) pour un alliage équimolaire en fonction du nombre d'éléments, b) pour un alliage quinaire en fonction de la concentration d'un élément en conservant les autres éléments en proportion équimolaire. Les rayures rouges et vertes montrent le domaine de composition correspondant à la première définition et à la deuxième définition des AHEs, respectivement.	20
2.2	Microstructures après recuit des 6 alliages étudiés par Otto <i>et al.</i> Les alliages ont été recuits à 1000°C pendant 3 jours sauf CrMnFeCoCu (c) qui a été recuit à 850°C [33]. .	21

2.3	Enthalpie libre des phases d'un système binaire A–B hypothétique. Deux cas sont envisagés pour la courbe de la solution solide : idéale (bleu) et non-idéale (rouge). Deux composés définis $A_{0.75}B_{0.25}$ et $A_{0.1}B_{0.9}$ sont représentés par un carré et un disque, respectivement. [37]	22
2.4	Illustration de la distortion croissante hypothétique d'un réseau cc avec le nombre de constituants (adapté de [49]).	24
2.5	Diffusion de Cr, Co, Fe et Ni en fonction de la température homologue avec T_m la température de fusion de l'alliage et T la température de recuit [61]. Les coefficients de diffusion dans les alliages $Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{20}Ni_{20}$, $Cr_{10}Mn_{10}Fe_{10}Co_{10}Ni_{60}$ et $Cr_2Mn_2Fe_2Co_2Ni_{92}$ sont comparés à leurs valeurs dans le nickel pur.	26
2.6	Evolution du coefficient d'auto-diffusion du Ni dans le nickel pur, dans les alliages CrMnFeCoNi, CrFeCoNi et dans le composé stochiometrique Ni_3Al [58].	27
2.7	a) Evolution de la limite d'élasticité de CrMnFeCoNi en fonction de la température pour différentes tailles de grains [70]. b) Evolution de la limite d'élasticité de plusieurs alliages équimolaires du système Cr–Mn–Fe–Co–Ni en fonction de la température (taille de grains comprise entre 24 et 48 μm). [76]. c) Evolution de la nano-dureté de la solution solide autour de la composition équimolaire en fonction de la concentration x de l'élément considéré en gardant les autres éléments en proportion équimolaire [67].	29
2.8	Limite d'élasticité à 1000°C vs masse volumique pour les AHEs cc basés sur les éléments réfractaires, solutions solides cc avec précipitation et superalliages base Ni [91]. L'alliage équimolaire CrMnFeCoNi a été rajouté avec la limite d'élasticité mesurée par Gali <i>et al.</i> [71] et la masse volumique mesurée à l'ICMPE par la méthode d'Archimède.	32
2.9	Panel de microstructures multi-phasées avec présence de phase cfc. a) Alliage AlCrFe-CoNiCu brut de coulée, décomposition spinodale [2]. b) Alliage CrFeCoNiMo _{0.3} après recuit à 1000°C/24h, précipitation de phases σ et μ [94]. c) Alliage CrFeCoNi _{2.1} Nb _{0.2} après recuit 800°C/1h, nano-précipitation d'une phase ϵ ($D0_{19}$) et de phases de Laves [98]. d) Alliage CrFeCoNi ₂ Nb _{0.15} après recuit 650°C/120h, nano-précipitation d'une phase métastable de structure $D0_{22}$ [99]. e) Alliage Al _{0.5} CrFeCo _{1.5} Ni _{1.5} après recuit 750°C/50h, précipitation d'une phase de structure B2 [100]. f) Alliage Al ₈ Ti ₇ Cr ₁₂ Fe ₁₂ Co ₂₁ Ni ₄₁ après recuit à 1050°C, précipitation d'une phase de structure $L1_2$ [103]	35
2.10	Évolution des propriétés mécaniques à température ambiante avec la fraction de $L1_2$. Les alliages possèdent la composition nominale $(AlTi)_{4+2x}Cr_{15}Fe_{29-4x}(CoNi)_{52+2x}$. L'alliage pour $x = 0$ est mono-phasé de structure cfc [122].	37
2.11	a) Limites d'élasticité à chaud de plusieurs ACCs renforcés par $L1_2$ et de superalliages base-Ni de la série CMSX. b) Dépendance en température de la vitesse de fluage minimale de l'alliage HESA ($C_{0.4}Al_{10}Ti_6Cr_7Fe_9Co_{17}Ni_{48}Nb_{1.2}Mo_{0.9}W_{0.4}$) à 159 MPa comparé au CMSX-2 à 200 MPa. (adapté de [119])	38
3.1	Schéma illustrant la méthode Calphad	45
3.2	Principales étapes de l'élaboration des alliages. a) Fusion des métaux purs sous atmosphère dynamique (He), b) Bouton après fusion (gauche) et lingot après coulée à la lingotière à doigt refroidi (droite), c) Recuit des échantillons sous ampoule scellée (silice).	48

3.3	Observation des précipités en champ sombre, a) cliché de diffraction en axe de zone $\langle 100 \rangle$, les taches correspondant aux plans (110) et (210), utilisées pour l'imagerie en champs sombre, sont mises en évidence b) cliché de diffraction en condition d'observation optimale, dans lequel on sélectionne la tache correspondant au plan (110) pour faire une image en champ sombre. c) Image en champ sombre correspondante.	55
3.4	Détermination des températures de transition dans l'alliage TA5 à l'aide de la méthode des tangentes.	56
4.1	Diagrammes illustrant la proportion de compositions cfc+L1 ₂ pour des intervalles de composition donnés. a) Al et Ti, b) somme Al+Ti, c) Cr et Fe, d) Cr+Fe, e) Co et Ni, f) Co+Ni.	65
4.2	Coefficients de partage des éléments du sénaire pour les 4 562 compositions cfc+L1 ₂ à 800°C et 1000°C. a) Al, b) Ti, c) Cr, d) Fe, e) Co, f) Ni	67
4.3	Diagrammes de type "boîte à moustaches" illustrant la distribution de la concentration des constituants dans les phases a) cfc et b) L1 ₂ des 4 562 compositions cfc+L1 ₂ à 800°C et 1000°C. Les moustaches correspondent au minimum et maximum de la répartition. La boîte correspond aux quartiles de la répartition et le trait horizontal à la médiane. La moyenne est matérialisée par un losange noir.	68
4.4	Représentation des 4 562 compositions cfc+L1 ₂ selon les facteurs : a) F1 et F2, b) F1 et F3. Les vecteurs correspondant aux variables compositionnelles sont superposés aux compositions cfc+L1 ₂	70
4.5	Isoplèthes a) (AlTi) _{12,5} (CrFe) _x (CoNi) _{87,5-x} , b) Al ₅ Ti _{7,5} (CrFe) _x (CoNi) _{87,5-x}	71
4.6	Graphique de type "coordonnées parallèles" où chaque alliage qui présente une microstructure cfc+L1 ₂ à 800 et 1000°C est représenté par une ligne reliant la composition des différents éléments. Un gradient de couleur a été appliqué à la concentration en fer.	72
4.7	Diagrammes binaires a) Ti-Co, b) Al-Ni, c) diagramme quaternaire Al-Ti-Co-Ni à 800°C	73
4.8	a) Section du quaternaire Al-Ti-Co-Ni selon laquelle on choisit de faire la représentation. b) Section [Al] + [Ti] = 12,5 at.% calculée à 800°C avec l'accent sur les phases en présence. c) Section [Al] + [Ti] = 12,5 at.% calculée à 800°C, 900°C et 1000°C avec l'accent sur le domaine cfc+L1 ₂ et sur la fraction de L1 ₂	74
4.9	Diagramme de représentation de l'étendue du domaine biphasé cfc+L1 ₂ dans le sénaire Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni pour [Al] + [Ti] = 12,5 at.%. Le domaine représenté est issu d'une superposition de calculs à 800°C, 900°C et 1000°C. Le gradient de couleur correspond à la fraction molaire de L1 ₂ à 800°C	75
4.10	Nuages de point contenant les 4 562 compositions cfc+L1 ₂ issues du calcul massif montrant l'impact de Cr (a,b) et Fe (c,d) sur la somme des solubilités de Al et Ti dans les phases cfc (a,c) et L1 ₂ (b,d).	76
4.11	Représentation de la zone riche en Ni du ternaire Al-Fe-Ni montrant l'évolution de l'étendue de la phase L1 ₂ (lignes pointillées) entre 500°C et 1000°C. Avec la diminution de la température, le domaine de solubilité de Ni ₃ Al croit en direction de Ni ₃ Fe jusqu'à atteindre la solubilité mutuelle à 500°C. Les domaines ont été tracés à l'aide de calculs effectués avec la base de données TCHEA3.	78
4.12	Diagramme de représentation de l'étendue du domaine biphasé cfc+L1 ₂ dans le sénaire Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni pour [Al] + [Ti] = 12,5 at.%. Le domaine représenté est issu d'une superposition de calculs à 800°C, 900°C et 1000°C. Le gradient de couleur correspond à la température de solvus de la phase L1 ₂	79

4.13	Diagramme de représentation de l'étendue du domaine biphasé cfc+L1 ₂ dans le sénaire Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni pour [Al] + [Ti] = 12,5 at.%. Le domaine représenté est issu d'une superposition de calculs à 800°C, 900°C et 1000°C. Le gradient de couleur correspond à la température de solidus.	80
4.14	Isoplèthes ayant permis la sélection des compositions TA1, TA2 et TA3. a) Al ₅ Ti ₅ Cr _x Fe _x Co _x Ni _{90-3x} (TA1 pour x = 16, 7), b) Al ₅ Ti ₅ Cr _x Fe _x Co _{45-x} Ni _{45-x} (TA2 pour x = 10), c) Al ₅ Ti ₅ Cr _x Fe ₁₀ Co ₂₅ Ni _{55-x} (TA3 pour x = 20)	81
4.15	Sélection de TA7 à l'aide de la méthode de représentation.	82
4.16	Comparaison de la composition des alliages TA4 à TA7. La ligne pointillée est une illustration de la limite de stabilité du domaine. A gauche de cette limite, il n'est pas possible de trouver de composition cfc+L1 ₂ entre 800°C et 1000°C.	83
4.17	Diffractogrammes des alliages TA1 à TA7 après recuit (1150°C/48h+900°C/403h).	84
4.18	Images MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure des alliages TA1 à TA7 après recuit (1150°C/48h+900°C/403h).	85
4.19	Images MET (champ clair) en axe de zone [100] de la microstructure des alliages TA1 (a), TA2 (b) et TA5 (c) après recuit (1150°C/48h+900°C/403h).	86
4.20	Cartographie EDS en MET de l'alliage TA5 après recuit (1150°C/48h+900°C/403h).	86
4.21	Courbes DSC des alliages TA1 à TA7 après recuit (1150°C/48h+900°C/403h). Vitesse de chauffe : 10 °C·min ⁻¹	87
4.22	Sélection de la composition TA8 à partir de la section correspondant à [Cr] = 0 at.% et [Fe] = 25 at.% de la représentation du sénaire (Fig. 4.9) et diagramme d'équilibre.	88
4.23	Caractérisation expérimentale de l'alliage TA8 (Ti _{12,5} Fe ₂₅ Co _{37,5} Ni ₂₅) après recuit (800°C/144h), a) Diffractogramme RX, b) cliché MEB (électrons rétrodiffusés), c) cartographie EDS.	89
4.24	Représentation des phases observées dans des alliages de la littérature et de ce travail sur un diagramme avec $\delta_{Al-Ti} = \frac{[Al]-[Ti]}{[Al]+[Ti]}$ en abscisse et $\delta_{Ni-Co} = \frac{[Ni]-[Co]}{[Ni]+[Co]}$ en ordonnée. Références [103, 105, 106, 108, 110-113, 124].	92
4.25	Isoplèthe Ti _{12,5} Fe _x (Co _{1,5} Ni ₁) _{87,5-x} calculée à l'aide de la base de données TCHEA3 sur laquelle sont superposés les résultats expérimentaux issus du travail de Zhou <i>et al.</i> [148] et les résultats issus de cette étude (TA8).	93
4.26	Comparaison entre données expérimentales et calculées pour les 7 alliages cfc+L1 ₂ , a) Température de solvus L1 ₂ , b) Température de solidus, c) Température de liquidus, d) Fraction volumique de L1 ₂ . Les alliages TA1 à TA7 correspondent aux points numérotés de 1 à 7.	94
4.27	Evolution de la différence entre températures de transition expérimentales et calculées en fonction de la fonction de substitution δ_{Ni-Co} , a) température de solvus, b) température de solidus. Les alliages TA1 à TA7 correspondent aux points numérotés de 1 à 7.	95
5.1	Illustration de la variation de l'incrément de contrainte avec le rayon moyen des précipités pour un alliage biphasé avec une précipitation cohérente avec la matrice. Les mécanismes de contournement (mécanisme d'Orowan) et de cisaillement des précipités (deux régimes) par les dislocations sont montrés. L'incrément maximum est atteint pour une taille de particules r ₀ à la transition entre les deux régimes liés au cisaillement des précipités. Cette taille optimale dépend de l'énergie de parois d'antiphase, ici notée γ_{APB} [152]).	99
5.2	Distributions théoriques en fonction de la fraction volumique de phase secondaire prédites par le modèles LSEM [158]).	104

5.3	Dépendance de la vitesse de coalescence avec la fraction volumique (ici notée Q) pour différents modèles [157].	105
5.4	Microstructures MET (champ sombre) en axe de zone $\langle 100 \rangle$ des alliages TA4, TA5, TA6 et TA7 à la suite du recuit de mise en solution (1150°C/48h). Toutes les images sont présentées à la même échelle.	107
5.5	Microstructures MET (champ sombre) en axe de zone $\langle 100 \rangle$ des alliages TA6 et TA7 à la suite des recuits à 850°C. Toutes les images sont présentées à la même échelle.	107
5.6	Microstructures MET (champ sombre) en axe de zone $\langle 100 \rangle$ des alliages TA4, TA5, TA6 et TA7 à la suite des recuits à 900°C. Toutes les images sont présentées à la même échelle.	108
5.7	Microstructures MET (champ sombre) en axe de zone $\langle 100 \rangle$ des alliages TA4, TA5, TA6 et TA7 à la suite des recuits à 950°C. Toutes les images sont présentées à la même échelle.	108
5.8	Evolution du coefficient de détermination R^2 avec l'exposant n du modèle de coalescence considéré (eq. 5.14).	110
5.9	Distributions en diamètre normalisé par le diamètre moyen pour les alliages après recuit à 950°C. Les courbes correspondent aux distributions prédites par les modèles LSW (fraction volumique nulle) et LSEM (fraction volumique = 35%).	111
5.10	Ajustement linéaire des diamètres moyens pour les alliages a) TA4, b) TA5, c) TA6 et d) TA7.	112
5.11	Détermination de l'énergie d'activation pour la coalescence des alliages a) TA4, b) TA5, c) TA6 et d) TA7.	114
5.12	Sonde atomique tomographique pour TA5 après 850°C/1h30. a) Représentation des atomes permettant de visualiser la concentration en chacun des éléments dans les deux phases, b) Concentration le long d'un profil selon un axe perpendiculaire à l'interface entre précipité/matrice.	115
5.13	Sonde atomique tomographique pour TA5 après 950°C/1h30. a) Représentation des atomes permettant de visualiser la concentration en chacun des éléments dans les deux phases, b) Concentration le long d'un profil selon un axe perpendiculaire à l'interface entre précipité/matrice.	116
5.14	Evolution de la dureté en fonction du temps de recuit à : a) 850°C, b) 900°C et c) 950°C.	117
5.15	Evolution de la dureté en fonction du diamètre moyen des précipités pour les alliages a) TA4, b) TA5, c) TA6 et d) TA7. Le point MS correspond à l'état mis en solution : 1150°C/48h suivi d'une trempe à l'eau.	118
5.16	Evolution de la vitesse de coalescence avec la température pour les alliages de cette étude (TA4, TA5, TA6 et TA7) et comparaison avec des alliages de la littérature : superalliage CMSX-4 [167] et $B_{0.1}Al_6Ti_6Cr_{15}Fe_{13}Co_{30}Ni_{29.9}$ [128].	122
5.17	Calcul du paramètre $X_i = (C_i^\beta - C_i^\alpha)^2 / C_i^\alpha$ pour chaque élément i aux trois températures de l'étude (850°C, 900°C et 950°C). Les valeurs de ce terme ont été calculées à l'aide des données de composition calculées avec la base de données TCHEA3.	125
5.18	Paramètre $X_i = (C_i^\beta - C_i^\alpha)^2 / C_i^\alpha$ pour chaque élément i dans l'alliage TA5. Les valeurs de X_i calculées avec la base de données TCHEA3 (a) sont comparées aux valeurs expérimentales (b), déterminées expérimentalement à 850°C et 950°C à l'aide des compositions déterminées en SAT après une durée de recuit de 1h30.	126
5.19	Modélisation du durcissement par l'ordre en fonction du diamètre moyen des précipités.	129
5.20	Alliage TA5 filé à chaud à l'ONERA, a) barre obtenue en fin de filage, b) microstructure MEB en électrons rétrodiffusés.	135

A.1	Tentatives de distinction des domaines d'obtention de solution solide (SS), intermétalliques (IM), multi-phasés (SS+IM) et alliages amorphes (AM) avec des critères thermodynamiques empiriques. a) ΔH^{SS} en fonction de δ_r [189], b) Ω en fonction de δ_r [188] . . .	139
D.1	Distributions en diamètre normalisé par le diamètre moyen pour les alliages après traitement de mise en solution (1150°C/48h). Les courbes correspondent aux distributions prédites par les modèles LSW (fraction volumique nulle) et LSEM (fraction volumique = 35%).	148
D.2	Distributions en diamètre normalisé par le diamètre moyen pour les alliages après recuit à 850°C. Les courbes correspondent aux distributions prédites par les modèles LSW (fraction volumique nulle) et LSEM (fraction volumique = 35%).	149
D.3	Distributions en diamètre normalisé par le diamètre moyen pour les alliages après recuit à 900°C. Les courbes correspondent aux distributions prédites par les modèles LSW (fraction volumique nulle) et LSEM (fraction volumique = 35%).	150
D.4	Distributions en diamètre normalisé par le diamètre moyen pour les alliages après recuit à 950°C. Les courbes correspondent aux distributions prédites par les modèles LSW (fraction volumique nulle) et LSEM (fraction volumique = 35%).	151
E.1	Détermination de l'énergie d'activation pour la coalescence d'un alliage hypothétique dans le cas où le terme K_0 est indépendant de la température (cas 1) et dans le cas où ce terme double de valeur entre 850°C et 950°C (cas 2).	153

Liste des tableaux

2.1	Exemples de valeurs de distorsion de réseau de trois AHEs cfc et cinq AHEs cc mesurées par rayonnement synchrotron.	25
2.2	Familles d'AHEs classés par structure.	28
2.3	Evolution du nombre de compositions nécessaires à l'exploration d'un système comportant n éléments avec un pas de 5 at.%. La méthode de calcul est donnée en annexe B	33
3.1	Sous-systèmes ternaires du système sénaire Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni. Les ternaires ayant fait l'objet d'une évaluation dans l'entièreté du domaine de composition et de température sont indiqués par le symbole \times	46
3.2	Conditions de traitements thermiques utilisés dans cette étude.	50
3.3	Mesures du diamètre moyen sur la même série d'images par les deux opérateurs ayant effectué les mesures de cette étude.	60
3.4	Mesures du diamètre moyen pour trois états : TA4 (900°C/70h), TA7 (950°C/30min et 950°C/1h30) sur deux lames minces indépendantes, ici nommées lame 1 et lame 2.	61
4.1	Résultats du calcul massif et proportions de compositions cfc+L1 ₂ à 800°C et 1000°C. Les calculs ont été effectués avec la base de données TCHEA3.	63
4.2	Occurrence des différentes phases dans les 79 695 compositions calculées à 800°C et 1000°C et éléments corrélés à l'apparition des phases en question.	69
4.3	Valeurs propres de la matrice de variance-covariance en considérant les 4 562 compositions cfc+L1 ₂ issues du calcul massif. Les facteurs sont les variables compositionnelles (concentrations élémentaires) après changement de repère.	69
4.4	Matrice de corrélation variable-facteur des vecteurs propres pour les 4 562 compositions cfc+L1 ₂	70
4.5	Compositions EDS (at.%) des phases identifiées en MEB dans l'alliage TA8 après recuit (1000°C/144h).	88
4.6	Données expérimentales et calculées pour les alliages prédits cfc+L1 ₂ par la base de données TCHEA3 après recuit (1150°C/48h+900°C/403h).	90
4.7	Prédictions microstructurales pour les bases de données TCHEA3, TCNI8 et TCNI9 et comparaison avec les microstructures observées expérimentalement. Le symbole - correspond à une microstructure cfc+L1 ₂	95
5.1	Compositions nominales (at.%) des alliages étudiés dans ce chapitre.	106
5.2	Données expérimentales concernant l'étude cinétique de la coalescence. Les incertitudes données sur le diamètre correspondent à deux fois l'intervalle de confiance à 99% et celles données sur la dureté correspondent à un intervalle de confiance à 95%.	109
5.3	Vitesses de coalescence et énergies d'activation déterminées expérimentalement.	113

5.4	Compositions des phases cfc et L1 ₂ (at.%) déterminées à l'aide de la sonde atomique tomographique.	116
5.5	Energies d'activation pour la coalescence et vitesses de coalescence trouvées dans la littérature.	120
5.6	Energies d'activation pour la diffusion trouvées dans la littérature et comparaison avec les énergies d'activation de coalescence des précipités dans les alliages de cette étude. .	121
5.7	Fractions molaires de la phase L1 ₂ calculées à l'aide de la composition chimique des phases (tableau 5.4) et comparaison avec la base de données TCHEA3.	123
5.8	Fractions volumiques (%) de la phase L1 ₂ calculées avec la base de données TCHEA3.	123
5.9	Vitesses de coalescence déterminées expérimentalement et détermination de la vitesse de coalescence équivalente pour une fraction volumique nulle (K_{LSW}) à l'aide des fractions volumiques calculées avec la base de données TCHEA3.	124
5.10	Valeurs de l'énergie de paroi d'anti-phase et de $H_0 = H - \Delta H$ optimisés pour les alliages de cette étude.	129
C.1	Compositions des CCAs cfc+L1 ₂ basés sur le système Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni publiées dans la littérature.	143
C.2	Compositions des CCAs cfc+L1 ₂ basés sur le système Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni publiés dans la littérature (suite).	144
C.3	Compositions des CCAs cfc+L1 ₂ basés sur le système Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni avec Mn et/ou Cu publiés dans la littérature.	145
C.4	Compositions des CCAs cfc+L1 ₂ basés sur le système Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu avec présence d'éléments réfractaires publiés dans la littérature.	146

Bibliographie

- [1] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, and A.J.B. Vincent. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 375-377 :213–218, July 2004.
- [2] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, and S.-Y. Chang. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements : Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5) :299–303, May 2004.
- [3] Nations Unies. Accord de Paris. In *21ème Conférence des Parties*, pages 1–18, 2015.
- [4] Brandon Graver, Kevin Zhang, and Dan Rutherford. CO2 emissions from commercial aviation, 2018. *The International Council on Clean Transportation*, 2019.
- [5] David S. Lee, Giovanni Pitari, Volker Grewe, K. Gierens, J. E. Penner, A. Petzold, M. J. Prather, U. Schumann, A. Bais, and T. Berntsen. Transport impacts on atmosphere and climate : Aviation. *Atmospheric environment*, 44(37) :4678–4734, 2010.
- [6] European Aviation Safety Agency and European Environment Agency. *European aviation environmental report 2016*. Publications Office, Luxembourg, 2016. OCLC : 954068736.
- [7] Martin Cames, Jakob Graichen, Anne Siemons, and Vanessa Cook. Emission reduction targets for international aviation and shipping. Technical report, Directorate General for Internal Policies Policy Department A : Economic and Scientific Policy, 2015.
- [8] Flightpath 2050 : Europe’s Vision for Aviation. Technical report, High Level Group on Aviation Research, 2011.
- [9] William Raillant-Clark. ICAO Council adopts important environmental standard.
- [10] Anthony Philbin and William Raillant-Clark. ICAO Council adopts new CO2 emissions standard for aircraft.
- [11] Eric Goncalvès da Silva and Jean-Paul Thibault. Cycles thermodynamiques des machines thermiques, 2008.
- [12] Olympus. Visual inspections of commercial jet engine, <https://www.olympus-ims.com/en/applications/rvi-passenger-jet-engine/>, consulté le 05/06/2020.
- [13] Mikael Perrut, Pierre Caron, Marc Thomas, and Alain Couret. High temperature materials for aerospace applications : Ni-based superalloys and γ -TiAl alloys. *Comptes Rendus Physique*, 19(8) :657–671, December 2018.

- [14] Stefano Gialanella and Alessio Malandrucolo. *Aerospace Alloys*. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. Springer International Publishing, Cham, 2020.
- [15] Maxime Guillaume. Propulseur par réaction sur l'air, 1922.
- [16] Cyrus B. Meher-Homji. The development of the Junkers Jumo 004b : the world's first production turbojet. In *ASME 1996 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition*. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 1996.
- [17] Walter J. Boyne. *Messerschmitt Me 262 Arrow to the Future*. Schiffer publishing, 1994.
- [18] Helmut Mehrer. *Diffusion in solids : fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, volume 155. Springer Science & Business Media, 2007.
- [19] Chester T. Sims. A history of superalloy metallurgy for superalloy metallurgists. *Superalloys*, 1984 :399–419, 1984.
- [20] Matthew J. Donachie and Stephen James Donachie. *Superalloys : a technical guide*. ASM International, Materials Park, OH, 2nd ed edition, 2002.
- [21] Blaine Geddes, Hugo Leon, and Xiao Huang. *Superalloys : alloying and performance*. ASM International, Materials Park, Ohio, 2010. OCLC : ocn649322846.
- [22] Kenneth Harris and Gary L. Erickson. Single crystal alloy technology, February 1987.
- [23] Motoki Sakaguchi and Masakazu Okazaki. Distinctive role of plastic and creep strain in directional coarsening of a Ni-base single crystal superalloy. *Materials Science and Engineering : A*, 710 :121–128, January 2018.
- [24] Yoshinao Mishima, Shouichi Ochiai, and Tomoo Suzuki. Lattice parameters of Ni (γ), Ni₃Al (γ') and Ni₃Ga (γ') solid solutions with additions of transition and B-subgroup elements. *Acta Metallurgica*, 33(6) :1161–1169, 1984.
- [25] PV Mohan Rao, S. V. Suryanarayana, K. Satyanarayana Murthy, and SV Nagender Naidu. The high-temperature thermal expansion of Ni₃Al measured by X-ray diffraction and dilation methods. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 1(32) :5357, 1989.
- [26] Sumana Ghosh. Thermal Barrier Ceramic Coatings — A Review. In Adel Mohamed Amer Mohamed, editor, *Advanced Ceramic Processing*. InTech, November 2015.
- [27] Abdul Aabid and S. A. Khan. Optimization of Heat Transfer on Thermal Barrier Coated Gas Turbine Blade. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 370 :012022, May 2018.
- [28] Jean Lemaitre and Rodrigue Desmorat. *Engineering damage mechanics : ductile, creep, fatigue and brittle failures*. Springer, 2005.
- [29] F. B. Garrett and C. Yaker. Relation of Engine Turbine-Blade Life to Stress-Rupture Properties of the Alloys, Stellite 21, Hastelloy B, Cast S-816, Forged S-816, X-40, Nimonic 80, Refractaloy 26, N-155, and Inconel X. 1951.
- [30] H. J. Dai, J. C. Gebelin, M. Newell, R. C. Reed, N. D'Souza, P. D. Brown, and H. B. Dong. Grain selection during solidification in spiral grain selector. *Superalloys 2008*, 367, 2008.

- [31] Madeleine Durand-Charre. *La microstructure des aciers et des fontes : genèse et interprétation*. EDP Sciences, 2012.
- [32] Jien-Wei Yeh. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. *JOM*, 65(12) :1759–1771, December 2013.
- [33] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, and E.P. George. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(7) :2628–2638, April 2013.
- [34] D.B. Miracle and O.N. Senkov. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122 :448–511, January 2017.
- [35] Duancheng Ma, Blazej Grabowski, Fritz Körmann, Jörg Neugebauer, and Dierk Raabe. Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy : Importance of entropy contributions beyond the configurational one. *Acta Materialia*, 100 :90–97, November 2015.
- [36] Qing Jiang and Zi Wen. *Thermodynamics of materials*. Higher Education Press/Springer-Verlag, Beijing ; Heidelberg, 2011.
- [37] F. Zhang, C. Zhang, S.L. Chen, J. Zhu, W.S. Cao, and U.R. Kattner. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations. *Calphad*, 45 :1–10, June 2014.
- [38] O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, and C. Woodward. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases. *Nature Communications*, 6(1), May 2015.
- [39] Heng-Wei Luan, Yang Shao, Jin-Feng Li, Wen-Lue Mao, Zhi-Dong Han, Chunlin Shao, and Ke-Fu Yao. Phase stabilities of high entropy alloys. *Scripta Materialia*, 179 :40–44, April 2020.
- [40] M. Claudia Troparevsky, James R. Morris, Paul R.C. Kent, Andrew R. Lupini, and G. Malcolm Stocks. Criteria for Predicting the Formation of Single-Phase High-Entropy Alloys. *Physical Review X*, 5(1), March 2015.
- [41] Guillaume Bracq, Mathilde Laurent-Brocq, Loïc Perrière, Rémy Pirès, Jean-Marc Joubert, and Ivan Guillot. The fcc solid solution stability in the Co-Cr-Fe-Mn-Ni multi-component system. *Acta Materialia*, 128 :327–336, April 2017.
- [42] A. Abu-Odeh, E. Galvan, T. Kirk, H. Mao, Q. Chen, P. Mason, R. Malak, and R. Arróyave. Efficient exploration of the High Entropy Alloy composition-phase space. *Acta Materialia*, 152 :41–57, June 2018.
- [43] Stéphane Gorsse and Oleg Senkov. About the Reliability of CALPHAD Predictions in Multicomponent Systems. *Entropy*, 20(12) :899, November 2018.
- [44] Gautier Huser, Ibrahim Demirci, Loïc Perrière, Ivan Guillot, Pascal Aubry, Emmanuel Rigal, and Hicham Maskrot. Direct Laser Deposition of HEAs/CCAs alloys as new cobalt free hard facing material in nuclear equipment. *à paraître*.
- [45] J.-P. Couzinié and G. Dirras. Body-centered cubic high-entropy alloys : From processing to underlying deformation mechanisms. *Materials Characterization*, 147 :533–544, January 2019.

- [46] Franck Tancret, Isaac Toda-Caraballo, Edern Menou, and Pedro Eduardo Jose Rivera Díaz-Del-Castillo. Designing high entropy alloys employing thermodynamics and Gaussian process statistical analysis. *Materials & Design*, 115 :486–497, February 2017.
- [47] Edern Menou, Isaac Toda-Caraballo, Pedro Eduardo Jose Rivera-Díaz-del Castillo, Camille Pineau, Emmanuel Bertrand, Gérard Ramstein, and Franck Tancret. Evolutionary design of strong and stable high entropy alloys using multi-objective optimisation based on physical models, statistics and thermodynamics. *Materials & Design*, 143 :185–195, April 2018.
- [48] Jien-Wei Yeh. Recent progress in high entropy alloys. *Ann. Chim. Sci. Mat*, 31(6) :633–648, 2006.
- [49] Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, and P.K. Liaw. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys. *Advanced Engineering Materials*, 10(6) :534–538, June 2008.
- [50] L.R. Owen, E.J. Pickering, H.Y. Playford, H.J. Stone, M.G. Tucker, and N.G. Jones. An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 122 :11–18, January 2017.
- [51] Y. Tong, K. Jin, H. Bei, J.Y.P. Ko, D.C. Pagan, Y. Zhang, and F.X. Zhang. Local lattice distortion in NiCoCr, FeCoNiCr and FeCoNiCrMn concentrated alloys investigated by synchrotron X-ray diffraction. *Materials & Design*, 155 :1–7, October 2018.
- [52] Yang Tong, Shijun Zhao, Hongbin Bei, Takeshi Egami, Yanwen Zhang, and Fuxiang Zhang. Severe local lattice distortion in Zr- and/or Hf-containing refractory multi-principal element alloys. *Acta Materialia*, 183 :172–181, January 2020.
- [53] Sergiy V. Divinski, Olga A. Lukianova, Gerhard Wilde, Anuj Dash, Neelamegan Esakkiraja, and Alope Paul. High-Entropy Alloys : Diffusion. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2020.
- [54] Neelamegan Esakkiraja, Keerti Pandey, Anuj Dash, and Alope Paul. Pseudo-binary and pseudo-ternary diffusion couple methods for estimation of the diffusion coefficients in multicomponent systems and high entropy alloys. *Philosophical Magazine*, 99(18) :2236–2264, September 2019.
- [55] K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, and J.-W. Yeh. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(13) :4887–4897, August 2013.
- [56] Alope Paul. Comments on “Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys” by K.Y. Tsai, M.H. Tsai and J.W. Yeh, *Acta Materialia* 61 (2013) 4887–4897. *Scripta Materialia*, 135 :153–157, July 2017.
- [57] Kun-Yo Tsai, Ming-Hung Tsai, and Jien-Wei Yeh. Reply to comments on “Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys” by K.Y. Tsai, M.H. Tsai and J.W. Yeh, *Acta Materialia* 61 (2013) 4887–4897. *Scripta Materialia*, 135 :158–159, July 2017.
- [58] Sergiy V. Divinski, Alexander V. Pokoev, Neelamegan Esakkiraja, and Alope Paul. A mystery of” sluggish diffusion” in high-entropy alloys : the truth or a myth? In *Diffusion Foundations*, volume 17, pages 69–104. Trans Tech Publ, 2018.

- [59] M. Vaidya, S. Trubel, B.S. Murty, G. Wilde, and S.V. Divinski. Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 688 :994–1001, December 2016.
- [60] M. Vaidya, K.G. Pradeep, B.S. Murty, G. Wilde, and S.V. Divinski. Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. *Acta Materialia*, 146 :211–224, March 2018.
- [61] Josua Kottke, Mathilde Laurent-Brocq, Adnan Fareed, Daniel Gaertner, Loïc Perrière, Łukasz Rogal, Sergiy V. Divinski, and Gerhard Wilde. Tracer diffusion in the Ni–CoCrFeMn system : Transition from a dilute solid solution to a high entropy alloy. *Scripta Materialia*, 159 :94–98, January 2019.
- [62] Chuan Zhang, Fan Zhang, Ke Jin, Hongbin Bei, Shuanglin Chen, Weisheng Cao, Jun Zhu, and Duchao Lv. Understanding of the Elemental Diffusion Behavior in Concentrated Solid Solution Alloys. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 38(4) :434–444, August 2017.
- [63] Juliusz Dabrowa, Marek Zajusz, Witold Kucza, Grzegorz Cieslak, Katarzyna Berent, Tomasz Czeppe, Tadeusz Kulik, and Marek Danielewski. Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 783 :193–207, April 2019.
- [64] Juliusz Dabrowa and Marek Danielewski. State-of-the-Art Diffusion Studies in the High Entropy Alloys. *Metals*, 10(3) :347, March 2020.
- [65] Tom Keil, Enrico Bruder, and Karsten Durst. Exploring the compositional parameter space of high-entropy alloys using a diffusion couple approach. *Materials & Design*, 176 :107816, August 2019.
- [66] Mathilde Laurent-Brocq, Loïc Perrière, Rémy Pirès, Frédéric Prima, Philippe Vermaut, and Yannick Champion. From diluted solid solutions to high entropy alloys : On the evolution of properties with composition of multi-components alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 696 :228–235, June 2017.
- [67] G. Bracq, M. Laurent-Brocq, C. Varvenne, L. Perrière, W.A. Curtin, J.-M. Joubert, and I. Guillot. Combining experiments and modeling to explore the solid solution strengthening of high and medium entropy alloys. *Acta Materialia*, 177 :266–279, September 2019.
- [68] Oleg N. Senkov, Daniel B. Miracle, Kevin J. Chaput, and Jean-Philippe Couzinie. Development and exploration of refractory high entropy alloys—A review. *Journal of Materials Research*, 33(19) :3092–3128, October 2018.
- [69] O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, D.B. Miracle, and C.F. Woodward. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(20) :6043–6048, May 2011.
- [70] F. Otto, A. Dlouhý, Ch. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, and E.P. George. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 61(15) :5743–5755, September 2013.

- [71] A. Gali and E.P. George. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*, 39 :74–78, August 2013.
- [72] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, and R. O. Ritchie. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 345(6201) :1153–1158, September 2014.
- [73] ZiJiao Zhang, M. M. Mao, Jiangwei Wang, Bernd Gludovatz, Ze Zhang, Scott X. Mao, Easo P. George, Qian Yu, and Robert O. Ritchie. Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi. *Nature Communications*, 6(1), December 2015.
- [74] Shuo Huang, Wei Li, Song Lu, Fuyang Tian, Jiang Shen, Erik Holmström, and Levente Vitos. Temperature dependent stacking fault energy of FeCrCoNiMn high entropy alloy. *Scripta Materialia*, 108 :44–47, November 2015.
- [75] Y.H. Zhang, Y. Zhuang, A. Hu, J.J. Kai, and C.T. Liu. The origin of negative stacking fault energies and nano-twin formation in face-centered cubic high entropy alloys. *Scripta Materialia*, 130 :96–99, March 2017.
- [76] Z. Wu, H. Bei, G.M. Pharr, and E.P. George. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures. *Acta Materialia*, 81 :428–441, December 2014.
- [77] Dong-Hyun Lee, Moo-Young Seok, Yakai Zhao, In-Chul Choi, Junyang He, Zhaoping Lu, Jin-Yoo Suh, Upadrasta Ramamurty, Megumi Kawasaki, Terence G. Langdon, and Jae-il Jang. Spherical nanoindentation creep behavior of nanocrystalline and coarse-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 109 :314–322, May 2016.
- [78] M.T. Tsai, J.C. Huang, P.H. Lin, T.Y. Liu, Y.C. Liao, Jason S.C. Jang, S.X. Song, and T.G. Nieh. Creep of face-centered-cubic {111} and {100} grains in FeCoNiCrMn and FeCoNiCrMn Al alloys : Orientation and solid solution effects. *Intermetallics*, 103 :88–96, December 2018.
- [79] You Bin Kang, Sang Hoon Shim, Kap Ho Lee, and Sun Ig Hong. Dislocation creep behavior of CoCrFeMnNi high entropy alloy at intermediate temperatures. *Materials Research Letters*, 6(12) :689–695, December 2018.
- [80] J.Y. He, C. Zhu, D.Q. Zhou, W.H. Liu, T.G. Nieh, and Z.P. Lu. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures. *Intermetallics*, 55 :9–14, December 2014.
- [81] Atul H. Chokshi. High temperature deformation in fine grained high entropy alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 210 :152–161, May 2018.
- [82] F. Otto, A. Dlouhý, K.G. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler, and E.P. George. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Materialia*, 112 :40–52, June 2016.
- [83] Kap Ho Lee, Soon-Ku Hong, and Sun Ig Hong. Precipitation and decomposition in CoCrFeMnNi high entropy alloy at intermediate temperatures under creep conditions. *Materialia*, 8 :100445, December 2019.

- [84] Christian Gadelmeier, Sebastian Haas, Tim Lienig, Anna Manzoni, Michael Feuerbacher, and Uwe Glatzel. Temperature Dependent Solid Solution Strengthening in the High Entropy Alloy CrMnFeCoNi in Single Crystalline State. *Metals*, 10(11) :1412, October 2020.
- [85] Di Xie, Rui Feng, Peter K. Liaw, Hongbin Bei, and Yanfei Gao. Tensile creep behavior of an equiatomic CoCrNi medium entropy alloy. *Intermetallics*, 121 :106775, June 2020.
- [86] Farghalli A. Mohamed and Terence G. Langdon. The transition from dislocation climb to viscous glide in creep of solid solution alloys. *Acta Metallurgica*, 22, 1974.
- [87] Jens Freudenberger, David Rafaja, David Geissler, Lars Giebeler, Christiane Ullrich, Alexander Kauffmann, Martin Heilmaier, and Kornelius Nielsch. Face centred cubic multi-component equiatomic solid solutions in the Au-Cu-Ni-Pd-Pt system. *Metals*, 7(4) :135, 2017.
- [88] F. Thiel, D. Geissler, K. Nielsch, A. Kauffmann, S. Seils, M. Heilmaier, D. Utt, K. Albe, M. Motylenko, and D. Rafaja. Origins of strength and plasticity in the precious metal based high-entropy alloy AuCuNiPdPt. *Acta Materialia*, 185 :400–411, 2020.
- [89] Georges Saada. *L'état métallique : déformation plastique*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [90] L. Lilensten, J.-P. Couzinié, L. Perrière, A. Hocini, C. Keller, G. Dirras, and I. Guillot. Study of a bcc multi-principal element alloy : Tensile and simple shear properties and underlying deformation mechanisms. *Acta Materialia*, 142 :131–141, January 2018.
- [91] Stéphane Gorsse, Jean-Philippe Couzinié, and D.B. Miracle. From high-entropy alloys to complex concentrated alloys. *C. R. Physique*, 2018.
- [92] K. Matusiak, K. Berent, M. Marciszko, and J. Cieslak. The experimental and theoretical study on influence of Al and Cu contents on phase abundance changes in Al Cu FeCrNiCo HEA system. *Journal of Alloys and Compounds*, 790 :837–846, June 2019.
- [93] J.Y. He, W.H. Liu, H. Wang, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, and Z.P. Lu. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system. *Acta Materialia*, 62 :105–113, January 2014.
- [94] W.H. Liu, Z.P. Lu, J.Y. He, J.H. Luan, Z.J. Wang, B. Liu, Yong Liu, M.W. Chen, and C.T. Liu. Ductile CoCrFeNiMox high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases. *Acta Materialia*, 116 :332–342, September 2016.
- [95] G. Laplanche, S. Berglund, C. Reinhart, A. Kostka, F. Fox, and E.P. George. Phase stability and kinetics of sigma-phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 161 :338–351, December 2018.
- [96] Wei Fang, Haoyang Yu, Ruobin Chang, Xin Zhang, Puguang Ji, Baoxi Liu, Jia Li, Xuanhui Qu, Ye Liu, and Fuxing Yin. Microstructure and mechanical properties of Cr-rich Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys designed by valence electron concentration. *Materials Chemistry and Physics*, 238 :121897, December 2019.

- [97] G. A. Salishchev, M. A. Tikhonovsky, D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov, A. V. Kuznetsov, I. V. Kolodiy, A. S. Tortika, and O. N. Senkov. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system. *Journal of Alloys and Compounds*, 591 :11–21, 2014.
- [98] Upender Sunkari, S. R. Reddy, B. D. S. Rathod, D. Kumar, R. Saha, S. Chatterjee, and P. P. Bhattacharjee. Tuning nanostructure using thermo-mechanical processing for enhancing mechanical properties of complex intermetallic containing CoCrFeNi₂. Inbx high entropy alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 769 :138489, 2020.
- [99] Feng He, Da Chen, Bin Han, Qingfeng Wu, Zhijun Wang, Shaolou Wei, Daixiu Wei, Jincheng Wang, C.T. Liu, and Ji-jung Kai. Design of D022 superlattice with superior strengthening effect in high entropy alloys. *Acta Materialia*, 167 :275–286, April 2019.
- [100] S. Dasari, A. Jagetia, Y.-J. Chang, V. Soni, B. Gwalani, S. Gorsse, A.-C. Yeh, and R. Banerjee. Engineering multi-scale B2 precipitation in a heterogeneous FCC based microstructure to enhance the mechanical properties of a al_{0.5}co_{1.5}cr₁feni_{1.5} high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 830 :154707, July 2020.
- [101] Naixie Zhou, Sicong Jiang, Timothy Huang, Mingde Qin, Tao Hu, and Jian Luo. Single-phase high-entropy intermetallic compounds (HEICs) : bridging high-entropy alloys and ceramics. *Science Bulletin*, 64(12) :856–864, 2019.
- [102] H. M. Daoud, A. Manzoni, R. Völkl, N. Wanderka, and U. Glatzel. Microstructure and Tensile Behavior of Al₈Co₁₇Cr₁₇Cu₈Fe₁₇Ni₃₃ (at.%) High-Entropy Alloy. *JOM*, 65(12) :1805–1814, December 2013.
- [103] A. Yeh, Tk Tsao, Yj Chang, Kc Chang, Jw Yeh, Ms Chiou, Sr Jian, Cm Kuo, Wr Wang, and H Murakami. Developing New Type of High Temperature Alloys – High Entropy Superalloys. *International Journal of Metallurgical & Materials Engineering*, 1(1), June 2015.
- [104] A. S. Wilson. Formation and effect of topologically close-packed phases in nickel-base superalloys. *Materials Science and Technology*, 33(9) :1108–1118, June 2017.
- [105] H. M. Daoud, A. M. Manzoni, N. Wanderka, and U. Glatzel. High-Temperature Tensile Strength of Al₁₀Co₂₅Cr₈Fe₁₅Ni₃₆Ti₆ Compositionally Complex Alloy (High-Entropy Alloy). *JOM*, 67(10) :2271–2277, October 2015.
- [106] J.Y. He, H. Wang, Y. Wu, X.J. Liu, H.H. Mao, T.G. Nieh, and Z.P. Lu. Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys. *Intermetallics*, 79 :41–52, December 2016.
- [107] Bin Han, Jie Wei, Yang Tong, Da Chen, Yilu Zhao, Jing Wang, Feng He, Tao Yang, Can Zhao, Yasuo Shimizu, Koji Inoue, Yasuyoshi Nagai, Alice Hu, Chain Tsuan Liu, and Ji Jung Kai. Composition evolution of γ' nanoparticles in the Ti-doped CoFeCrNi high entropy alloy. *Scripta Materialia*, 148 :42–46, April 2018.
- [108] Feng He, Zhijun Wang, Bin Han, Qingfeng Wu, Da Chen, Junjie Li, Jincheng Wang, C.T. Liu, and J.J. Kai. Solid solubility, precipitates, and stacking fault energy of micro-

- alloyed CoCrFeNi high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 769 :490–502, November 2018.
- [109] Da Chen, Feng He, Bin Han, Qingfeng Wu, Yang Tong, Yilu Zhao, Zhijun Wang, Jincheng Wang, and Ji-jung Kai. Synergistic effect of Ti and Al on L12-phase design in CoCrFeNi-based high entropy alloys. *Intermetallics*, 110 :106476, July 2019.
- [110] Y.L. Zhao, T. Yang, Y. Tong, J. Wang, J.H. Luan, Z.B. Jiao, D. Chen, Y. Yang, A. Hu, C.T. Liu, and J.-J. Kai. Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy. *Acta Materialia*, 138 :72–82, October 2017.
- [111] T. Yang, Y. L. Zhao, Y. Tong, Z. B. Jiao, J. Wei, J. X. Cai, X. D. Han, D. Chen, A. Hu, and J. J. Kai. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys. *Science*, 362(6417) :933–937, 2018.
- [112] Yao-Jen Chang and An-Chou Yeh. The evolution of microstructures and high temperature properties of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 653 :379–385, December 2015.
- [113] B. Gwalani, V. Soni, D. Choudhuri, M. Lee, J.Y. Hwang, S.J. Nam, H. Ryu, S.H. Hong, and R. Banerjee. Stability of ordered L1 2 and B 2 precipitates in face centered cubic based high entropy alloys - Al 0.3 CoFeCrNi and Al 0.3 CuFeCrNi 2. *Scripta Materialia*, 123 :130–134, October 2016.
- [114] An-Chou Yeh, Yao-Jen Chang, Che-Wei Tsai, Yen-Chun Wang, Jien-Wei Yeh, and Chen-Ming Kuo. On the Solidification and Phase Stability of a Co-Cr-Fe-Ni-Ti High-Entropy Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45(1) :184–190, January 2014.
- [115] Z.G. Wang, W. Zhou, L.M. Fu, J.F. Wang, R.C. Luo, X.C. Han, B. Chen, and X.D. Wang. Effect of coherent L1 2 nanoprecipitates on the tensile behavior of a fcc-based high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering : A*, 696 :503–510, June 2017.
- [116] Bharat Gwalani, Stéphane Gorsse, Vishal Soni, Matthew Carl, Nathen Ley, Jesse Smith, Aditya V. Ayyagari, Yufeng Zheng, Marcus Young, Rajiv S. Mishra, and R. Banerjee. Role of copper on L12 precipitation strengthened fcc based high entropy alloy. *Materialia*, 6 :100282, June 2019.
- [117] Y.L. Zhao, T. Yang, J.H. Zhu, D. Chen, Y. Yang, A. Hu, C.T. Liu, and J.-J. Kai. Development of high-strength Co-free high-entropy alloys hardened by nanosized precipitates. *Scripta Materialia*, 148 :51–55, April 2018.
- [118] Anna M. Manzoni, Haneen M. Daoud, Rainer Voelkl, Uwe Glatzel, and Nelia Wanderka. Influence of W, Mo and Ti trace elements on the phase separation in $\text{Al}_8\text{Co}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{33}$ based high entropy alloy. *Ultramicroscopy*, 159 :265–271, December 2015.
- [119] Te-Kang Tsao, An-Chou Yeh, Chen-Ming Kuo, Koji Takehi, Hideyuki Murakami, Jien-Wei Yeh, and Sheng-Rui Jian. The High Temperature Tensile and Creep Behaviors of High Entropy Superalloy. *Scientific Reports*, 7(1), December 2017.

- [120] Stoichko Antonov, Martin Detrois, and Sammy Tin. Design of Novel Precipitate-Strengthened Al-Co-Cr-Fe-Nb-Ni High-Entropy Superalloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49(1) :305–320, January 2018.
- [121] Y.L. Zhao, T. Yang, Y.R. Li, L. Fan, B. Han, Z.B. Jiao, D. Chen, C.T. Liu, and J.J. Kai. Superior high-temperature properties and deformation-induced planar faults in a novel L12-strengthened high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 188 :517–527, April 2020.
- [122] Hanlin Peng, Ling Hu, Liejun Li, Jixiang Gao, and Qi Zhang. On the correlation between L12 nanoparticles and mechanical properties of $(\text{NiCo})_{52+2x}(\text{AlTi})_{4+2x}\text{Fe}_{29-4x}\text{Cr}_{15}$ ($x=0-4$) high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 817 :152750, March 2020.
- [123] Kaisheng Ming, Xiaofang Bi, and Jian Wang. Realizing strength-ductility combination of coarse-grained Al 0.2 Co 1.5 CrFeNi 1.5 Ti 0.3 alloy via nano-sized, coherent precipitates. *International Journal of Plasticity*, 100 :177–191, January 2018.
- [124] Xi Bai, Wei Fang, Ruobin Chang, Haoyang Yu, Xin Zhang, and Fuxing Yin. Effects of Al and Ti additions on precipitation behavior and mechanical properties of $\text{Co}_{35}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{40-x}\text{Ni}_x$ TRIP high entropy alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 767 :138403, November 2019.
- [125] Shaik Adil, M.V. Suraj, Lava Kumar Pillari, Soumya Sridar, M. Nagini, K.G. Pradeep, and B.S. Murty. On the effect of Fe in L12 strengthened Al–Co–Cr–Fe–Ni–Ti complex concentrated alloy. *Materialia*, 14 :100909, December 2020.
- [126] Y.Y. Zhao, H.W. Chen, Z.P. Lu, and T.G. Nieh. Thermal stability and coarsening of coherent particles in a precipitation-hardened $(\text{NiCoFeCr})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 147 :184–194, April 2018.
- [127] Prafull Pandey, Sanjay Kashyap, Dhanalakshmi Palanisamy, Amit Sharma, and Kamano Chattopadhyay. On the high temperature coarsening kinetics of γ' precipitates in a high strength $\text{Co}_{37.6}\text{Ni}_{35.4}\text{Al}_{9.9}\text{Mo}_{4.9}\text{Cr}_{5.9}\text{Ta}_{2.8}\text{Ti}_{3.5}$ fcc-based high entropy alloy. *Acta Materialia*, 177 :82–95, September 2019.
- [128] T. Yang, Y.L. Zhao, L. Fan, J. Wei, J.H. Luan, W.H. Liu, C. Wang, Z.B. Jiao, J.J. Kai, and C.T. Liu. Control of nanoscale precipitation and elimination of intermediate-temperature embrittlement in multicomponent high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 189 :47–59, May 2020.
- [129] G. Laplanche, U. F. Volkert, G. Eggeler, and E. P. George. Oxidation Behavior of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy. *Oxidation of Metals*, 85(5-6) :629–645, June 2016.
- [130] B.A. Pint, J.R. DiStefano, and I.G. Wright. Oxidation resistance : One barrier to moving beyond Ni-base superalloys. *Materials Science and Engineering : A*, 415(1-2) :255–263, January 2006.
- [131] K. A. Christofidou, N. G. Jones, M. C. Hardy, and H. J. Stone. The Oxidation Behaviour of Alloys Based on the Ni–Co–Al–Ti–Cr System. *Oxidation of Metals*, 85(3-4) :443–458, April 2016.

- [132] H. L. Lukas, Suzana G. Fries, and Bo Sundman. *Computational thermodynamics : the CALPHAD method*. Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 2007. OCLC : ocm85829278.
- [133] Huahai Mao, Hai-Lin Chen, and Qing Chen. TCHEA1 : A Thermodynamic Database Not Limited for “High Entropy” Alloys. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 38(4) :353–368, August 2017.
- [134] TCHEA3 : TCS High Entropy Alloy Database. [accessed].
- [135] J. Rodriguez-Carvajal. FULLPROF : A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, France :127, 1990.
- [136] Norbert Broll. *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Ed. Techniques Ingénieur, 1996.
- [137] Gilbert Saporta. *Probabilités, analyse des données et statistique*. Editions Technip, Paris, 2008. OCLC : 890549134.
- [138] *Test Method for Microindentation Hardness of Materials*. ASTM International.
- [139] T. Rieger, J.-M. Joubert, M. Laurent-Brocq, L. Perrière, I. Guillot, and J.-P. Couzinié. Study of the FCC+L12 two-phase region in complex concentrated alloys based on the Al–Co–Cr–Fe–Ni–Ti system. *Materialia*, 14 :100905, December 2020.
- [140] Ian T. Jolliffe and Jorge Cadima. Principal component analysis : a review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2065) :20150202, April 2016.
- [141] C.Y. Cui, Y.F. Gu, D.H. Ping, and H. Harada. Phase constituents in Ni–Al–Co–Ti quaternary alloys. *Intermetallics*, 16(7) :910–916, July 2008.
- [142] N. Dupin, I. Ansara, and Bo Sundman. Thermodynamic re-assessment of the ternary system Al–Cr–Ni. *Calphad*, 25(2) :279–298, 2001.
- [143] Christopher H. Zenk, Ivan Povstugar, Rui Li, Fernando Rinaldi, Steffen Neumeier, Dierk Raabe, and Mathias Göken. A novel type of Co–Ti–Cr-base γ/γ' superalloys with low mass density. *Acta Materialia*, 135 :244–251, August 2017.
- [144] James P. Minshull, Steffen Neumeier, Matthew G. Tucker, and Howard J. Stone. Al–L12 Structures in the Al–Co–Ni–Ti Quaternary Phase System. *Advanced Materials Research*, 278 :399–404, July 2011.
- [145] F. J. J. Van Loo and G. F. Bastin. Phase relations and diffusion paths in the Ti–Ni–Co system at 900° C. *Journal of the Less Common Metals*, 81(1) :61–69, 1981.
- [146] Paola Riani, Katarzyna Sufryd, and Gabriele Cacciamani. Critical assessment and experimental investigation of Co–Ni–Ti phase equilibria. *Calphad*, 44 :26–38, March 2014.
- [147] Chenyang Zhou, Cuiping Guo, Jingbo Li, Changrong Li, and Zhenmin Du. Experimental investigations of the Co–Ni–Ti system : Liquidus surface projection and isothermal section at 1373 K. *Journal of Alloys and Compounds*, 754 :268–282, July 2018.

- [148] Chenyang Zhou, Cuiping Guo, Changrong Li, and Zhenmin Du. Experimental determination and thermodynamic assessment of the Co–Ni–Ti system. *Calphad*, 63 :61–76, December 2018.
- [149] S.C.H. Llewelyn, K.A. Christofidou, V.J. Araullo-Peters, N.G. Jones, M.C. Hardy, E.A. Marquis, and H.J. Stone. The effect of Ni :Co ratio on the elemental phase partitioning in γ - γ' Ni-Co-Al-Ti-Cr alloys. *Acta Materialia*, 131 :296–304, June 2017.
- [150] J.Y. He, H. Wang, H.L. Huang, X.D. Xu, M.W. Chen, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, K. An, and Z.P. Lu. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties. *Acta Materialia*, 102 :187–196, January 2016.
- [151] Takao Murakumo, Toshiharu Kobayashi, Yutaka Koizumi, and Hiroshi Harada. Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various γ' volume fraction. *Acta Materialia*, 52(12) :3737–3744, July 2004.
- [152] M.J. Yao, E. Welsch, D. Ponge, S.M.H. Haghghat, S. Sandlöbes, P. Choi, M. Herbig, I. Bleskov, T. Hickel, M. Lipinska-Chwalek, P. Shanthraj, C. Scheu, S. Zaefferer, B. Gault, and D. Raabe. Strengthening and strain hardening mechanisms in a precipitation-hardened high-Mn lightweight steel. *Acta Materialia*, 140 :258–273, November 2017.
- [153] Peter Willis Voorhees. Ostwald ripening of two-phase mixtures. *Annual Review of Materials Science*, 22(1) :197–215, 1992.
- [154] Ilya M. Lifshitz and Vitaly V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of physics and chemistry of solids*, 19(1-2) :35–50, 1961.
- [155] Carl Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 65(7-8) :581–591, 1961.
- [156] T. Philippe and P.W. Voorhees. Ostwald ripening in multicomponent alloys. *Acta Materialia*, 61(11) :4237–4244, June 2013.
- [157] A. Baldan. Review progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I : Ostwald ripening theories. *Journal of materials science*, 37(11) :2171–2202, 2002.
- [158] C. K. L. Davies, P. Nash, and R. N. Stevens. The effect of volume fraction of precipitate on Ostwald ripening. *Acta metallurgica*, 28(2) :179–189, 1980.
- [159] Alan J. Ardell and Vidvuds Ozolins. Trans-interface diffusion-controlled coarsening. *Nature Materials*, 4(4) :309–316, April 2005.
- [160] Alan J. Ardell. Trans-interface-diffusion-controlled coarsening of γ' precipitates in ternary Ni–Al–Cr alloys. *Acta Materialia*, 61(20) :7828–7840, December 2013.
- [161] Alan J. Ardell. Trans-interface-diffusion-controlled coarsening of γ' particles in Ni–Al alloys : commentaries and analyses of recent data. *Journal of Materials Science*, 55(29) :14588–14610, October 2020.

- [162] M. E. Thompson, C. S. Su, and Peter W. Voorhees. The equilibrium shape of a misfitting precipitate. *Acta metallurgica et materialia*, 42(6) :2107–2122, 1994.
- [163] A.M. Irisarri, J.J Urcola, and M. Fuentes. Kinetics of growth of γ' -precipitates in Ni-6.75al alloy. *Mater. Sci. Technol.*, 1 :516–519, 1985.
- [164] C. S. Jayanth and P. Nash. Experimental evaluation of particle coarsening theories. *Materials science and technology*, 6(5) :405–414, 1990.
- [165] S. Meher, S. Nag, J. Tiley, A. Goel, and R. Banerjee. Coarsening kinetics of γ' precipitates in cobalt-base alloys. *Acta Materialia*, 61(11) :4266–4276, June 2013.
- [166] P. K. Footner and B. P. Richards. Long—term growth of superalloy γ' particles. *Journal of Materials Science*, 17(7) :2141–2153, 1982.
- [167] J. Lapin, M. Gebura, T. Pelachová, and M. Nazmy. Coarsening kinetics of cuboidal γ' precipitates in single crystal nickel base superalloy CMSX-4. *Kovove Mater*, 46 :313–322, 2008.
- [168] Feng He, Kaiwei Zhang, Guma Yeli, Yang Tong, Daixiu Wei, Junjie Li, Zhijun Wang, Jincheng Wang, and Ji-jung Kai. Anomalous effect of lattice misfit on the coarsening behavior of multicomponent L12 phase. *Scripta Materialia*, 183 :111–116, July 2020.
- [169] Hanlin Peng, Ling Hu, Liejun Li, and Weipeng Zhang. Ripening of L12 nanoparticles and their effects on mechanical properties of Ni₂₈Co₂₈Fe₂₁Cr₁₅Al₄Ti₄ high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 772 :138803, January 2020.
- [170] Juliusz Dabrowa, Witold Kucza, Grzegorz Cieślak, Tadeusz Kulik, Marek Danielewski, and Jien-Wei Yeh. Interdiffusion in the FCC-structured Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys : Experimental studies and numerical simulations. *Journal of Alloys and Compounds*, 674 :455–462, July 2016.
- [171] S. B. Jung, T. Yamane, Y. Minamino, K. Hirao, H. Araki, and S. Saji. Interdiffusion and its size effect in nickel solid solutions of Ni-Co, Ni-Cr and Ni-Ti systems. *Journal of materials science letters*, 11(20) :1333–1337, 1992.
- [172] K. G. Wang, M. E. Glicksman, and K. Rajan. Modeling and simulation for phase coarsening : A comparison with experiment. *Physical Review E*, 69(6), June 2004.
- [173] Ben A. Pletcher, Ke-Gang Wang, and Martin E. Glicksman. Ostwald ripening in Al-Li alloys : A test of theory. *International journal of materials research*, 103(11) :1289–1293, 2012.
- [174] G. Kaptay. On the interfacial energy of coherent interfaces. *Acta Materialia*, 60(19) :6804–6813, November 2012.
- [175] Bernd Reppich. Some new aspects concerning particle hardening mechanisms in γ' precipitating Ni-base alloys—I. Theoretical concept. *Acta Metallurgica*, 30(1) :87–94, 1982.
- [176] Bernd Reppich, Peter Schepp, and Günter Wehner. Some new aspects concerning particle hardening mechanisms in γ' precipitating nickel-base alloys—II. Experiments. *Acta Metallurgica*, 30(1) :95–104, 1982.

- [177] LM Brown and RK Ham. Dislocation-particle interactions. *Strengthening methods in crystals*, 1971.
- [178] A. J. Ardell. Precipitation hardening. *Metallurgical Transactions A*, 16(12) :2131–2165, December 1985.
- [179] G. Laplanche, P. Gadaud, C. Bärsch, K. Demtröder, C. Reinhart, J. Schreuer, and E.P. George. Elastic moduli and thermal expansion coefficients of medium-entropy subsystems of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 746 :244–255, May 2018.
- [180] M. Dodaran, A. Hemmasian Ettefagh, S.M. Guo, M.M. Khonsari, W.J. Meng, N. Shamsaei, and S. Shao. Effect of alloying elements on the γ' antiphase boundary energy in Ni-base superalloys. *Intermetallics*, 117 :106670, February 2020.
- [181] Roger C Reed. *The superalloys : fundamentals and applications*. Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York, 2006. OCLC : 161820220.
- [182] J. Sato. Cobalt-Base High-Temperature Alloys. *Science*, 312(5770) :90–91, April 2006.
- [183] C.H. Zenk, S. Neumeier, H.J. Stone, and M. Göken. Mechanical properties and lattice misfit of γ/γ' strengthened Co-base superalloys in the Co–W–Al–Ti quaternary system. *Intermetallics*, 55 :28–39, December 2014.
- [184] Songge Yang, Jun Lu, Fangzhou Xing, Lijun Zhang, and Yu Zhong. Revisit the VEC rule in high entropy alloys (HEAs) with high-throughput CALPHAD approach and its applications for material design-A case study with Al-Co-Cr-Fe-Ni system. *Acta Materialia*, April 2020.
- [185] Sheng Guo, Chun Ng, Jian Lu, and C. T. Liu. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, 109(10) :103505, May 2011.
- [186] 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*, 18(9) :1779–1789, September 2010.
- [187] C. Niu, A.J. Zaddach, C.C. Koch, and D.L. Irving. First principles exploration of near-equiatomic NiFeCrCo high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 672 :510–520, July 2016.
- [188] X. Yang and Y. Zhang. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3) :233–238, February 2012.
- [189] Sheng Guo, Qiang Hu, Chun Ng, and C.T. Liu. More than entropy in high-entropy alloys : Forming solid solutions or amorphous phase. *Intermetallics*, 41 :96–103, October 2013.
- [190] Anna Manzoni, Sheela Singh, Haneen Daoud, Robert Popp, Rainer Völkl, Uwe Glatzel, and Nelia Wanderka. On the Path to Optimizing the Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti High Entropy Alloy Family for High Temperature Applications. *Entropy*, 18(4) :104, March 2016.

- [191] Anna Manzoni, Sebastian Haas, Haneen Daoud, Uwe Glatzel, Christiane Förster, and Nelia Wanderka. Tensile Behavior and Evolution of the Phases in the Al₁₀Co₂₅Cr₈Fe₁₅Ni₃₆Ti₆ Compositionally Complex/High Entropy Alloy. *Entropy*, 20(9) :646, August 2018.
- [192] Lu Zhang, Yang Zhou, Xi Jin, Xingyu Du, and Bangsheng Li. The microstructure and high-temperature properties of novel nano precipitation-hardened face centered cubic high-entropy superalloys. *Scripta Materialia*, 146 :226–230, March 2018.

Résumé

La thèse s'inscrit dans le cadre de la recherche et du développement d'une nouvelle classe d'alliages métalliques pour les turbines à basse pression présentes dans le dernier étage des turboréacteurs. Les Alliages à Haute Entropie (AHEs) forment des solutions solides hautement substituées et sont considérés comme des candidats potentiels pour devenir la matrice d'alliages renforcés par précipitation. Dans ce cadre-là, les alliages comportant une matrice cubique à faces centrées (cfc) et une phase ordonnée de structure $L1_2$ ont été étudiés dans le système sénaire Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni. L'objectif de cette étude est d'obtenir une meilleure compréhension du rôle de la composition chimique sur la stabilité des phases et sur les propriétés à haute température de cette classe d'alliages. Dans un premier temps, des calculs massifs utilisant une base de données CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) ont été effectués, permettant de mettre en lumière le rôle de chaque élément et de définir les frontières du domaine biphasé cfc+ $L1_2$ dans le système sénaire. Cette première étape a permis de sélectionner huit alliages d'intérêt possédant la microstructure cfc+ $L1_2$ désirée. Ces huit alliages ont été conçus, élaborés puis caractérisés afin de vérifier expérimentalement les prédictions de la base de données. Les résultats obtenus mettent en évidence un accord satisfaisant entre les données prédites et expérimentales. Par la suite, quatre de ces alliages ont été sélectionnés pour étudier la cinétique de coalescence des précipités. A ce titre, la taille moyenne des précipités ainsi que la distribution en tailles ont été mesurées à la suite de traitements thermiques à trois températures (850°C, 900°C et 950°C) pour cinq temps de traitement (30min, 1h30, 4h30, 13h30 et 70h). L'impact de la coalescence des précipités sur les propriétés mécaniques a été évalué à l'aide d'essais de micro-dureté. Enfin, des essais mécaniques à haute température sont envisagés, permettant d'évaluer leur potentiel en tant que matériaux haute température.

Mots clés : métallurgie, conception d'alliages, méthode Calphad, précipitation, cinétique, propriétés mécaniques.

Abstract

The study aims at developing new high temperature alloys for low-pressure turbine blades application. High entropy alloys (HEAs) form highly substituted solid solutions that are considered as potential candidates as host matrix for an additional strengthening phase. In this context, alloys with a face-centered cubic (fcc) matrix and a $L1_2$ ordered phase were investigated in the Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni senary system. The objective of this study is to obtain a better understanding of the role of chemical composition on the phase stability and high temperature properties of these alloys. First, high-throughput calculations were carried out using the CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) approach to define the role of each element and identify the fcc+ $L1_2$ duplex domain extent in the compositional space. This first step has allowed us to select eight alloy compositions of interest with the desired two-phase fcc+ $L1_2$ microstructure. These alloys were then processed and characterized after long annealing treatments in order to assess the reliability of the Calphad database. The results show a satisfactory agreement between the predicted and experimental data. Four of these alloys were subsequently selected to conduct a coarsening kinetics study. The mean size of precipitates along with the size distributions were measured following heat treatments at three different temperatures (850°C, 900°C and 950°C) and five durations (30min, 1h30, 4h30, 13h30 and 70h). The effect of coarsening on mechanical properties was assessed using micro-hardness measurements. Finally, mechanical properties at elevated temperatures are considered, allowing to assess their potential as high temperature materials.

Keywords : metallurgy, alloy design, Calphad method, precipitation, kinetics, mechanical properties.