



**HAL**  
open science

# Alliages à Haute Entropie (AHE) pour revêtements hautes performances

Mourtada Aly Sow

► **To cite this version:**

Mourtada Aly Sow. Alliages à Haute Entropie (AHE) pour revêtements hautes performances. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Lille, 2022. Français. NNT : 2022ULILR026 . tel-04005066

**HAL Id: tel-04005066**

**<https://theses.hal.science/tel-04005066v1>**

Submitted on 26 Feb 2023

**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 des Sciences de la Matière du Rayonnement et de  
l'Environnement (ED – SMRE)**

**Unité de recherche : Unité Matériaux et Transformations (UMET)**

**Manuscrit de la Thèse de Mourtada Aly SOW**

Soutenue le : 21/06/2022

En vue de l'obtention du **Grade de Docteur en Physique** à l'Université de Lille

Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants

**Alliages à Haute Entropie (AHE) pour revêtements hautes  
performances.**

**Composition du jury**

Pr. Mirentxu Dubar	Présidente de jury	UPHF Valenciennes
Pr. Thierry Gloriant	Rapporteur	Université de Rennes
Pr. Thierry Grosdidier	Rapporteur	Université de Lorraine
Pr. Arnaud Tricoteaux	Examineur	UPHF Valenciennes
Dr. Claudia Zlotéa	Examinatrice	ICMPE Paris- Thiais
Dr. Laurent Boilet	Examineur	CRIBC Mons (Belgique)
Dr. Catherine Cordier	Directrice de thèse	Université d'Artois
Dr. Franck Béclin	Invité	Université de Lille
Dr. Matthieu Touzin	Invité	Université de Lille



## Remerciements :

---

*Je remercie « Le Patient ».*

*« Patience, mère de toutes les vertus ! »*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de l'Unité Matériaux Et Transformations (UMET) de l'Université de Lille. Tout d'abord, je tiens à remercier Patrice Woisel, le directeur de cette unité, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. En même temps, Je voudrais remercier tous les responsables d'équipe de l'UMET.*

*Je tiens à remercier vivement l'Interreg qui a permis la réalisation du projet ALLIHENTROP. Par la même occasion, je remercie les laboratoires, partenaires du projet : LAMIH à l'Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF) à Valenciennes et Materia Nova (mes remerciements à Corinne Nouvellon) et CRIBC à Mons (Belgique).*

*À Dr. Catherine Cordier, directrice de cette thèse, ainsi qu'à Dr. Franck Béclin et Dr. Matthieu Touzin co-encadrants, pour avoir fait que cette aventure se déroule dans de bonnes conditions. Je vous témoigne toute ma gratitude. Malgré votre emploi de temps chargé, vous avez su trouver le temps nécessaire pour m'encadrer et participer à élargir mes connaissances et compétences dans le domaine des matériaux. Je souhaite associer à ces remerciements tout le personnel de l'UMET particulièrement :*

- *Dr. Rémy Besson et Dr. Ingrid Proriot-Serre pour les échanges fructueux et vos contributions lors des réunions de suivi des travaux de thèse.*
- *Les ingénieurs : Dr. Ahmed Addad et Dr. Alexandre Fadel pour leur aide lors des observations microscopiques (MEB et MET).*
- *Les techniciens : Damien Creton (toujours de très bonne humeur ☺), Jocelyn Golek et Anne-Marie Blanchenet pour leur aide à la préparation des échantillons.*
- *Les personnels administratifs : Isabelle Samain et Corinne Henry pour leur aide avec les documents administratifs.*

*J'adresse mes remerciements aux Professeurs Thierry Grosdidier et Thierry Gloriant pour avoir rapporté et examiné mon travail et également à la Professeure Mirentxu Dubar pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. J'exprime également ma reconnaissance envers les autres jurés pour leur contribution à la défense de ma thèse : Pr. Arnaud Tricoteaux, Dr. Claudia Zlotéa et Dr. Laurent Boilet.*

*Merci à mes collègues de bureau Rana, Marco et Cyril. Mention spéciale à Tomasz Stasiak avec qui j'ai partagé le bureau et travaillé durant les deux premières années de ma thèse. Nos échanges mutuels et ton aide ont été une aubaine. Merci Tomasz et on gardera toujours notre amitié sincère.*

*Maintenant, l'heure est venue de remercier toutes les personnes qui ont été là pour moi dès le début. Ma famille : Papa, Maman, mes frères et ma sœur, je n'ai pas les mots.... Ma femme, merci d'avoir su trouver la force de supporter tout cela ....*

*La famille BOLY, mention spéciale à ma grand-mère, mes amis, cousins et cousines. Je ne voudrais pas me tromper dans mes remerciements alors j'arrête de citer ! Sachez que je n'oublie personne.*

*Sans chacun de vous, ce travail et ce sacrifice ne seraient jamais possibles. Merci*



## Résumé :

---

L'objectif de cette thèse est de développer des revêtements hautes performances à partir de poudres d'alliages à haute entropie (AHE) et de les caractériser. Ce travail est divisé en deux parties. La première consiste à élaborer des poudres AHE de la famille Al, Cr, Fe, Mn et Mo alliées par mécanosynthèse.

Ces poudres ont été caractérisées par DRX, MEB et Mössbauer. Elles cristallisent dans deux structures cubiques centrées (CC1 et CC2). Les traitements thermiques des poudres (500, 650, 800 et 950 °C) ont révélé une bonne stabilité structurale jusqu'à 650 °C / 1h. À 800 °C / 1h et 950 °C pendant 1h et 4h, une évolution structurale des poudres a été observée. La phase CC1 disparaît au profit de la phase CC2 et de carbures de types  $M_{23}C_6$  et  $M_6C$ . À l'issue de ces caractérisations, la poudre de composition chimique 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo a été retenue et produite en quantité suffisante par mécanosynthèse (poudre A) et par mélange (poudre B).

Dans la deuxième partie de ce travail, des revêtements AHE épais et minces ont été élaborés respectivement par fusion laser et par pulvérisation magnétron à partir des poudres A et B. Les revêtements épais ont été déposés sur des substrats en acier. La structure et la microstructure des dépôts ont été minutieusement caractérisées par DRX, MEB, EDS, EBSD et MET. Les résultats de ces caractérisations ont révélé que les dépôts épais sont chimiquement hétérogènes. De plus, ces revêtements ont mis en évidence des structures et des microstructures de solidification différentes selon les conditions de dépôts et les poudres (A ou B) utilisées pour réaliser ces revêtements.

Les revêtements AHE minces ont été déposés sur wafer de silicium et sur substrats en acier. Les conditions de dépôts des films minces ont été optimisées et la composition chimique a été contrôlée. Les traitements thermiques des films minces ont révélé une bonne stabilité structurale et microstructurale jusqu'à 800 °C/ 72h. La résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques et les performances tribologiques ont été évaluées.

**Mots clés :** Alliages à Haute Entropie, Mécanosynthèse, Films minces, Revêtements, Pulvérisation magnétron, Fusion laser, Corrosion, Propriétés mécaniques, Propriétés tribologiques.

## Abstract:

---

This thesis aims to develop high performance coatings from high entropy alloys powders (HEA) and to characterize them. This work is divided in two parts. The first part consists in the synthesis of HEA powders for a family of alloy elements Al, Cr, Fe, Mn and Mo by mechanical alloying.

These powders were characterized by XRD, SEM and Mössbauer spectrometry. These powders have a CC1 and CC2 type crystal structure. The heat treatment of the powders (500, 650, 800 and 950 °C) allowed to obtain a structural stability at 650 °C/ 1h, at 800 °C/ 1h and 950°C/ 1h and 4h, a structural evolution of the powders was noticed. The CC1 phase disappears in favor of the CC2 phase and the  $M_{23}C_6$  et  $M_6C$  type carbides. At the result of these characterizations, the chemical composition 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo powder was preserved and produced in suffering quantities by mechanical synthesis (powder A) and by mixing (powder B).

In the second part of this work, thick and thin HEA coatings were developed by laser fusion and magnetron sputtering respectively from A and B powders. The thick laser-melted coatings were deposited on steel substrate. The structure and microstructure of the deposits were carefully characterized by XRD, SEM, EDS, EBSD and TEM. The results of these characterizations revealed that the thick deposits are chemically heterogeneous. Moreover, these coatings showed different structures and microstructures of solidification depending on the deposition conditions and the powders (A or B) pre-deposited to realize these coatings.

The HEA thin film were deposited on silicon wafer and steel substrate. The deposition conditions of the thin films were optimized and the chemical composition was controlled. The heat treatments of the thin films revealed good structural and microstructural stability up to 800 °C/ 72h. Corrosion resistance, mechanical properties and tribological performances were evaluated.

**Keywords:** High Entropy Alloys, Mechanical synthesis, Thin Films, Coatings, magnetron sputtering, Laser Melting, Corrosion, Mechanical Properties, Tribological Properties.

# **Table des matières**

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART SUR LES ALLIAGES À HAUTE ENTROPIE (AHE) .....	3
I.1.  Les Alliages à Haute Entropie (AHE).....	3
I.1.1.  Définition.....	3
I.1.2.  Les grandes familles AHE.....	5
I.1.3.  Effets de cœur dans les AHE.....	7
I.1.3.1.  Effets de l'entropie de configuration.....	7
I.1.3.2.  Effet de la distorsion du réseau cristallin .....	9
I.1.3.3.  Effet de la diffusion lente .....	11
I.1.3.4.  Effet cocktail .....	12
I.1.4.  Prédiction de la formation et de la stabilité des phases dans les AHE .....	12
I.1.4.1.  Méthode paramétrique.....	13
I.1.4.1.1.  Enthalpie de mélange $\Delta H_{\text{mix}}$ , paramètres $\delta$ et $\Omega$ .....	13
I.1.4.1.2.  Différence d'électronégativité $\Delta\chi$ .....	15
I.1.4.1.3.  Concentration en électrons de valence (VEC).....	16
I.1.4.2.  Autres méthodes (CALPHAD – DFT).....	18
I.2.  Propriétés des AHE et applications potentielles.....	20
I.2.1.  Propriétés mécaniques .....	21
I.2.2.  Résistance à la corrosion .....	23
I.2.3.  Autres propriétés et stabilité thermique.....	24
I.2.4.  Applications potentielles .....	25
I.3.  Techniques d'élaboration des AHE.....	26
I.3.1.  Techniques d'élaboration des AHE massifs .....	27
I.3.1.1.  Élaboration par fusion - solidification.....	27
I.3.1.2.  Élaboration par métallurgie des poudres .....	28
I.3.2.  Techniques d'élaboration des revêtements AHE.....	32
I.3.2.1.  Dépôt en phase liquide .....	32
I.3.2.2.  Dépôt en phase vapeur .....	34
Conclusion.....	39
Références bibliographiques .....	40
CHAPITRE II : CONTEXTE DE L'ÉTUDE, MÉTHODES D'ÉLABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION .....	46
II.1.  Contexte de l'étude et choix des éléments (Al – Cr – Fe – Mn – Mo).....	46
II.2.  Élaboration des poudres et des revêtements (Al – Cr – Fe – Mn – Mo).....	48
II.2.1.  Élaboration des poudres Al – Cr – Fe – Mn – Mo par mécanosynthèse et mélange.....	48
II.2.1.1.  Fonctionnement du broyeur planétaire.....	48

II.2.1.2.	Conditions de broyage.....	49
II.2.1.3.	Préparation des poudres par mécanosynthèse .....	50
II.2.1.4.	Préparation des poudres par mélange.....	52
II.2.1.5.	Poudres élaborées en fonction des conditions opératoires .....	52
II.2.2.	Élaboration des revêtements épais par fusion laser .....	53
II.2.2.1.	Description du dispositif expérimental .....	53
II.2.2.2.	Nature et préparation du substrat .....	55
II.2.2.3.	Conditions de dépôt.....	55
II.2.2.4.	Élaboration de l'encre et dépôt sur substrat .....	56
II.2.2.5.	Revêtements élaborés par laser en fonction des conditions opératoires .....	57
II.2.3.	Élaboration des revêtements AHE par PVD.....	58
II.2.3.1.	Nature des substrats et dépôts PVD .....	58
II.2.3.2.	Élaboration des cibles.....	59
II.2.3.3.	Revêtements élaborés par PVD en fonction des conditions opératoires .....	60
II.3.	Recuits des poudres et revêtements.....	62
II.3.1.	Stabilité thermique des poudres .....	62
II.3.2.	Stabilité thermique des revêtements minces par PVD.....	62
II.4.	Techniques de caractérisation.....	62
II.4.1.	Diffraction des rayons X (DRX).....	62
II.4.2.	Microscopie Électronique .....	64
II.4.2.1.	Préparation des échantillons.....	64
II.4.2.2.	Microscopie Électronique à Balayage (MEB) .....	67
II.4.2.3.	Microscopie Électronique en Transmission (MET).....	68
II.4.2.4.	Spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie (EDS) .....	68
II.5.	Spectrométrie Mössbauer .....	69
II.6.	Test de corrosion en brouillard salin .....	70
II.7.	Tests mécaniques et tribologiques.....	71
Conclusion.....		73
Références bibliographiques .....		74
<b>CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES POUDRES .....</b>		<b>75</b>
III.1.	Sélection des compositions chimiques par une approche paramétrique .....	75
III.1.1.	Alliage équiatomique (20Al20Cr20Fe20Mn20Mo).....	76
III.1.2.	Alliage non-équiatomique (19Al22Cr34Fe19Mn6Mo).....	77
III.2.	Caractérisation des poudres AHE.....	77
III.2.1.	Morphologie des poudres alliées par mécanosynthèse.....	77
III.2.2.	DRX et spectrométrie Mössbauer.....	78
III.2.2.1.	DRX .....	78
III.2.2.2.	Spectrométrie Mössbauer.....	81

III.2.3.	Étude de la reproductibilité de la mécanosynthèse .....	83
III.2.3.1.	Étude de la reproductibilité des alliages par Mössbauer .....	83
III.2.3.2.	Étude de la reproductibilité des alliages par DRX .....	85
III.2.4.	Microstructure des poudres alliées par mécanosynthèse .....	86
III.2.5.	Discussion .....	89
III.3.	Stabilité thermique des poudres alliées par mécanosynthèse .....	90
III.3.1.	Traitement thermique de l'alliage équiatomique .....	90
III.3.2.	Traitement thermique de l'alliage non équiatomique .....	93
III.3.3.	Analyse Mössbauer des alliages recuits.....	96
III.3.4.	Discussion.....	98
III.4.	Poudres retenues pour élaborer les revêtements – Conclusion et perspectives.....	99
Références bibliographiques .....		101
<b>CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION DES REVÊTEMENTS ÉPAIS DÉPOSÉS PAR FUSION LASER.....</b>		<b>103</b>
IV.1.	Caractérisation structurale des revêtements par DRX.....	103
IV.1.1.	DRX de la plaque E1 .....	104
IV.1.2.	DRX de la plaque E2 .....	105
IV.1.3.	Synthèse .....	106
IV.2.	Caractérisation microstructurale des revêtements.....	106
IV.2.1.	Observation des surfaces .....	107
IV.2.1.1.	Morphologie .....	107
IV.2.1.2.	Analyse chimique (MEB – EDS).....	109
IV.2.2.	Analyse microstructurale des revêtements .....	111
IV.2.2.1.	Plaque E1.....	111
IV.2.2.1.1.	Analyse MEB (EDS – EBSD) de la section transversale .....	111
IV.2.2.1.2.	Analyse MET .....	118
IV.2.2.1.3.	Synthèse .....	121
IV.2.2.2.	Plaque E2.....	122
IV.2.2.2.1.	Analyse MEB (EDS – EBSD) de la section transversale .....	122
IV.2.2.2.2.	Synthèse .....	127
IV.3.	Discussion .....	128
Conclusion.....		132
Références bibliographiques .....		134
<b>CHAPITRE V : CARACTÉRISATION DES REVÊTEMENTS AHE MINCES DÉPOSÉS PAR PULVÉRISATION CATHODIQUE MAGNÉTRON.....</b>		<b>137</b>

Première partie : Caractérisation structurale et microstructurale des films AHE déposés par pulvérisation magnétron.....	138
V.1.    Caractérisation structurale des films minces AHE.....	139
V.1.1.    DRX.....	139
V.1.2.    Microscopie Électronique en Transmission (MET).....	140
V.1.3.    Spectrométrie Mössbauer .....	141
V.1.4.    Effet du substrat sur la structure des films.....	142
V.1.5.    Synthèse de l'étude structurale des films AHE .....	143
V.2.    Caractérisation microstructurale des films PVD.....	144
V.2.1.    Analyses chimiques des films.....	144
V.2.1.1.    Analyse chimique par MEB – EDS.....	144
V.2.1.2.    Analyse chimique par XPS .....	145
V.2.2.    Morphologie de la surface et de la coupe transversale .....	148
V.2.3.    Synthèse sur la caractérisation microstructurale des films .....	150
V.3.    Évolution structurale et microstructurale des films en température.....	151
V.3.1.    DRX et spectrométrie Mössbauer.....	151
V.3.1.1.    DRX .....	151
V.3.1.2.    Analyse Mössbauer des films minces recuits à 800 °C/72h .....	152
V.3.2.    Morphologie de la surface et de la coupe transversale .....	153
V.3.3.    Analyse chimique EDS (MEB).....	154
V.3.4.    Discussion sur la structure et microstructure de films mince AHE.....	155
V.4.    Influence des conditions de dépôt sur la structure des films.....	158
V.4.1.    Influence de la température du substrat .....	158
V.4.2.    Influence de la tension de polarisation .....	159
V.4.2.1.    Vitesse de dépôt des films polarisés.....	160
V.4.2.2.    Influence de la polarisation sur la cristallinité des films.....	160
V.4.2.3.    Analyse chimique des films polarisés .....	162
V.4.3.    Discussion.....	164
Conclusion et perspectives .....	168
Deuxième partie : Évaluation de la résistance à la corrosion et des propriétés tribo-mécaniques des films minces AHE.....	170
V.5.    Résistance à la corrosion .....	170
V.6.    Propriétés mécaniques et tribologiques des films AHE .....	172
V.6.1.    Tests d'adhérence .....	173
V.6.2.    Tests de dureté et résistance à l'usure.....	174
V.6.3.    Synthèse .....	181
V.7.    Discussion .....	182
Conclusion et perspectives .....	187

Références bibliographiques .....	188
Conclusion générale et perspectives.....	193
Annexe 1.....	198
Annexe 2.....	201
Annexe 3.....	202

## Liste des figures

### Chapitre I

Figure I. 1. Réseau d'alliages montrant 5 familles spécifiques de 110 AHE ou CCA équiatomiques [19].	6
Figure I. 2. Analyse par diffraction des rayons X d'alliages équiatomiques à base de Cu, Ni, Al, Co, Cr, Fe, Si élaborés par ajout séquentiel d'un élément supplémentaire. Tous les alliages ont une ou deux phases principales de structure simple, ( $K\alpha Cu$ ) [5].	8
Figure I. 3. Diffraction des rayons X d'alliages à haute entropie de compositions équimolaires étudiés après recuit à 1123 K pendant 3 jours pour a) et recuit à 1273 K pendant 3 jours pour le reste, ( $K\alpha Cu$ ) [20].	9
Figure I. 4. Réseau fortement déformé dans une structure cristalline AHE [23].	10
Figure I. 5. Influence de la température sur les coefficients de diffusion des éléments Cr, Mn, Fe, Co et Ni dans différentes matrices CFC. $D$ ( $m^2/s$ ) est le coefficient de diffusion des espèces, $T$ et $T_m$ (K) sont respectivement les températures de recuits et de fusion.	11
Figure I. 6. Domaines d'existence d'une solution solide (SS), des composés intermétalliques (IM), d'une phase amorphe (AM) : (a) en fonction de $\delta$ et $\Delta H_{mix}$ puis (b) en fonction de $\delta$ et $\Omega$ [15].	15
Figure I. 7. Stabilité des phases CC, CFC, SS, IM ou $\delta$ (sigma) en fonction de $\Delta\chi$ Allen et $\delta$ [40].	16
Figure I. 8. Relation entre la valeur de VEC et la structure cristalline stable CFC (symboles pleins), CC (symboles vides) et CFC + CC (symboles semi-pleins) pour des systèmes AHE [44].	17
Figure I. 9. Fractions molaires d'alliage obtenues selon le nombre de phases [solution solide (SS), de composés intermétalliques (IM) ou (SS+IM)] formées à une température de 600 °C pour des alliages équiatomiques à 3 (a), 4 (b), 5 (c) et 6 (d) composants [45].	19
Figure I. 10. Cartographie représentant la limite d'élasticité en fonction de la dureté pour différents types de matériaux [48].	21
Figure I. 11. Positionnement d'alliages métalliques classiques, de verres métalliques et de revêtements AHE suivant leurs valeurs de module d'Young et de dureté [49].	22
Figure I. 12. Évolution de la dureté et du module d'Young de films AHE avec et sans nitruration. [50].	22
Figure I. 13. Comparaison de la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) et du potentiel de piqûration ( $E_{pit}$ ) pour des films AHE et d'autres matériaux dans une solution de NaCl à 3,5 wt% à température ambiante [53].	23
Figure I. 14. Exemples d'utilisation d'AHE. a) Composants mécaniques ; b) Roulements ; c) Outil de coupe à grande vitesse ; d) Film de AHE nitruré [2].	26
Figure I. 15. Procédés d'élaboration et de mises en forme des AHE par voie solide, liquide et gazeuse [15].	27
Figure I. 16. Évolution de la microstructure d'un mélange de poudres [ $CrFeMoVMn_x$ , $x= 0 ; 0,5 ; 1$ ] lors de la mécanosynthèse : (a) dureté des éléments et types de collision ; (b) les différents états de la poudre pendant la mécanosynthèse en fonction du temps de broyage [75,76].	30
Figure I. 17. Articles publiés sur la métallurgie des poudres d'alliages à haute entropie de 2008 à 2021. (Bases de données : Web of Science et Scopus) [80].	31
Figure I. 18. Vue schématique de l'élaboration de revêtements par laser, a) cladding b) melting [90,91].	33
Figure I. 19. Principaux mécanismes issus de l'interaction d'une particule énergétique et d'une surface [103].	35
Figure I. 20. Schéma du système à magnétron.	36



Figure I. 21. Modèle de zones de structure de Movchan et Demchishin pour un dépôt obtenu par pulvérisation [107]..... 38

Figure I. 22. Structure cristalline de couche mince en fonction des conditions du dépôt, par Thornton [88,108]. ..... 39

## Chapitre II

Figure II. 1. Broyeur planétaire RETSCH PM-100 [8]. ..... 48

Figure II. 2. Schéma de fonctionnement d'un broyeur planétaire contenant une jarre (vue de dessus). ..... 49

Figure II. 3. Dispositif laser utilisé pour l'élaboration de revêtements épais. .... 54

Figure II. 4. Schéma des étapes de l'élaboration des revêtements épais. .... 57

Figure II. 5. Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron. .... 59

Figure II. 6. Schéma d'un dispositif de frittage par SPS. .... 60

Figure II. 7. Schéma de la découpe des revêtements épais pour l'observation de la section transversale. .... 65

Figure II. 8. a) Grille Cu MET avec un trou de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre b) dépôt d'un film mince AHE obtenu par PVD sur une grille Cu MET avec un trou d'1 mm de diamètre. .... 67

## Chapitre III

Figure III. 1. Morphologie des particules de poudre alliées. a) AEq70-300 b) ANEq70-300 c) ANEq35-450 et d) ANEq48-450. .... 78

Figure III. 2. Diffractogrammes de rayons X des poudres élaborées (équiatomiques et optimisées) et du mélange de poudres élémentaires de composition chimique optimisée, ( $K\alpha\text{Co}$ ). .... 79

Figure III. 3. Effet des conditions d'élaboration des alliages Al-Cr-Fe-Mn-Mo en poudre sur l'allure de leur spectre Mössbauer : (a) AEq70-300, (b) ANEq70-300 et (c) ANEq35-450. .... 81

Figure III. 4. Spectres Mössbauer montrant la reproductibilité des poudres alliées AEq70-300 (a et b) et ANEq35-450 (c et d). .... 84

Figure III. 5. Diffractogrammes de rayons X montrant la reproductibilité des poudres alliées AEq70-300 (a et b) et ANEq35-450 (c et d), ( $K\alpha\text{Co}$ ). .... 85

Figure III. 6. Images MEB-BSE montrant la microstructure des poudres (Al-Cr-Fe-Mn-Mo) broyées dans différentes conditions : a) AEq70-300 b) ANEq70-300 c) ANEq35-450 d) ANEq48-450. .... 86

Figure III. 7. Cartographies MEB-EDS effectuées sur les alliages : a) AEq70-300 b) ANEq35-450 c) ANEq48-450. .... 88

Figure III. 8. Diffractogrammes de rayons X de l'alliage équiatomique AEq70-300 brut de mécanosynthèse et recuit sous vide dans des ampoules scellées, 1h à 650, 800 et 950 °C. Images MEB -BSE des poudres AEq70-300 recuites 1h a) à 650°C, b) à 800°C et c) à 950°C, ( $K\alpha\text{Co}$ ). .... 91

Figure III. 9. Cartographies EDS et image MEB-BSE réalisés sur la poudre AEq70-300\_T950\_1h. .... 92

Figure III. 10. Diffractogrammes de rayons X de l'alliage non équiatomique (optimisé) ANEq35-450 brut de mécanosynthèse et recuit à 950 °C pendant 1h et 48h sous vide, dans une ampoule scellée, ( $K\alpha\text{Co}$ ). .... 94

Figure III. 11. Images MEB-BSE de la poudre recuite à 950°C : a) 1h (ANEq35-450\_T950\_1h) et b) 48h (ANEq35-450\_T950\_48h). .... 95

Figure III. 12. Cartographies EDS de la poudre recuite 48h à 950°C (poudre ANEq35-450\_T950\_48h). .... 95

Figure III. 13. Stabilité Thermique des alliages Al-Cr-Fe-Mn-Mo en poudre. Spectres Mössbauer des poudres AEq70-300 (a) brutes de MA, puis vieilles sous vide (b) 1h à 650°C, (c) 1h à 800°C ou (d) 1h à 950°C.

Spectres Mössbauer des poudres ANEq35-450 (e) brutes de MA, puis vieilles sous vide (f) 1h à 950°C et (g) 48h à 950°C.....	97
--	----

## CHAPITRE IV

Figure IV. 1. Schéma représentatif de la nomenclature des revêtements élaborés par fusion laser sur les plaques E1 et E2 à partir des poudres A et B.....	103
Figure IV. 2. Diffractogrammes de rayons X de la poudre A et des revêtements épais E1P55 1000 et E1P70 1750, (K $\alpha$ Co).....	104
Figure IV. 3. Diffractogrammes de rayons X des revêtements épais E2P55 1000 et E2P65 1750, (K $\alpha$ Co).....	105
Figure IV. 4. Images de la surface des revêtements sur la plaque E1 et E2. Les images (a – e) et (f – i) correspondent respectivement à l'E1P55 1000 et l'E1P70 1750. Les images (j, k) et (l, m) correspondent respectivement à l'E2P55 1000 et l'E2P65 1750. SE : image en électrons secondaires et BSE : image en électrons rétrodiffusés.....	108
Figure IV. 5. Images en BSE montrant les défauts spécifiquement observés à la surface des revêtements a) E2P55 1000 et b) E2P65 1750.....	109
Figure IV. 6. Cartographie EDS de la surface brute de fusion laser de l'échantillon E1P55 1000.....	110
Figure IV. 7. Coupe transversale des revêtements épais obtenus à partir de la poudre A avec différents paramètres laser : E1P55 1000 (a et c) et E1P70 1750 (b et d). ZF = zone fondue, ZAT = zone affectée thermiquement.....	112
Figure IV. 8. Microstructures de solidification des revêtements AHE épais. a) E1P55 1000 et b) E1P70 1750. Images en électrons rétrodiffusés (BSE). IC (Inter-cellule) ou ID (Inter-dendrite), $G_i$ est le gradient thermique.....	113
Figure IV. 9. Cartographies EDS de coupes transversales ; a) revêtement E1P55 1000 et b) revêtement E1P70 1750.....	114
Figure IV. 10. Cartographies EBSD montrant la répartition des phases CFC (bleue) et CC (rouge), l'orientation cristallographique des grains suivant Z et la cartographie des grains : a) E1P55 1000 et b) E1P70 1750.....	117
Figure IV. 11. Cartographie EBSD couplée à l'analyse EDS montrant la répartition des phases CFC (bleue) et CC (rouge) et les spectres de composition chimique des différentes phases de l'E1P70 1750. Spectre 1 : composition chimique de la phase CFC et Spectre 2 : composition chimique de la phase CC.....	117
Figure IV. 12. Images MET (HAADF) du revêtement E1P55 1000 a) vue générale de la microstructure ; b et c) à fort grossissement.....	118
Figure IV. 13. Cartographie chimique MET-EDS du revêtement E1P55 1000 correspondant à l'image de la Figure IV.12 (c).....	119
Figure IV. 14. a) Image MET en champ clair d'un grain CC du revêtement E1P55 1000, b) image HRTEM d'un grain CC mettant en évidence un monocristal et les plans réticulaires, c) Cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SEAD) d'un monocristal CC suivant l'axe de zone [111].....	120
Figure IV. 15. a) Image MET en champ clair d'un grain (cellule) CFC du revêtement E1P55 1000 et b) cliché de diffraction électronique associé au grain CFC indexé suivant l'axe de zone [101].....	120

Figure IV. 16. a) Images MET en champ clair du revêtement E1P55 1000 mettant en évidence une zone intercellulaire et b) HRTEM de la zone intercellulaire montrant plusieurs nanocristaux avec leurs plans réticulaires. ....	121
Figure IV. 17. Coupe transversale des revêtements épais obtenus avec la poudre B pour différents paramètres laser : a) E2P55 1000 et b) E2P65 1750. ZF = zone fondue, ZAT = zone affectée thermiquement. ....	123
Figure IV. 18. Cartographies EDS de la coupe transversale ; a) revêtement E2P55 1000 et b) revêtement E2P65 1750. ....	124
Figure IV. 19. Cartographie EDS d'une région hétérogène montrant de petites particules de molybdène non fondues dans le revêtement E2P55 1000. ....	124
Figure IV. 20. Cartographie EBSD mettant en évidence la phase CC (en rouge) dans la ZF, l'orientation cristallographique et la cartographie des grains CC du revêtement E2P55 1000. ....	126
Figure IV. 21. Cartographie EBSD mettant en évidence la phase CC (rouge) dans la ZF, l'orientation cristallographique et la cartographie des grains CC du revêtement E2P65 1750. ....	126
<b>Chapitre V</b>	
Figure V. 1. Diffractogrammes de RX en incidence rasante des films AHE bruts de PVD ; a) films élaborés avec la cible A (190830A) et b) films élaborés avec la cible B (191114B), ( $K\alpha Cu$ ). ....	139
Figure V. 2. Images MET du film 190830B déposé sur un wafer de silicium Si (100) ; a) Champ sombre (DF) avec le cliché de diffraction électronique sous aire sélectionnée (SAED) correspondant, b) HRTEM (HAADF) et c) Image agrandie du carré jaune en b). ....	140
Figure V. 3. Spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante et relatifs aux revêtements PVD : a) 190830A et b) 191114B. ....	141
Figure V. 4. Diffractogrammes de RX des films bruts de PVD ; (a et b) sont issus de la cible A et déposés respectivement sur wafer de Si et acier, (c et d) sont issus de la cible B et déposés respectivement sur wafer de Si et acier, ( $K\alpha Cu$ ). ....	142
Figure V. 5. Cartographies chimiques (MEB-EDS) en surface des films 190830A et 191114B. ....	145
Figure V. 6. Profil de composition chimique déterminé par XPS sur les dépôts : a) 190830A et b) 191114B. ..	146
Figure V. 7. Spectres XPS de niveau de cœur à haute résolution du carbone C1s des films : a) 190830A et b) 191114B. ....	147
Figure V. 8. Surface et coupe transversale des revêtements 190830A et 191114B sur wafer de Si : (a) et (b) correspondent à la surface et (c) à la coupe transversale du film AHE 190830A ; (d) et (e) correspondent à la surface et (f) à la coupe transversale du film AHE 191114B. ....	149
Figure V. 9. Image MET en champ clair du film 190830A après irradiation prolongée par le faisceau d'électrons et son cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) correspondant. ....	149
Figure V. 10. DRX des films bruts de PVD et après traitements thermiques d'1h à 500 °C, 650 °C et 800 °C maintenus sous atmosphère d'argon ; a) 190830A, b) 191114B, ( $K\alpha Cu$ ). ....	151
Figure V. 11. DRX des films recuits à 800 °C pendant 72h sous atmosphère d'argon ; a) 190830A, b) 191114B, ( $K\alpha Cu$ ). ....	152
Figure V. 12. Spectres Mössbauer enregistrés à 20°C, relatifs à des revêtements PVD sur Wafer de Silicium. Les revêtements sont dans l'état brut de dépôt (a, b), recuits 72h à 800°C (c, d) sous Argon. ....	153

Figure V. 13. Morphologie de la surface et de la coupe transversale des revêtements AHE 190830A et 191114B sur wafer de Si recuits à 800 °C pendant 1h : (a) et (b) correspondent à la surface, (c) à la coupe transversale du film 190830B ; (d) et (e) correspondent à la surface, (f) à la coupe transversale du film 100830B.....	154
Figure V. 14. Cartographies chimiques (MEB-EDS) de la surface des films 190830A et 191114B recuit pendant 72h à 800 °C. ....	155
Figure V. 15. Modèle de zone de structure de Mahieu [29]. ....	157
Figure V. 16. Diffractogrammes de RX des films bruts de PVD issus de la cible B et déposés sur wafer de Si à température ambiante et chauffés à 100 °C et 200 °C, (K $\alpha$ Cu). ....	159
Figure V. 17. Vitesse de dépôt des films en fonction de la tension de polarisation du substrat. ....	160
Figure V. 18. DRX des films minces déposés par PVD avec différentes tensions de polarisation, (K $\alpha$ Cu). ....	161
Figure V. 19. Cartographies chimiques (MEB-EDS) en surface des films 211004B (-50 V), 211018B (-75 V), 211005B (-100 V), 211026B (-125 V) et 211006B (-150 V). ....	164
Figure V. 20. Évolution des coefficients de pulvérisation des différents éléments chimiques en fonction de l'énergie des ions Ar+. ....	165
Figure V. 21. Surface des films AHE déposés sur acier ou wafer de Si après test en brouillard salin de : 0h – 2h pour les dépôts sur acier et de 0h – 29j pour les dépôts sur wafer de Si.....	171
Figure V. 22. Tests d'adhérence des revêtements AHE 201007A (a, b et c) et 201009B (d, e et f). Images MEB (a et b), de profilométrie optique 2D (c et d), et du profil linéaire (e et f). ....	173
Figure V. 23. Courbes représentatives des forces normale, tangentielle et de la friction en fonction du déplacement latéral lors d'essais d'adhérence sur les revêtements (a) 201007A et (b) 201009B. ....	174
Figure V. 24. Courbes représentatives des coefficients de frottement des revêtements PVD 201007A et 201009B testés avec des billes d'alumine (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). ....	176
Figure V. 25. Images topographiques des traces d'usure obtenues par profilométrie optique à la surface du revêtement 201007A : image 3D (a), image 2D (b), et profil d'usure de la section transversale (c). Idem pour le revêtement 201009B (d, e et f). ....	177
Figure V. 26. Morphologie des traces d'usure observées par MEB pour les revêtements 201007A (a, b et c) et 201009B (d, e et f). ....	179
Figure V. 27. Cartographies EDS des traces d'usure pour les revêtements : (a) 201007A et (b) 201009B. ....	180
Figure V. 28. Cartographies MEB-EDS réalisées en surface des billes d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> utilisées pour les tests d'usure sur les films (a) 201007A et (b) 201009B. ....	181
Figure V. 29. Emplacements possibles d'atomes de carbone par rapport à une dislocation. ....	184
Figure V. 30. Représentation des contraintes de traction du réseau imposées aux atomes de l'alliage par un atome de carbone. ....	185

## Liste des tableaux

---

### Chapitre I

Tableau I. 1. Entropie configurationnelle des alliages équatommiques.....	4
Tableau I. 2. Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients de la technique de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron [106,107]. .....	37

### Chapitre II

Tableau II. 1. Tableau récapitulatif des différents paramètres de broyage utilisés pour élaborer les poudres AHE de type Al-Cr-Fe-Mn-Mo. ....	50
Tableau II. 2. Taille et pureté des particules de poudre élémentaire Al-Cr-Fe-Mn-Mo.....	50
Tableau II. 3. Quantités de poudre récupérées pour chaque alliage après un broyage. ....	52
Tableau II. 4. Noms et paramètres de broyage des échantillons élaborés par mécanosynthèse et par mélange de poudres commerciales.....	53
Tableau II. 5. Paramètres du dispositif laser Renishaw AM125 [11,12]......	54
Tableau II. 6. Composition chimique nominale du substrat en acier bas carbone. ....	55
Tableau II. 7. Principaux paramètres opératoires utilisés pour l'élaboration des revêtements AHE. ....	55
Tableau II. 8. Liste des revêtements AHE élaborés par laser sur chacune des plaques. ....	58
Tableau II. 9. Paramètres principaux fixes des dépôts AHE élaborés avec ou sans tension de polarisation.....	61
Tableau II. 10. Principaux paramètres utilisés pour la réalisation des tests d'usure mécanique. ....	72

### Chapitre III

Tableau III. 1. Résultats des calculs paramétriques relatifs aux deux compositions de poudres AHE de la famille Al-Cr-Fe-Mn-Mo sélectionnées. ....	76
Tableau III. 2. Électronégativité des différents éléments de la famille d'alliage (Al-Cr-Fe-Mn-Mo) [5]. ....	77
Tableau III. 3. Paramètres de maille et structures cristallographiques des phases formées par Mécanosynthèse. ....	80
Tableau III. 4. Composition chimique moyenne (avant et après broyage) des alliages AEq70-300, ANEq35-450 et ANEq48-450 en poudre déterminées par EDS au MEB. ....	88
Tableau III. 5. Conditions des recuits réalisés. ....	90
Tableau III. 6. Composition chimique des différentes phases dans la poudre ANEq35-450_T950_48h.....	96

### Chapitre IV

Tableau IV. 1. Valeurs des températures de fusion et d'ébullition (°C) des éléments d'alliage [2]......	110
Tableau IV. 2. Composition chimique mesurée par MEB-EDS à différentes profondeurs (Figure IV.10) de la section transversale (proche du substrat – centre du revêtement– partie supérieure du revêtement) des dépôts EIP55 1000 et EIP70 1750.....	115
Tableau IV. 3. Statistique de la taille de grain des phases CC et CFC dans les revêtements EIP55 1000 et EIP70 1750.....	116
Tableau IV. 4. Composition chimique des phases CFC et CC mesurée par MEB-EDS au centre de la section transversale du revêtement EIP70 1750. ....	118

<i>Tableau IV. 5. Composition chimique mesurée par MET-EDS du revêtement E1P55 1000 correspondant à l'image de la Figure IV.12 (c). Le spectre 1 correspond à la composition chimique de la zone cellulaire et le spectre 2 à celle de la zone intercellulaire (IC). .....</i>	<i>119</i>
<i>Tableau IV. 6. Composition chimique mesurée par MEB-EDS en différentes profondeurs sur la section transversale des revêtements E2P55 1000 et E2P65 1750 : proche du substrat – le centre du revêtement – partie supérieure du revêtement. ....</i>	<i>125</i>
<i>Tableau IV. 7. Statistique de la taille de grains de la phase CC des revêtements E2P55 1000 et E2P65 1750. .</i>	<i>127</i>
<i>Tableau IV. 8. Analyse chimique EDS couplée à l'EBSD des revêtements E2P55 1000 (Spectre 1) et E2P65 1750 (Spectre 2) effectuée au centre du revêtement en regroupant plusieurs grains CC. ....</i>	<i>127</i>
<i>Tableau IV. 9. Composition chimique en différentes profondeurs sur la section transversale des revêtements E1P55 1000 et E1P55 1000 : proche du substrat – le centre du revêtement – partie supérieure du revêtement (Figure IV.09 et IV.19) et valeurs de la VEC correspondant. ....</i>	<i>129</i>
<b>Chapitre V</b>	
<i>Tableau V. 1. Températures de dépôt et nomenclatures des films obtenus à partir de la cible A ou de la cible B sans tension de polarisation appliquée et à différentes températures du substrat. Si (wafer de silicium) ; acier (substrat d'acier) ; TA (Température ambiante). ....</i>	<i>138</i>
<i>Tableau V. 2. Conditions de dépôt, nomenclatures et temps de dépôt des films obtenus à partir de la cible B avec une tension de polarisation appliquée au substrat et déposés sur wafer de silicium. Films obtenus à TA. ....</i>	<i>139</i>
<i>Tableau V. 3. Composition chimique des films minces élaborés à partir de la cible A ou de la cible B. 190830A et 191114A sont respectivement issus de la cible A et B. Échantillons déposés sur wafer de Si. ....</i>	<i>144</i>
<i>Tableau V. 4. Composition chimique des éléments constitutifs des films AHE 190830A et 191114B, obtenue par XPS (% at.).....</i>	<i>146</i>
<i>Tableau V. 5. Composition chimique des films 190830A et 191114B recuits 1h ou 72h à 800 °C.....</i>	<i>154</i>
<i>Tableau V. 6. Angle 2θ, distance inter-réticulaire et taille des cristallites déterminés à partir du pic le plus intense dans les films polarisés. La taille des cristallites est déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer. ....</i>	<i>161</i>
<i>Tableau V. 7. Composition chimique des films minces élaborés pour différentes tensions de polarisation.....</i>	<i>162</i>
<i>Tableau V. 8. Les unités de masse atomique (uma) des différents éléments chimiques de l'alliage.....</i>	<i>166</i>
<i>Tableau V. 9. Valeurs des propriétés mécaniques des revêtements 201007A et 201009B. H et E<sub>r</sub> en GPa correspondant respectivement à la dureté et au module d'élasticité.....</i>	<i>175</i>
<i>Tableau V. 10. Caractéristiques tribologiques des revêtements PVD 201007A et 201009B. V<sub>P</sub> (mm<sup>3</sup>) est le volume de matière perdu, k est le taux d'usure spécifique (mm<sup>3</sup>/Nm), K est le coefficient d'Archard et μ<sub>A</sub> le coefficient de frottement. ....</i>	<i>178</i>

## INTRODUCTION GENERALE

Les alliages métalliques traditionnels (ou conventionnels) sont composés d'un ou deux éléments majoritaires auxquels plusieurs éléments minoritaires sont ajoutés, afin d'en améliorer les propriétés. Depuis 2004, un nouveau concept d'alliages est né, où au moins cinq éléments principaux de compositions équiatomique ou quasi-équiatomique sont combinés pour former des solutions solides dépourvues d'intermétalliques [1,2]. Ils sont communément appelés alliages à haute entropie (AHE) ou alliages à éléments principaux multiples (AEPM) [1-5]. Ces AHE possèdent des propriétés thermomécaniques et chimiques remarquables dues à leurs structures solides stabilisées par leur forte entropie qui empêcherait la formation de phases intermétalliques [3-5]. Ces propriétés exceptionnelles sont recherchées pour des applications d'ingénierie dans divers domaines, ce qui fait des AHE des candidats idéaux pour des applications de revêtements hautes performances.

À ce jour, la plupart des AHE sont élaborés sous forme de matériaux massifs, et généralement, par des techniques de fusion à l'arc ou par coulée [2,5]. Cependant, les AHE contiennent plusieurs éléments concentrés pouvant être coûteux, une élaboration sous forme de matériaux massifs peut donc s'avérer onéreuse, en particulier pour des AHE comportant des métaux nobles ou réfractaires. Par conséquent, ces limites ont conduit vers l'exploration de nouvelles applications telles que des revêtements AHE, en particulier sur des substrats métalliques à faible coût.

Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre d'un projet Européen (Interreg-ALLIHENTROP), vise à développer des revêtements minces ( $\leq 1\mu\text{m}$ ) par pulvérisation cathodique magnétron et épais par fusion laser ( $> 10\mu\text{m}$ ) d'alliages à haute entropie.

Le projet ALLIHENTROP (« ALLIage à Haute ENTROPIe ») est un projet collaboratif transfrontalier entre la région Hauts-de-France et la Wallonie (Belgique). Ce projet a démarré le 01 juillet 2018 et prendra fin le 31 décembre 2022. Il est porté par quatre laboratoires, l'UMET et le LAMIH du côté Français, Materia Nova et le CRIBC du côté Belges. L'objectif du projet est de développer des revêtements hautes performances à partir d'une classe émergente de matériaux, les AHE. La finalité du projet est d'étudier la faisabilité et la possibilité de faire passer de tels dépôts de l'échelle du laboratoire de recherche à l'échelle préindustrielle.

L'objectif de ce travail consiste à produire des poudres AHE de la famille Al-Cr-Fe-Mn-Mo en quantités suffisantes par mécanosynthèse ou par simple mélange. Ces poudres AHE sont

caractérisées et envoyées aux partenaires du projet qui en réalisent les dépôts AHE (fins et épais). Ces revêtements sont récupérés puis caractérisés au sein de l'UMET. Certaines de leurs propriétés d'usage y sont également évaluées. Enfin, les relations entre la structure, la microstructure et les propriétés des dépôts sont étudiées.

Ce mémoire est divisé en cinq parties. Dans la première partie, nous avons réalisé une synthèse bibliographique sur les grandes familles AHE et les méthodes qui permettent de prédire la formation et la stabilité des phases dans ces alliages. Nous avons introduit les différentes propriétés des AHE (films et massifs) et leurs applications potentielles futures dans l'industrie. Nous avons enfin décrit leurs différentes techniques d'élaboration sous forme massive ou de films. Une attention particulière a été portée aux techniques de fabrication des films AHE par pulvérisation cathodique magnétron et par fusion laser.

Dans le deuxième chapitre, le contexte de l'étude est présenté, ainsi que les méthodes expérimentales d'élaboration et les techniques de caractérisation mises en œuvre lors de cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et aux caractérisations des poudres AHE de la famille Al, Cr, Fe, Mn et Mo. Des compositions chimiques ont été choisies à l'aide de calculs paramétriques puis élaborées par mécanosynthèse. La caractérisation structurale et microstructurale ainsi que l'étude de la stabilité thermique des poudres ont été réalisées. À l'issue de ces résultats de caractérisations, une composition de poudre a été sélectionnée pour élaborer les dépôts fins et épais.

Dans le quatrième chapitre sont présentées les caractérisations structurale et microstructurale des dépôts préparés par fusion laser à partir de poudres élaborées par mécanosynthèse ou par simple mélange de poudres commerciales. Il est question de mettre en évidence les microstructures observées dans ces dépôts suivant les conditions d'élaboration.

Le cinquième chapitre est dédié à la caractérisation structurale et microstructurale des dépôts minces élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. L'influence des matériaux (cibles et substrats) et des paramètres de dépôt sur la microstructure des films est présentée. De plus, la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques et les performances tribologiques des films sont évaluées.

Enfin, une conclusion générale et des perspectives à cette étude sont présentées.



# CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART SUR LES ALLIAGES À HAUTE ENTROPIE (AHE)

## I.1. Les Alliages à Haute Entropie (AHE)

Les « alliages à haute entropie » (AHE) sont des matériaux qui suscitent beaucoup l'intérêt et l'attention des chercheurs et des ingénieurs en sciences et génie des matériaux depuis plus d'une quinzaine d'années. Ils sont issus d'un concept métallurgique innovant en rupture avec les alliages traditionnels. En effet, à la différence de ces derniers qui sont constitués d'un ou de deux éléments majoritaires, les AHE sont constitués de plusieurs éléments concentrés.

L'objectif de ce chapitre est de définir ce qu'est un AHE. Ensuite, nous introduirons ses « effets de cœurs ». Puis, nous discuterons des critères permettant de prédire les domaines de formation et de stabilité des phases AHE. Nous examinerons ensuite les propriétés spécifiques de ces alliages et résumerons les applications potentielles connues à ce jour. Enfin, nous présenterons les différentes techniques d'élaboration de ces alliages. Une attention particulière sera réservée à la mécanosynthèse et aux techniques de dépôts par pulvérisation cathodique magnétron et par fusion laser.

### I.1.1. Définition

Le concept AHE présente des ambiguïtés sur sa définition. Ainsi, Selon Yeh [1] les AHE sont définis comme étant constitués d'au moins cinq éléments à des concentrations comprises entre 5 %at. et 35 % at. L'objectif est d'obtenir une solution solide et d'éviter la formation de composés intermétalliques souvent fragilisant en termes de tenue mécanique. Ainsi, un tel alliage possède une entropie de mélange élevée susceptible de favoriser la stabilité d'une solution solide multi-élémentaire.

Un matériau solide peut former différentes structures ou phases : solutions solides (SS), composés intermétalliques (IM) ou phases amorphes (AM).

Une solution solide est un mélange d'éléments à l'échelle atomique. Elle peut être constituée de structures cristallines chimiquement désordonnées souvent cubique centrée (CC), cubique à

faces centrées (CFC) ou hexagonale compacte (HC) ou chimiquement ordonnées complexes (L1<sub>2</sub>, B2).

Les composés intermétalliques sont des composés cristallins, stœchiométriques (AlFe, Fe<sub>3</sub>Al, Al<sub>3</sub>Mo, ...) et qui ont une structure chimiquement ordonnée.

Une phase amorphe est une phase où l'arrangement des atomes ne respecte aucun ordre à moyenne et longue distance (pas de structure cristalline).

Selon l'expression de Boltzmann, lors de la formation d'une solution solide composée de N éléments, la variation d'entropie de configuration rapportée à une mole de matière,  $\Delta S_{conf}$ , est positive et peut s'écrire [1-3] :

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i) \quad (J.mol^{-1}.K^{-1}) \quad Eq (1)$$

où  $c_i$  correspond à la concentration atomique de l'élément  $i$ ,  $R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$  est la constante des gaz parfaits et N est le nombre d'éléments constituant la solution solide.

Pour une composition équiatomique, l'entropie de configuration augmente avec le nombre d'éléments (Tableau I.1). Cette entropie est égale à 1,61 R pour un alliage équiatomique à 5 éléments.

Tableau I. 1. Entropie configurationnelle des alliages équiatomiques.

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{conf}/R$	0	0,069	1,1	1,39	1,61	1,79	1,95	2,08	2,2	2,3	2,4	2,49	2,57

Après plusieurs travaux expérimentaux sur les AHE, Yeh et *al.* [2-4] proposèrent la limite de 1,5 R pour caractériser les AHE pensant que cette valeur d'entropie serait suffisamment élevée pour contrebalancer l'enthalpie de mélange ( $\Delta H_{mix}$ ) et permettre la formation d'une solution solide en minimisant l'énergie libre de Gibbs de mélange ( $\Delta G_{mix}$ ) et limiter ainsi la formation d'intermétallique.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad Eq (2)$$

où  $\Delta G_{\text{mix}}$  est l'énergie libre de Gibbs de mélange,  $\Delta H_{\text{mix}}$  et  $\Delta S_{\text{mix}}$  représentent respectivement, les enthalpie et entropie de mélange (des éléments chimiques) et T est la température en Kelvin (K).

Pour se démarquer des contraintes liées au nombre d'éléments chimiques, à leur proportion (5 – 35 %at.) et aux valeurs de l'entropie de configuration, d'autres définitions ou interprétations ont été proposées dans la littérature [3]. Ainsi, de nombreux auteurs obtiennent à partir de cinq éléments principaux des structures complexes composées de différentes phases plus ou moins ordonnées ; l'habitude est maintenant de les appeler CCA (Alliages Concentrés complexes ou Alliages à Composition complexe) [2-6]. Mais le terme « alliage à haute entropie » reste prédominant dans la littérature.

### I.1.2. Les grandes familles AHE

Depuis la découverte des AHE en 2004, plusieurs familles AHE ont émergé, elles ont été classées par Miracle et *al.* [3,7]. On trouve dans cette classification des AHE monophasés et multiphasés (CCA) :

Les AHE à base de métaux de transition tels que l'alliage de Cantor et *al.* [8] CoCrFeMnNi de structure CFC et l'alliage AlCoCrFeNi, de structure CC [2,9] sont souvent étudiés pour leurs propriétés mécaniques remarquables (dureté, ductilité etc...). Par exemple, l'alliage CoCrFeMnNi est l'un des matériaux ayant les propriétés mécaniques les plus élevées, rapportés à ce jour, avec une ténacité,  $K_{Ic}$ , qui dépasse 200 MPa.m<sup>1/2</sup> et une résistance à la traction qui dépasse 1 GPa [10,11].

Les AHE réfractaires ont des propriétés thermomécaniques intéressantes, ils offrent une gamme de températures de fusion entre 2128 et 3695 K, une densité comprise entre 4,5 et 19,4 g/cm<sup>3</sup> et un module d'Young allant de 68 à 411 GPa [3]. On peut citer le TiZrHfNbTa (CC, avec un module d'Young de 99 GPa) [12], le VNbMoTaW (CC avec une limite d'élasticité de 1,245 GPa) [13] etc.... Les principaux éléments utilisés pour élaborer les AHE réfractaires sont : Ti, V, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta et W.

Les AHE légers de faible densité, comme le Al<sub>20</sub>Li<sub>20</sub>Mg<sub>10</sub>Sc<sub>20</sub>Ti<sub>30</sub> [14] contiennent des éléments principaux suivants : Li, Be, Mg, Al, Si, Sc, Ti, Zn et Sn. Ils peuvent être utilisés pour des applications dans le domaine de l'aéronautique [3].

Les AHE lanthanides sont constitués d'au moins 4 éléments de la famille des lanthanides (4f) [2,3,15]. On peut citer, par exemple, le YGdTbDyLu et le GdTbDyTmLu de structure HC [16]. Les applications visées sont la réfrigération magnétique [2].

Les AHE/CCA de substitution des laitons et bronzes [3] sont constitués des éléments de base suivants : Al, Cu, Mn, Ni, Sn et Zn. Cette famille est souvent représentée sous la forme  $Al_xSn_yZn_z [CuMnNi]_{(1-x-y-z)}$  [3,17]. Ces alliages peuvent présenter des améliorations considérables de dureté et de ductilité par rapport aux laitons commerciaux standards et, dans certains cas, des propriétés magnétiques douces [17].

Les AHE/CCA élaborés avec des métaux précieux [3] pourraient être principalement utilisés pour des applications de catalyse [3]. Les éléments contenus dans les AHE de métaux précieux sont principalement Ag, Au, Co, Cr, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh et Ru. On peut citer l'exemple de AuCuNiPdPt équiatomique, de structure CFC [18].

On peut ajouter aussi les AHE contenant du carbone ([AHE]C), de l'azote ([AHE]N), du bore ([AHE]B), ou encore de l'oxygène ([AHE]O) [3]. Ces éléments sont souvent ajoutés pour améliorer de manière significative la microstructure et les propriétés des AHE [3].

La Figure I.1 représente les différentes familles d'alliage. Les nœuds représentent un alliage et les lignes reliant deux nœuds indiquent le partage d'un ou de plusieurs éléments par différents alliages.

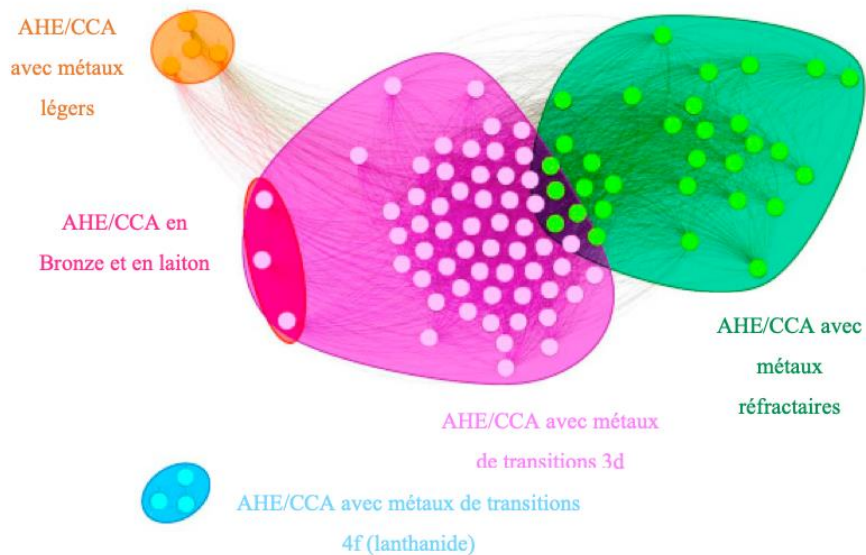


Figure I. 1. Réseau d'alliages montrant 5 familles spécifiques de 110 AHE ou CCA équiatomiques [19].

### I.1.3. Effets de cœur dans les AHE

Contrairement aux alliages conventionnels, le caractère multi-composant confère aux AHE des microstructures et des propriétés particulières. Ils sont souvent caractérisés par quatre « effets de cœur » : thermodynamique (entropie configurationnelle), structural (distorsion du réseau cristallin), cinétique (diffusion lente des espèces chimiques) et en termes de propriétés (effet cocktail).

#### I.1.3.1. Effets de l'entropie de configuration

Cet effet a donné son nom aux AHE et est l'une des caractéristiques les plus importantes de ces matériaux. Il stabiliserait les solutions solides simples au détriment de composés intermétalliques. Du point de vue thermodynamique, la formation d'une phase unique est déterminée par la compétition entre l'entropie de mélange ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ) et l'enthalpie de mélange ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ), selon l'équation de Gibbs (Eq 2) :  $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$

$\Delta G_{\text{mix}}$  diminue quand le nombre d'éléments dans l'alliage augmente. En effet, la contribution de  $\Delta S_{\text{mix}}$  est plus élevée et le phénomène s'accroît quand la température croît [3-5]. Une entropie élevée favorise la formation de la solution solide, en particulier à haute température puisque  $\Delta G_{\text{mix}}$  est faible.

Ainsi, de nombreuses études ont montré que dans les AHE, la formation d'une solution solide de structure simple [1-9] : Cubique Centrée (CC), Cubique à Faces Centrées (CFC) ou Hexagonale Compacte (HC) est privilégiée lorsque l'entropie de configuration est élevée.

La Figure I.2 montre les diffractogrammes RX d'une série d'alliages binaires à septénaires constitués des éléments Cu, Ni, Al, Co, Cr, Fe, Si en proportion équiatomique.

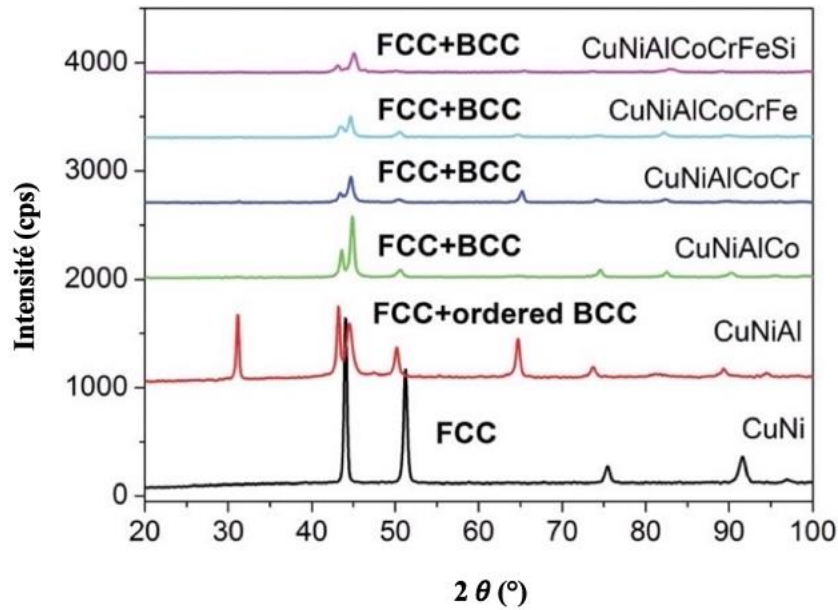


Figure I. 2. Analyse par diffraction des rayons X d'alliages équiatomiques à base de Cu, Ni, Al, Co, Cr, Fe, Si élaborés par ajout séquentiel d'un élément supplémentaire. Tous les alliages ont une ou deux phases principales de structure simple, ( $K\alpha_{Cu}$ ) [5].

Ces alliages cristallisent tous dans des structures simples : CFC ou CC + CFC. Cette stabilité des phases simples alors que l'entropie configurationnelle augmente par ajout successif d'éléments est, bien illustrée sur cette figure. De plus, l'augmentation du nombre d'éléments peut augmenter l'entropie de configuration et réduire la différence d'électronégativité entre les éléments. Ainsi, la ségrégation chimique et une séparation de phase peuvent être évitées, d'où la formation d'une solution solide sans ou avec très peu de composés intermétalliques dans l'alliage [4,5].

Ainsi, selon Otto et *al.* [20], la valeur élevée de l'entropie seule ne prédit pas forcément l'existence d'une solution solide. Ils ont évalué la fiabilité de l'entropie de configuration ( $\Delta S_{conf}$ ) comme prédicteur de la stabilité d'une solution solide monophasée. Pour cela, partant de l'alliage de Cantor (CoCrFeMnNi [8] monophasé), ils ont substitué les éléments chimiques un à un par des éléments tels que Ti, Mo, V et Cu, dont le rayon atomique et la concentration en électrons de valence (VEC) sont presque identiques à ceux des éléments constituant l'alliage de Cantor. Or, comme le montre l'étude par diffraction des rayons X menée sur ces alliages (Figure I.3), seul l'alliage de Cantor (a) est monophasé avec présence d'une solution solide unique [20].

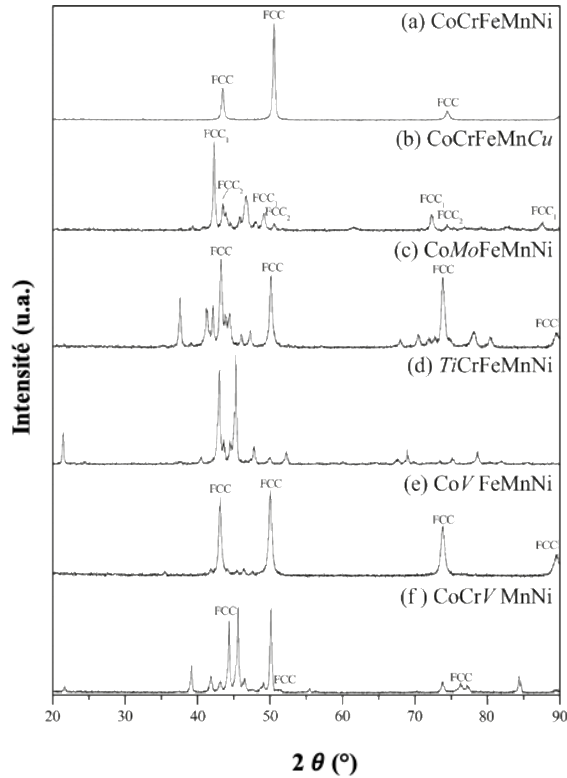


Figure I. 3. Diffraction des rayons X d'alliages à haute entropie de compositions équimolaires étudiés après recuit à 1123 K pendant 3 jours pour a) et recuit à 1273 K pendant 3 jours pour le reste, ( $K\alpha_{Cu}$ ) [20].

Enfin, les discussions précédentes (section I.1.1 et I.1.2) ne tiennent compte que de l'effet de l'entropie de configuration. Bien que les effets vibrationnel, électronique et magnétique coexistent [1,3,21,22], l'effet configurationnel est considéré comme dominant sur ces derniers [22].

En conclusion, maximiser l'entropie de mélange n'est pas une condition suffisante pour former une solution solide simple. D'autres paramètres comme l'enthalpie de mélange doivent être pris en compte.

### I.1.3.2. Effet de la distorsion du réseau cristallin

La distorsion sévère du réseau cristallin est envisagée compte tenu de la présence d'éléments chimiques de taille diverse. Un schéma de l'effet de la distorsion localisée du réseau proposé dans les AHE est reproduit sur la Figure I.4.

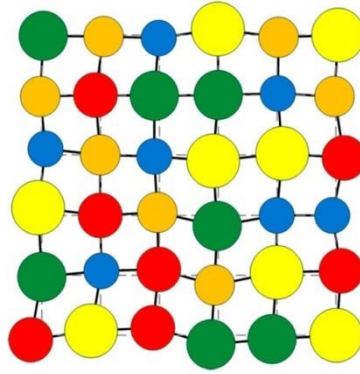


Figure I. 4. Réseau fortement déformé dans une structure cristalline AHE [23].

Le déplacement de chaque site du réseau cristallin par rapport à la maille de référence dépend de la nature de l'atome qui occupe ce site et de la nature des atomes en premiers et seconds voisins dans la sphère de coordination. On estime également que ces distorsions du réseau seraient plus sévères que dans les alliages classiques pour lesquels la majorité des atomes sont du même type (et donc de la même taille). Ainsi, si la différence de taille entre les atomes excède une valeur critique, il peut y avoir effondrement du réseau cristallin et formation d'une structure amorphe. Cet effet de distorsion du réseau cristallin a un impact significatif sur les propriétés physiques. Par exemple, cette distorsion peut réduire la mobilité des électrons et des phonons, ce qui va avoir comme conséquence une diminution des conductivités électrique et thermique [2,5]. De même, elle est susceptible de diminuer la mobilité des dislocations et de conduire à une meilleure résistance mécanique [2,3,23].

Ainsi, J.W. Yeh et *al.* [24-26] prétendent que la diminution des intensités des pics de diffraction des rayons X observée dans les AHE est la preuve d'une déformation du réseau. Mais il convient de noter qu'un certain nombre d'effets, tels que la texture cristallographique et la fluorescence peuvent aussi influencer l'intensité maximale observée dans un diagramme de diffraction [24-26].

D'autre part, plusieurs études ont montré que l'ajout d'une concentration élevée en éléments d'alliage n'est pas toujours corrélé à un effet de distorsion sévère du réseau cristallin [27,28]. Ainsi, L.R. Owen et *al.* [27], ont comparé, par diffraction des neutrons, la distorsion du réseau de l'alliage de Cantor (CoCrFeMnNi) avec d'autres matériaux tels que Ni pur, Ni – 20Cr (%at.), Ni – 25Cr (%at.), Ni – 33Cr (%at.), Ni – 37,5Co – 25Cr (%at.). Ils ont observé que la



déformation du réseau de l'AHE est similaire à celle observée dans les alliages Ni – 33Cr (% at.) et Ni – 37,5Co – 25Cr (% at.).

En résumé, à ce jour, il n'y a pas de preuve claire qui démontre que la distorsion du réseau cristallin est plus sévère dans les AHE et qu'elle augmente avec le nombre d'éléments chimiques les constituant.

### I.1.3.3. Effet de la diffusion lente

Dans les AHE, on suppose que la diffusion des éléments chimiques est beaucoup plus lente comparée à celle observée dans les alliages conventionnels et dans les métaux purs [29]. Ceci peut être dû à la distorsion du réseau (différence de taille entre atomes, ce qui pourrait augmenter les différences d'énergies de réseau). Cet effet a été rapporté par Tsai et *al.*, [29,30] qui ont mesuré les coefficients de diffusion et l'énergie d'activation de diffusion des atomes Fe, Co, Cr, Mn, Ni. Ils ont montré, qu'à une température fixe, les coefficients de diffusion dans les AHE Fe-Co-Cr-Mn-Ni de type CFC étaient plus faibles que ceux observés dans les métaux purs CFC et dans les alliages Fe-Cr-Ni(-Si) (Figure I.1.5). Ceci est dû à une plus grande énergie potentielle de réseau (EPR, LPE en anglais : Lattice Potential Energy), qui conduit à une énergie d'activation de diffusion accrue et donc, à une vitesse de diffusion plus faible [29]. De même, Beke et *al.* [31] ont également confirmé la lenteur de la diffusion des espèces dans les AHE en l'attribuant aux effets de corrélation (dû à l'effet de non-indépendance entre sauts successifs d'atome) plutôt qu'aux énergies d'activation accrues.

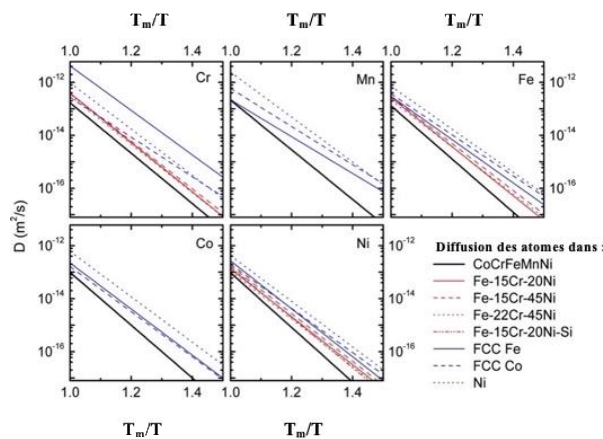


Figure I. 5. Influence de la température sur les coefficients de diffusion des éléments Cr, Mn, Fe, Co et Ni dans différentes matrices CFC.  $D$  ( $m^2/s$ ) est le coefficient de diffusion des espèces,  $T$  et  $T_m$  (K) sont respectivement les températures de recuits et de fusion.

Cependant, d'autres auteurs ont soulevé des doutes concernant cet effet de diffusion lente dans les AHE. Kucza et *al.* [32] ont étudié l'effet de la diffusion lente dans les AHE Co-Cr-Fe-Mn-Ni, Co-Cr-Fe-Ni et Co-Fe-Mn-Ni en utilisant une approche combinatoire pour déterminer les diffusivités à l'aide de radio-traceurs. Les résultats de leurs études ont indiqué que la modification du nombre de composants ne confirmait pas la cinétique de diffusion lente dans les AHE étudiés. Récemment, A. Mehta et Y. Sohn [33] ont comparé les valeurs des coefficients d'inter-diffusion des différents éléments constituant le AHE sénaire Al-Co-Cr-Fe-Ni-Mn aux coefficients d'inter-diffusion de ces mêmes éléments dans les AHE quaternaires, ternaires, et binaires à bases de Co-Cr-Fe-Ni-Mn. Ces études ont montré que les coefficients d'inter-diffusion n'étaient pas nécessairement inférieurs dans les AHE  $Al_x$ -Co-Cr-Fe-Ni-Mn (stable pour  $x \leq 0,435$ ) de type CFC. Par conséquent, aucun ralentissement des éléments individuels n'a été observé dans ces AHE à 6 éléments chimiques. Cependant, la diffusion de chaque élément chimique dans le AHE  $Al_x$ -Co-Cr-Fe-Ni-Mn cubique centré (stable pour  $x \geq 1,25$ ) a confirmé l'hypothèse de la « lenteur de diffusion », sauf pour le Nickel [33].

Aux vues de ces études, la prétendue « lenteur de diffusion » dans les AHE ne peut être généralisée à tous les systèmes cristallins à haute entropie.

#### I.1.3.4. Effet cocktail

L'effet cocktail a été introduit pour la première fois par Ranganathan [34]. Ainsi, chaque phase est un mélange multi-composants et peut être considérée comme un composite à l'échelle atomique. Ces propriétés composites proviennent non seulement des propriétés individuelles de chaque élément constitutif, mais aussi des interactions mutuelles entre tous les éléments.

Cependant, contrairement aux autres « effets de cœur », l'effet cocktail n'est pas une hypothèse et ne nécessite aucune preuve.

#### I.1.4. Prédiction de la formation et de la stabilité des phases dans les AHE

Ces dernières années, les recherches sur les AHE ont visé à comprendre le lien possible entre l'entropie de mélange ( $\Delta S_{mix}$ ) et la nature des phases dans les AHE. Greer, dans son ouvrage « Confusion Rule » [2], estime que l'augmentation de l'entropie avec le nombre d'éléments d'alliage favorise la formation de verres métalliques. Plus tard, d'autres chercheurs,

tels que Yeh et *al.* [1,4] ont montré que l'augmentation de l'entropie favoriserait plutôt la formation et la stabilisation d'une solution solide monophasée. Ceci a, par la suite, donné naissance au concept d'alliage à haute entropie. Afin de prédire la formation d'une solution solide monophasée, d'autres critères empiriques ont été proposés en plus de l'entropie de configuration (section I.1.3). Certains de ces critères sont basés sur des considérations thermodynamiques alors que d'autres sont inspirés des règles de Hume-Rothery [35] utilisées dans le cas des solutions solides binaires et étendues aux AHE. Ces paramètres sont : l'enthalpie de mélange ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ), la différence de rayon atomique (ou écart quadratique moyen entre les rayons atomiques) ( $\delta$ ), la différence d'électronégativité ( $\Delta\chi$ ), la concentration des électrons de valence (VEC), le paramètre  $\Omega$  qui est basé sur le rapport entre l'enthalpie et l'entropie de mélange.

### I.1.4.1. Méthode paramétrique

#### I.1.4.1.1. Enthalpie de mélange $\Delta H_{\text{mix}}$ , paramètres $\delta$ et $\Omega$

Pour prédire la stabilité des phases susceptibles d'apparaître dans les AHE, en plus d'une entropie élevée, deux critères empiriques ont été proposés. Le premier est basé sur  $\Delta H_{\text{mix}}$  et  $\delta$  et le deuxième est basé sur  $\delta$  et le paramètre  $\Omega$ .

Zhang et *al.* et Ye et *al.* [36,37] ont proposé un premier critère basé sur le paramètre structural  $\delta$  (écart quadratique moyen entre les rayons atomiques) et l'enthalpie de mélange ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ). Ces grandeurs sont définies comme suit :

$$\delta (\%) = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n c_j r_j}\right)^2} \quad \text{Eq (3)}$$

où  $c_i$  et  $r_i$  désignent, respectivement, la fraction atomique et le rayon atomique du  $i^{\text{ème}}$  élément.  $c_j$  et  $r_j$  désignent, respectivement la fraction atomique et le rayon atomique du  $j^{\text{ème}}$  élément et  $n$  est le nombre d'éléments chimiques constituant l'alliage.

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{ij}^{mix} c_i c_j \quad Eq (4)$$

où,  $\Delta H_{ij}^{mix}$  (kJ/mol) est l'enthalpie de mélange entre le  $i^{\text{ème}}$  et le  $j^{\text{ème}}$  élément pour une composition équimolaire.  $c_i$  et  $c_j$  désignent, respectivement, la fraction atomique du  $i^{\text{ème}}$  et du  $j^{\text{ème}}$  élément dans l'alliage, avec ( $i \neq j$ ) et  $n$  est le nombre d'éléments chimiques dans l'alliage.

Ainsi, plusieurs études sur les AHE ont montré la tendance à former des solutions solides monophasées dans le cas d'une faible enthalpie de mélange et d'une différence de taille atomique réduite. En général, comme le montre la [Figure I.6 \(a\)](#), la formation d'une solution solide (SS) monophasée correspond aux valeurs de  $\Delta H_{mix}$  et  $\delta$  suivantes :

$$-15 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{mix} < 5 \text{ kJ/mol} \quad \text{et} \quad \delta < 6 \text{ \%}.$$

En dehors de ces gammes de valeurs de  $\Delta H_{mix}$  et  $\delta$ , différentes phases peuvent apparaître. Ainsi, une solution solide (SS) et des composés intermétalliques (IM) peuvent coexister. De même, des phases amorphes (AM) sont aussi possibles.

Un deuxième critère basé sur les paramètres  $\delta$  et  $\Omega$  a aussi été proposé par Zhang et al. [36,38,39]. Le paramètre  $\Omega$  est défini comme suit :

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad Eq (5)$$

où  $T_m$  (K) est la température de fusion de l'alliage.  $\Delta S_{mix}$  et  $\Delta H_{mix}$  sont respectivement l'entropie et l'enthalpie de mélange.

Le paramètre  $\Omega$  représente la compétition entre  $\Delta H_{mix}$  et  $T_m \Delta S_{mix}$ . D'après la [Figure I.6 \(b\)](#), la formation d'une solution solide (SS) unique est obtenue pour  $\Omega \geq 1,1$  et  $\delta \leq 6,6 \text{ \%}$ .

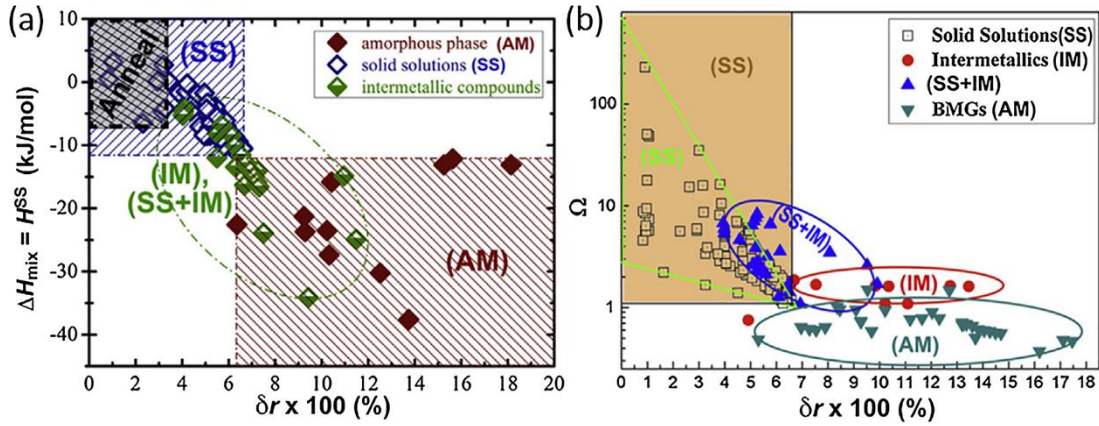


Figure I. 6. Domaines d'existence d'une solution solide (SS), des composés intermétalliques (IM), d'une phase amorphe (AM) : (a) en fonction de  $\delta$  et  $\Delta H_{mix}$  puis (b) en fonction de  $\delta$  et  $\Omega$  [15].

Si ces deux conditions ne sont pas respectées, alors d'autres phases ((SS +IM) ou AM ou IM) peuvent apparaître [15,37-39].

#### I.1.4.1.2. Différence d'électronégativité ( $\Delta\chi$ )

La différence d'électronégativité ( $\Delta\chi$ ) est aussi un paramètre pouvant avoir une influence sur la formation des phases dans les alliages multi-composants [40]. Elle est définie comme suit :

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{\chi_i}{\sum_{j=1}^n c_j \chi_j}\right)^2} \quad Eq (6)$$

où  $\chi_i$  est l'électronégativité de Pauling du  $i^{\text{ème}}$  élément,  $\chi_j$  est l'électronégativité de Pauling du  $j^{\text{ème}}$  élément.  $c_i$  et  $c_j$  sont respectivement les fractions atomiques du  $i^{\text{ème}}$  et du  $j^{\text{ème}}$  élément, avec  $i$  et  $j$  allant de 1 à  $n$  (nombre d'éléments d'alliage).

L'électronégativité est la capacité d'un atome à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre atome. Ainsi, une faible différence d'électronégativité permet la stabilité d'une solution solide. À contrario, une différence d'électronégativité importante, associée à une différence de taille atomique importante et à une enthalpie de mélange très négative, favoriserait la formation d'une structure amorphe [41]. Dong et al. [42] ont montré que les composés intermétalliques sont stables (sauf pour des AHE contenant une quantité importante d'aluminium) dans les AHE lorsque  $\Delta\chi > 0,133$ . Zhaoyuan et al. [43] ont suggéré

que l'électronégativité d'Allen est plus utile pour prédire la structure cristalline formée dans un AHE que ne l'est l'électronégativité de Pauling. L'électronégativité d'Allen est basée sur l'énergie d'ionisation moyenne des électrons de valence pour les atomes libres dans leur état fondamental. Pour les métaux de transition, cette électronégativité diffère des valeurs de Pauling basées sur les énergies de liaison des espèces en interaction dans une molécule (qui ne peut pas décrire les liaisons métalliques dans les métaux de transition) [40]. La Figure I.7 montre le type de structure cristalline formée dans les AHE en fonction de l'électronégativité d'Allen et de  $\delta$  (Eq3). On remarque que si  $\delta < 6\%$  et  $\Delta\chi < 6\%$  alors seules des solutions solides se forment dans les AHE. Au-delà de ces gammes de valeurs, des solutions solides peuvent coexister avec des intermétalliques.

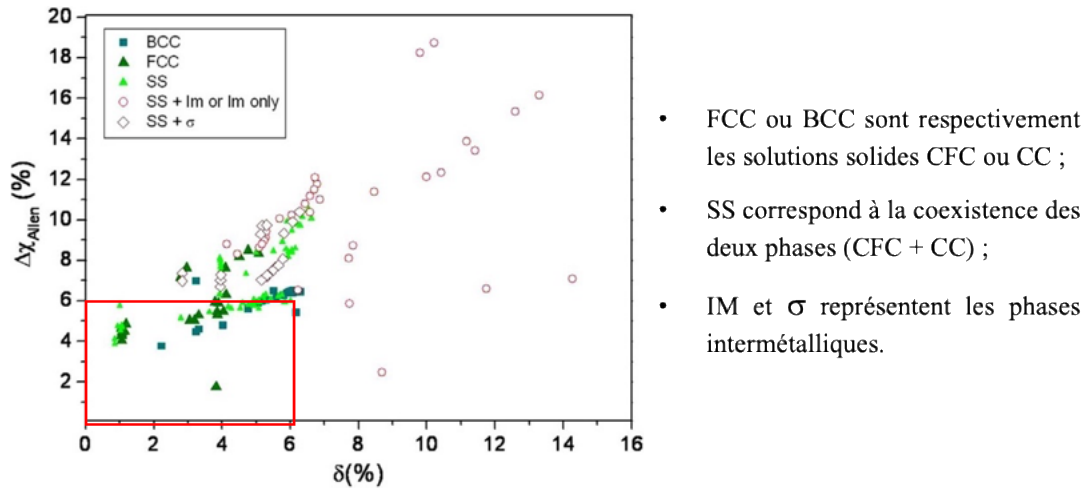


Figure I. 7. Stabilité des phases CC, CFC, SS, IM ou  $\delta$  (sigma) en fonction de  $\Delta\chi$  Allen et  $\delta$  [40].

#### I.1.4.1.3. Concentration en électrons de valence (VEC)

Les paramètres thermodynamiques discutés ci-dessus s'avèrent utiles pour expliquer la structure des phases présentes. Cependant, ces paramètres ne donnent pas beaucoup d'informations sur la structure cristalline des solutions solides obtenues. Ainsi, un paramètre supplémentaire (VEC) a été proposé pour prédire quel type de structure (CFC, CC ou HC) est susceptible à se former [44]. Le critère VEC est défini comme suit :

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i(VEC)_i \quad Eq (7)$$





#### I.1.4.2. Autres méthodes (CALPHAD – DFT)

La méthode CALPHAD est un outil de calcul prédictif de la stabilité thermodynamique des phases dans les alliages. Il s'agit d'une approche basée sur la description thermodynamique des systèmes à partir d'un diagramme de phase. Son efficacité dépend de la pertinence des bases de données qui sont alimentées par des expériences. La méthode CALPHAD doit être appliquée avec prudence aux AHE car l'extrapolation à partir de notre connaissance des systèmes binaires et ternaires peut se révéler trompeuse. Dans le cas des AHE, avec un nombre d'éléments d'alliage élevé et des possibilités multiples de composition chimique, la méthode CALPHAD, avec des bases de données bien fournies et fiables, pourrait être bénéfique pour identifier les compositions pertinentes.

Par exemple, Senkov et *al.* [7,45] ont étudié près de 130000 alliages multi-composants et ont identifié des compositions chimiques prometteuses sur lesquelles ils ont mené ensuite des études expérimentales. Les résultats de ces études par CALPHAD ont montré que l'augmentation de l'entropie avec le nombre d'éléments d'alliage ne favorisait pas forcément la formation d'une solution solide. Ceci contredit le principe de stabilisation de solutions solides désordonnées du fait de l'augmentation de l'entropie configurationnelle (section I.1.3.1). Ils ont expliqué cette contradiction par le fait qu'avec l'augmentation du nombre d'éléments, l'entropie de mélange augmente progressivement mais la probabilité de former des phases intermétalliques avec des éléments binaires croît plus rapidement, (Figure I.9).



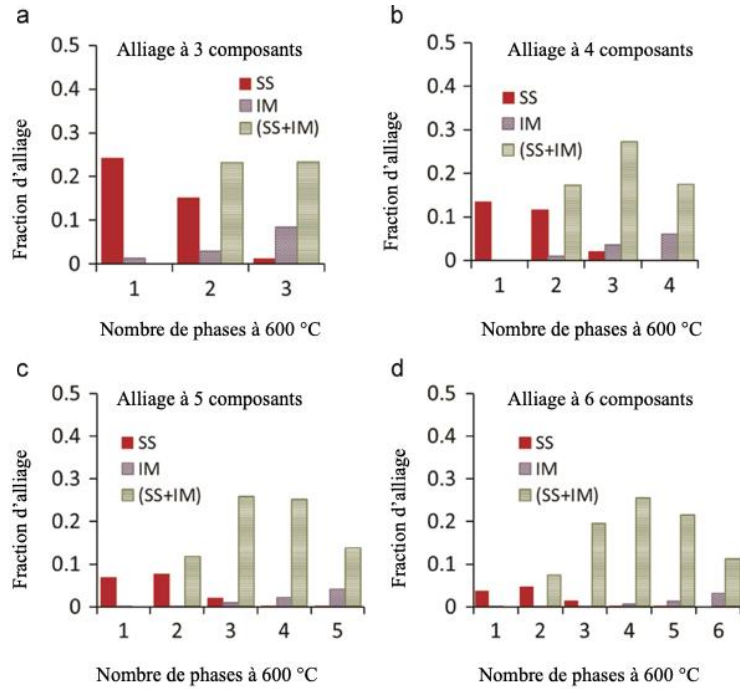


Figure I. 9. Fractions molaires d'alliage obtenues selon le nombre de phases [solution solide (SS), de composés intermétalliques (IM) ou (SS+IM)] formées à une température de 600 °C pour des alliages équiatomiques à 3 (a), 4 (b), 5 (c) et 6 (d) composants [45].

La Figure I.9 est relative aux nombres de phases qui peuvent se former à la température de 600 °C et de leurs fractions molaires pour des alliages équiatomiques à 3 (a), 4 (b), 5 (c) et 6 (d) éléments. On remarque que presque tous les alliages monophasés sont des solutions solides (SS) et que la fraction d'alliage monophasé intermétallique (IM) est très faible (< 1%, existe uniquement pour les alliages à 3 composants). De plus, les fractions d'alliages monophasés de type SS diminuent considérablement avec l'ajout d'éléments d'alliage. Ainsi, dans les alliages à 3, 4, 5 et 6 composants, les fractions d'alliages monophasés sont respectivement de 26%, 13,4%, 6,9% et 3,7%. On note aussi que presque tous les alliages de type SS contiennent 1 à 3 phases. Les alliages IM à N composants contiennent de (N – 2) à N phases. Les alliages (SS + IM) peuvent contenir de 2 à N phases [45]. Notons que ces calculs sont réalisés à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas forcément atteint lors de l'élaboration des AHE.

Les critères empiriques sont une première approche pour prédire la formation d'une solution solide unique. Ils permettent d'écartier les compositions susceptibles de former des composés intermétalliques. Cette approche combinée avec CALPHAD permettrait de fournir une prédiction plus fiable et plus quantitative.

D'autres approches combinatoires ont d'ailleurs été envisagées pour prédire la possibilité d'obtenir des AHE à solution solide monophasée. Tancret et *al.* [46], sur la base d'une évaluation critique et d'une analyse statistique, ont proposé une stratégie pour prédire la formation d'une solution solide unique AHE. Cette stratégie est basée sur 9 paramètres ( $\delta$ ,  $\Delta\chi$  VEC, etc...), 4 bases de données thermodynamiques pour Thermo-Calc (TCNI7, TTNI8, TCFE8, SSOL5) et sur la définition des AHE proposée par Yeh [1] selon laquelle la composition atomique pour chaque élément chimique est comprise entre 5 et 35 % at. Elle s'est avérée efficace pour prédire la formation d'une solution solide AHE. Cette stratégie a aussi permis d'estimer la limite d'élasticité et la masse volumique des AHE considérés.

Troparevsky et *al.* [47] ont proposé un critère simple, basé sur l'enthalpie permettant de prédire les combinaisons d'éléments chimiques susceptibles de former une solution solide AHE unique. Les enthalpies de formation binaires sont utilisées et sont calculées à l'aide de la DFT (Density Functional Theory, ou Théorie de la Fonctionnelle de la Densité). Ces calculs d'enthalpies de formation binaires ne nécessitent aucune donnée expérimentale. Ce modèle DFT tient compte des combinaisons spécifiques entre les éléments métalliques connus pour former des AHE à phase unique, tout en rejetant les combinaisons similaires qui ont été testées expérimentalement et dont il a été démontré qu'elles n'aboutissaient pas à une phase unique.

En conclusion, les différents critères, discutés dans la section I.1.4.1 du manuscrit ont montré, au travers d'exemples, qu'ils sont insuffisants pour prédire la formation d'une phase AHE unique. Mais la combinaison de ces critères avec les outils de calculs thermodynamiques comme CALPHAD ou de calcul ab-initio donne une approche plus fiable.

## **I.2. Propriétés des AHE et applications potentielles**

Les AHE regroupent un large panel d'alliages de compositions différentes. Si nous prenons le cas des métaux de transition (il en existe 38 dans le tableau de Mendeleïev), environ 500.000 nouveaux alliages comprenant des combinaisons de 5 éléments en proportion équiatomique sont envisageables. Vu le nombre de compositions et d'éléments possibles, les propriétés des AHE (toutes sortes de propriétés) sont très variées et parfois très prometteuses. D'ailleurs, ces dernières années, les propriétés des AHE sous forme de films et de revêtements comme

matériaux de surface ont été intensivement étudiées. Dans la littérature, ces films et revêtements AHE sont désignés par HEF (High Entropy alloy Films) pour les différencier des massifs AHE.

Dans les paragraphes suivants, nous discuterons des propriétés mécaniques et tribologiques (résistance à l'usure), de la résistance à la corrosion ainsi que les propriétés magnétiques et de la stabilité thermiques des AHE. Enfin, nous envisagerons les applications potentielles des AHE (sous forme de massifs ou films).

### I.2.1. Propriétés mécaniques

La Figure I.10 montre que parmi toutes les compositions possibles, certains AHE (zone en pointillés noirs) ont des propriétés mécaniques (limite d'élasticité, dureté) meilleures que celles des alliages conventionnels (alliages d'aluminium, de nickel ou de magnésium...). De telles propriétés font de ce type d'alliage des candidats potentiels pour la réalisation de revêtement ayant d'excellentes performances tribo-mécaniques.

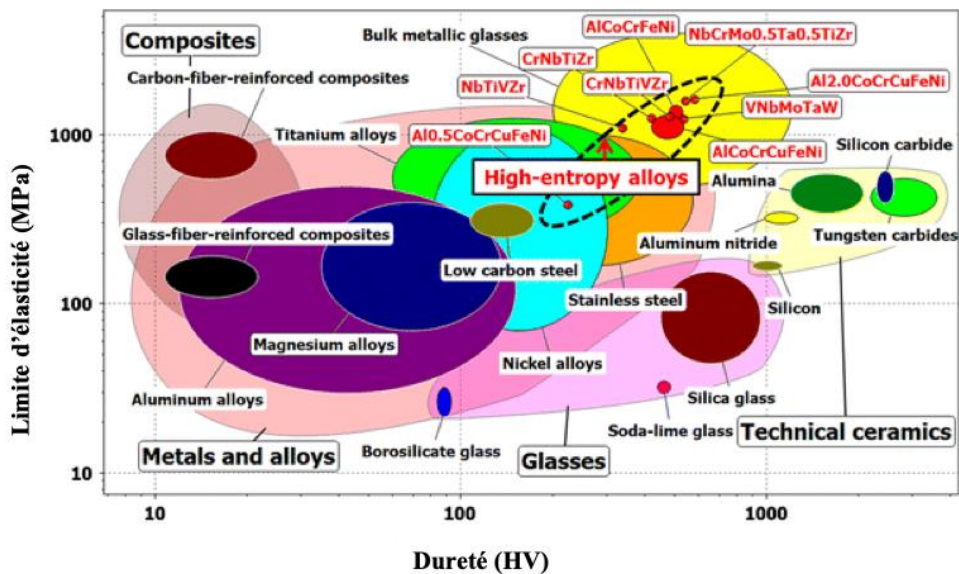


Figure I. 10. Cartographie représentant la limite d'élasticité en fonction de la dureté pour différents types de matériaux [48].

La Figure I.11 montre que la plupart des films AHE étudiés ont un module d'Young et une dureté supérieure à ceux des alliages métalliques classiques ou des verres métalliques [49]. Cette dureté des revêtements peut être améliorée par la nitruration. Ainsi, nous remarquons que dans la Figure I.11 les films AHE nitrurés présentent des avantages en termes d'accroissement

de la dureté et du module d'Young. Prenons l'exemple des films AlCrSiTiZr (nano-dureté : 11,5 GPa, module d'Young : 203 GPa) et AlCrSiTiZrN<sub>x</sub> (nano-dureté : 17 GPa, module d'Young : 231 GPa) pour une charge appliquée de 8 mN, l'augmentation de la teneur en azote améliore la dureté et le module d'Young des films.

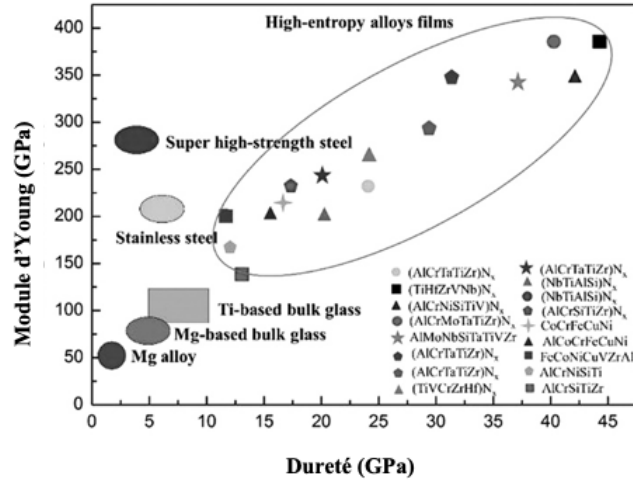


Figure I. 11. Positionnement d'alliages métalliques classiques, de verres métalliques et de revêtements AHE suivant leurs valeurs de module d'Young et de dureté [49].

De même, la Figure I.12 [50] montre l'amélioration des propriétés mécaniques (dureté et limite d'élasticité) par enrichissement en azote de quelques films AHE étudiés dans la littérature.

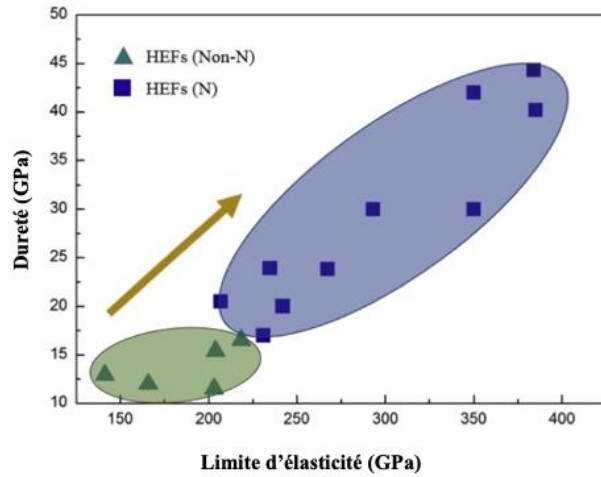


Figure I. 12. Évolution de la dureté et du module d'Young de films AHE avec et sans nitruration. [50].

D'autres études ont montré que les films AHE peuvent aussi très bien résister à l'usure. Wu et al. ont synthétisé, par laser cladding, une série de revêtements Al<sub>2</sub>CrFeNiMo<sub>x</sub> (x = 0 à 2 % at.)

sur un substrat d'acier inoxydable. Ils ont remarqué une grande amélioration de la résistance à l'usure des revêtements comparé au substrat [51].

### I.2.2. Résistance à la corrosion

La composition chimique et la microstructure sont deux facteurs prépondérants qui déterminent le comportement des alliages vis-à-vis de la corrosion. La plupart des tests de corrosion sont réalisés dans des solutions de NaCl (3,5 wt%) ou de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 – 1 mol. L) et les propriétés sont mesurées à l'aide de courbes de polarisation [5,49,52]. Ainsi, des études ont montré que certains AHE peuvent avoir des propriétés de résistance à la corrosion meilleures que celles des aciers inoxydables 304 SS et 304L SS [5]. La Figure I.13 donne une comparaison des courants de corrosion ( $I_{corr}$ ) et des potentiels de piqûration ( $E_{pit}$ ) obtenus dans les AHE massifs et films par rapport à ceux relatifs aux alliages métalliques à base Ti, Cu, Al et Ni ainsi que par rapport aux aciers inoxydables. Nous remarquons que les valeurs des  $I_{corr}$  et des  $E_{pit}$  des films AHE et de certains AHE massifs sont comparables à celles des aciers inoxydables et des alliages à base de nickel (Ni). Ces résultats montrent que certains AHE (films et massifs) présentent une résistance à la corrosion remarquable et comparable à celle des alliages à base de nickel et aux aciers inoxydables.

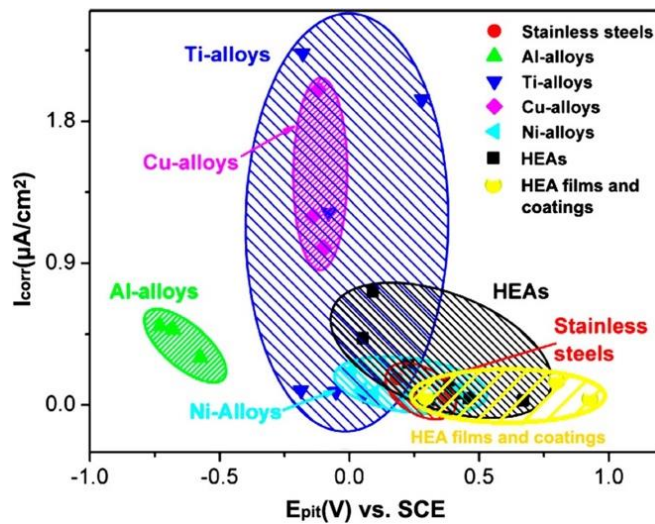


Figure I. 13. Comparaison de la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) et du potentiel de piqûration ( $E_{pit}$ ) pour des films AHE et d'autres matériaux dans une solution de NaCl à 3,5 wt% à température ambiante [53].

De même, d'autres recherches ont aussi montré que certains revêtements AHE présentent des propriétés plus intéressantes pour la résistance à la corrosion que certains AHE massifs

[2,50,54]. Cette amélioration de la résistance à la corrosion a été attribuée à une plus grande homogénéité des films par rapport aux AHE massifs [5,54]. En effet, il y a une tendance à former plus facilement des films AHE constitués d'une solution solide unique (CC ou CFC) ou de phase amorphe avec une microstructure plus homogène que dans le cas des AHE massif [54]. Zhang et *al.* [55] ont comparé la résistance à la corrosion du revêtement FeCoNiCrCu avec des ajouts de Si, Mn et Mo à celle du revêtement Ni 60 (C : 0,9, Fe : 4,2, Si : 4,1, Cr : 16,3, B : 3, en (%pds)). Ces études expérimentales ont indiqué que le revêtement FeCoNiCrCu était plus facile à passiver et avait une plus grande résistance à la corrosion dans une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cette amélioration est attribuée aux éléments d'alliage tels que Co, Ni, Cr, et Cu qui confèrent une bonne résistance à la corrosion.

### I.2.3. Autres propriétés et stabilité thermique

De nombreuses études sur les AHE se concentrent sur les relations microstructures - propriétés mécaniques. Des études ont montré que les films AHE présentent des propriétés fonctionnelles prometteuses [2,3]. Ces dernières peuvent être supérieures ou similaires à celles des AHE massifs [2,3,56]. Feng et *al.* [57] ont préparé par pulvérisation cathodique magnétron des films TaNbTiW constitués d'une solution solide unique CC et présentant une bonne stabilité thermique ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation. Ils ont constaté qu'après des recuits à 500 et 700 °C pendant 90 min sous vide, aucune transformation de phase n'avait été observée. En recuisant à 900°C, seuls quelques pics d'oxydes sont apparus sur le diffractogramme de rayon-X du film. De même, Huang et *al.* [58] ont déposé par pulvérisation cathodique magnétron un film de haute dureté (AlCrNbSiTiV)N de structure CFC. Ils ont constaté que le film présentait une excellente stabilité thermique après recuit à 1000°C pendant 5 heures. Des applications dans le domaine des matériaux magnétiques doux ont également été explorées. Yao et *al.* ont rapporté que les films AHE NiFeCoMnBiTm présentaient des propriétés magnétiques douces après recuit. En effet, après un maintien de 2 h à 873 K, le champ coercitif (H<sub>c</sub>) et l'aimantation à saturation (M<sub>s</sub>) du film sont respectivement d'environ 100 kA/m et 0,11 A.m<sup>2</sup>/kg<sup>-1</sup> [59].



#### I.2.4. Applications potentielles

Dans l'optique de remplacer certains alliages conventionnels par des AHE pour des applications dans des environnements et des conditions de fonctionnement plus exigeants, il est nécessaire de fabriquer des matériaux AHE à faible coût de production. Il est nécessaire également qu'ils aient des performances meilleures que les alliages conventionnels qu'ils sont censés remplacer. Dans le cas d'un coût de production élevé, seules les AHE ayant des propriétés d'usages nettement améliorées pourront avoir un intérêt technologique. Dans ce dernier cas, l'utilisation des AHE sous forme de films et de revêtements pour des applications de surface revêt un intérêt particulier.

Ainsi, l'alliage CoCrFeMnNi, qui a été étudié de manière intensive s'est avéré approprié pour des applications cryogéniques telles que les réservoirs de stockage de gaz liquéfié. Ceci est principalement dû au fait que cet alliage offre la possibilité de conserver les propriétés mécaniques souhaitées à des températures aussi basses que  $-196^{\circ}\text{C}$  [49].

Pour des applications dans l'industrie aérospatiale, qui nécessite des matériaux aux propriétés mécaniques et thermiques élevées, Senkov et *al.* [13,56] ont développé des alliages réfractaires de structure CC (WNbMoTa et WNbMoTaV). Ces alliages ont révélé des micro-duretés égales à 4,455 GPa et 5,250 GPa, respectivement, à température ambiante, pour une charge appliquée de 5N. Les températures de fusion sont élevées et valent respectivement 3177 et 2946 K.

Pour des applications nucléaires, des matériaux avec une résistance et une ténacité améliorées à haute température avec de faibles dommages à l'irradiation sont visés. Ainsi, O. El-Atwani et *al.* [60] ont élaboré le film quaternaire  $\text{W}_{38}\text{Ta}_{36}\text{Cr}_{15}\text{V}_{11}$  dont l'analyse approfondie de la microstructure n'a montré aucun signe de boucles de dislocation induites par le rayonnement. De plus, comme  $\text{Al}_{0,5}\text{FeCoCrNiCu}$  [61],  $\text{CrFeNiCuMoCo}$ ,  $\text{Al}_x\text{FeCoNiCrTi}$  [62], de nombreux AHE possèdent aussi des propriétés de résistance à la corrosion bien meilleures que celles de l'acier inoxydable 304. La Figure I.14 montre quelques exemples de revêtements en AHE déposés sur des pièces métalliques dans le but d'accroître leur dureté superficielle. Comme utilisation possible des AHE, on peut aussi citer le stockage massif de l'hydrogène [5,63].

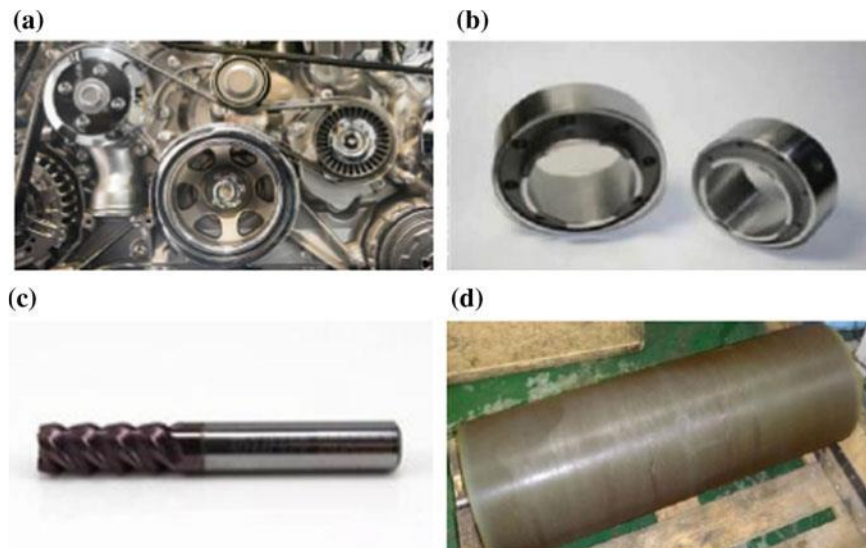


Figure I. 14. Exemples d'utilisation d'AHE. a) Composants mécaniques ; b) Roulements ; c) Outil de coupe à grande vitesse ; d) Film de AHE nitruré [2].

Cependant, malgré les nombreuses publications parues durant ces dernières années, la compréhension des AHE n'en est qu'à ses débuts. Des études fondamentales plus approfondies sont nécessaires. De même, il est indispensable d'améliorer les procédés d'élaboration [64] qui permettront aussi le transfert de l'échelle du laboratoire à l'échelle de l'industrie. Par exemple, avec le prix élevé des éléments d'alliage constituant les AHE massifs, les films et revêtements sont une alternative non négligeable pour des applications futures. De plus, il faut poursuivre les recherches sur les AHE composites à renforts céramiques et sur les AHE légers (de faibles densités). Il faudra aussi évaluer et améliorer les bases de données (nécessaires en modélisation et simulation) existantes pour prédire plus rapidement des compositions susceptibles de donner de meilleures propriétés.

### I.3. Techniques d'élaboration des AHE

Différentes méthodes sont possibles pour l'élaboration des alliages à haute entropie. Comme c'est le cas pour les alliages conventionnels, trois grands axes de synthèse sont utilisés : la synthèse par voie solide, celle à l'état liquide et la voie gazeuse (Figure I.15.) [15,65]. Parmi ces trois voies de synthèse, la voie liquide est la plus utilisée car plus aisée (à priori) à mettre en œuvre et permet d'élaborer de grandes quantités de matière. En effet, environ 80% des AHE sont produits par la voie liquide [2]. Les AHE peuvent être élaborés sous forme massive (en



3D), de films (en 2D) ou de fibres (en 1D). Là aussi, l'élaboration sous forme massive est plus largement référencée dans la littérature [2].

Dans cette partie, nous discuterons brièvement des techniques de synthèse des AHE en 3D et en 2D.

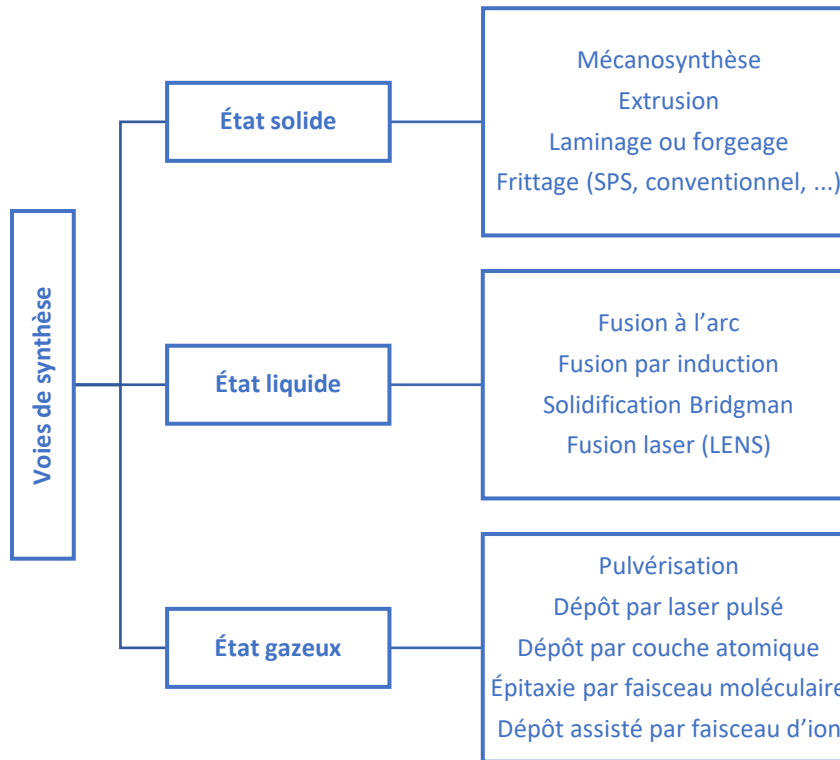


Figure I. 15. Procédés d'élaboration et de mises en forme des AHE par voie solide, liquide et gazeuse [15].

### I.3.1. Techniques d'élaboration des AHE massifs

L'utilisation des AHE pour des applications structurales nécessite d'obtenir des massifs. Ainsi, ils peuvent être synthétisés par la voie liquide (par fusion et coulée) ou par la voie solide (par métallurgie des poudres). Nous allons développer ces deux méthodes à l'aide d'exemples spécifiques.

#### I.3.1.1.Élaboration par fusion - solidification

La fusion suivie de la coulée (en moule) est un procédé de fabrication très répandu pour l'élaboration des alliages. Plus de 75 % des articles publiés font référence à la synthèse de AHE par ce procédé [1,2,65]. Différentes techniques de fusion existent : la fusion à l'arc sous vide

[2,13,39], la fusion par induction sous vide [2,65], la solidification de Bridgman [2,64] (BST, Bridgman Solidification Techniques) etc...

**La fusion à l'arc** est la technique la plus répandue pour la synthèse de AHE en laboratoire [2]. La température atteinte lors de la fusion à l'arc peut avoisiner les 3000 °C. Cette température est largement suffisante pour fondre les métaux à haut point de fusion. Ainsi, pour effectuer la fusion, les métaux sont placés dans un creuset en cuivre refroidi par circulation d'eau. Une électrode (non consommable) en tungstène est utilisée comme source d'énergie. Un arc électrique est formé entre l'électrode et les métaux alors que les éléments métalliques dans le creuset sont sous vide secondaire ( $10^{-7}$  à  $10^{-9}$  mbar). Le premier inconvénient de cette technique est l'évaporation des éléments à bas point d'évaporation comme le manganèse. Il est ainsi difficile de contrôler la composition chimique de l'alliage. Le second inconvénient est la formation d'une microstructure dendritique avec ségrégation chimique au niveau interdendritique causée par la faible vitesse de solidification qui entraîne une démixtion des espèces chimiques. Des recuits d'homogénéisation sont souvent nécessaires. De plus, des fissures et porosités sont aussi souvent observées [2,65,66].

**La coulée dans les moules** est l'une des techniques les plus anciennes de synthèse des alliages métalliques [66]. Ainsi, l'alliage fondu est versé dans la cavité du moule. Il refroidit jusqu'à solidification complète. De nombreux AHE solides ont été obtenus par ce procédé [1,2,65].

**La Fusion et solidification de Bridgman (BST)** est utilisée pour la synthèse d'AHE monocristallins [2,66,67]. Comparée à la coulée dans les moules, la BST peut être utilisée efficacement pour contrôler le monocristal formé. Ce procédé implique de fondre un matériau dans une ampoule ou un creuset à une température supérieure à sa température de fusion et de le refroidir lentement en tirant le récipient à l'aide d'une tige support dans une zone froide où le cristal se solidifie. Ainsi un monocristal se forme le long de la longueur du récipient. Ma et al. [67] ont synthétisé l'alliage CFC  $Al_{0.3}CoCrFeNi$  monocristallin par cette technique de solidification de Bridgman.

### I.3.1.2. Élaboration par métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres (PM) rassemble les techniques d'élaboration et de mise en forme des matériaux à partir de poudres. Ainsi, dans le cas des AHE, trois techniques sont souvent

utilisées pour la préparation des poudres : la mécanosynthèse (MA), l'atomisation gazeuse et le mélange de poudres élémentaires de métaux purs. Parmi ces trois techniques de préparation de poudres, la mécanosynthèse est la plus répandue pour l'élaboration des poudres AHE [68]. Dans cette thèse, la mécanosynthèse a été utilisée pour l'élaboration de nos poudres AHE.

**La mécanosynthèse** est une technique de fabrication des alliages à l'état solide. Elle permet d'élaborer des matériaux miscibles et non miscibles à partir d'un mélange élémentaire de poudres [2,3,14]. La mise en alliage est assurée par des chocs répétés entre les billes, poudre et parois de la jarre conduisant à des collages et fragmentations successives des particules de poudre. Dans la littérature, le terme « Mechanical alloying » est souvent employé pour désigner la mécanosynthèse. Ce terme est employé lorsque des poudres de natures différentes sont co-broyées pour donner finalement des poudres présentant de nouvelles compositions chimiques et/ou de nouvelles structures cristallines [69,65].

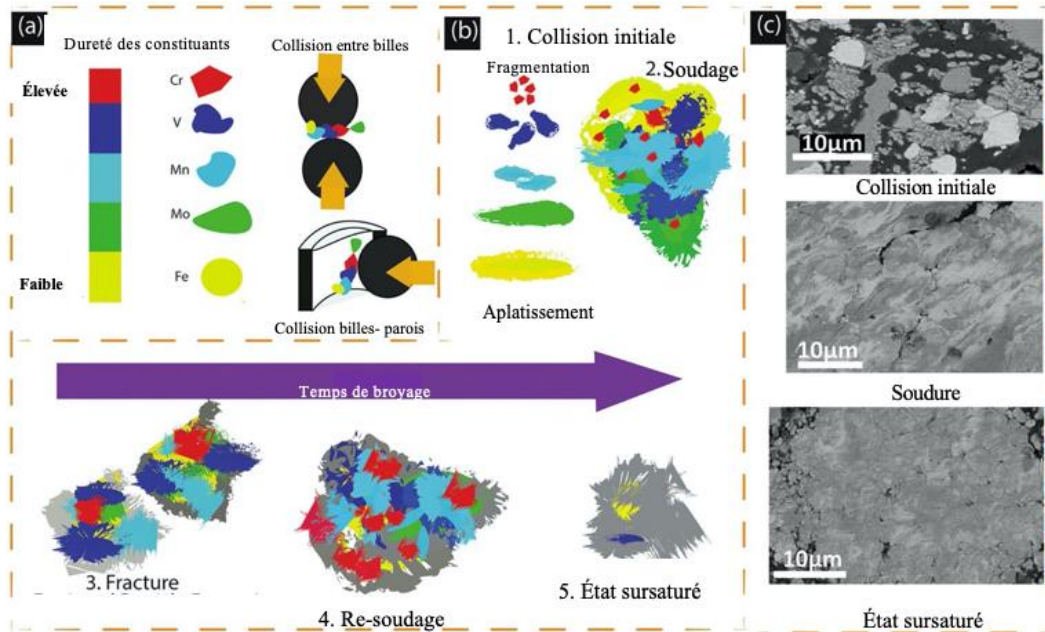
La mécanosynthèse a été initialement développée par Benjamin dans les années 1960 pour l'élaboration de composés métalliques [70,71]. Cette technique a été par la suite étendue par Yermakov *et al.* [72] et Koch *et al.* [73] à la synthèse de divers types de matériaux (par exemple des alliages métalliques amorphes). Les premières applications industrielles de la mécanosynthèse datent de 1966 et concernent la production de superalliages à base de nickel-fer renforcés par dispersion d'oxyde (O.D.S. ; Oxide Dispersion Strengthening) et d'alliages d'aluminium pour des applications dans l'industrie aérospatiale [71,74].

La mécanosynthèse est une technique d'élaboration qui s'effectue entièrement à l'état solide [70]. Au-cours du processus de broyage, les particules de poudres sont aplaties, soudées à froid, fracturées et ressoudées de manière répétitive. Généralement, le processus de broyage mécanique est mis en œuvre par quatre éléments :

- Les matériaux à élaborer sous forme de poudre
- Des outils de chocs (billes ou barreaux, selon la technique utilisée)
- Un ou plusieurs conteneurs dans lequel se fait le broyage (jarre)
- Un mouvement relatif pour créer des chocs répétitifs dans le conteneur.

La [Figure I.16](#) représente un schéma de l'évolution de la microstructure d'un mélange de poudres lors de la mécanosynthèse. Sur la [Figure I.16 \(a\)](#), cinq poudres métalliques élémentaires (Cr, V, Mn, Mo et Fe) de dureté différente sur l'échelle de Mohs sont co-broyées. Au-cours du broyage, [Figure I.16 \(b\)](#), on remarque que la poudre passe par plusieurs étapes

selon le type de collisions (billes – billes ou billes – parois) observé. Au début du broyage, [Figure I.16 \(b\)](#), les particules dures sont fragmentées et les particules ductiles sont aplaties par les chocs mécaniques. Ensuite, les particules dures sont soudées aux particules aplaties (ductiles). Lorsque le temps de broyage est prolongé, les particules soudées sont fracturées puis se soudent à nouveau. Enfin, la fracturation et le collage répétitifs des particules vont aboutir à un état de quasi-équilibre, appelé état de saturation. À partir de cet état de saturation, il n'y aura plus de variation majeure de la taille des particules de poudre. La [Figure I.16 \(c\)](#), illustre les morphologies des particules observées au microscope électronique à balayage (MEB), sur des alliages de composition  $[CrFeMoVMn_x, x= 0 ; 0,5 ; 1]$  lors des différentes étapes de broyage [75,76].



*Figure I. 16. Évolution de la microstructure d'un mélange de poudres  $[CrFeMoVMn_x, x= 0 ; 0,5 ; 1]$  lors de la mécanosynthèse : (a) dureté des éléments et types de collision ; (b) les différents états de la poudre pendant la mécanosynthèse en fonction du temps de broyage [75,76].*

Ainsi, cette technique mettant en œuvre une mise en alliage à l'état solide de poudres nanocristallines et homogènes présente de nombreux avantages [65]. Par exemple, elle permet l'élaboration d'alliages métalliques durs ou ductiles, de composés intermétalliques fragiles et de composites [69]. Elle permet aussi d'éviter les problèmes liés à la ségrégation chimique très souvent rencontrés lors des procédés de coulée. De même, elle favorise la mise en alliages d'éléments chimiques présentant des points de fusion très différents et résout les problèmes liés

à l'évaporation [22,68,70,77,78]. Varalakshmi et al. [79] sont les premiers à avoir publié des résultats sur la synthèse de solutions solides AHE de structure CC par mécanosynthèse.

Les inconvénients de la mécanosynthèse sont liés aux contaminations possibles par le milieu ou l'atmosphère de broyage et les impuretés (poussières). Les conséquences de ces contaminations peuvent être réduites par un choix approprié de la matrice de broyage (composition de la jarre et des billes), l'utilisation de gaz inerte (pour éviter l'oxydation de la poudre) et l'ajustement de la composition des poudres introduites dans la jarre pour atteindre la composition chimique finale désirée [65,68]. Les agents de contrôle du processus (PCA) ajoutés pour limiter le collage de la poudre sur les billes et jarre et l'agglomération des particules entre elles sont aussi des contaminants potentiels. Parmi ces PCA, on peut citer l'acide stéarique [65,68,77], le méthanol, l'éthanol, etc... [22,68,69,72,77,78].

La mécanosynthèse est une méthode prometteuse pour l'élaboration de poudres d'AHE. En effet, depuis 2008, date de la première publication par Varalakshmi et al. [79] relative à l'élaboration de l'alliage AHE AlFeTiCrZnCu équiatomique nanocristallin de structure CC, le nombre de publications sur les AHE synthétisés par mécanosynthèse n'a cessé d'augmenter (Figure I.17).

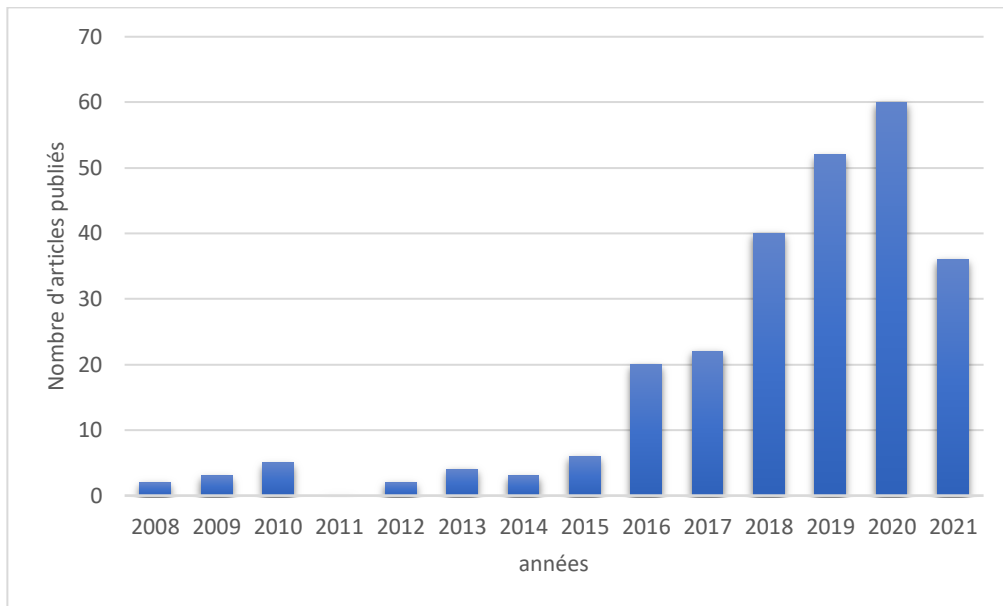


Figure I. 17. Articles publiés sur la métallurgie des poudres d'alliages à haute entropie de 2008 à 2021. (Bases de données : Web of Science et Scopus) [80].

Aujourd'hui, cette technique est de plus en plus utilisée pour produire des AHE réfractaires car elle permet d'augmenter largement la solubilité des éléments chimiques à l'état solide. Cette caractéristique (l'augmentation de la solubilité des éléments) est attribuée à l'énergie de broyage élevée servant de force motrice interne pendant le processus [81-84]. Par exemple, Das et al. [85] ont élaboré par mécanosynthèse l'alliage réfractaire WMoVCrTa de structure CC et de paramètre de maille 3,15486 Å. L'alliage a été obtenu au bout de 32 h de broyage.

Enfin, les poudres sont compactées puis frittées pour obtenir un alliage massif.

Plusieurs techniques de frittages peuvent être utilisées pour consolider les poudres mais la méthode de frittage SPS (Spark Plasma Sintering) reste la plus utilisée. B. Kang et al. [86] ont élaboré par mécanosynthèse suivie de frittage SPS l'alliage WNbMoTaV de structure CC. Les alliages ainsi obtenus ont une limite d'élasticité à la compression très élevée (de l'ordre de 2,612 GPa).

### **I.3.2. Techniques d'élaboration des revêtements AHE**

La plupart des AHE sont élaborés sous forme massive. Cependant, le coût de la matière première et la difficulté de produire des AHE par les techniques de coulée amènent à explorer de nouvelles formes telles que les films et revêtements en alliage à haute entropie. Les films AHE ont été développés sur la base des concepts des AHE massifs. Ils peuvent présenter non seulement d'excellentes performances, mais ils ont aussi des propriétés mécaniques et fonctionnelles susceptibles d'être meilleures que celles des AHE massifs (section I.1.2).

En 2005, des résultats sur des films AHE nitrurés ont été publiés pour la première fois par Yeh [87]. Les techniques d'élaboration des revêtements AHE sont les mêmes que celles utilisées pour déposer des films en alliage conventionnel. Les principales techniques de préparation utilisées pour la synthèse de films sont : les Dépôts en phase liquide (LPD), les Dépôts Physique en phase Vapeur (PVD) et les Dépôts Chimique en phase Vapeur (CVD).

#### **I.3.2.1. Dépôt en phase liquide**

Pour améliorer les propriétés mécaniques ou fonctionnelles des revêtements AHE déposés sur des substrats de tailles ou de formes complexes, l'usage de technologies automatisées comme le LENS (Laser Engineered Net Shaping) [22,65,88], le « laser cladding », le « laser

melting ou alloying » et d'autres technologies de soudage laser sont couramment utilisées [2,16,54,65]. Parmi ces technologies, le « laser cladding » et le « laser melting » sont les plus étudiés pour la synthèse des revêtements AHE.

Le dépôt d'un « revêtement laser » peut-être réalisé de deux manières [2,65,89-91] :

- Par injection ou rechargement (de poudres ou de fils) : il y a deux possibilités. Soit on réalise une fusion superficielle du substrat, sous irradiation laser, en apportant en même temps des éléments d'alliage qui se mélangeront au bain liquide. Ou bien, on utilise la méthode du rechargement, dite « laser cladding », **Figure I.18 (a)**. Le matériau de rechargement est injecté par une buse (axiale ou coaxiale) directement dans le faisceau laser provoquant sa fusion puis son dépôt sur le substrat (non fondu) [89].
- Par prédépôt du matériau d'apport (poudres, spray, encre, film) à la surface du substrat **Figure I.18 (b)** : le prédépôt peut être réalisé par pulvérisation ou étalement à froid, par dépôt électrolytique ou chimique. Ensuite, un faisceau laser de haute densité d'énergie provoque la fusion simultanée des deux matériaux (dépôt et substrat). L'alliage de surface est créé par brassage et interdiffusion des différentes espèces chimiques à l'état liquide, on parlera dans ce cas de « laser alloying ou laser melting » [89].

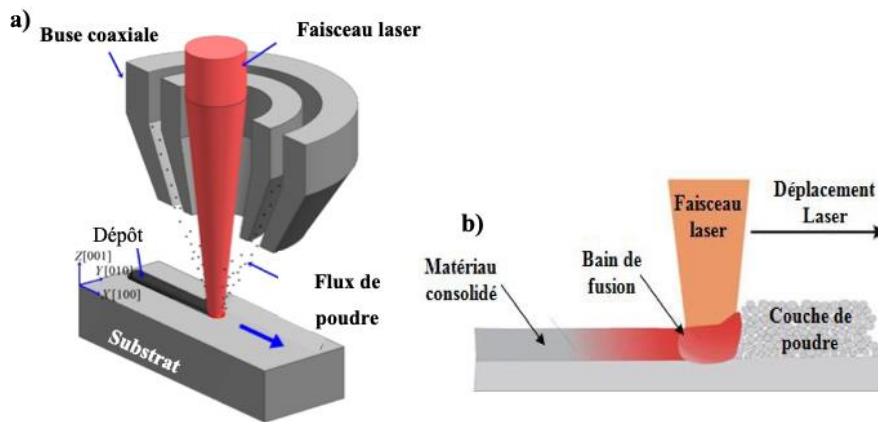


Figure I. 18. Vue schématique de l'élaboration de revêtements par laser, a) cladding b) melting [90,91].

Ces procédés de fusion laser peuvent présenter certains avantages, comme un chauffage et un refroidissement rapide permettant d'obtenir un revêtement uniforme en épaisseur et dense [2,54,92]. Les inconvénients sont la formation de structures dendritiques, la ségrégation chimique conduisant à la formation de phases hors équilibre, la mise en alliage à l'état liquide du matériau déposé (ou prédéposé) avec la surface du substrat. De plus, la surface du revêtement à l'état brut de dépôt est rugueuse [4,22,93]. Huang et al. [94] ont élaboré un dépôt AlCrSiTiV



sur un substrat de Ti-6Al-4V. Les résultats ont montré que le revêtement améliore la résistance à l'oxydation de l'alliage à 800 °C. Par la suite ils ont montré dans une autre étude [95], que le revêtement améliore aussi la résistance à l'usure du fait de la présence de siliciures durs de types  $(\text{Ti}, \text{V})_5\text{Si}_3$  dans le revêtement AHE. Zhaobing Cai et *al.* [96] ont également montré la possibilité de synthétiser par fusion laser un revêtement AHE à base de Ni-Cr-Co-Ti-V-Al sur un substrat Ti-6Al-4V [ $\alpha$  (P63/ mmc) et  $\beta$  (Im-3m)].

Dans le cadre de ce travail, les revêtements épais ont été synthétisés par « laser melting » ou « laser alloying ».

### I.3.2.2. Dépôt en phase vapeur

Les procédés en phase vapeur (PVD et CVD) regroupent diverses techniques de dépôts sous vide. On peut citer les dépôts par pulvérisation cathodique (système à diode à courant continu, système à courant alternatif ou radio fréquence (RF) et le système à magnétron), par évaporation sous vide, par laser pulsé (PLD, Pulse Laser Deposition) etc... [2,22,97-101]. Parmi ces techniques, la pulvérisation cathodique magnétron est la plus utilisée pour la synthèse de films AHE [2,22,100]. Dans cette thèse, ces derniers ont été élaborés par cette technique.

La **pulvérisation cathodique magnétron** est une technique qui consiste à déposer un film mince sur un substrat en pulvérisant simultanément sous un bombardement d'ions gazeux ( $\text{Ar}^+$  par exemple) une ou plusieurs cibles. Les atomes arrachés de la cible vont se déplacer vers le substrat, en suivant la direction du champ électrique, pour former une fine couche. Le processus de dépôt de film mince peut être généralement décrit en trois étapes successives [102] :

- La création d'une phase gazeuse à partir d'une cible. Différents moyens sont utilisés pour générer la phase gazeuse tels que : l'évaporation, la pulvérisation ou l'application de gaz.
- Le transport des vapeurs de la source vers le substrat. Les atomes, les groupes d'atomes ou les molécules de la cible peuvent être transportés soit en mode balistique (les collisions mutuelles entre les atomes de la cible et les collisions entre les atomes de la cible et les atomes du gaz neutre ou réactif peuvent être négligées) et/ou en mode diffusion/thermique (les collisions pendant le transport ne sont pas négligées).



- La croissance du film sur le substrat. Cette étape décrit le processus de croissance du film depuis la première nucléation jusqu'à la formation d'un film continu.

L'interaction entre les ions énergétiques et la surface de la cible peut entraîner (Figure I.19) [103] :

- (1) L'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement (pulvérisation).
- (2) L'implantation des ions incidents dans le matériau de cible.
- (3) La réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge.
- (4) Ou l'émission d'électrons servant à entretenir la décharge.

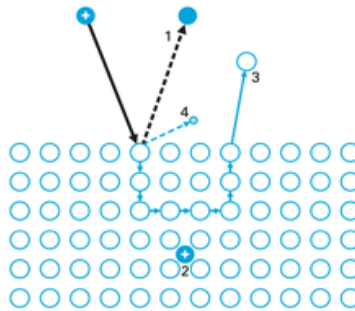


Figure I. 19. Principaux mécanismes issus de l'interaction d'une particule énergétique et d'une surface [103].

Dans le dispositif de pulvérisation cathodique magnétron « magnétron sputtering », des aimants sont disposés au centre de la cible (au pôle central) alors que d'autres aimants sont placés sur le pôle localisé sur les bords extérieurs de la cible (Figure I.20). Ainsi, un champ magnétique  $\vec{B}$  est créé par les aimants. Ce champ magnétique  $\vec{B}$  appliqué, est parallèle à la surface de la cible et est perpendiculaire au champ électrique  $\vec{E}$  créé par la différence de potentiel entre la cible (cathode) et l'anode (parois du réacteur). La force de Lorentz, donnée par l'équation 9, ci-dessous, est utilisée pour piéger les électrons secondaires à proximité de la cible.

$$\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (Eq\ 8)$$

où,  $\vec{F}$ ,  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  représentent respectivement la force de Lorentz (N), le champ électrique (V/m), le champ magnétique,  $e$  est la charge de l'électron en Coulomb (C), sa valeur est de  $1,6.10^{-19}$  C.

Les électrons secondaires vont suivre des trajectoires hélicoïdales (imposées par les aimants) au voisinage de la cathode. Ainsi, la probabilité d'ioniser les atomes de gaz au voisinage de la

cathode est augmentée. Le rendement de pulvérisation de la cible est, de ce fait, amélioré par la densification du plasma (Figure I.20).

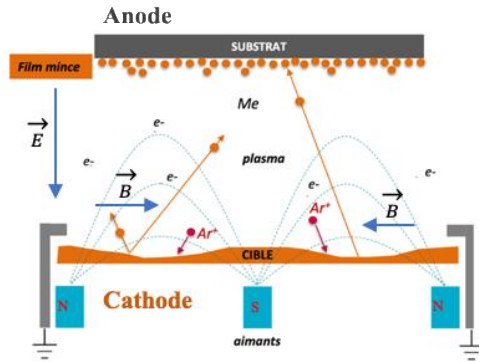


Figure I. 20. Schéma du système à magnétron.

Le phénomène de pulvérisation n'intervient que si l'énergie de la particule (ion) incidente excède une valeur critique, appelée seuil de pulvérisation (comprise entre 15 et 30 eV pour la plupart des métaux) [103]. De même, une basse pression de fonctionnement ( $10^{-1}$  à  $10^0$  Pa) est nécessaire pour que le libre parcours moyen des particules pulvérisées soit suffisamment élevé. La pression de base dans la chambre de dépôt est généralement plus basse, c'est-à-dire de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  Pa [104].

Dans le procédé de pulvérisation cathodique magnétron, le substrat est isolé électriquement du reste de l'enceinte. Il peut également être polarisé négativement dans le but d'améliorer la qualité du dépôt. Ce potentiel négatif va attirer les ions positifs du plasma (proche du substrat) vers le substrat. Ainsi, l'énergie cinétique et par conséquent la mobilité des atomes arrivant sur le substrat augmente durant la croissance du film. Shen et *al.* [105] ont synthétisé le film AHE nitruré et monophasé  $(Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)_{50}N_{50}$  par pulvérisation magnétron à courant continu avec diverses tensions de polarisation appliquées au substrat. Ils ont montré que le dépôt obtenu sans polarisation du substrat présentait une structure colonnaire poreuse. En revanche, une réduction significative de la porosité du film a été obtenue lorsqu'une polarisation de  $-50$  V a été appliquée au substrat. Huang et *al.* [95] ont également étudié les effets de la polarisation du substrat sur la structure des films AHE. Les résultats ont montré que pour de faibles tensions de polarisation appliquées, la structure des films avait tendance à s'amorphiser.

Lors de cette étude, des essais de polarisation du substrat seront réalisés.

Des gaz réactifs (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ...) peuvent être incorporés pendant le dépôt, facilitant ainsi la formation de films nitrurés, oxydés ou carburés.

Plusieurs paramètres sont à considérer (contrôler) pour réaliser un dépôt par pulvérisation :

- La géométrie de l'enceinte ; la distance de travail entre la cible et le substrat.
- La pression de travail et la pression résiduelle dans l'enceinte ;
- La puissance appliquée à la cathode, la densité de courant ;
- La tension de polarisation du porte substrat ;
- La présence (ou l'absence) du champ magnétique ;

La vitesse de dépôt dépend des réglages de la machine de pulvérisation mais également de la nature chimique des éléments déposés. Elle dépend aussi des mécanismes de transport au sein de la phase gazeuse et de la réaction de condensation à la surface des substrats [103].

Le Tableau I.2 présente quelques avantages et inconvénients de la pulvérisation cathodique magnétron.

Tableau I. 2. Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients de la technique de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron [106,107].

Pulvérisation magnétron	Avantages	Inconvénients
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La température du substrat augmente faiblement et la vitesse de dépôt du film est élevée par rapport au procédé diode ;</li> <li>• Bien adapté pour des applications optiques, mécaniques, électriques, décoration, ...</li> <li>• Permet un contrôle précis des propriétés des films telles que la stœchiométrie du film (homogénéité chimique), son épaisseur, sa morphologie (structure, dureté, porosité), la vitesse de dépôt.</li> </ul> <p>(NB : ces propriétés sont ajustées grâce à la pression totale et partielle en gaz réactif, la puissance injectée, le potentiel appliqué au substrat, ...).</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'épaisseur du film est limitée (environ 10 µm) ;</li> <li>• Réaction possible entre la cible et l'atmosphère gazeuse ;</li> <li>• Cible souvent de petite taille ;</li> <li>• Dépôt non uniforme en épaisseur.</li> </ul>

Différentes microstructures peuvent être observées dans un film déposé par pulvérisation cathodique. Ainsi, des Modèles de Zone de Structure (MZS) ont été proposés par Movchan et

Demchishin [108] pour des couches épaisses ( $> 10 \mu\text{m}$ ) obtenues par PVD (technique d'évaporation sous vide).

Ces zones (Figure I.21) sont définies en fonction de la pression d'Argon et du rapport entre la température du substrat ( $T_s$ ) et la température de fusion du matériau ( $T_F$ ) exprimées en kelvin (K).

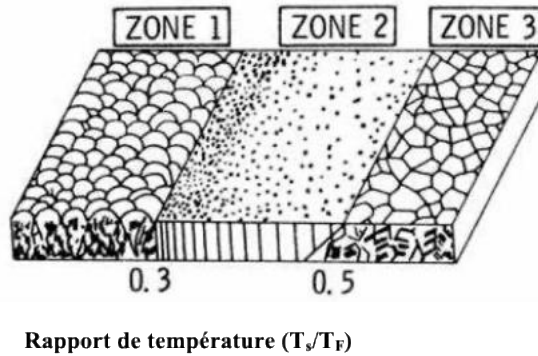


Figure I. 21. Modèle de zones de structure de Movchan et Demchishin pour un dépôt obtenu par pulvérisation [107].

- La Zone 1 (pour  $T_s/T_F < 0,25 - 0,3$ ) : constituée de cristallites coniques à sommets bombés dont la largeur augmente avec la température. Elles forment des colonnes séparées par des vides (pores). Ces porosités résultent de la fusion incomplète des particules pulvérisées et d'un contact imparfait entre les colonnes. Ces films sont moins denses et ont des propriétés mécaniques médiocres.
- La Zone 2 (pour  $0,25 - 0,3 < T_s/T_F < 0,45$ ) : constituée de grains colonnaires. Ces films ne présentent pas de pores et ont donc souvent de bonnes propriétés mécaniques.
- La Zone 3 ( $T_s/T_F > 0,75$ ) : constituée de grains équiaxes comme dans le cas des matériaux massifs.

Par la suite, Thornton [109] a développé une approche basée sur le MZS, pour des couches minces synthétisées par pulvérisation cathodique, en faisant varier la pression de gaz en fonction de la température du substrat et de la température de fusion du matériau cible. Outre les mêmes zones que celles mentionnées par Movchan et Demchishin, il a, de plus, défini une zone supplémentaire appelée « zone de transition (T) » (Figure I.22). Dans le MZS proposé par Thornton, cette zone T est obtenue pour des valeurs de  $T_s/T_F$  comprises entre 0,1 et 0,5.

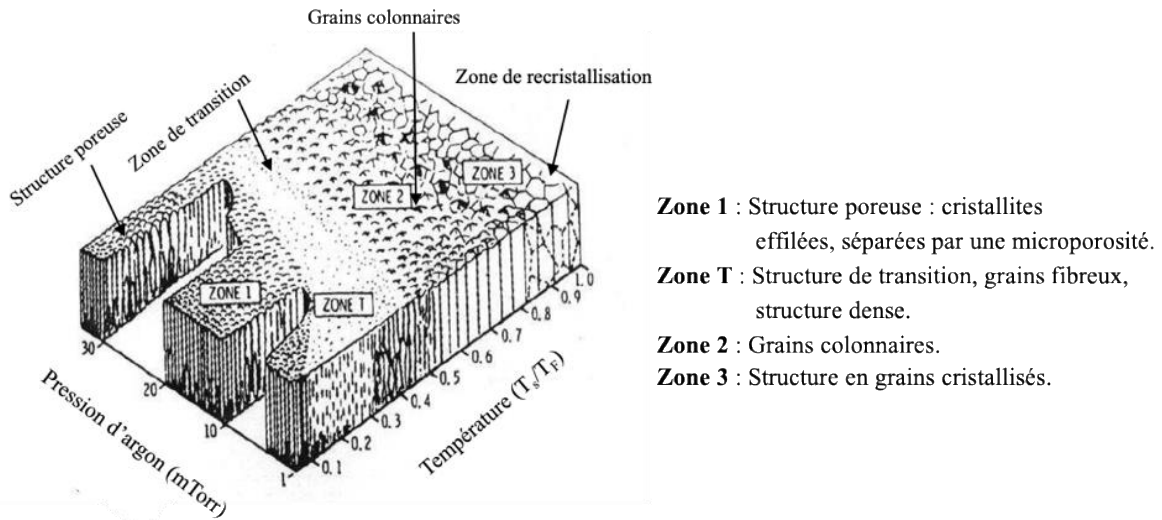


Figure I. 22. Structure cristalline de couche mince en fonction des conditions du dépôt, par Thornton [88,108].

De ce fait, la morphologie des dépôts élaborés par pulvérisation cathodiques magnétron dépend de la pression de travail [109], de la température du substrat [108] et très peu des caractéristiques électriques de la décharge [103].

## Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons réalisé une synthèse bibliographique sur les alliages à haute entropie (AHE) et les méthodes qui permettent de prédire la formation et la stabilité des phases dans ces derniers. La littérature a montré que les revêtements AHE peuvent présenter de meilleures propriétés que les AHE massifs. Plusieurs techniques sont utilisées pour élaborer les AHE sous forme massifs ou films. La pulvérisation cathodique magnétron et le laser melting sont les deux principales techniques d'élaboration des revêtements AHE.

Dans le cadre de cette thèse, elles ont été retenues pour l'élaboration des revêtements.

## Références bibliographiques

- [1] Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J. and al., Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mat.*, 6 (5): p.299-303 (2004).
- [2] Zhang Y., *High-Entropy Materials: A Brief Introduction*, Springer Nature Singapore Pte Ltd. (2019).
- [3] Miracle D.B. and Senkov O.N., A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Act. Mat.*, 122, 448-511 (2017).
- [4] Yeh J.W., Wang Q., Lu J. and al., Recent Progress in High Entropy Alloys, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 31 633-648 (2006).
- [5] Tsai M.H. and Yeh J.W, High entropy alloys: A critical review, *Mater. Res. Lett.*, 2:3, 123-107 (2014).
- [6] Steurer W., Single-phase high-entropy alloys – A critical update, *Mater. Char.* 162, 110179 (2020).
- [7] Miracle D.B., Miller J.D., Senkov O.N. and al., Exploration and development of high entropy alloys for structural applications, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 50: 32-48 (2015).
- [8] Cantor B., Chang I.T.H., Knight P. and al., Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. and Eng., A* 375-377, 213-218 (2004).
- [9] Wang F.J., Zhang Y., Chen G. L. and al., Cooling rate and size effect on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy, *J. Eng. Mater. and Tech.*, 131 (3): 034501 (2009).
- [10] Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D. and al., A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 345:1153-8 (2014).
- [11] Zezhou L., Shiteng Z., Robert O.R., and al., Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys, *Prog. Mat. Sci.*, 102:296-345 (2019).
- [12] Senkov O.N. and Semiatin S.L., Microstructure and properties of a refractory high entropy alloy after cold working. *J. Alloys Compd.*, 649: p. 1110-1123 (2015).
- [13] Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M. and al., Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys, *Intermetallics*, vol. 19, no. 5, pp. 698-706 (2011).
- [14] Maulik O., Mumar D., Kumar S. and al., Structure and properties of lightweight high entropy alloys: a brief review. *Mater. Res. Express*, 5: 052001 (2018).
- [15] Li Z., Zhao S., Ritchie R.O. and al., Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys, *Prog. Mater. Sci.*, 102, 296-345 (2019).
- [16] Takeuchi A., Amiya K., Wada T. and al., High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equiatomic alloy strategy and binary phase diagrams. *JOM, J. Min. Met. Mat. Soc.* 66 (10) : 1984-1992 (2014).
- [17] Laws K.J., Crosby C., Sridhar A. and al., High entropy brasses and bronzes – Microstructure, phase evolution and properties, *J. Alloys Compd.*, 650:949-961 (2015).
- [18] Thiel F., Geissler D., Nielsch K. and al., Origins of strength and plasticity in the precious metal based high-entropy alloy AuCuNiPdPt, *Act. Mat.*, 185: 400-411 (2020).
- [19] Gorsse S., Miracle D.B., Senkov O.N., Mapping the world of complex concentrated alloys, *Act. Mat.* 135 :177-187 (2017).

- [20] Otto F., Yang Y., Bei H. and al., Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys., *Act. Mat.*, 61: 2628 (2013).
- [21] Guruvidyathri K., Vaidya M. and Murty B.S., Challenges in design and development of high entropy alloys: A thermodynamic and kinetic perspective, *Scripta Mater.*, 188:37-43 (2020).
- [22] Murty B.S., Yeh J.W. and Ranganathan S., *High-entropy Alloys*, Elsevier, (2014).
- [23] Pickering E.J. and Jones N.G., High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects, *Inter. Mat. Rev.*, 61:3, 183-202 (2016).
- [24] Yeh J.W., Chen S.K., Gan J.W. and al., Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements, *Metall. Mat. Trans. A35A* 2533-2536 (2004).
- [25] Yeh J.W., Physical metallurgy of high-entropy alloys, *JOM*, 67, 2254-2261 (2015).
- [26] Tsai C.W., Chen Y.L., Tsai M.H. and al., Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy  $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ , *J. Alloys Compd.*, 486 (2009).
- [27] Owen L.R., Pickering E.J., Playford H.Y. and al., An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy, *Act. Mat.*, vol. 122, pp. 1-18 (2017).
- [28] Tong Y., Jin K., Bei H. and al., Local lattice distortion in NiCoCr, FeCoNiCr and FeCoNiCrMn concentrated alloys investigated by synchrotron X-ray diffraction, *Mater. Des.*, (2018).
- [29] Tsai K. Y., Tsai M.H. and Yeh J. W., Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys, *Act. Mat.*, vol. 61, no. 13, pp. 4887-4897, (2013).
- [30] Tsai K.Y., Tsai M.H. and Yeh J.W., Reply to comments on "Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys", *Act. Mat.*, 61: 4887-4897 (2013).
- [31] Beke D.L. and Erdélyi G., On the diffusion in the high-entropy alloys, *Mater. Lett.*, 164, 111 (2016).
- [32] Kucza, Dabrowa J., Cieslak G. and al., Studies of "sluggish diffusion" effect in Co-Cr-Fe-Mn-Ni, Co-Cr-Fe-Ni and Co-Fe-Mn-Ni high entropy alloys; determination of tracer diffusivities by combinatorial approach, *J. Alloys and Compd.*, 731: 920-928 (2018).
- [33] Mehta A. and Sohn Y., High Entropy and Sluggish Diffusion "Core" Effects in Senary FCC Al-Co-Cr-Fe-Ni-Mn Alloys, *ACS Comb. Sci.*, 22, 12, 757-767 (2020).
- [34] Ranganathan S., Alloyed pleasures: multimetallic cocktails, *Curr. Sci.*, 85:1404-6 (2003).
- [35] Hume-Rothery W., Smallman R.E. and Haworth C.W., 'The structure of metals and alloys', 5th edn, London, The Institute of Metals, (1969).
- [36] Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P. and al., Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys, *Adv. Eng. Mat.*, 10 :534-8 (2008).
- [37] Ye Y.F., Wang Q., Lu J. and al., High-entropy alloy: challenges and prospects, *Materials Today*, 19: 349 (2016).
- [38] Yang X., Zhang Y., Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Mater. Chem. Phys.*, 132:233-8, (2012).
- [39] Zhang Y., Yang X, Liaw P., Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys. *JOM*, 64:830-8 (2012).
- [40] Poletti M. G. and Battezzati L., "Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy

- alloys in metallic systems,” *Act. Mat.*, vol. 75, pp. 297-306 (2014).
- [41] Kwesi R., Cao Q., Wang X. and al., Phase Selection, Lattice Distortions, and Mechanical Properties in High-Entropy Alloys, *Scr. Mater.*, 188: 80-87 (2020).
- [42] Dong Y., Lu Y., Jiang L. and al., Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys, *Intermetallics*, 52: 105-109 (2014).
- [43] Zhaoyuan L., Yuhe H., Goodall R. and al., Electronegativity and enthalpy of mixing biplots for high entropy alloy solid solution prediction, *Mater. Chem. Phys.*, 210 :1-10, (2017).
- [44] Guo S., Ng C., Lu J. and al., Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 10, (2011).
- [45] Senkov O.N., Miller J.D., Miracle D.B. and al., Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases, *Nat. Comm.*, 6:6529 (2015).
- [46] Tancret F., Toda-Caraballo I., Menou E. and al., Designing high entropy alloys employing thermodynamics and Gaussian process statistical analysis, *Mater. Des.*, vol.115, pp. 486-497 (2017).
- [47] Troparevsky M.C., Morris J.R., Kent P.R.C. and al., Criteria for predicting the formation of single-phase high-entropy alloys, *Phy. Rev. X* 5 (2015).
- [48] Tang Z., Gao M.C., Diao H. and al., Aluminum alloying effects on lattice types, microstructures, and mechanical behavior of high-entropy alloys systems, *J. Min. Met. Mat. Soc.* 65 (12): 1848-1858 (2013).
- [49] Srivatsan T.S. and Gupta M., *High Entropy Alloys: Innovations, Advances, and Applications*. Boca Raton: CRC Press, (2020).
- [50] Yan X.H., Li J.S., Zhang W.R. and al., A brief review of high-entropy films, *Mat. Chem. Phys.*, 210:12-19 (2018).
- [51] Wu W., Jiang L., Jiang H. and al., Phase evolution and properties of Al<sub>2</sub>CrFeNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloys coatings by laser cladding, *J. Therm. Spray Tech.*, 24:1333-1340 (2015).
- [52] Arora S. and Srivastava C., Microstructure and corrosion properties of NiCo graphene oxide composite coatings, *Thin Solid Films*, 677: 45-54 (2019).
- [53] Shi Y., Yang B. and Liaw P.K., Corrosion-resistant high- entropy alloys: a review, *Metals*, 7:43, 1-18 (2017).
- [54] Li W., Liu P. and Liaw P.K., Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review, *Mater. Res. Lett.*, 6 :199-229 (2018).
- [55] Zhang H., Pan Y. and He Y.Z., Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding, *Mat. Des.*, 32:1910-1915 (2011).
- [56] Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B. and al., Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*, 18 :1758 – 1765 (2010).
- [57] Feng X, Tang G, Gu L and al., Preparation and characterization of TaNbTiW multi-element alloy films, *Appl. Surf. Sci.*, 261:447 – 453 (2012).
- [58] Huang P.K. and Yeh J.W., Inhibition of grain coarsening up to 1000 °C in (AlCrNbSiTiV)N super-hard coatings, *Scr. Mater.*, 62 :105108 (2010).
- [59] Yao C.Z., Zhang P., Tong Y.X. and al., Electrochemical synthesis and magnetic studies of Ni-Fe-Co-Mn-Bi-Tm high entropy alloy film, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 26(4):640-644 (2010).



- [60] El-Atwani O., Li N., Li M. and al., Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys, *Sci. Adv.*, 5 eaav2002 (2019).
- [61] Ye X., Ma M., Cao Y. and al., The property research on high-entropy alloy Al<sub>x</sub>FeCoNiCuCr coating by laser cladding, *Phys. Proc.*, vol. 12, no. part 1, pp., 303 – 312 (2011).
- [62] Mary S.J., Nagalakshmi R. and Epshiba R., High Entropy Alloys Properties and Its Applications – an Overview, *Vol. 4, 6*, 279 – 284 (2015).
- [63] Zlotea C., Sow M.A., Ek G. and al., Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy, *J. Alloys Compd.*, 775: 667 – 674 (2019).
- [64] Li Z., Ludwig A., Savan A. and al., Combinatorial metallurgical synthesis and processing of high-entropy alloys, *J. Mater. Res.*, (2018).
- [65] Gao M.C., Yeh J.W., Liaw P.K. and al., *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, Switzerland, Springer, (2016).
- [66] Zhang Y., Ma S.G. and Qiao J.W., Morphology transition from dendrites to equiaxed grains for AlCoCrFeNi high-entropy alloys by copper mold casting and Bridgman solidification, *Metall. Mater. Trans., A* 43 (8): 2625 – 2630 (2012).
- [67] Ma S.G., Zhang S.F., Gao M.C., and al., Successful synthesis of the CoCrFeNiAl<sub>0.3</sub> single-crystal, high entropy alloy by Bridgman solidification, *JOM* 65: 1751 – 8 (2013).
- [68] Torralba J.M., Alvaredo P. and García-Junceda A., High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review, *Powder Metall.* 62 84 – 114 (2019).
- [69] Lafontaine E. and Comet M., *Les nanothermites - Préparation, propriétés, applications et perspectives*, ISTE Edt. Ltd., London (UK), Nanosci. Nanotech., (2016).
- [70] Benjamin J.S., Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metall. Trans.*, 1 2943 – 2951 (1970).
- [71] Suryanarayana C., Ivanov E. and Boldyrev V.V., The science and technology of mechanical alloying, *Mat. Sci. Eng.*, A304 – 306 151-158 (2001).
- [72] Yermakov A.E., Yurchikov E.E. and Barinov V.A., Magnetic properties of amorphous powders of Y-Co alloys produced by grinding, *Phys. Met. Metall.*, 52:6 50-58 (1981).
- [73] Koch C.C., Cavin O.B., Mckamey C.G. and al., Preparation of “amorphous” Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> by mechanical alloying, *Appl. Phys. Lett.*, 43 :11 1017-1019 (1983).
- [74] Benjamin J.S. and Bomford J.M., Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying, *Metall. Trans.*, 8A 1301-1305 (1977).
- [75] Torralba J.M., Alvaredo P. and García-Junceda A., Powder metallurgy and high-entropy alloys: update on new opportunities, *Powder Metallurgy*, 63:4, 227-236 (2020).
- [76] Raza A., Kang B., Lee J., and al. Transition in microstructural and mechanical behavior by reduction of sigma-forming element content in a novel high entropy alloy, *Mater Des.*, 145:11–19 (2018).
- [77] Stasiak T., Kumaran S.N., Touzin M., and al. Novel multicomponent powder from the AlCrFeMnMo family synthesized by mechanical alloying, *Adv. Eng. Mater.*, 1900808, (2019).
- [78] Suryanarayana C., *Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials*, Research,

- vol. 2019, Article ID 4219812, p17 (2019).
- [79] Varalakshmi S., Kamaraj M. and Murty B.S., Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high-entropy solid solution by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 460:253-257 (2008).
- [80] <https://bib.cnrs.fr>.
- [81] Ke B., Sun Y., Zhang Y. and al., Powder metallurgy of high-entropy alloys and related composites-a short review, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, (2021).
- [82] Vaidya M., Muralikrishna G.M. and Murty, B.S. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review, *J. Mater. Res.*, 34, p. 664 (2019).
- [83] Kumar P.A. and Perugu C.S., Synthesis of FeCrVNbMn High Entropy Alloy by Mechanical Alloying and Study of their Microstructure and Mechanical Properties, *Materials Society T. (eds) TMS 2018 147th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings*, Phoenix, p. 669 (2018).
- [84] Suryanarayana C. and Froes, Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying, *J. Mater. Res.*, 5 F.H., p. 1880 (1990).
- [85] Das S. and Robi P.S., Mechanical Alloying of W-Mo-V-Cr-Ta High Entropy Alloys, *Mat. Sci. Eng.*, p. 012047 (2017).
- [86] Kang B., Lee J., Ryu H.J., and al., Ultra-high strength WNbMoTaV high-entropy alloys with fine grain structure fabricated by powder metallurgical process, *Mat. Sci. Eng., A* 712:616-624 (2018).
- [87] Huang P.K., Yeh J.W., Shun T.T. and al., Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating, *Adv. Eng. Mat.*, 6:74-78 (2004).
- [88] Zhang B., Fusion sélective par laser (SLM) – Influence de l’atmosphère et réalisation d’alliage in situ, Thèse de doctorat Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, (2013).
- [89] Vannes A.B., Laser de puissance et traitements des matériaux, Ecole de printemps, Sireuil, (1991).
- [90] Liu Z. and Shu J., Characterization of Microstructure, Precipitations and Micro segregation in Laser Additive Manufactured Nickel-Based Single-Crystal Superalloy, *Materials*, 13,2300 (2020).
- [89] An Z., Jia H., Wu Y. and al., Solid-solution CrCoCuFeNi high-entropy alloy thin films synthesized by sputter deposition, *Mater. Res. Lett.*, 3:203 – 9 (2015).
- [90] Zhang Y., Zuo T., Tang Z. and al. Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Prog. Mat. Sci.*, 61: 1 – 93 (2014).
- [91] Yue T.M., Xie H., Lin X. and al., Microstructure of laser remelted AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings produced by plasma spraying, *Entropy*, 15(7):2833 – 2845 (2013).
- [92] Alanemea K.K., Bodunrina M.O. and Okea S.R., Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review, *J. mater. Res. Tech.*, 5(4):384 – 393 (2016).
- [93] Huang C., Zhang Y. and Vilar R., Microstructure characterization of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coating on Ti-6Al-4V substrate, *Adv. Mater. Res.*, 154155, 621625, (2011).
- [94] Huang C., Zhang, Y., Vilar, R. and al., Dry sliding wear behaviour of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V substrate, *Mater. Des.*, 41:338343 (2012).
- [95] Huang P.K. and Yeh J.W., Effects of substrate temperature and post-annealing on microstructure and

- properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings, *Thin Solid Films*, 518:180 – 184, (2009).
- [96] Zhaobing C., Guo J., Xiufang C., and al., Synthesis and microstructure characterization of Ni-Cr-Co-Ti-V-Al high entropy alloy coating on Ti-6Al-4V substrate by laser surface alloying, *Mat. Charact.*, 120, 229 – 233 (2016).
- [97] Braic V., Vladescu A., Balaceanu M. and al., Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings, *Surf. Coat. Tech.*, 211:117-121 (2012).
- [98] Shen W.J., Tsai M.H., Tsai K.Y. and al., Superior oxidation resistance of  $(Al_{0.34}Cr_{0.22}Nb_{0.11}Si_{0.11}Ti_{0.22})_{50}N_{50}$  high- entropy nitride, *J. Electrochem Soc.*, 160:C531-C535 (2013).
- [99] [http://en.wikipedia.org/wiki/Sputter\\_deposition](http://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition).
- [100] Tsai D.C., Chang Z.C., Kuo L.Y. and al., Solid solution coating of (TiVCrZrHf)N with unusual structural evolution, *Surf. Coat. Tech.*, 217: 8487 (2013).
- [101] Kelly P.J. and Arnell R.D., Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications vacuum, 56:159-72 (2000).
- [102] Bunshah R.F., (Ed.) *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications*, 2nd ed. Park Ridge : Noyes Publications, 1994.
- [103] Billard A. and Perry F., Pulvérisation cathodique magnétron, *Techniques de l'ingénieur*, Réf. M1654 V1(2005).
- [104] Seshan K., *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications*, 2nd ed. Norwich, N.Y. : Noyes Publications, (2002).
- [105] Shen W.-J., Tsai M.-H., Chang Y.-S. and al., Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of  $(Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)N_x$  coatings, *Thin Solid Films*, 520 :6183 – 6188 (2012).
- [106] Zairi Amel, *Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques*, Thèse de doctorat d'ENSAM de Cluny, pp-40 (2013).
- [107] Yan X.H., Li J. S., Zhang W.R. and al., A brief review of high-entropy films, *Mat. Chem. Phys.*, 1-8 (2017).
- [108] Movchan B.A. and Demchishin A.V., Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide. *Phys. Met. Metallogr.*, 28, 83 (1969).
- [109] Thornton J.A., Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *J. Vac. Sci. Technol.*, 11, 666 (1974).

## CHAPITRE II : CONTEXTE DE L'ÉTUDE, MÉTHODES D'ÉLABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

### II.1. Contexte de l'étude et choix des éléments (Al – Cr – Fe – Mn – Mo)

Comme l'a mis en évidence l'étude bibliographique (Chapitre I) sur les alliages à haute entropie (AHE), il existe une multitude de possibilités de compositions chimiques donnant lieu à des AHE avec des propriétés diverses. Ainsi, Miracle et *al.* [1], à l'aide du logiciel Pandat, ont calculé par la méthode CALPHAD la stabilité thermodynamique et ont estimé les propriétés mécaniques en utilisant la règle des mélanges de plus de 100.000 alliages équiatomiques de 3 à 6 composants. Ils ont proposé 157 alliages équiatomiques prometteurs dont fait partie l'alliage AlCrFeMnMo (référéncé pour la première fois dans cet article). D'après ces calculs, l'alliage équiatomique AlCrFeMnMo serait de structure cubique centrée (CC) en dessous de la température de fusion ( $T_m = 1600 \text{ °C}$ ). À  $T = 600 \text{ °C}$ , la phase majoritaire CC coexisterait avec une phase intermétallique  $\text{AlMo}_3$ . La densité de l'alliage obtenu par fusion ( $\rho = 7,0 \text{ g.cm}^{-3}$ ) serait relativement faible, sa limite d'élasticité élevée ( $E = 213 \text{ GPa}$ ) et son coût ( $p = 39,78 \text{ euros/Kg}$ , en 2015), l'un des plus bas par rapport aux autres AHE équiatomiques proposés.

C'est dans ce contexte que notre groupe de recherche a choisi d'explorer cette nouvelle famille d'alliage en utilisant les éléments chimiques suivants : Al, Cr, Fe, Mn et Mo. À notre connaissance, à ce jour, aucune étude expérimentale n'a été publiée sur cette famille d'alliage à cinq éléments chimiques, hormis celle de notre groupe de recherche [2-4]. Ainsi, S. Kumaran [4] lors de son stage de fin d'étude de Master a élaboré par mécanosynthèse l'alliage équiatomique AlCrFeMnMo. Par la suite, T. Stasiak [2,3], lors de sa thèse, a élaboré par métallurgie des poudres des AHE massifs de la famille Al-Cr-Fe-Mn-Mo. Les structures cristallines et les microstructures formées dans les poudres et les massifs de cette famille d'alliage ont été minutieusement caractérisées.

Tout récemment, dans le cadre du projet collaboratif Allihentrop, R. Besson et *al.* [5-7] ont étudié par simulation et modélisation à l'échelle atomique les propriétés thermodynamiques de la solution solide CC de l'alliage équiatomique AlCrFeMnMo. Il a prêté une attention particulière à la détermination des potentiels chimiques élémentaires de l'alliage [5]. De plus, en utilisant des calculs d'énergie à l'échelle atomique, il a décrit une méthodologie permettant

d'étudier la tendance de chaque élément métallique provenant de l'environnement du AHE autre que le Cr à s'allier avec le carbone pour former des carbures de type  $M_{23}C_6$  [6].

L'équilibre entre la solution solide AHE de l'alliage équiatomique AlCrFeMnMo (CC) et le carbure  $Cr_{23}C_6$  a été également étudié. Ce carbure a été mis en évidence expérimentalement dans la thèse de Tomasz Stasiak [3]. Enfin, l'évolution des transformations de phases dans l'alliage AlCrFeMnMo a été déterminée [7].

À la suite du travail réalisé par T. Stasiak [3] sur cette famille d'AHE massif, ce projet de thèse a pour objectif de développer des revêtements hautes performances à partir de la famille d'alliage Al-Cr-Fe-Mn-Mo. Ces revêtements visent à améliorer les propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure) et à accroître la résistance à la corrosion de substrats à faibles valeurs ajoutés.

Ainsi, cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet collaboratif transfrontalier « Interreg Allihentrop » regroupant quatre laboratoires. Deux laboratoires sont français : l'Unité Matériaux Et Transformations (UMET) à l'université de Lille et le Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique industrielles et Humaines (LAMIH) à l'Université Polytechnique Hauts-de France. Les deux autres sont belges : Materia Nova et le Centre de Recherche de l'Industrie Belge de la céramique (CRIBC). Chaque partenaire a une tâche bien précise dans ce projet.

L'UMET est en charge de l'élaboration des poudres AHE par mécanosynthèse. Ces poudres (brutes de broyage et recuites à différentes températures) ont été minutieusement caractérisées par DRX, MET et Mössbauer. Un lot de poudres a été choisi et envoyé chez nos partenaires belges du CRIBC. Ces derniers ont réalisé des revêtements épais par fusion laser sur des substrats d'acier et ont élaboré des cibles par frittage à partir des poudres. Ces cibles ont servi à réaliser les dépôts minces par PVD par nos partenaires de Materia Nova. Les dépôts ont par la suite été caractérisés à l'UMET et au LAMIH. Les caractérisations structurales, microstructurales et la stabilité thermique des dépôts ont été étudiées à l'UMET. Les propriétés tribologiques ont été évaluées au LAMIH.

## II.2. Élaboration des poudres et des revêtements (Al – Cr – Fe – Mn – Mo)

Les poudres ont été élaborées suivant deux voies : par mécanosynthèse ou à partir d'un mélange de poudres commerciales élémentaires. Les poudres alliées par mécanosynthèse ont été élaborées dans un broyeur planétaire Retsch PM-100. La technique de mise en alliage des poudres par mécanosynthèse est présentée dans le chapitre I section I.3.1.2.

### II.2.1. Élaboration des poudres Al – Cr – Fe – Mn – Mo par mécanosynthèse et mélange

#### II.2.1.1. Fonctionnement du broyeur planétaire

Afin d'élaborer l'alliage AHE composé des éléments métalliques Al-Cr-Fe-Mn-Mo, nous avons utilisé un broyeur planétaire Retsch PM 100 (Figure II.1). Les broyeurs planétaires sont les plus utilisés pour la synthèse des AHE.



Figure II. 1. Broyeur planétaire RETSCH PM-100 [8].

Le broyeur planétaire est un broyeur centrifuge. Il peut contenir une ou plusieurs jarres dans lesquelles des billes sont placées. Un contre poids ajustable est installé sur le plateau du broyeur pour maintenir la (les) jarre(s) en équilibre. Les éléments de broyage (jarre, billes) sont souvent en acier ou en carbure de tungstène. Il en existe aussi en oxyde de zirconium, en agate, etc...

Le volume de la jarre peut être de 20 cm<sup>3</sup>, 125 cm<sup>3</sup> ou 250 cm<sup>3</sup> ou plus.

Le broyeur planétaire est caractérisé par deux rotations combinées, effectuées selon des axes verticaux :

- La rotation du plateau (de rayon R et de vitesse angulaire  $\Omega$ ) sur lequel est accroché une ou plusieurs jarres (appelées « planètes »),

- La rotation de la jarre (de rayon  $r$  et de vitesse angulaire  $\omega$ ) dans le sens opposé à celui du plateau (Figure II.2).

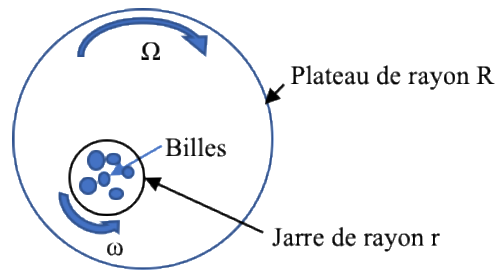


Figure II. 2. Schéma de fonctionnement d'un broyeur planétaire contenant une jarre (vue de dessus).

Le broyage se fait par frottements ou par chocs selon les différences de vitesse de rotation entre les billes et la jarre. La température moyenne des jarres serait comprise entre  $50^{\circ}\text{C}$  et  $120^{\circ}\text{C}$ , suivant la vitesse des billes et l'élévation locale de la température serait comprise entre  $60^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$  [9]. Cette élévation de température peut être minimisée par des temps de repos entre chaque cycle de broyage.

Ainsi, plusieurs paramètres peuvent avoir une influence sur le processus de broyage :

- Le type de broyeur utilisé,
- La nature des billes (diamètre, nature chimique du matériau) et leur nombre,
- Le rapport masse des billes/ masse de la poudre,
- La nature chimique des éléments à broyer,
- Le temps, la vitesse et les cycles « broyage – repos » (donc la température du broyage et l'énergie de broyage),
- L'atmosphère (inerte ou réactive) et la pression.

#### II.2.1.2. Conditions de broyage

Les paramètres de broyage utilisés pour l'élaboration des poudres AHE de la famille Al-Cr-Fe-Mn-Mo sont présentés dans le [Tableau II.1](#).

Tableau II. 1. Tableau récapitulatif des différents paramètres de broyage utilisés pour élaborer les poudres AHE de type Al-Cr-Fe-Mn-Mo.

Conditions de broyage	
Pureté des poudres	~99 % éléments purs (Al, Cr, Fe, Mn, Mo)
Rapport masse des billes : masse des poudres	10 :1
Nombre de billes	9 billes : 3 de 20 mm + 6 de 10 mm de diamètre
Volume de la jarre	125 cm <sup>3</sup>
Température	Maintenue proche de la température ambiante
Vitesse	300 tr/min – 450 tr/min
Durée	70h (105h réel) - 48h (72h réel) - 35h (52h 30 réel)
Temps de repos	15 min de pause après 30 min de broyage
Agent de contrôle du processus	Acide Stéarique (2-3% pds.)
Atmosphère	Argon
Temps après dernier cycle de broyage avant ouverture de la jarre	5h

Les poudres d'alliages de la famille Al-Cr-Fe-Mn-Mo ont été élaborées par mécanosynthèse à partir de deux compositions chimiques : une composition équiatomique **20Al20Cr20Fe20Mn20Mo** et une autre non-équiatomique **19Al22Cr34Fe19Mn6Mo**.

### II.2.1.3. Préparation des poudres par mécanosynthèse

Le [Tableau II.2](#), ci-dessous, indique la taille et la pureté des particules de poudre élémentaire qui ont servi à la préparation des alliages par mécanosynthèse. Ces poudres élémentaires ont été achetées auprès de la société Goodfellow [10].

Tableau II. 2. Taille et pureté des particules de poudre élémentaire Al-Cr-Fe-Mn-Mo.

Éléments chimiques	Al	Cr	Fe	Mn	Mo
Taille des particules (µm)	< 15	38-45	< 60	< 45	< 350
Pureté (% pds.)	> 99,0	> 99,0	> 99,0	> 99,5	> 99,9

Ces particules élémentaires de grande pureté et de tailles différentes sont co-broyées sous atmosphère d'argon (Ar) dans un broyeur planétaire Retsch PM-100. Le broyage des poudres est effectué par des matériaux (jarre et billes) en acier inoxydable. La préparation de la jarre et



de son contenu (poudres et billes) s'effectue dans une boîte à gants sous argon. La jarre a une capacité de 125 cm<sup>3</sup>. Trois grandes et six petites billes, de diamètre initial respectivement égal à 20 mm et 10 mm, ont été utilisées lors de la synthèse. Le rapport de la masse de poudre sur la masse de billes est de 1 :10. La masse totale des billes au premier broyage était de 111,64 g. Elle abaisse sensiblement au fur et à mesure des broyages. Les billes usées sont régulièrement changées. Pour éviter l'échauffement de la poudre, pendant le broyage, des pauses de 15 min sont programmées après chaque 30 min de broyage. Une quantité de 2 à 3 % en pds. d'acide stéarique (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>) a été ajoutée comme agent de contrôle du processus (PCA) de broyage afin de minimiser le collage de la poudre sur la surface de la jarre et des billes pendant la mécanosynthèse. Il peut être noté que cet acide stéarique n'avait pas été introduit par T. Stasiak [3] puisqu'il avait réalisé ses alliages (équiatomiques et à 7%at. Mo) par mécanosynthèse à l'aide d'un broyeur plus énergétique que le broyeur planétaire utilisé ici. Ainsi, dans son cas, il n'y avait pas de collage.

Plusieurs essais ont été effectués pour optimiser les paramètres de broyage (vitesse et temps) afin d'obtenir les structures cristallographiques CC attendues.

L'optimisation des paramètres a été réalisée d'abord sur un AHE équiatomique (20Al-20Cr-20Fe-20Mn-20Mo) nommé **AEq70-300** (**AEq** = alliage équiatomique broyé ; **70** = temps de broyage effectif en heure et **300** = vitesse de rotation du plateau en tr/min). Ensuite, ces paramètres sont transposés à l'alliage de composition non équiatomique 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo. Par la suite, trois alliages ont été élaborés avec cette composition non équiatomique avec des paramètres de broyage différents :

- **ANEq70-300** (**ANEq** = alliage non équiatomique broyé ; **70** = temps de broyage effectif en heure et **300** = vitesse de rotation du plateau en tr/min),
- **ANEq35-450** ou **poudre A** (**ANEq** = alliage non équiatomique broyé ; **35** = temps de broyage effectif en heure et **450** = vitesse de rotation du plateau en tr/min),
- **ANEq48-450** (**ANEq** = alliage non équiatomique broyé ; **48** = temps de broyage effectif en heure et **450** = vitesse de rotation du plateau en tr/min).

Les quantités de poudre obtenues dépendent fortement des paramètres de broyage. Le [Tableau II.3](#) donne les quantités de poudre récupérées selon les conditions de broyage. La différence entre la quantité de poudre introduite et récupérée à la fin des broyages est due au collage partiel de la celle-ci sur les parois de la jarre et des billes.

*Tableau II. 3. Quantités de poudre récupérées pour chaque alliage après un broyage.*

Alliages élaborés	Quantités de poudre récupérée après un broyage
AEq70-300	~ 9 g (pour ~11 g de poudre introduite initialement)
ANEq70-300	~ 9 g (pour ~11 g de poudre introduite initialement)
ANEq35-450	~ 8 g (pour ~10 g de poudre introduite initialement)
ANEq48-450	0,9 à 2 g (pour ~10 g de poudre introduite initialement)

#### **II.2.1.4. Préparation des poudres par mélange**

Le mélange de poudres élémentaires a été réalisé avec la composition chimique non équiatomique optimisée 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo. Cette poudre, dite mélangée (poudre B), est obtenue à partir d'un mélange des poudres d'Al, Mn, Cr, Fe et Mo. La poudre est mélangée par broyage de faible énergie, réalisé dans le broyeur planétaire Retsch pendant 30 min à la vitesse de 200 tr/min avec trois grandes billes ( $\phi = 20$  mm) et 6 petites billes ( $\phi = 20$  mm).

#### **II.2.1.5. Poudres élaborées en fonction des conditions opératoires**

Deux types de poudres ont été élaborés pour la synthèse des cibles et des revêtements AHE. Il s'agit de poudres alliées par mécanosynthèse et d'un mélange de poudres élémentaires de métaux purs ([Tableau II.4](#)). Les deux types de poudres ont la même composition chimique. Nous rappelons que dans la suite, la poudre nommée « poudre A » correspond à l'alliage ANEq35-450 et la « poudre B » correspond au mélange de poudres élémentaires (19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo).

Tableau II. 4. Noms et paramètres de broyage des échantillons élaborés par mécanosynthèse et par mélange de poudres commerciales.

Alliages équiatomique 20Al20Cr20Fe20Mn20Mo (composition chimique avant broyage)		Alliages non-équiatomique 19Al22Cr34Fe19Mn6Mo (composition chimique avant broyage)		Mélange de poudres élémentaires 19Al22Cr34Fe19Mn6Mo (composition chimique avant broyage)
Poudre	Temps et vitesse de broyage	Poudres	Temps et vitesse de broyage	Poudre
AEq70-300	Temps effectif : 70 h, Temps réel :105 h, 300 tr/min	ANEq70-300	Temps effectif : 70 h, Temps réel :105 h, 300 tr/min	Poudre B
		ANEq35-450 (poudre A)	Temps effectif : 35 h, Temps réel : 52 h 30 min, 450 tr/min	
		ANEq48-450	Temps effectif : 48 h, Temps réel : 72 h, 450 tr/min	

## II.2.2. Élaboration des revêtements épais par fusion laser

Dans ce travail, le procédé utilisé pour réaliser les revêtements épais est la fusion par laser (« laser alloying ou laser melting »).

Les revêtements épais ont été réalisés à Mons (Belgique) chez nos partenaires du Centre de Recherche de l'industrie Belge de la Céramique (CRIBC). L'élaboration des dépôts épais s'effectue en deux étapes : la première consiste en l'application du prédépôt (encre) en surface du substrat métallique et la seconde en la fusion de ce prédépôt et de la surface du substrat sous pulse laser de forte densité de puissance.

### II.2.2.1. Description du dispositif expérimental

La mise en alliage par fusion laser est un procédé de fabrication additif, capable de produire des pièces métalliques relativement denses en programmant le déplacement et la puissance du faisceau laser de haute énergie grâce à un fichier de CAO 3D.

Le dispositif laser utilisé par les partenaires du CRIBC, [Figure II.3](#), lors de cette thèse est un Renishaw AM125 (Renishaw, Wooton-under-Edge, Gloucestershire, UK).



*Figure II. 3. Dispositif laser utilisé pour l'élaboration de revêtements épais.*

Les paramètres de la machine sont présentés dans le [Tableau II.5](#) [11,12].

*Tableau II. 5. Paramètres du dispositif laser Renishaw AM125 [11,12].*

Paramètres laser	
Puissance maximale (W)	Pmax = 200 W
Longueur d'onde (nm)	1070 nm
Diamètre du spot laser (µm)	35 µm < $\phi$ < 200 µm
Dimension maximale de la pièce de construction	125x125x125 mm
Vitesse de construction (cm <sup>3</sup> /h)	2 à 10 cm <sup>3</sup> /h
Mode	Speudo-continu
Atmosphère	Sous Argon, sous vide

Le débit d'argon dépend du matériau (poudres et substrat). Si le matériau dégage beaucoup d'oxygène pendant le procédé, l'appareil injecte régulièrement de l'argon de manière à respecter la consigne ppmO<sub>2</sub>. Dans ce travail, la consigne est fixée au minimum possible, à savoir 100 ppm.

### II.2.2.2. Nature et préparation du substrat

Les dépôts sont réalisés sur deux plaques (E1 et E2) en acier bas carbone (référence : S235JR + AR). Les dimensions des plaques E1 et E2 sont respectivement (125 x 125 x 9,8 mm) et (125 x 125 x 5 mm).

La composition chimique nominale du substrat, donnée en pourcentage atomique, est reportée dans le [Tableau II.6](#). Les substrats ne sont pas polis et leurs rugosités n'ont pas été déterminées. Avant le dépôt de l'encre, les substrats sont immergés dans un bain à ultrasons pendant quelques minutes, puis nettoyés avec de l'éthanol afin d'éliminer les impuretés à la surface.

*Tableau II. 6. Composition chimique nominale du substrat en acier bas carbone.*

Éléments chimiques	C	Fe	Mn	P	S	N	Cu
Composition chimique du substrat acier (%at.)	0,78	97,17	1,40	0,06	0,05	0,04	0,47

### II.2.2.3. Conditions de dépôt

Pour élaborer nos revêtements AHE, le faisceau laser a été utilisé en incidence normale à la surface de l'échantillon. Les paramètres principaux du laser sont présentés dans le [Tableau II.7](#).

*Tableau II. 7. Principaux paramètres opératoires utilisés pour l'élaboration des revêtements AHE.*

Puissances laser imposées (P)	55 – 60 – 65 – 70 W
Temps d'exposition sur chaque point (te)	1000 – 1250 – 1500 – 1750 $\mu$ s
Diamètre du spot laser au point focal ( $\phi$ )	50 $\mu$ m
Atmosphère dans la chambre	Argon
Distance entre chaque ligne d'impacts laser Hatch Space (HS)	50 $\mu$ m
Distance entre deux points laser consécutifs (Dp)	50 $\mu$ m

#### II.2.2.4. Élaboration de l'encre et dépôt sur substrat

Les revêtements épais sont élaborés par pulvérisation à froid (spray-coating) d'une encre contenant les poudres métalliques sur le substrat. Le prédépôt et la surface du substrat sont ensuite fondus au moyen de pulses laser de forte puissance.

L'encre a été préparée comme suit :

La poudre (A ou B) est d'abord tamisée pour obtenir une taille de particules  $< 50 \mu\text{m}$ . Cette procédure permet d'éviter de boucher la buse de pulvérisation de  $500 \mu\text{m}$  de diamètre. Au moins 40 g de poudre sont nécessaires pour réaliser les dépôts sur une plaque. Ensuite, la poudre est mélangée dans une solution d'additifs organiques constituée d'eau, d'un antioxydant, d'un antimoussant, d'un plastifiant et d'un agent mouillant. Le procédé utilisé pour fabriquer l'encre a été défini par le CRIBC durant un projet interne. Aucune publication n'a été faite sur ce procédé.

Les concentrations massiques des constituants de l'encre sont données ci-dessous :

- Poudre métallique ~ 69% pds,
- Eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 30 % pds,
- Antioxydant 1 % pds / masse de poudre métallique,
- Antimoussant 0,25 % pds / masse de  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- Plastifiant 0,5 % pds / masse de  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- Agent mouillant 1,25 % pds / masse de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Une encre homogène se forme après agitation pendant 30 min.

Par la suite, l'encre est déposée par pulvérisation à froid sur le substrat de manière continue à l'aide d'un pulvérisateur de marque Preeflow EcoSpray à une vitesse de 3 mL/min. Ce pulvérisateur permet un bon contrôle de la vitesse de pulvérisation et de l'épaisseur du dépôt. L'épaisseur déposée est d'environ  $100 \mu\text{m}$ . Le dépôt est séché à l'air libre pendant 30 min à température ambiante avant la fusion laser.

Enfin, le revêtement est obtenu par irradiation sous faisceau laser pulsé. La [Figure II.4](#) représente le schéma de la préparation et du dépôt de l'encre sur le substrat ainsi que la fusion par laser du prédépôt. Seize carrés de 2 cm de côté sont formés sur chaque plaque. Pour chaque carré, on utilise un jeu de paramètres laser différents ([Figure II.4](#)).

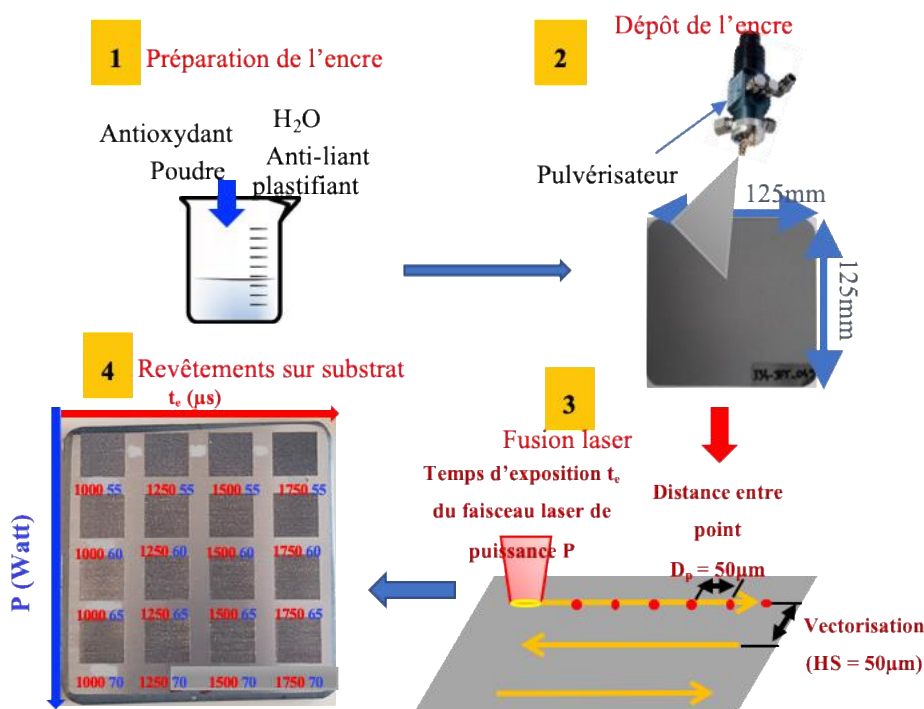


Figure II. 4. Schéma des étapes de l'élaboration des revêtements épais.

**II.2.2.5. Revêtements élaborés par laser en fonction des conditions opératoires**

Les conditions de dépôt des revêtements épais AHE sont présentées dans le [Tableau II.7](#). Les dépôts ont été réalisés sur des plaques en acier bas carbone (référence : S235JR + AR). Les revêtements élaborés à partir de la poudre A ont été déposés sur un substrat (Plaque E1) de dimension (125 x 125 x 9,8 mm). Ceux élaborés à partir de la poudre B ont été déposés sur un substrat (Plaque E2) de dimensions (125 x 125 x 5 mm). Seize échantillons ont été élaborés simultanément sur chaque plaque dans les conditions décrites sur le [Tableau II.8](#). Les noms des échantillons ont été attribués comme suit : E1 et E2 sont les plaques où les poudres A et B ont été respectivement déposées.

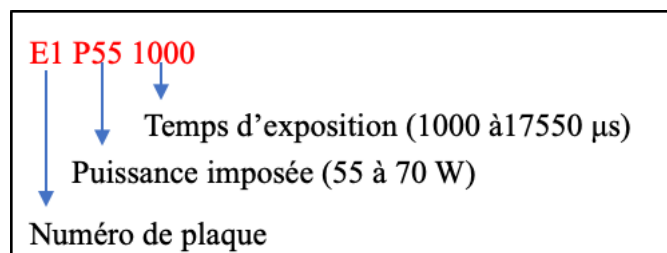


Tableau II. 8. Liste des revêtements AHE élaborés par laser sur chacune des plaques.

Puissance laser imposée (P en Watt)	Temps d'exposition ( $t_e$ en $\mu s$ )	Noms des échantillons en fonctions des plaques (E1 ou E2)
55 W	1000 $\mu s$	E1P55 1000 ou E2P55 1000
	1250 $\mu s$	E1P55 1250 ou E2P55 1250
	1500 $\mu s$	E1P55 1500 ou E2P55 1500
	1750 $\mu s$	E1P55 1750 ou E2P55 1750
60 W	1000 $\mu s$	E1P60 1000 ou E2P60 1000
	1250 $\mu s$	E1P60 1250 ou E2P60 1250
	1500 $\mu s$	E1P60 1500 ou E2P60 1500
	1750 $\mu s$	E1P60 1750 ou E2P60 1750
65 W	1000 $\mu s$	E1P65 1000 ou E2P65 1000
	1250 $\mu s$	E1P65 1250 ou E2P65 1250
	1500 $\mu s$	E1P65 1500 ou E2P65 1500
	1750 $\mu s$	E1P65 1750 ou E2P65 1750
70 W	1000 $\mu s$	E1P70 1000 ou E2P70 1000
	1250 $\mu s$	E1P70 1250 ou E2P70 1250
	1500 $\mu s$	E1P70 1500 ou E2P70 1500
	1750 $\mu s$	E1P70 1750 ou E2P70 1750

### II.2.3. Élaboration des revêtements AHE par PVD

Les revêtements ont été réalisés chez nos partenaires belges. Les cibles de pulvérisation ont été élaborées par compactage à chaud au CRIBC situé à Mons. Les revêtements PVD, obtenus à partir de ces cibles, ont été déposés sur les substrats à Materia Nova (à Mons).

#### II.2.3.1. Nature des substrats et dépôts PVD

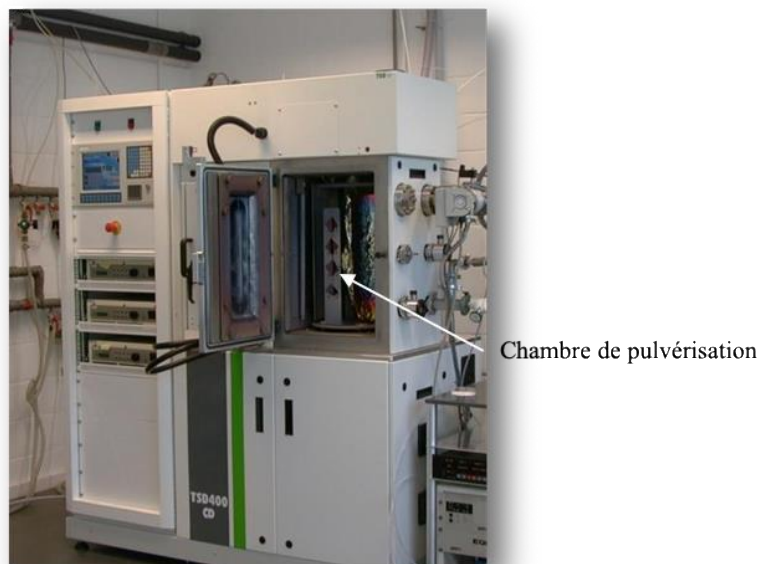
Les couches minces AHE quinaires ont été déposées sur des wafers de silicium de structure CC (substrat sans rugosité) et sur des substrats en acier de structure cristalline CC polis ou non polis. Le wafer de silicium est un monocristal (100). Les dimensions des wafers sont adaptées aux dimensions voulues pour les différentes caractérisations. Leur épaisseur est de 1 mm. Les substrats en acier (marque : qpanel, référence : SAE 1010-1015) ont les dimensions suivantes : 15 cm x 7 cm x 1 mm. Le choix de la nature du substrat est dicté par les



caractérisations menées sur les échantillons : les wafers de silicium (Si) sont utilisés pour les analyses physico-chimiques et les caractérisations structurale et microstructurale. Les substrats en acier sont utilisés pour les essais tribologiques.

Avant d'introduire les substrats dans la chambre de pulvérisation en acier inoxydable, [Figure II.5](#), il faut réaliser un dégraissage à l'alcool pour enlever de la surface, tous les éléments contaminants qui pourraient altérer la qualité et l'adhérence des films PVD. Une fois cette étape réalisée, il ne faut absolument plus toucher la surface avec les mains.

Les substrats sont collés sur un support vertical (ou porte-substrats) et à l'aide d'un adhésif double-face de carbone. Afin de garantir une bonne homogénéité en composition et en épaisseur des couches déposées sur les différents substrats, le porte-substrat est mis en rotation. Les substrats sont positionnés à une distance de 90 mm par rapport à la cible.



*Figure II. 5. Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron.*

### II.2.3.2. Élaboration des cibles

L'équipement SPS (Spark Plasma Sintering) utilisé par le CRIBC dans le cadre de cette thèse pour la préparation des cibles est le modèle HP D10 de la société FCT Système GmbH. Le procédé SPS, [Figure II.6](#), combine l'application d'un courant électrique pulsé (ou non) à travers l'ensemble de l'outillage, avec une pression uniaxiale permettant de chauffer la poudre par effet Joule. Cette dernière est introduite dans une matrice généralement en graphite car

celle-ci présente un bon compromis entre une bonne tenue mécanique à haute température (jusqu'à 2000 °C) et une bonne conductivité électrique. La nuance de graphite utilisée dans cette thèse est le grade R7710, fourni par la société SGL. L'atmosphère de la chambre peut également varier puisque le frittage est généralement réalisé sous vide mais peut être sous atmosphère neutre (argon, azote).

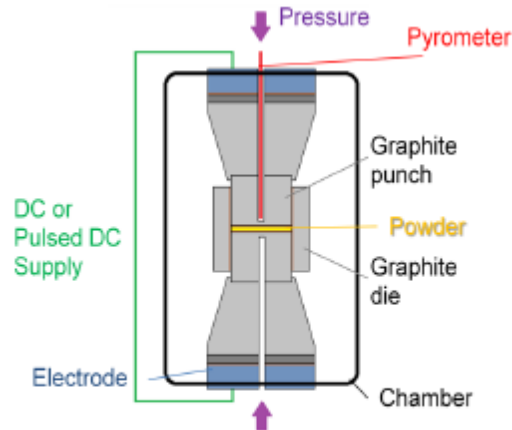


Figure II. 6. Schéma d'un dispositif de frittage par SPS.

Dans le cadre de cette thèse, environ 35 grammes de poudre (A ou B) sont versés dans une matrice graphite de diamètre interne 2 pouces (5,08 cm). Le cycle thermique consiste en trois étapes successives sous vide : montée en température à 50°C/min jusqu'à 1000°C (sous une pression de 30 MPa), palier de 5 minutes et refroidissement rapide jusqu'à température ambiante.

Après consolidation, les deux faces de la cible sont rectifiées afin, d'une part, éliminer toute contamination éventuelle par du graphite et d'autre part, éliminer la rugosité de surface. Après rectification, les cibles ont une épaisseur finale autour de 2,5 mm. De plus, la composition élémentaire des cibles a été vérifiée par des mesures EDS. Celle-ci reste très proche de la composition initiale des poudres.

### II.2.3.3. Revêtements élaborés par PVD en fonction des conditions opératoires

Les dépôts minces synthétisés par PVD ont été obtenus à partir de deux types de cibles.

- La cible A a été élaborée à partir d'une poudre alliée par mécanosynthèse de composition nominale 19Al22Cr34Fe19Mn6Mo (correspondant à la poudre ANEq35-450, [Tableau II.4](#)).
- La cible B a été élaborée à partir d'un simple mélange de poudres commerciales élémentaires de composition nominale 19Al22Cr34Fe19Mn6Mo, [Tableau II.4](#).

Des essais ont, au préalable, été réalisés par co-pulvérisation de cibles commerciales binaires (AlMo) et ternaires (FeCrMn) pour définir les conditions de dépôts (puissance, pression de travail, distance cible – substrat, temps de dépôt, ...) adéquates afin d'obtenir des revêtements homogènes en épaisseur et en composition.

Les paramètres optimisés pour réaliser les dépôts minces AHE sont présentés dans le [Tableau II.9](#) ci-dessous. Le temps de dépôt est limité à environ une heure pour avoir une épaisseur de dépôts d'environ 1µm. La distance cible – substrat est maintenue à 90 mm. Ces paramètres sont communs aux dépôts obtenus avec ou sans tension de polarisation.

*Tableau II. 9. Paramètres principaux fixes des dépôts AHE élaborés avec ou sans tension de polarisation.*

Puissance (W)	Vide résiduel (mbar)	Pression de travail (mTorr)	Argon (sccm)	Distance cible – substrat (mm)	Épaisseur (nm)
60	1 – 4.10 <sup>-6</sup>	7,5	30	90	1000

La puissance de 60 W est générée par le générateur pour alimenter la source magnétron. La pression de travail est la pression mesurée dans l'enceinte de pulvérisation lors du dépôt. Le débit de gaz d'argon injecté dans l'enceinte de pulvérisation est exprimé en sccm (cm<sup>3</sup>/min à 1 atm et 300 K).

**Les noms des échantillons ont été attribués comme suit :**

La lettre « A » à la fin des noms des échantillons indique que le dépôt est obtenu à partir de la cible A. Exemple : 190830A.

La lettre « B » à la fin des noms des échantillons indique que le dépôt est obtenu à partir de la cible B. Exemple : 191114AB.

### **II.3. Recuits des poudres et revêtements**

#### **II.3.1. Stabilité thermique des poudres**

Les poudres obtenues par mécanosynthèse ont été recuites sous vide dans des tubes de quartz scellés au chalumeau. Les tubes de quartz sont placés dans un creuset en alumine puis placés dans un four (Nabertherm). Les recuits ont été effectués à différentes températures (650, 800 et 950 °C) avec un palier allant d'une 1h à 48h à la température choisie. La vitesse de chauffage et de refroidissement est commune à toutes les températures et est égale à 10 °C/min.

#### **II.3.2. Stabilité thermique des revêtements minces par PVD**

Les revêtements minces sur acier et sur wafer de silicium ont été recuits dans un four (Nabertherm) à atmosphère contrôlée (sous argon). Les échantillons ont été placés dans un creuset en alumine avant d'être placés dans le four. Des cycles de rinçage à l'argon ont été effectués 4 fois à l'aide d'une pompe à vide primaire. Puis de l'argon a été introduit à la fin du rinçage pour éviter l'oxydation des revêtements. Les recuits ont été réalisés à différentes températures (500, 650, 800 et 950 °C) pendant 1h, 24h, 48h ou 72 heures. La vitesse de chauffage et de refroidissement a été commune à toutes les températures et est égale à 10 °C/min.

Les paragraphes ci-dessous décrivent les différentes méthodes et appareils utilisés pour les caractérisations structurale et microstructurale, l'étude de la résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques des poudres et revêtements AHE.

### **II.4. Techniques de caractérisation**

Les techniques de caractérisation présentées dans cette partie ont permis de déterminer la structure et la microstructure des poudres et des revêtements ainsi que d'évaluer la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques de ces derniers.

#### **II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

Technique de base de caractérisation des matériaux, la diffraction des rayons X permet la détermination des structures cristallines.

Outre l'identification des structures cristallines présentes, elle peut aussi permettre une analyse qualitative ou quantitative des phases, l'évaluation de la taille des cristallites, des paramètres du réseau, de l'orientation préférentielle et de la déformation des cristallites.

- *Estimation de la taille des cristallites*

L'élargissement des raies de diffraction des rayons X peut avoir plusieurs origines :

- Le faible diamètre des cristallites,
- Des microdéformations.

Dans le cas d'un faible diamètre de cristallites, il est possible de remonter à la taille des cristallites  $L$  (nm) grâce à la **formule de Scherrer** [13] :

$$L = \frac{K\lambda}{H \cos(\theta)} \quad Eq (09)$$

où  $H$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM) ;  $\lambda$ (nm) est la longueur d'onde du faisceau incident ;  $K$ , le facteur de forme ou constante de Scherrer ( $K = 0,9$  dans le cas de cristallites de forme sphérique) ;  $\theta$  est l'angle de Bragg.

Le domaine d'utilisation de cette formule est limité aux cristallites dont la taille est comprise entre 10 nm et 100 nm. Pour des cristallites plus grosses, l'élargissement des raies est négligeable.

- *Dispositifs expérimentaux*

La structure des échantillons (poudres et revêtements AHE) a été étudiée par diffraction des rayons X.

- *Poudres et revêtements AHE épais (obtenus par fusion laser)*

L'analyse des structures cristallines des poudres et des revêtements AHE épais a été effectuée sur un diffractomètre X'PERT Pro Philips - Panalytical de géométrie Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ) (en sélectionnant la raie  $K\alpha$  du cobalt  $\lambda = 1,79026 \text{ \AA}$  grâce à un filtre en fer). L'appareil fonctionne sous une tension d'accélération de 40 kV et une intensité de 20 mA. L'acquisition des données est réalisée en mode continu à la vitesse de  $0,02^\circ / \text{min}$  suivant des valeurs de  $2\theta$  comprises entre  $20$  et  $120^\circ$ .

- ***Revêtements minces obtenus par PVD***

Dans le cas des revêtements minces réalisés par PVD, deux diffractomètres de géométrie Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ) ont été utilisés en incidence rasante.

- L'un de marque Empryean Cu LFF HR (9430 033 7310x) DK419664, fonctionnant sous une tension de 45 kV et une intensité de 20 mA. Il est équipé d'un tube à anticathode de cuivre ( $K\alpha$  du cuivre, de longueur d'onde  $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$ ). Les échantillons sont balayés en mode continu entre 20 et 90° (tube de la source de rayon X fixe et le détecteur est mobile) par pas de 0,2°. L'angle d'incidence rasant est de 0,8°.
- L'autre, de marque Rigaku Smartlab, avec une anode tournante en cuivre et un filtre limitant les rayons X incidents à ceux de longueur d'onde  $\lambda = 1,54188 \text{ \AA}$ . La tension d'utilisation est de 45kV et le courant est de 200mA. Les échantillons sont balayés en mode continu ( $2\theta$ ) entre 20 et 80° (tube de la source de rayon X fixe et le détecteur est mobile) par pas de 0,2°. L'angle d'incidence rasante varie entre 0,2 et 1°, suivant l'épaisseur des dépôts.

## **II.4.2. Microscopie Électronique**

### **II.4.2.1. Préparation des échantillons**

La préparation des échantillons pour la caractérisation microscopique est une étape importante.

- ***Préparation des échantillons pour observation au MEB***

Pour observer les poudres alliées, la préparation a été effectuée de deux manières distinctes :

- Pour observer la forme des grains de poudres, une petite quantité de poudre est déposée sur du scotch carbone puis étalée à l'aide d'une spatule de manière homogène. Ensuite, l'ensemble est collé sur un porte échantillon. Puis, à l'aide d'un spray d'air comprimé, les particules de poudre mal collées sont enlevées pour éviter de contaminer la colonne du microscope.
- Pour observer la microstructure des particules de poudre et estimer leur composition chimique, une petite quantité de poudre est enrobée dans une résine conductrice à l'aide d'un citoPress-1 de marque Struers par maintien de 5 min environ sous une pression de

250 bars et à une température de 180°C. Ensuite, l'échantillon est poli avec du papier SiC (15 µm, 8 µm et 6 µm). Enfin, la préparation est terminée par un polissage miroir à l'aide de pâtes diamantées (6 µm, 1 µm et ¼ µm).

La surface ainsi que la section transversale des revêtements laser et PVD ont été analysées au MEB. Ainsi, pour les revêtements minces déposés par PVD sur silicium, il suffit de cliver la plaquette de Si revêtue pour observer la microstructure de la section transverse.

En ce qui concerne les revêtements épais obtenus par fusion laser, la section transverse des échantillons a été observée après une découpe perpendiculaire aux lignes de laser (Figure II.7).

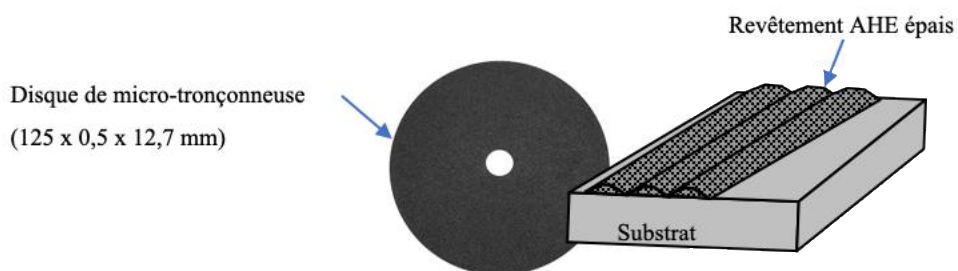


Figure II. 7. Schéma de la découpe des revêtements épais pour l'observation de la section transversale.

La découpe a été réalisée à l'aide d'une micro-tronçonneuse (Struers labotom-3). La vitesse de découpe est de 0,040 mm/s. La découpe s'effectue sous arrosage à l'eau. Après découpage, les échantillons sont positionnés sur la tranche pour l'enrobage (CitoPress-1 de marque Struers). Ils ont été enrobés dans une résine conductrice (5 min sous une pression de 250 bars, à 180°C). Les échantillons enrobés sont polis avec des papiers en carbure de silicium dans cet ordre (15 µm, 8 µm et 6 µm). La préparation est terminée par un polissage miroir à l'aide de pâtes diamantées (6 µm, 1 µm et pour finir ¼ µm). Pendant ce polissage, l'échantillon a été refroidi et lubrifié avec un liquide « DP-Lubricant Blue ». Après l'utilisation de chaque disque de polissage, l'échantillon a été rincé à l'éthanol et séché par air comprimé.

L'analyse EBSD a été réalisée uniquement sur les revêtements épais. Cette analyse qui permet d'identifier la répartition des phases et de déterminer la taille des grains nécessite une préparation spécifique préalable des échantillons.

Les échantillons ont été initialement préparés comme présentés ci-dessus. Cependant, après le polissage à la pâte diamantée ( $1/4 \mu\text{m}$ ), l'échantillon a été poli grâce à une polisseuse vibrante (Buehler VibroMet 2) pendant quatre cycles de 20 minutes dans une suspension de silice colloïdale (OPS). À la fin de chaque cycle de polissage, l'échantillon a été rincé abondamment à l'eau savonneuse. Cette procédure supplémentaire de polissage permet d'éliminer la couche écrouie en surface du matériau. Pour éliminer les impuretés ainsi que la fine couche d'oxyde collées à la surface de l'échantillon, ce dernier a été poli à l'aide d'une polisseuse ionique (Fischione, Model 1061 SEM Mill) pendant 5 minutes sous une tension de 5 kV avec un angle d'incidence des ions fixé à  $5^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon.

- ***Préparation des échantillons pour observation au MET***

La préparation des lames minces en microscopie électronique en transmission est une phase essentielle dans la mesure où la qualité de l'échantillon est déterminante pour obtenir des résultats concluants. Dans notre étude, les observations par MET ont été réalisées sur les revêtements (épais et minces). Les observations ont été effectuées en vue plane (plan view). Pour les deux types de revêtements (épais et minces), les lames minces ont été préparées comme suit :

- Les substrats en acier ou en silicium sont polis manuellement et parallèlement au dépôt jusqu'à atteindre une épaisseur  $< 50 \mu\text{m}$  (substrat + dépôt). Le polissage est réalisé avec des papiers de carbure de silicium (SiC). La taille caractéristique des grains des papiers SiC varie dans cet ordre ( $22 \mu\text{m}$ ,  $15 \mu\text{m}$ ,  $8 \mu\text{m}$  et  $6 \mu\text{m}$ ). La vitesse de rotation de la polisseuse varie entre 300 et 100 tr/min. Un jet d'eau du robinet empêche l'échauffement de l'échantillon en contact avec le papier abrasif (l'eau sert de lubrifiant).
- Ensuite, l'échantillon poli est collé sur une grille de support MET en cuivre, [Figure II.8 \(a\)](#). L'ensemble, [Figure II.8 \(b\)](#), est aminci à l'aide d'un amincisseur ionique (GATAN, Model 691). L'appareil a été réglé à une tension d'accélération de 5 KeV et une vitesse de rotation 2 tr/min. Ainsi, l'érosion par les faisceaux se font par le dessus et le dessous de l'échantillon (au niveau du trou de la grille de support en cuivre).



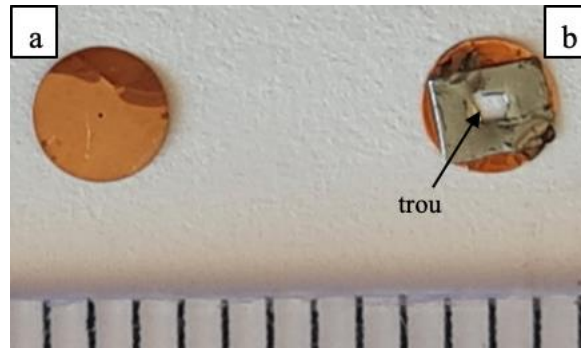


Figure II. 8. a) Grille Cu MET avec un trou de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre b) dépôt d'un film mince AHE obtenu par PVD sur une grille Cu MET avec un trou d'1 mm de diamètre.

- Enfin, dès l'apparition d'un trou à la surface de l'échantillon, Figure II.8 (b) l'amincissement est stoppé et l'échantillon est observé au microscope optique pour vérifier l'état de la préparation avant de l'observer au MET. La zone observable est le bord du trou dont l'épaisseur est inférieure ou égale à 50 nm.

Les échantillons sont stockés sous vide avant et après l'observation MET.

#### II.4.2.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le principe du MEB consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau électronique monocinétique. Ainsi, l'interaction électrons-matière va générer divers phénomènes tels que des émissions d'électrons secondaires ou rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons X, la diffraction et la diffusion d'électrons etc....

Dans cette étude, le MEB a été utilisé pour mesurer des épaisseurs de dépôts mais également d'observer la morphologie de surface et de la tranche des films. Les épaisseurs de dépôts sont mesurées à partir du faciès de rupture des revêtements.

- **MEB utilisés**

Les analyses microstructurales et chimiques des poudres et revêtements AHE ont été réalisées à l'aide des deux MEB suivants :

- JEOL JSM-7800F LV, qui possède un canon à effet de champ FEG (Field Emission Gun) permettant d'obtenir une sonde électronique de faible diamètre (de l'ordre du nanomètre au niveau de l'échantillon). Il est équipé d'un système couplé EDS/ EBSD (analyse par dispersion d'énergie de photons X/ analyse par diffraction d'électrons

rétrodiffusés). Ces détecteurs sont pilotés par un système AZTEC, fourni par la société Oxford Instruments.

- Hitachi SU 5000, qui possède également un canon à effet de champ FEG a été choisi pour les analyses EBSD des revêtements épais. Son système de microanalyse EDS/EBSD est piloté par le logiciel AZTEC de la société Oxford Instruments. Son spectromètre SDD de 60 mm<sup>2</sup> et sa caméra EBSD Symmetry permet de réaliser des analyses EBSD plus rapide que sur le JEOL JSM-7800F LV.

#### **II.4.2.3. Microscopie Électronique en Transmission (MET)**

Le MET permet de réaliser une analyse à l'échelle nanométrique (diffraction électronique, nano diffraction, mesure de la cristallinité à l'échelle atomique, nano-analyse X, imagerie haute résolution en transmission (HRTEM), ...). Dans le cas de notre étude, nous avons utilisé deux MET pour la caractérisation des revêtements (fins et épais).

- Le MET FEI Tecnai G2 20 équipé d'un filament en LaB<sub>6</sub> fonctionne avec une tension d'accélération de 200 kV. Il peut aussi être utilisé en mode STEM (mode balayage en transmission, comme le MEB). Il est équipé d'un détecteur EDS à haut taux de comptage pour les analyses chimiques locales (résolution spatiale 10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>) et d'une caméra CCD pour l'acquisition d'images numériques.
- Le MET FEI Titan themis 300, est doté d'une source à effet de champ du type Schottky haute brillance (XFEG) pour une résolution en énergie de 0,2 eV. Sa tension d'accélération est comprise entre 60 kV et 300 kV. Il est équipé d'un détecteur EDX Super -X permettant de réaliser des cartographies chimiques très rapides, une caméra CETA 16M pour un champ visuel très étendu et quatre détecteurs SDD intégrés dans la lentille objectif (S-TWIN).

#### **II.4.2.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie (EDS)**

La spectroscopie (EDS ou EDX) est une technique d'analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Sa résolution spatiale est de l'ordre de 1 µm<sup>3</sup> (au MEB). Elle dépend de la tension d'accélération et de la densité de l'échantillon.

Dans ce travail, une tension d'accélération de 15 kV a été appliquée pour analyser les échantillons.

## II.5. Spectrométrie Mössbauer

- *Généralités*

L'absorption résonante des rayons  $\gamma$  sans recul du noyau, a donné naissance à la spectrométrie Mössbauer. Cette technique, la plupart du temps non destructive, sondant le volume de matière soumis (dans son ensemble) aux rayonnements ionisants, permet de mettre en évidence les environnements locaux des atomes résonnants. Elle permet, entre autres, de déterminer, par l'intermédiaire des atomes sondés (résonnant), les propriétés magnétiques locales d'un matériau [14]. Elle permet également de déterminer les caractéristiques Mössbauer (paramètres hyperfins) des différents environnements de ces atomes sondés. En l'occurrence, pour cette thèse, nous avons fixé dans le spectromètre Aries-Wissel, une source scellée de  $\text{Co}^{57}$  dans une matrice de Rhodium d'activité initiale (à réception) 1GBq. Ainsi les atomes résonnants sont des atomes de fer et seules les phases cristallines ou amorphes contenant plus de 5%at. de fer peuvent être mises en évidence. Dans cette étude, nous avons enregistré les spectres Mössbauer à température ambiante et nous avons choisi une variation de la vitesse de la source de forme triangulaire dans les gammes  $\pm 8\text{mm/s}$  et  $\pm 1,8\text{mm/s}$  (respectivement selon que l'on regarde les environnements de fer magnétiques ou non magnétiques). Ainsi la vitesse évolue linéairement de +8 (ou 1,8) mm/s à -8 (ou -1,8) mm/s pour revenir à la vitesse +8 (ou 1,8) mm/s (avec la même évolution linéaire en valeur absolue).

C'est le couplage d'une grandeur nucléaire avec une grandeur électronique qui est à l'origine des interactions hyperfines. Les paramètres Mössbauer caractéristiques de chaque environnement des atomes de fer sont le champ hyperfin (H exprimé en Tesla), le déplacement isomérique (IS exprimé en mm/s), l'effet quadripolaire (EQ exprimé en mm/s), la largeur à mi-hauteur (L en mm/s) et la quantité relative de chaque environnement de fer (A en %). C'est le mouvement des électrons dans le nuage électronique qui sera à l'origine du champ hyperfin interne H (H peut être très intense). L'effet quadripolaire a comme origine la non sphéricité des noyaux (présence d'un moment électrique quadripolaire). Le déplacement isomérique est associé au fait que les noyaux ne sont pas ponctuels et à la présence des électrons gravitant

autour des noyaux (effet de taille). Ces paramètres Mössbauer sont obtenus en générant, à l'aide de lorentziennes ou de gaussiennes, un spectre calculé correspondant exactement au spectre expérimental. La valeur numérique obtenue pour chacun de ces paramètres est fournie par rapport à la référence « Fer pur ». Selon la levée de dégénérescence, les environnements des atomes de fer peuvent être des singulets, des doublets ou des sextets.

Ainsi, pour chaque échantillon, en plus des propriétés magnétiques, on peut obtenir l'état d'oxydation (dans les oxydes). Il est aussi possible, en théorie, d'obtenir, en se référant à la littérature (aux données Mössbauer relatives à des échantillons monophasés), la quantité de chaque phase présente, ou de mettre en évidence les caractéristiques Mössbauer des échantillons monophasés.

- **Préparation des échantillons**

Dans le cadre de cette étude, pour l'analyse Mössbauer, la surface minimale face au faisceau  $\gamma$  doit être de l'ordre de  $1\text{cm}^2$  dans le cas de poudres ou de revêtements PVD sur substrat.

- **Poudres**

Les poudres AHE brutes de broyage ou vieilles sont étalées uniformément entre deux morceaux de scotch de telle sorte que l'épaisseur de l'échantillon ne dépasse pas  $40\ \mu\text{m}$  et qu'il n'y ait pas d'espace vide entre les grains de poudre.

- **Revêtements PVD**

Les revêtements PVD déposés sur wafer de silicium sont placés en dessous du faisceau de rayons  $\gamma$ .

## **II.6. Test de corrosion en brouillard salin**

La corrosion des films PVD a été évaluée par un test en brouillard salin chez nos partenaires belges (Matéria NoVA). Le test a été réalisé dans un brouillard salin neutre (NSS) selon la norme ISO 9227.

Les paramètres utilisés sont les suivants :

- Concentration en NaCl :  $5\% \pm 1\%$
- Température :  $35\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$
- Eau déminéralisée

- pH : 6,5 – 7,2

## II.7. Tests mécaniques et tribologiques

L'évaluation des propriétés mécaniques telles que la nano-dureté (H), le module d'élasticité réduit ( $E_r$ ) et le module de Young (E) ainsi que des mesures tribologiques des films AHE déposés sur substrat d'acier ont été réalisés chez nos partenaires du LAMIH. Le module d'élasticité réduit ou effectif ( $E_r$ ) est une grandeur qui prend en compte à la fois la déformation élastique de l'échantillon et de l'indenteur. Il est défini par l'équation suivant :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_I^2}{E_I} \quad (Eq\ 10)$$

Où  $\nu$  désigne le coefficient de Poisson du matériau à tester, et  $\nu_I$  et  $E_I$  sont respectivement le coefficient de Poisson et le module de Young de l'indenteur utilisé pour l'analyse du matériau.

Les essais de nano-dureté ont été réalisés à l'aide d'un tribo-indenteur Hysitron (TI980, USA). Cet instrument possède une pointe Berkovich en diamant et est capable de réaliser une cartographie quantitative des propriétés mécaniques à vitesse ultra élevée (XPM). En effet, cette technique permet de faire 6 mesures/seconde. Pour chaque revêtement, trois réseaux d'indentations de 15 x 20 (858 indentations) ont été réalisés avec une charge ne dépassant pas 2 mN afin de garantir une profondeur de pénétration inférieure à 10 % de l'épaisseur totale du revêtement. L'espacement entre deux points indentés est de 2 microns (soit 10 à 20 fois la profondeur d'indentation) [15]. De ce fait, chaque nouvelle empreinte n'est pas affectée par la déformation plastique présente autour des empreintes réalisées précédemment. La nano-dureté et le module d'élasticité pour chaque indentation ont été déterminés selon la méthode standard d'Oliver et Pharr [16]. De plus, à l'aide de cet équipement, des tests d'adhérence « nanoscratch » ont été réalisés en effectuant des nano-rayures à charge progressive ( $F_N$ ). La rampe de charge appliquée est comprise entre 5 mN à 500 mN. Une pointe (un pénétrateur) conique en diamant de 20  $\mu\text{m}$  de rayon a été utilisée. La vitesse de déplacement appliquée (V) et la distance entre les rayures sont respectivement de 0,02 mm/s et 1 mm. La force tangentielle ( $F_T$ ) et le coefficient de friction  $F(=F_T/F_N)$  ont été recueillies en fonction du déplacement latéral. La profondeur de pénétration et l'image 3D des traces de rayures ont été observées à l'aide d'un profilomètre optique.

Enfin, le comportement tribologique a été évalué par tests d'usure en mouvement alternatif en utilisant une configuration pion-disque sur la plateforme UMT Tribolab (Bruker, USA). Pour chaque échantillon, trois essais ont été réalisés à température ambiante avec une bille d'alumine de 12 mm de diamètre. Les paramètres utilisés pendant l'essai sont présentés dans le [Tableau II.10](#).

*Tableau II. 10. Principaux paramètres utilisés pour la réalisation des tests d'usure mécanique.*

Paramètres d'usure	Valeurs
Longueur de course (L)	2 mm
Charge nominale	1 N
Vitesse de glissement	10 mm/s
Durée	2500 cycles (distance de glissement de 10 m)

À la fin des essais, les traces d'usure sur les revêtements et sur les billes ont été analysées au MEB. L'aire de la section transversale (A) des traces d'usure sur les revêtements a été mesurée à partir des profils obtenus à l'aide du profilomètre optique mentionné ci-dessus.

Le volume perdu ( $V_p$ ), en  $m^3$ , a été déterminé par la relation :

$$V_p = A * L \quad (\text{Eq 11})$$

où A est l'aire de la section transversale ( $m^2$ ) et L est la longueur de course (m).

Le coefficient d'usure d'Archard (K) a été déterminé grâce à l'équation :

$$Q = K * W / H \quad (\text{Eq 12}) \quad [17,18]$$

où Q est le volume de matière enlevé par l'usure de la surface par rapport à la distance de glissement ( $V * L / S$ ), W est la charge normale appliquée entre les surfaces (N), et H est la dureté du matériau le plus tendre (en Pa).

La constante K (coefficient d'usure d'Archard) est sans dimension et toujours inférieure à l'unité. La valeur de K fournit un moyen pour comparer la sévérité de différents processus d'usure [18]. La quantité  $Q/W$  ( $= K/H$ ), à laquelle on attribue le symbole k, et parfois appelée "taux d'usure spécifique" a également été déterminée. k est exprimé généralement en  $mm^3/N * m$ , et représente le volume perdu  $V_p$  ( $mm^3$ ) par unité de distance de glissement (m) et par unité de charge normale (N) [18].

## Conclusion

Dans ce chapitre, le contexte de l'étude a été présenté. La procédure d'élaboration des poudres et des revêtements AHE (fins et épais) a été détaillée. Une description de la technique des dépôts par fusion laser et par pulvérisation cathodique magnétron a été réalisée. Une présentation des techniques de caractérisation (DRX, MEB, MET, Mössbauer) et de la préparation des échantillons a été brièvement introduite. De plus, la méthode de détermination de la résistance à la corrosion des films PVD ainsi que des propriétés mécaniques et tribologiques a été décrites.

Le chapitre suivant sera consacré aux caractérisations structurales et microstructurales ainsi qu'à l'étude de la stabilité thermique des poudres. À l'issue de ces caractérisations une poudre sera sélectionnée pour réaliser les cibles et dépôts.

## Références bibliographiques

- [1] Miracle D.B., Miller J.D., Senkov O.N. and *al.*, Exploration and development of high entropy alloys for structural applications, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 50: 32 – 48 (2015).
- [2] Stasiak T., Kumaran S.N., Touzin M., and *al.*, Novel multicomponent powder from the AlCrFeMnMo Family synthesized by Mechanical alloying, *Adv. Eng. Mater.*, 1900808 (2019).
- [3] Stasiak T., High Entropy Alloys with improved mechanical properties, Thèse de Doctorat, Université de Lille, (2020).
- [4] Kumaran S.N., Mechanical Alloying of Powders of High-Entropy Alloys, Mémoire de fin d'étude de Master, IMT Atlantique and Université de Lille 1 (2017).
- [5] Besson R., Understanding phase equilibria in high-entropy alloys: I. Chemical potentials in concentrated solid solutions Atomic-scale investigation of AlCrFeMnMo, *J. Alloys Compd.*, 872: 159745 (2021).
- [6] Besson R., Understanding phase equilibria in high-entropy alloys: II. Atomic-scale study of incorporation of metallic elements in Cr carbides – Application to equilibrium with AlCrFeMnMo, *J. Alloys Compd.*, 874: 159959 (2021).
- [7] Sekkal W., Besson R. and Legris A., Atomic scale modeling of structural phase transformations in AlCrFeMnMo high-entropy alloys during thermal treatments, *J. Alloys Compd.*, 876 : 160201 (2021).
- [8] <https://www.fishersci.fr/shop/products/retsch-pm-100-planetary-ball-mill-grinding-jars-5/p-3039698>.
- [9] Lafontaine E. and Comet M., Les nanothermites - Préparation, propriétés, applications et perspectives, ISTE Edt. Ltd., London (UK), *Nanosci. Nanotech.*, (2016).
- [10] <https://www.goodfellow.com/F/Metaux.html>.
- [11] Juste E., Petit F., Lardot V. and *al.*, Shaping of ceramic parts by selective laser melting of powder bed, *J. Mater. Res.*, (2014).
- [12] <https://www.renishaw.fr/fr/le-nouveau-nom-en-fabrication-additive--15508>.
- [13] Gravereau P., Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, 3rd cycle, Diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, France, (2011).
- [14] Foct J. and Le Caer G., Applications de la spectrométrie Mössbauer à la métallurgie, *Bulletin C.E.M.*, Vol 13 (1977).
- [15] Sudharshan P.P. and Oliver W.C., A critical assessment of the effect of indentation spacing on the measurement of hardness and modulus using instrumented indentation testing, *Mater. Des.*, 164; 107563 (2019).
- [16] Oliver W. and Pharr G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, 7: 1564 – 1583 (1992).
- [17] Archard J.F., Contact and rubbing of flat surfaces, *J. Appl. Phys.* Vol. 24 p. 981 – 988 (1953).
- [18] Hutchings I., Shipway P., *Friction and Wear of Engineering Materials.* Elsevier Ltd., (2017).



## CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES POUDRES

Ce chapitre est consacré à la sélection des compositions chimiques et à la caractérisation des poudres AHE de la famille Al-Cr-Fe-Mn-Mo. Dans un premier temps, nous effectuerons une étude préliminaire en déterminant les valeurs des paramètres « semi-empiriques et thermodynamiques » afin de sélectionner les compositions chimiques susceptibles de former des solutions solides AHE cubiques centrés (CC). Ensuite, nous caractériserons la structure et la microstructure des poudres alliées par mécanosynthèse. Puis, nous étudierons la stabilité thermique des poudres qui nous semblent les plus prometteuses pour notre étude. Enfin, nous choisirons la poudre d'alliage Al-Cr-Fe-Mn-Mo qui sera utilisée ultérieurement pour réaliser les cibles et les revêtements fins (PVD) ou épais (fusion laser).

### III.1. Sélection des compositions chimiques par une approche paramétrique

Dans cette thèse, notre objectif premier est de sélectionner les compositions chimiques susceptibles de former des solutions solides AHE cubiques centrées (CC) à partir de la famille d'éléments Al-Cr-Fe-Mn-Mo. Le choix porté sur les AHE CC est dû au fait qu'ils présentent généralement de meilleures propriétés mécaniques que ceux des AHE de structures cubiques à faces centrées. Notre second objectif est d'élaborer des poudres AHE par mécanosynthèse ayant les compositions chimiques pré-sélectionnées.

Ainsi, une approche par calculs paramétriques a été utilisée pour déterminer les domaines de compositions chimiques les plus propices à l'obtention d'une solution solide (SS) monophasée CC. Cette approche (définie et discutée dans la section I.1.4 du chapitre I) permet d'identifier très rapidement les compositions susceptibles de former des SS AHE monophasées. Dans cette étude prospective, seules les compositions permettant d'obtenir une structure CC sont recherchées. Nous sommes partis de deux compositions chimiques issues d'un travail antérieur [1]. Il s'agit de la composition équiatomique (souvent prise pour point de départ dans le cas d'élaboration des AHE) et à la composition à 6 %at. de Mo dont la stabilité a été mise en évidence dans la thèse de T. Stasiak [1]. Les paramètres calculés pour les deux compositions et les critères donnant une solution solide CC AHE sont présentés dans le [Tableau III.1](#) ci-dessous.

Tableau III. 1. Résultats des calculs paramétriques relatifs aux deux compositions de poudres AHE de la famille Al-Cr-Fe-Mn-Mo sélectionnées.

Paramètres thermodynamiques	Composition chimique (%at.)		Critères de formation solutions solides AHE (Section I.1.4 chapitre I)
	20Al-20Cr-20Fe-20Mn-20Mo	19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo	
$\Delta H_{\text{mix}}$ : Enthalpie de mélange (kJ/mol)	- 6,560	- 7,386	$-15 < \Delta H_{\text{mix}} < 5$
$\Delta S_{\text{mix}}$ : Entropie de mélange (J/K/mol)	13,381	12,469	$\Delta S_{\text{mix}} > 12,47$ (Stabilité de la SS)
$\delta$ : Différence de taille atomique (%)	5,454	5,777	$\delta < 6,6$ (Formation d'une SS)
VEC : Concentration en électrons de valence	6	6,3	$\text{VEC} < 6,87$ (Structure CC)
$(\Delta\chi)$ : Différence d'électronégativité de Pauling	0,219	0,155	$\Delta\chi < 0,175$ (Stabilité de la SS)
Oméga ( $\Omega$ )	3,81	2,93	$> 1,1$

### III.1.1. Alliage équiatomique (20Al20Cr20Fe20Mn20Mo)

Le choix de la composition équiatomique a été motivé, d'une part, par les travaux de simulation thermodynamique (CalPhaD) réalisés par Senkov et *al.* [2] sur cet alliage et, d'autre part, par les travaux expérimentaux effectués par T. Stasiak et *al.* [1,3] pendant sa thèse. Les résultats de ces travaux (simulation thermodynamique et expérimentaux) ont montré que l'alliage équiatomique pouvait former une ou deux phases CC [1-3]. De plus, les valeurs des paramètres calculés pour la composition équiatomique dans le [Tableau III.1](#) montrent que la plupart des critères permettant la formation et la stabilité d'un AHE de structure CC (section I.1.4 du chapitre I) sont respectés. Seule la différence d'électronégativité de Pauling est trop élevée ( $\Delta\chi = 0,219$ ). Or, ce paramètre peut avoir une influence sur l'aptitude à former une SS de type AHE [4]. Les autres paramètres comme l'entropie, l'enthalpie, l'écart quadratique des rayons atomiques, la concentration en électrons de valence et le paramètre  $\Omega$  valident les critères supposés permettre la formation d'une SS monophasée AHE de type CC.

### III.1.2. Alliage non-équiatomique (19Al22Cr34Fe19Mn6Mo)

La valeur trop élevée de  $\Delta\chi$  obtenue pour la composition équiatomique peut favoriser la formation de phases intermétalliques qui coexisteraient avec des phases de solution solide CC [4]. Pour éviter la formation de phases intermétalliques fragilisantes, nous avons décidé de diminuer considérablement la composition atomique du molybdène (Mo) entre 7 et 5 %at. Cette stratégie permet d'abaisser le  $\Delta\chi$  de l'alliage car le Molybdène a une électronégativité bien plus grande que les autres éléments de l'alliage (Tableau III.2).

Tableau III. 2. Électronégativité des différents éléments de la famille d'alliage (Al-Cr-Fe-Mn-Mo) [5].

Élément chimique	Al	Cr	Fe	Mn	Mo
Électronégativité	1,61	1,66	1,83	1,55	2,16

Parallèlement à ces calculs, les observations réalisées au Microscope Électronique en Transmission (MET), dans le cadre de la thèse de T. Stasiak [1], sur des poudres AHE de la famille Al-Cr-Fe-Mn-Mo à 7 %at. de Mo, alliées par mécanosynthèse, ont mis en évidence la présence de particules de poudre AHE homogènes de composition chimique  $\text{Al}_{19}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{34}\text{Mn}_{19}\text{Mo}_6$ . Les valeurs paramétriques calculées avec la composition chimique de ces particules de poudre AHE (Tableau III.1) sont conformes aux critères de formation et de stabilité de solution solide de type CC (section I.1.4 du chapitre I).

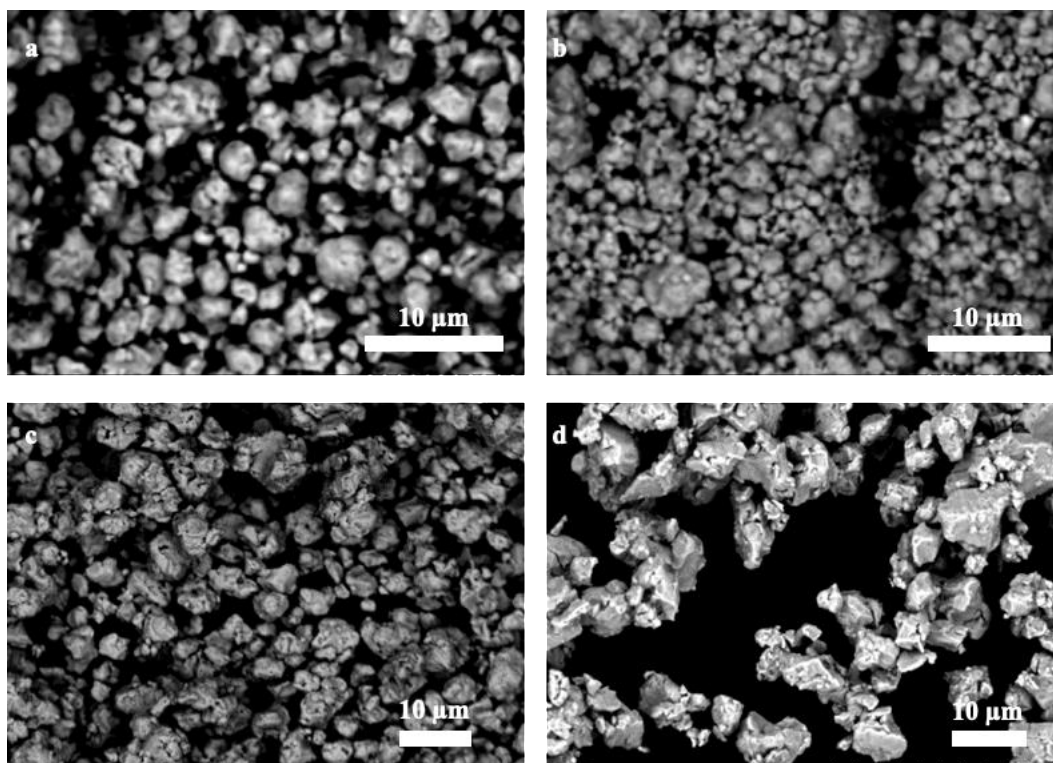
C'est sur la base de ces résultats que cette deuxième composition chimique non équiatomique (à 6 %at. de Mo) a été choisie.

## III.2. Caractérisation des poudres AHE

### III.2.1. Morphologie des poudres alliées par mécanosynthèse

La morphologie des particules de poudre des alliages élaborés par mécanosynthèse a été observée au MEB. La Figure III.1 met en évidence la morphologie des alliages AEqa70-300, ANEq70-300, ANEq35-450 et ANEq48-450. Les particules de poudre des alliages AEqa70-300, ANEq70-300 et ANEq35-450, Figure III.1 (a, b et c) sont plus arrondies que celles de l'ANEq48-450, Figure III.1 (d). Ceci est dû à une fracture et une re-soudure récurrente des particules dures sur les particules ductiles qui donne cette forme arrondie [6,7]. La forme moins

arrondie des particules de poudre de l'ANEq48-450 est due à un broyage plus long et plus énergétique qui engendre l'abrasion des particules [6]. À partir des micrographies MEB, [Figure III.1 \(a, b et c\)](#), la taille des particules est de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$  pour les alliages AEq70-300 et ANEq70-300, de 5  $\mu\text{m}$  pour l'ANEq35-450 et de 7  $\mu\text{m}$  pour l'ANEq48-450.



*Figure III. 1. Morphologie des particules de poudre alliées. a) AEq70-300 b) ANEq70-300 c) ANEq35-450 et d) ANEq48-450.*

## III.2.2.DRX et spectrométrie Mössbauer

### III.2.2.1. DRX

Les diffractogrammes des alliages équiatomique (AEq70-300), non équiatomiques (ANEq70-300, ANEq35-450 et ANEq48-450) et du mélange de poudres élémentaires sont présentés sur la [Figure III.2](#) ci-dessous.

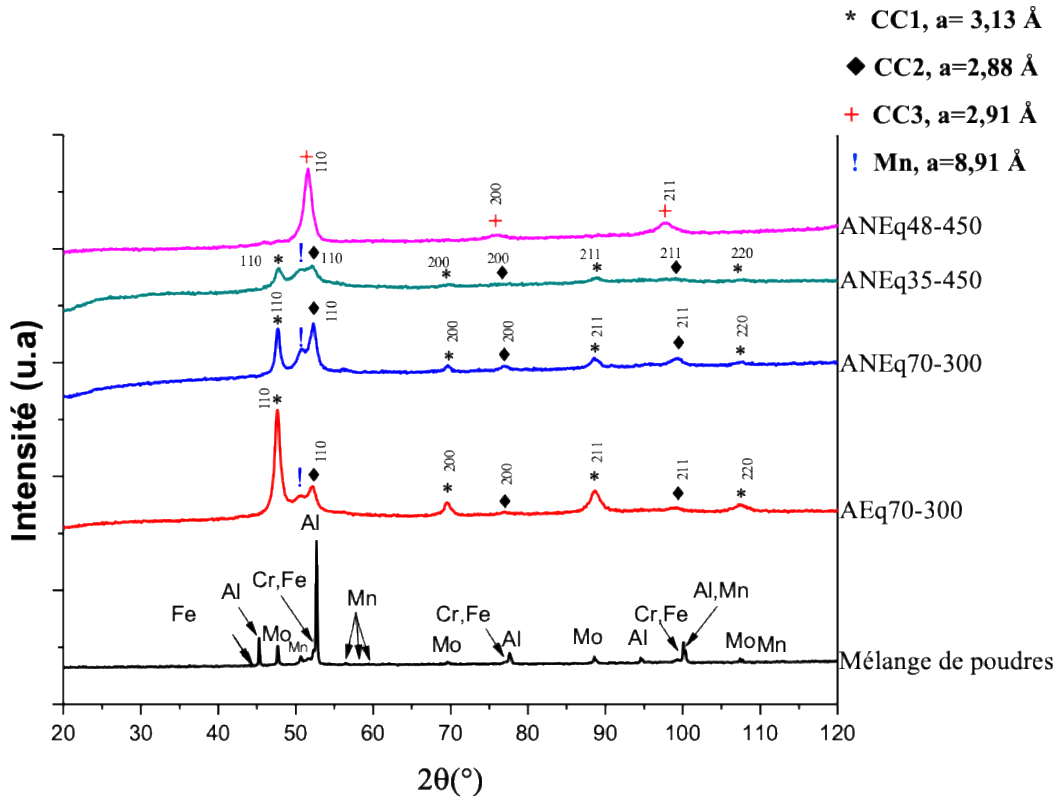


Figure III. 2. Diffractogrammes de rayons X des poudres élaborées (équiatomiques et optimisées) et du mélange de poudres élémentaires de composition chimique optimisée, ( $K\alpha_{Co}$ ).

L'analyse DRX du mélange de poudres élémentaires (Figure III.2) met en évidence les raies de diffraction des différents métaux purs (Al, Cr, Fe, Mn, Mo). Les diffractogrammes (Figure III.2) des alliages élaborés avec différents paramètres de broyage montrent qu'ils cristallisent tous dans des structures cubiques centrées (CC). Ainsi, les alliages AEq70-300, ANEq70-300 et ANEq35-450 cristallisent dans deux structures CC majoritaires (CC1 et CC2). Les paramètres de maille des structures cristallographiques présentes dans ces alliages sont déterminés à partir du pic le plus intense de chaque phase. Les phases CC1 et CC2 ont respectivement un paramètre de maille égal à,  $a = 3,13 \text{ \AA}$  et  $a = 2,88 \text{ \AA}$ , toutes deux de groupe d'espace  $Im\bar{3}m$ . Un petit pic correspondant à une phase très minoritaire est observé entre les deux pics les plus intenses relatifs aux phases CC1 et CC2. Ce pic correspond à un résidu de manganèse de structure cubique et de paramètre de maille  $a = 8,91 \text{ \AA}$ , de groupe d'espace  $I\bar{4}3m$ . Le rapport des intensités des pics (110), les plus intenses, des structures cristallines CC1 et CC2 est presque égal à 1 (avec  $I_{(110)CC1} \approx I_{(110)CC2}$ ) pour les alliages ANEq70-300 et ANEq35-450. Dans le cas de l'alliage AEq70-300, le rapport des intensités des pics (110) des raies les plus intenses des

phases CC1 et CC2 est presque de 3 (avec  $I_{(110)CC1} = 3 \cdot I_{(110)CC2}$ ). La diminution de l'intensité des pics de la phase CC1 dans les alliages non-équiatomiques est liée à la concentration de Mo dans les alliages (le paramètre de maille de la phase CC1 est proche de celui du Mo). Enfin, après un broyage de la poudre non équiatomique pendant 48 heures à 450 tr/min (ANEq48-450), les pics des structures CC1 et CC2 disparaissent au profit de 3 nouveaux pics intenses. Ces pics correspondent à une phase CC unique que nous appellerons CC3, de paramètre de maille  $a = 2,91 \text{ \AA}$ , groupe d'espace  $Im-3m$ . Le paramètre de maille de la phase CC3 est très proche de celui du CC2 ( $a = 2,88 \text{ \AA}$ ). Lors de l'élaboration de la poudre non équiatomique, l'augmentation du temps de broyage de 35 h à 48 h a pour conséquence une évolution des caractéristiques de la phase CC2. La phase CC1 disparaît et le paramètre de maille de la phase CC2 augmente pour donner la phase unique CC3. La formation de cette phase unique CC3 pour une vitesse de 450 tr/min et un temps de broyage de 48 heures indique une dissolution complète des éléments chimiques dans cette phase [8].

Nous constatons également que la largeur des pics de diffraction est significative pour l'ensemble des diffractogrammes. Une augmentation de la largeur des pics indique une diminution importante de la taille des cristallites et/ou une augmentation des microdéformations [9-13].

Le [Tableau III.3](#) regroupe les paramètres de maille et les structures cristallographiques des phases formées par mécanosynthèse.

*Tableau III. 3. Paramètres de maille et structures cristallographiques des phases formées par Mécanosynthèse.*

Alliages élaborés	Paramètres de mailles	
AEq70-300	CC1 : 3,13 Å	CC2 : 2,88 Å
ANEq70-300	CC1 : 3,13 Å	CC2 : 2,88 Å
ANEq35-450	CC1 : 3,13 Å	CC2 : 2,88 Å
ANEq48-450	CC3 : 2,91 Å	

Après optimisation de la composition chimique de l'alliage équiatomique vers une composition non équiatomique 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo et des conditions de broyage, nous avons obtenu une phase AHE unique avec l'ANEq48-450. Ce résultat est en accord avec les calculs paramétriques réalisés en amont. Ces calculs prédisaient, en effet, la possibilité de former une solution solide CC avec cette composition ([Tableau III.3](#)).

La solution solide unique CC3 est obtenue après un broyage à très haute énergie (450 tr/min) pour un temps effectif assez long de 48h. Ces paramètres ont des conséquences majeures sur les quantités de poudres récupérées à la fin du broyage (Tableau II.3, chapitre II). Dans ce cas précis, 90 % de la poudre introduite reste fortement collés sur les parois de la jarre et des billes malgré l'ajout d'acide stéarique comme agent de contrôle du processus. Ce collage excessif est dû à une plus forte énergie des impacts qui écrasent la poudre (force de pression plus importante) entre les billes et les parois de la jarre et certainement à un échauffement plus important.

### III.2.2.2. Spectrométrie Mössbauer

La Figure III.3 et le Tableau A1 – Annexe 1 sont relatifs aux analyses Mössbauer des poudres équiatomique (AEq70-300) et non équiatomiques (ANEq70-300 et ANEq35-450). Les spectres Mössbauer, présentés ci-dessous, sont enregistrés en gamme  $\pm 8$  mm/s puisque l'échantillon non équiatomique ANEq70-300 réagit en présence d'un aimant.

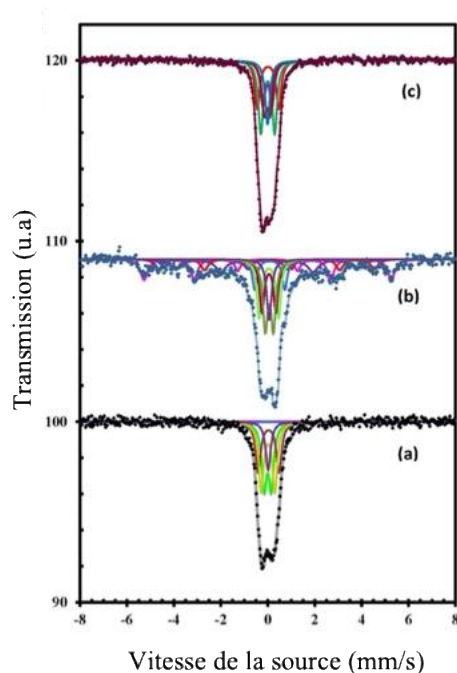


Figure III. 3. Effet des conditions d'élaboration des alliages Al-Cr-Fe-Mn-Mo en poudre sur l'allure de leur spectre Mössbauer : (a) AEq70-300, (b) ANEq70-300 et (c) ANEq35-450.



D'après les spectres Mössbauer [Figure III.3](#), l'échantillon ANEq70-300, [Figure III.3 \(b\)](#), est moins homogène du point de vue magnétique que les alliages AEq70-300 et ANEq35-450, [Figure III.3 \(a, c\)](#), dont l'allure des spectres Mössbauer enregistrés est relativement semblable. Comme attendu suite au comportement sous aimant, la [Figure III.3 \(b\)](#) relative à cet alliage ANEq70-300 montre la présence de sextets pour lesquels la position des pics externes (premier et sixième pics) est respectivement comprise entre -6 à -5 mm/s et +5 à 6mm/s. Après déconvolution du spectre, il est trouvé  $42,6 \pm 2,2\%$  de phases magnétiques et  $57,4 \pm 2,2\%$  de phases (CC1, CC2) non magnétiques. Le champ hyperfin, ([Tableau A1 – Annexe 1](#)), de  $32,8 \pm 1\text{T}$  est proche de celui du fer pur (33,31 T). Les sites à champ plus faible ( $28,6 \pm 1$  et  $24,2 \pm 1\text{T}$ ) correspondent à des atomes de fer avec des atomes premiers voisins non fer (mise en alliage partielle du fer avec les 4 autres éléments chimiques (Al, Cr, Mn et Mo)). La forte proportion d'environnements magnétiques est associée à la mise en alliage partielle de la poudre.

L'allure du spectre Mössbauer enregistré pour l'ANEq35-450, [Figure III.3 \(c\)](#), se rapproche de celle observée pour l'alliage équiatomique AEq70-300, [Figure III.3 \(a\)](#). La quantité de phase magnétique est très réduite ( $3,6 \pm 1,4\%$  dans l'alliage ANEq35-450 pour  $15,8 \pm 9,5\%$  dans la poudre AEq70-300) et le champ hyperfin (magnétisme) est réduit à 19 T. Les deux phases non magnétiques présentes dans l'alliage ANEq35-450 sont de structure CC (solutions solides CC1 et CC2) avec, à quelque % prêt (2 à 3%), autant de CC1 que de CC2. Bien que ces deux solutions solides cristallisent dans la même structure cristalline CC, les paramètres Mössbauer relatifs à chaque site de fer sont différents. Cela s'explique, tout comme les paramètres de maille non identiques entre CC1 et CC2, par une composition chimique différente d'une phase CC à l'autre (voir les résultats EDX dans le paragraphe III.2.4 de ce chapitre). Ainsi, il est normal que les interactions du fer avec ses voisins (et donc les paramètres Mössbauer) varient entre CC1 et CC2.

La comparaison des résultats Mössbauer avec ceux de diffraction des rayons X (section III.2.2 de ce chapitre) a permis d'attribuer une phase cristalline à chaque site Mössbauer. Les deux phases majoritaires sont donc cubiques centrées (CC1, CC2). La proportion de CC2 est plus importante pour l'alliage non équiatomique (ANEq) : au moins 40 à 48% dans les ANEq et 35 à 38% dans les alliages équiatomique (AEq). La présence de Mo en plus grande quantité favorise la phase CC1 de paramètre de maille  $a = 3,13 \text{ \AA}$  (valeur proche du paramètre de maille de Mo pur) au détriment de la phase CC2 pour laquelle  $a = 2,88 \text{ \AA}$ .



Dans les alliages à base fer, les phases CC sont magnétiques. Or, les phases constituant les alliages élaborés dans ce travail sont principalement non-magnétiques. Plusieurs explications peuvent être envisagées [14]. La première serait la faible taille des cristallites (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) constituant les particules de poudre après mécanosynthèse (très petits domaines magnétiques). Ainsi, l'environnement autour des atomes du fer serait très aléatoire et l'ordre à longue distance serait réduit. La seconde serait une modification des propriétés magnétiques due aux contraintes internes élevées présentes dans les alliages en poudre élaborés par mécanosynthèse. La dernière serait liée à la composition chimique de l'alliage (la nature des éléments chimiques voisins des atomes de fer a une influence sur les paramètres Mössbauer et donc sur le champ hyperfin). On peut noter que le même comportement a été observé dans des alliages Fe-Mn (avec ~24%at. Mn) obtenus par mécanosynthèse [14]. De plus, il a été observé que la présence d'une quantité croissante de Mo dans des alliages de Fe-Mo de structure CC réduit aussi le champ hyperfin des environnements de fer [15,16].

### III.2.3. Étude de la reproductibilité de la mécanosynthèse

La reproductibilité des alliages AEq70-300 et ANEq35-450 a été étudiée par spectrométrie Mössbauer et par DRX.

#### III.2.3.1. Étude de la reproductibilité des alliages par Mössbauer

La [Figure III.4](#) regroupe les spectres Mössbauer de deux lots de poudre de l'alliage équiatomique (AEq70-300, (a) et (b)) et de deux lots de poudre de l'alliage optimisé (ANEq35-450, (c) et (d)) obtenus par mécanosynthèse.

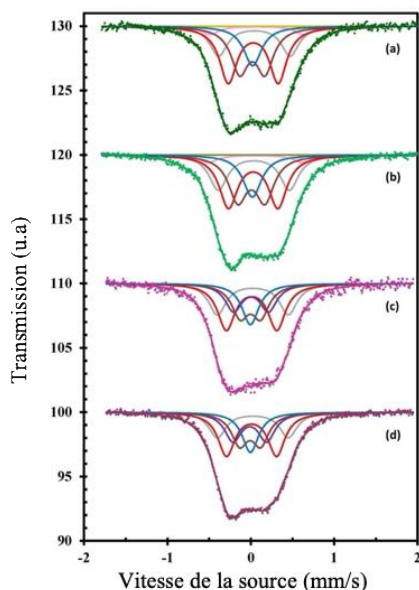


Figure III. 4. Spectres Mössbauer montrant la reproductibilité des poudres alliées AEq70-300 (a et b) et ANEq35-450 (c et d).

Les spectres Mössbauer, Figure III.4, après mise en alliage par mécanosynthèse, sont relativement semblables. Il n'a été observé qu'une faible quantité de phases magnétiques (<16% de résidu, Tableau A2- Annexe 1) pour l'ensemble des poudres. Dans le cas de l'échantillon équiatomique, Figure III.4 (a et b) et Tableau A2 – Annexe 1, le champ hyperfin est compris entre 33 et 23 T et la quantité de phase magnétique est de l'ordre de 12 à 16%. Dans la poudre non équiatomique, Figure III.4 (c et d), Tableau A2 – Annexe 1, la valeur maximale du champ hyperfin est réduite à 19 T et il n'est décelé que 7 à 3 % de phases magnétiques. Quelle que soit la composition chimique de l'alliage, de nombreux environnements différents de fer (sites) sont observés. Ceci est dû au grand nombre d'interactions différentes entre l'atome de fer et les autres atomes (Al, Cr, Fe, Mn, Mo) présents dans sa première et sa seconde sphère de coordination pour chaque phase constituant la poudre. L'attribution des numérotations aux sites de fer a été réalisée par comparaison avec la thèse de T. Stasiak [1] qui était dédiée à des alliages en poudre et massifs dans le même système quinaire Al-Cr-Fe-Mn-Mo.

La comparaison des spectres des deux compositions chimiques, (Figure III.4 (a et b) et Figure III.4 (c et d), et des paramètres Mössbauer extraits après déconvolution de ceux-ci Tableau A2 – Annexe 1) montre la bonne reproductibilité des alliages obtenus d'un lot à l'autre.

### III.2.3.2. Étude de la reproductibilité des alliages par DRX

La Figure III.5 regroupe les diffractogrammes X de deux lots de poudre de l'alliage équiatomique (AEq70-300, (a) et (b)) et de deux lots de poudre de l'alliage optimisé (ANEq35-450, (c) et (d)) obtenus par mécanosynthèse.

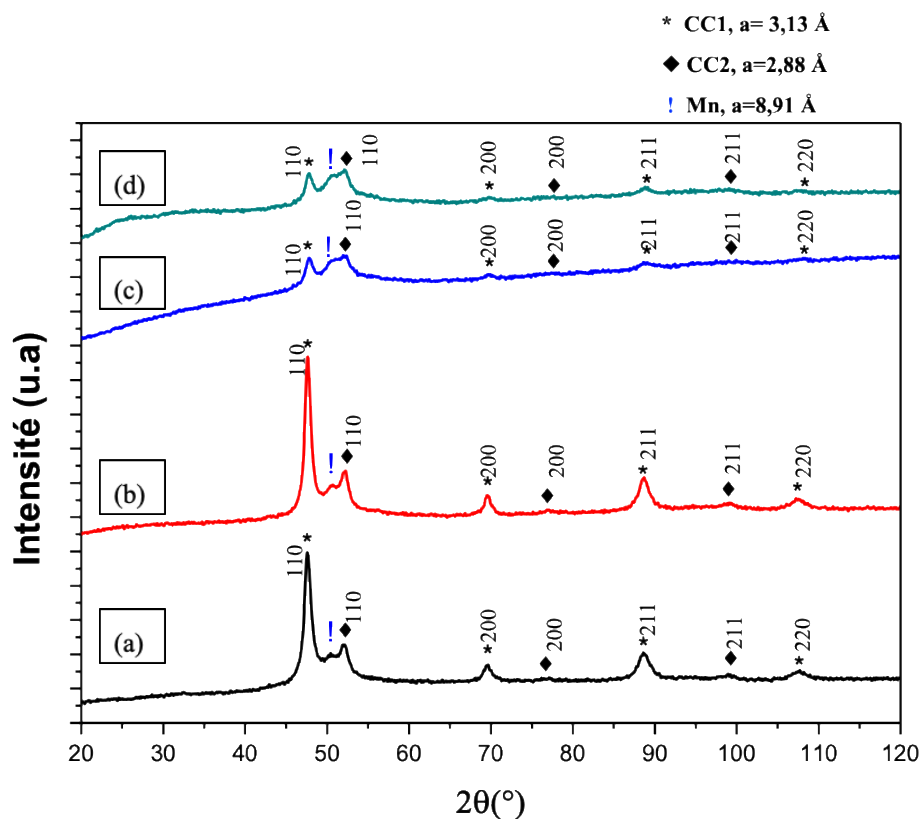


Figure III. 5. Diffractogrammes de rayons X montrant la reproductibilité des poudres alliées AEq70-300 (a et b) et ANEq35-450 (c et d), ( $K\alpha_{Co}$ ).

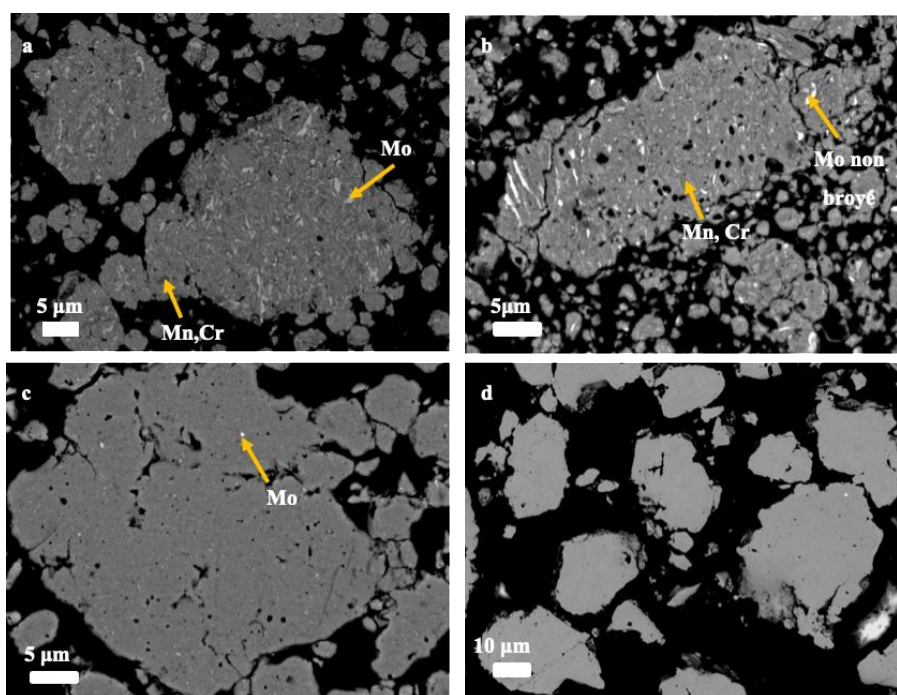
Les diffractogrammes de rayons X des poudres, Figure III.5, sont relativement identiques pour un type de poudre donné.

Pour l'alliage AEq70-300, Figure III.5 (a et b), nous retrouvons les mêmes structures cristallines et les mêmes paramètres de maille pour chaque lot de poudre élaboré. Un résultat identique a été obtenu pour les différents lots de poudre de l'échantillon non équiatomique, Figure III.5 (c et d). La bonne reproductibilité du procédé par mécanosynthèse est donc confirmée par DRX.

Ainsi, il est possible de mélanger tous les lots d'alliages de poudres élaborées dans des conditions identiques pour créer les cibles nécessaires à l'élaboration de dépôts PVD ou pour réaliser le prédépôt avant le passage du faisceau laser.

### III.2.4. Microstructure des poudres alliées par mécanosynthèse

Les images MEB en électrons rétrodiffusés (MEB-BSE) des différentes poudres alliées sont présentées sur la [Figure III.6](#).



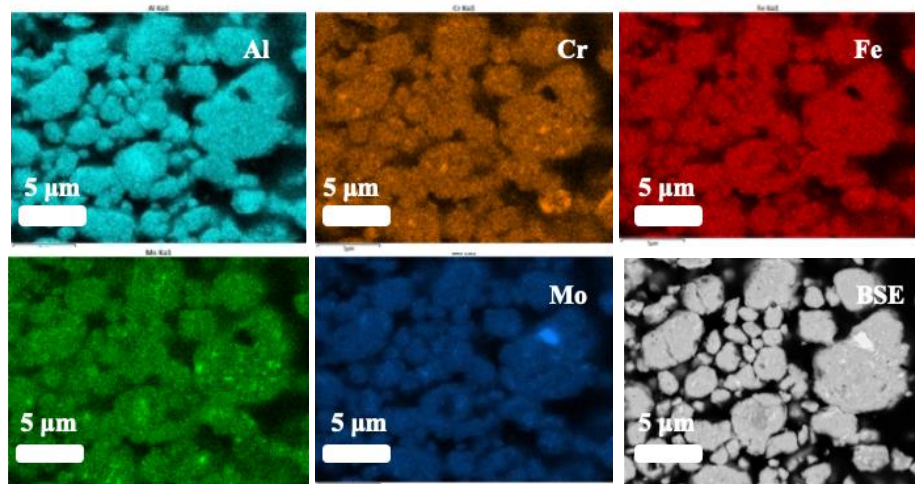
*Figure III. 6. Images MEB-BSE montrant la microstructure des poudres (Al-Cr-Fe-Mn-Mo) broyées dans différentes conditions : a) AEq70-300 b) ANEq70-300 c) ANEq35-450 d) ANEq48-450.*

Comme le montre cette [Figure III.6 \(a, b et c\)](#), les particules de poudre des alliages AEq70-300, ANEq70-300 et ANEq35-450 sont hétérogènes. Des contrastes blanc, gris clair et gris foncé sont visibles dans les particules de poudre. Les taches blanches correspondent à la présence d'une concentration très élevée en l'élément chimique le plus lourd parmi les éléments d'alliage constituant le système Al-Cr-Fe-Mn-Mo : c'est à dire le Mo. Les taches gris foncé correspondent à du Mn ou du Cr non allié et le contraste gris clair correspond à la phase AHE CC2. L'attribution chimique des différents contrastes est faite sur la base d'analyses EDS. Les taches blanches et gris foncé deviennent moins importantes lorsque l'énergie de broyage augmente (de 300 tr/min à 450 tr/min). Une microstructure homogène, à l'échelle du MEB, est

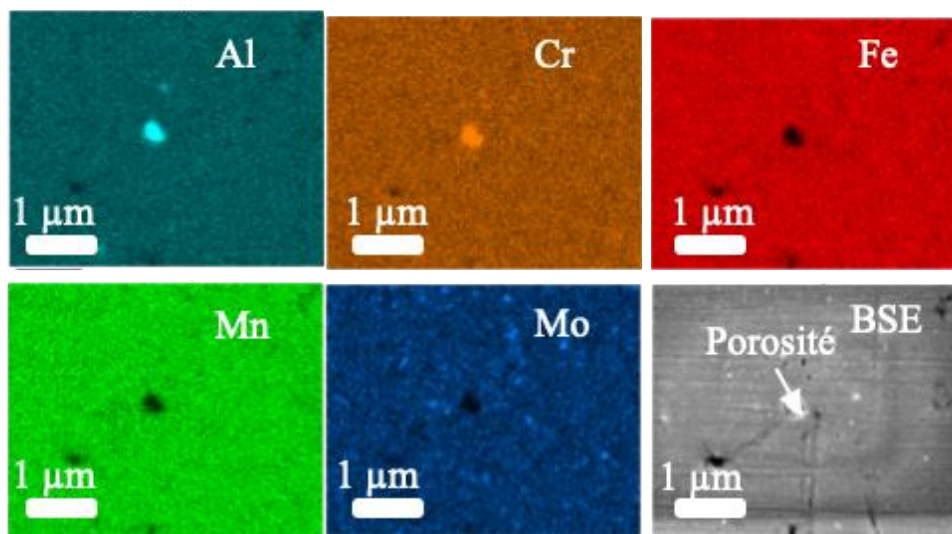
obtenue pour l'ANEq48-450, [Figure III.6 \(d\)](#). Ces observations sont en parfait accord avec l'analyse DRX réalisée sur ces poudres ([Figure III.2](#)).

Les cartographies EDS effectuées sur les alliages AEq70-300, ANEq48-450 et ANEq35-450 sont présentées ci-dessous ([Figure III.7](#)).

a) Analyse EDS AEq70-300



b) Analyse EDS ANEq35- 450





## c) Analyse EDS ANEq48- 450

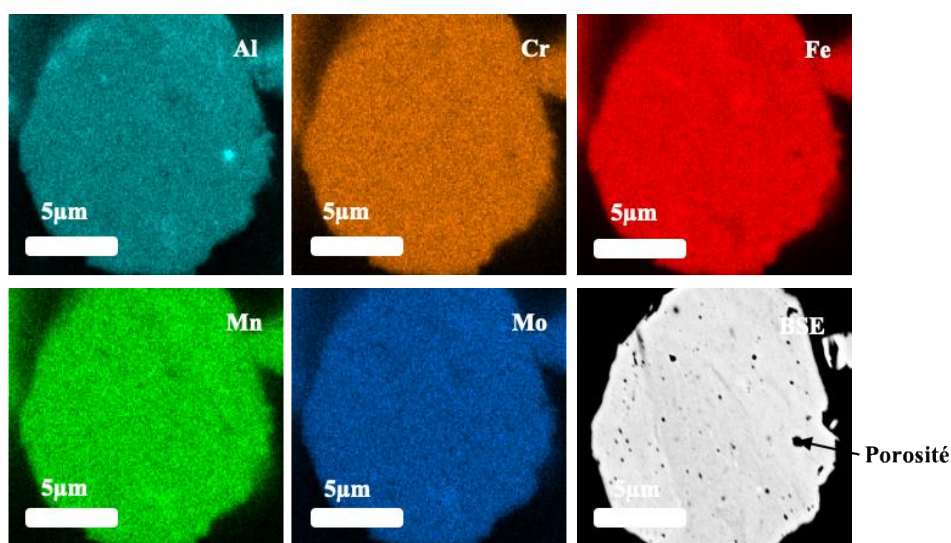


Figure III. 7. Cartographies MEB-EDS effectuées sur les alliages : a) AEq70-300 b) ANEq35-450 c) ANEq48-450.

L'analyse chimique des poudres Figure III.7 (a et b) confirme l'hétérogénéité chimique des alliages AEq70-300 et l'ANEq35-450. Des régions riches en Cr, Mn et Mo sont observées. Pour l'ANEq35-450, les régions riches en Cr, Mn et Mo sont très petites, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ces zones ne sont donc pas quantifiables par EDS à l'échelle du MEB, Figure III.7(b). En revanche, la poudre ANEq48-450, chimiquement homogène, présente une forte contamination par le fer (Tableau III.4). Cette contamination est due à l'érosion des billes et de la jarre en acier lors du broyage. Ainsi, lorsque l'énergie de broyage (vitesse 450 tr/min et temps de broyage 48h) devient plus conséquente, cela entraîne des chocs plus violents entre les billes et la paroi de la jarre. Par comparaison, Oleszak et al. [8] ont montré la présence d'une contamination par le Fe (2,2 %at.), lors de l'élaboration par mécanosynthèse de l'alliage réfractaire WMoNbZrV. Ils ont aussi mis en évidence que cette contamination provenait du milieu de broyage (jarre et billes) [8].

Tableau III. 4. Composition chimique moyenne (avant et après broyage) des alliages AEq70-300, ANEq35-450 et ANEq48-450 en poudre déterminées par EDS au MEB.

Alliages élaborés	Composition nominale (%at.)	Composition finale (%at.)
AEq70-300	20Al-20Cr-20-Fe-20Mn-20Mo	19Al-20,5Cr-21,2Fe-19,6Mn-19,7Mo
ANEq35-450	19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo	18,3Al-22,0Cr-35Fe-19,7Mn-6,0Mo
ANEq48-450	19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo	13,3Al-19,6Cr-49,3Fe-13,5Mn-4,3Mo

La composition chimique moyenne finale des alliages (Tableau III.4) mise en évidence par EDS au MEB est très proche de la composition initiale des poudres élémentaires introduites dans la jarre sauf pour l'ANEq48-450. Ce dernier démontre une forte augmentation de la teneur en fer (15 %at.). En revanche, la contamination par le fer des alliages AEq70-300 et l'ANEq35-450 est inférieure à 2 %at.

En raison de la résolution spatiale limitée de l'analyse EDS au MEB, la composition chimique des phases (CC1 et CC2) n'a pas été mesurée.

### III.2.5. Discussion

Un des objectifs de cette thèse est d'élaborer des poudres AHE, de structure cubique centrée (CC), de la famille Al-Cr-Fe-Mn-Mo, afin de les utiliser pour fabriquer des revêtements. Les compositions chimiques susceptibles de former des structures CC dans cette famille de 5 éléments chimiques ont été choisies à l'aide de calculs paramétriques (Tableau III.1) et sur la base de résultats expérimentaux obtenus pendant la thèse de T. Stasiak [1].

Les résultats des caractérisations structurales ont permis de confirmer les structures CC prédites par les calculs paramétriques et par Calphad [2]. En revanche, la phase intermétallique  $AlMo_3$  (Cubique, Pm-3m ;  $a = 4,95 \text{ \AA}$ ) prédite par Senkov et *al.* [2] n'a pas été détectée.

Les observations microstructurales sont en accord avec les analyses DRX. Une légère contamination par le fer (< 2 %at.) pour les alliages AEq70-300 et ANEq35-450 (Tableau III.4) a été décelée. En revanche, la teneur en fer dans l'alliage ANEq48-450 est supérieur à 15 %at. par rapport à la composition de l'alliage ANEq35-450 (Tableau III.4). Cette forte teneur en fer est due à l'usure de la jarre et des billes (en acier inoxydable) lors du broyage [8,13,14]. Ainsi, lorsque l'énergie de broyage augmente, les chocs entre billes et paroi de la jarre (en acier inoxydable) deviennent plus violents, ce qui engendre une perte de matière par usure des billes plus conséquente. Ainsi, pour limiter la contamination par le fer, il apparaît nécessaire de diminuer considérablement le temps de broyage. De ce fait, par la suite, même si dans ces conditions les grains de poudre ne sont pas chimiquement homogènes, la poudre nécessaire à l'élaboration des cibles PVD et à la composition des encres pour le dépôt par traitement laser ne seront broyées que 35h avec une vitesse de rotation de 450tr/min. En effet, une homogénéité parfaite dans les grains de poudres ne semble pas indispensable. L'homogénéité de composition chimique des revêtements pourra, en effet, être atteinte lors du processus de pulvérisation de la

cible (poudre ANEq35-450 compactée et consolidée par un léger frittage) ou lors de la fusion de l'encre séchée, constituée de cette même poudre, prédéposée en surface du substrat avant la fusion laser.

### III.3. Stabilité thermique des poudres alliées par mécanosynthèse

Nous avons sélectionné deux types de poudre. L'un correspond au temps maximal de broyage (70h) pour la vitesse la plus lente (300tr/min) et l'autre au temps le plus court (35h) pour la vitesse la plus rapide (450tr/min). Cette dernière condition est celle choisie pour la poudre sélectionnée (cette poudre optimisée est un bon compromis entre une contamination par le fer modérée et une hétérogénéité chimique acceptable). L'évolution structurale des poudres AEq70-300 et ANEq35-450, dans des conditions de température et temps de maintien isotherme différentes, a été étudiée par DRX et par spectrométrie Mössbauer. Des poudres AEq70-300 ont été recuites 1 heure sous vide à des températures de 650, 800 et 950 °C. Des poudres ANEq35-450 optimisées ont été recuites 1h ou 48h à 950 °C. Les conditions de recuits sont détaillées dans la section II.3 du chapitre II.

Le [Tableau III.5](#) ci-dessous, résume les conditions des recuits réalisés.

*Tableau III. 5. Conditions des recuits réalisés.*

Nom des poudres alliées	Nom des poudres recuites	Conditions de recuit (sous ampoule scellée)
AEq70-300	AEq70-300_T650_1h	Recuit à 650 °C / 1h
	AEq70-300_T800_1h	Recuit à 800 °C / 1h
	AEq70-300_T950_1h	Recuit à 950 °C / 1h
ANEq35-450	ANEq35-450_T950_1h	Recuit à 950 °C / 1h
	ANEq35-450_T950_48h	Recuit à 950 °C / 48h

#### III.3.1. Traitement thermique de l'alliage équiatomique

L'évolution structurale de l'alliage équiatomique (AEq70-300), mise en évidence par DRX et par imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE) réalisée au MEB, suite à des recuits à 650, 800 et 950 °C est présentée sur la [Figure III.8](#).



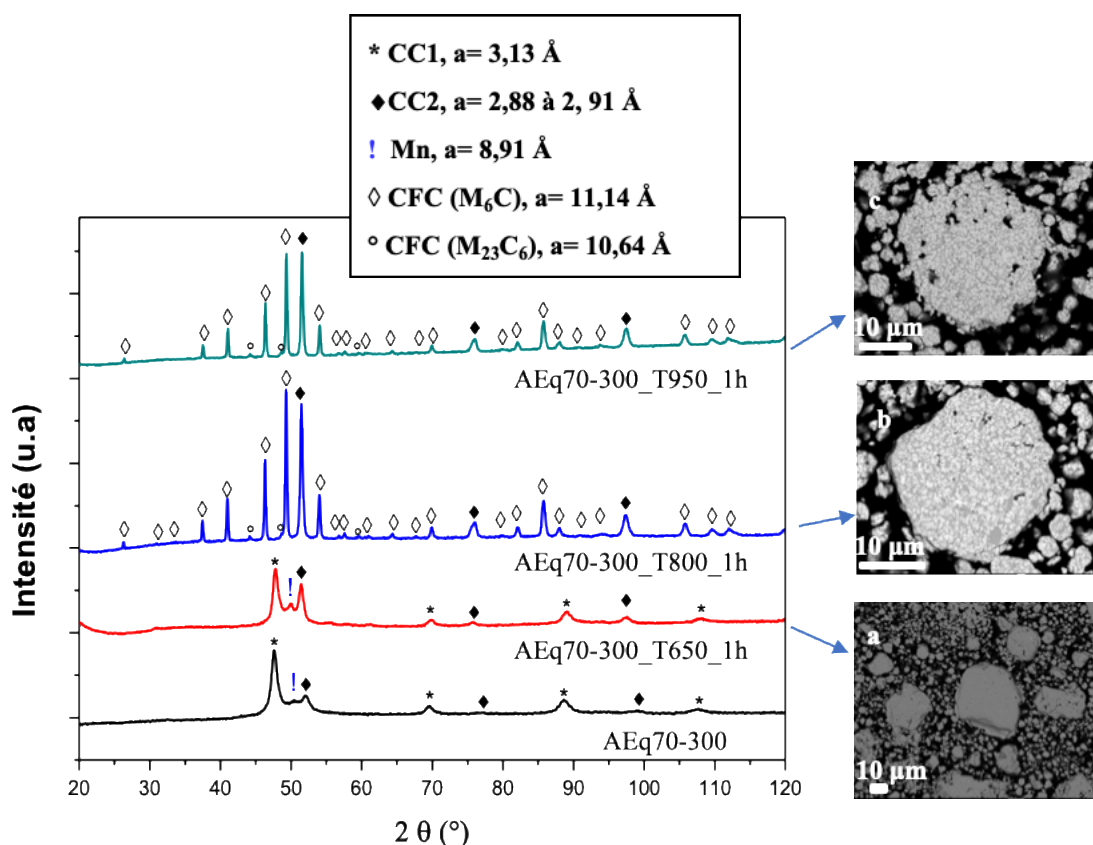


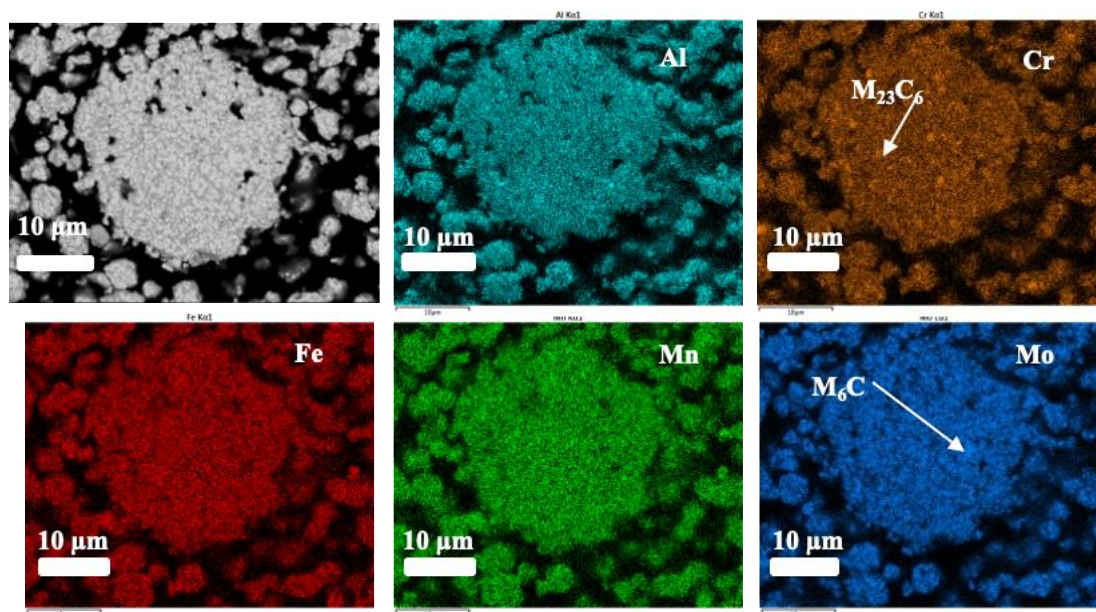
Figure III. 8. Diffractogrammes de rayons X de l'alliage équiatomique AEq70-300 brut de mécanosynthèse et recuit sous vide dans des ampoules scellées, 1h à 650, 800 et 950 °C. Images MEB -BSE des poudres AEq70-300 recuites 1h a) à 650°C, b) à 800°C et c) à 950°C, ( $K\alpha_{Co}$ ).

L'analyse DRX (Figure III.8) de la poudre recuite AEq70-300\_T650\_1h indique qu'il n'y a pas de transition de phase de 20°C à 650 °C. Les phases CC1, CC2 restent stables. En revanche, nous constatons qu'il y a un affinement des pics relatifs à la phase CC2 aux résidus de Mn non broyés par rapport à l'état brut de mécanosynthèse (AEq70-300). Ces phénomènes sont liés à l'augmentation de la taille des cristallites dans la phase CC2 et à une mise en ordre réduisant les contraintes internes (relaxation) [6-8]. Une évolution des phases est observée dans les poudres AEq70-300 après recuit d'1 heure à 800 °C et 950 °C (poudres AEq70-300\_T800\_1h et AEq70-300\_T950\_1h) (Figure III.8). La phase CC1, riche en molybdène, et les résidus de manganèse disparaissent et se dissolvent dans la phase CC2 mais également dans les carbures de types  $M_6C$ , ( $a = 11,14 \text{ \AA}$ , groupe d'espace Fd-3m) et  $M_{23}C_6$  ( $a = 10,64 \text{ \AA}$ , groupe d'espace Fm-3m) où M est relatif à des éléments métalliques tels que Al, Cr, Fe, Mn et Mo. La phase CC2 reste stable jusqu'à 950 °C mais une augmentation de la valeur de son paramètre de maille de 2,88 à 2,91 Å a été constatée. L'augmentation du paramètre de maille indique une variation

de la composition chimique de la phase CC2 due à une dissolution des éléments de l'alliage dans la maille cristalline de cette dernière [8,10,13,17]. La disparition des résidus de Mn après traitement thermique pourrait être liée à la dissolution de ces derniers dans la phase CC2 et dans les carbures.

Les images MEB-BSE, [Figure III.8 \(a, b et c\)](#), relatives aux poudres recuites sont en accord avec les phases observées par DRX. En effet, à 650 °C, aucun changement majeur de la microstructure n'a été observé entre l'alliage l'AEq70-300\_T650\_1h et la poudre brute de mécanosynthèse (AEq70-300). À 800 et 950 °C, [Figure III.8 \(b et c\)](#), trois contrastes de phases blanc, gris clair et gris foncé sont mis en évidence.

La cartographie EDS ([Figure III.9](#)) de l'AEq70-300\_T950\_1h révèle que ces contrastes de phase correspondent à des régions homogènes gris foncé riches en Fe, Al et Mn, à d'autres blanches riches en molybdène et les dernières gris clair riches en chrome. Les régions homogènes en éléments chimiques de couleur « gris foncé » peuvent être attribuées à la phase CC2.



*Figure III. 9. Cartographies EDS et image MEB-BSE réalisés sur la poudre AEq70-300\_T950\_1h.*

Les régions riches en Mo et en Cr peuvent être attribuées respectivement à la phase  $M_6C$  et  $M_{23}C_6$  ou M représente des éléments métalliques parmi les 5 éléments chimiques (Al, Cr, Fe, Mn et Mo) mais majoritairement Cr et Mo constituant les poudres AHE.

Ainsi, la présence d'une grande quantité de carbures de type  $M_6C$  et d'une faible proportion de carbures de type  $M_{23}C_6$  peut être associée à une teneur non négligeable en carbone dissout dans la poudre broyée. Ce carbone peut provenir, d'une part, de l'acide stéarique ajouté comme PCA pendant le broyage pour limiter le collage de la poudre sur la jarre ou les billes et, d'autre part, de la contamination par la matrice de broyage (jarre et billes) en acier inoxydable. La possible contamination par le carbone provenant du PCA lors du broyage est largement discutée dans la littérature [17-20]. Ainsi, lors des traitements thermiques aux plus hautes températures (800 et 950°C), des atomes de carbone dissouts dans les réseaux cristallins lors de la mise en alliage par mécanosynthèse pourraient diffuser dans les phases CC1 où bien dans les éléments non broyés, tels que, Cr, Mo, Mn, Al ou Fe pour former des carbures. Ces carbures de types  $M_{23}C_6$  et  $M_6C$  ont déjà été mis en évidence, après traitement thermique de 800 à 950°C, dans la thèse de T. Stasiak [1] dans le cas de cette famille d'alliages Al-Cr-Fe-Mn-Mo. De plus, ces phases ont aussi été observées après frittage à 1200 °C de l'alliage à 7 %at. de Mo [1].

### III.3.2. Traitement thermique de l'alliage non équiatomique

Les modifications structurales de l'alliage optimisé ANEq35-450 entre l'état brut de mécanosynthèse et ceux recuits 1h et 48h à 950°C ont été suivies par DRX et MEB et sont mises en évidence sur la [Figure III.10](#).

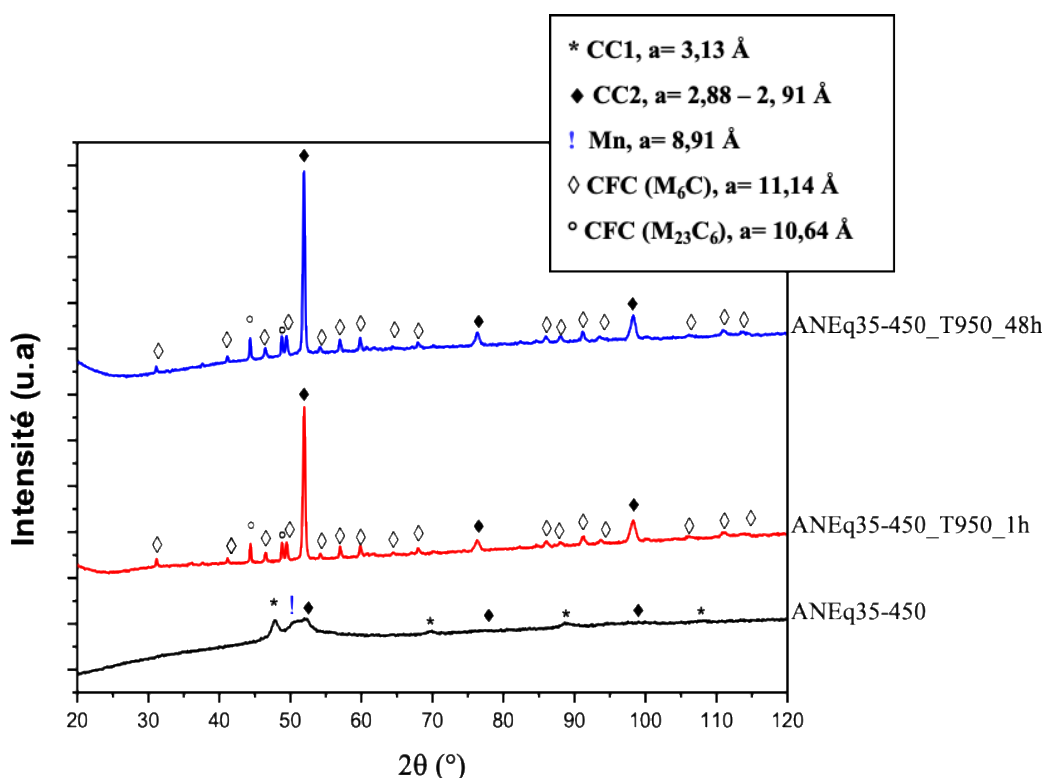


Figure III. 10. Diffractogrammes de rayons X de l'alliage non équiatomique (optimisé) ANEq35-450 brut de mécanosynthèse et recuit à 950 °C pendant 1h et 48h sous vide, dans une ampoule scellée, ( $K\alpha_{Co}$ ).

L'analyse par DRX indique qu'il y a eu une évolution de la structure entre l'état brut de mécanosynthèse et celui des poudres recuites. La phase CC1 riche en molybdène et le résidu de Mn ont disparu. Ce phénomène, déjà observé lors des recuits de l'alliage équiatomique (Figure III.10), se fait au profit des carbures de types  $M_6C$  ( $a= 11,14 \text{ \AA}$ , groupe d'espace  $Fd-3m$ ) et  $M_{23}C_6$  ( $a = 10,64 \text{ \AA}$ , groupe d'espace  $Fm-3m$ ) respectivement riches en Mo et Cr. La phase CC2 reste stable, même après 48h à 950°C. Seule une augmentation de son paramètre de maille de 2,88 à 2,91 Å est observé. Elle est due à une variation de la composition chimique en raison de la dissolution de certains éléments chimiques provenant de la phase CC1 et le Mn non broyé dans la maille cristalline de la phase CC2 [8,10,13,17]. Quel que soit le temps de recuit (1h ou 48h) à 950°C, les intensités relatives des pics de diffraction les plus intenses pour les phases  $M_6C$  et  $M_{23}C_6$  restent pratiquement identiques (le rapport des quantités  $M_6C/M_{23}C_6$  est constant).

Les images MEB-BSE (Figure III.11) couplées aux cartographies EDS (Figure III.12) montrent clairement trois contrastes de phase (blanc, gris clair et gris foncé). Il a déjà été mis en évidence que les zones blanches sont riches en Mo, que celles gris clair sont enrichies en Cr et que les

régions gris foncé sont plutôt riches en Fe, Mn et Al. Cependant, tous les éléments chimiques sont présents dans chacune de ces phases, mais en proportions différentes.

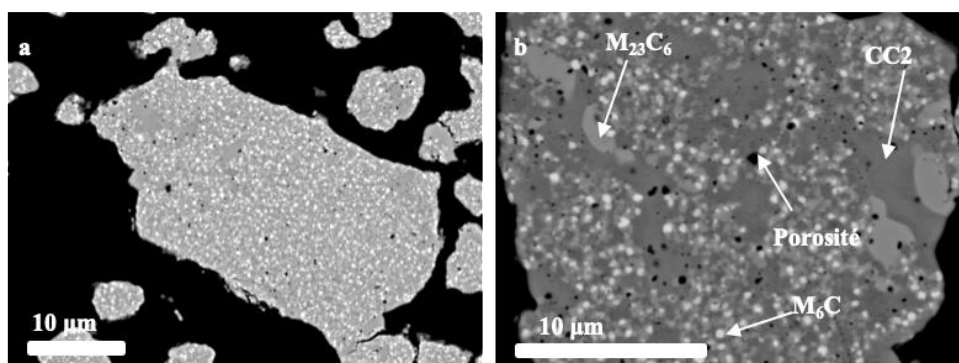


Figure III. 11. Images MEB-BSE de la poudre recuite à 950°C : a) 1h (ANEq35-450\_T950\_1h) et b) 48h (ANEq35-450\_T950\_48h).

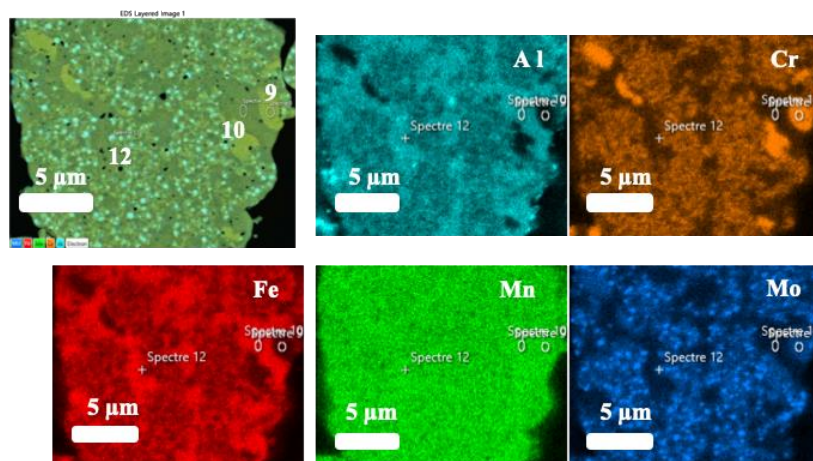


Figure III. 12. Cartographies EDS de la poudre recuite 48h à 950°C (poudre ANEq35-450\_T950\_48h).

Comme cela a déjà été exposé lors du traitement de l'alliage équiatomique à 950°C (AEq70-300), les contrastes gris foncé, blanc et gris clair correspondent respectivement aux phases CC2, M<sub>6</sub>C et M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> où M est relatif à des éléments métalliques tels que Al, Cr, Fe, Mn et Mo. Ces observations sont en accord avec les analyses DRX (Figure III.10) ainsi que les cartographies EDS (Figure III.12). De plus, la diminution des intensités relatives aux pics de la phase M<sub>6</sub>C observée pour l'alliage optimisé par rapport à l'alliage équiatomique est liée à la quantité de Mo présent dans l'alliage. En effet, pour l'alliage équiatomique, puisque la quantité de Mo est bien supérieure (20 %at. de Mo) et Mo étant très carburigène, presque tout le carbone présent dans la poudre diffuse dans la phase CC1 pour former le carbure de type M<sub>6</sub>C (riche en Mo).



La forte teneur en Mo entraîne la formation d'une quantité importante de  $M_6C$  puis le restant de carbone forme la phase  $M_{23}C_6$  avec le chrome et les autres éléments. Pour l'alliage optimisé, de faible teneur en Mo (6 % at.), le carbone se dissout dans la phase CC1 (riche en molybdène) pour former le carbure  $M_6C$ . L'excès de carbone restant (qui peut être en quantité importante) va former avec le chrome et les autres éléments la phase de type  $M_{23}C_6$ .

La composition chimique des phases CC1,  $M_{23}C_6$  et  $M_6C$  est présentée dans le [Tableau III.6](#), ci-dessous.

*Tableau III. 6. Composition chimique des différentes phases dans la poudre ANEq35-450\_T950\_48h.*

Régions	Al (%at.)	Cr (%at.)	Fe (%at.)	Mn (%at.)	Mo (%at.)
Spectre 9 ( $M_{23}C_6$ )	1,70	52,97	16,41	20,17	8,74
Spectre 10 (CC2)	20,82	9,54	47,58	20,25	1,80
Spectre 12 ( $M_6C$ )	6,57	32,07	18,57	9,26	33,53
Map	18,65	21,20	35,19	19,01	5,96

Le [Tableau III.6](#) confirme les observations précédentes. Ainsi, la phase CC2 (spectre 10) est riche en Fe, Mn et Al. La phase de type  $M_6C$  (spectre 2) est très riche en Mo. Enfin la phase de type  $M_{23}C_6$  est très riche en Cr. La composition chimique moyenne de la poudre recuite 48h à 950°C semble ne pas avoir évolué par rapport à l'état brut de mécanosynthèse (ANEq35-450).

### III.3.3. Analyse Mössbauer des alliages recuits

Les poudres alliées AEq70-300 et ANEq35-450 ont été recuites pendant 1h et 48h à une température comprise entre 650°C et 950°C. La [Figure III.13 \(a – d\)](#) montre l'évolution de l'allure des spectres Mössbauer correspondant aux alliages équiatomiques (AEq70-300) recuits 1h entre 650 et 950°C.

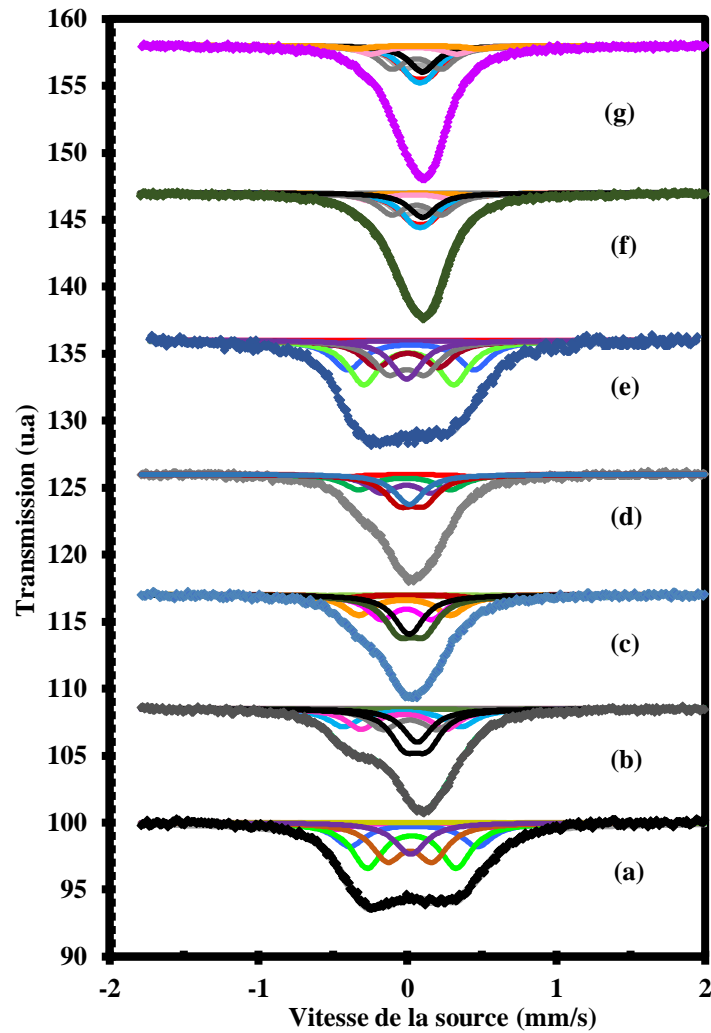


Figure III. 13. Stabilité Thermique des alliages Al-Cr-Fe-Mn-Mo en poudre. Spectres Mössbauer des poudres AEq70-300 (a) brutes de MA, puis vieilles sous vide (b) 1h à 650°C, (c) 1h à 800°C ou (d) 1h à 950°C. Spectres Mössbauer des poudres ANEq35-450 (e) brutes de MA, puis vieilles sous vide (f) 1h à 950°C et (g) 48h à 950°C.

L'AEq70-300, Figure III.13 (a), non recuit est constitué de 2 solutions solides CC (notées CC1 et CC2) comme explicité dans la section II.2 du chapitre. Il faut atteindre la température de 650°C, Figure III.13 (b), pour voir évoluer l'allure du spectre Mössbauer relatif à cet l'alliage. Comme le montre le (Tableau A3 – Annexe 1), la quantité de CC2 augmente au détriment de la solution solide CC1. Cette observation est en accord avec les analyses par DRX (Figure III.8). D'après les paramètres Mössbauer (Tableau A3 – Annexe 1), il se pourrait qu'il y ait aussi, à 650°C, la formation d'une faible quantité de carbures (carbone provenant de la contamination par la jarre et les billes lors de la mécanosynthèse).

La quantité de CC2 continue de croître quand le recuit de la poudre est réalisé à 800°C (Tableau A3 – Annexe 1). Ainsi, à 800 °C il y a environ 20,4 % de CC1 alors que les 80% restant sont du CC2 (79,6 à 48,9%) et des carbures (0 à 30,7%). Ce résultat semble être en désaccord avec les résultats de DRX (Figure III.8). Toutefois, il ne faut pas oublier le caractère local de l'analyse Mössbauer. En effet, cette technique est sensible à la mise en ordre locale et donc à la présence de petits clusters, ce qui n'est pas le cas de la DRX. On peut donc conclure de la comparaison des résultats DRX et Mössbauer que la phase CC1 n'a pas encore totalement disparu. Ainsi, il semblerait, d'après les résultats Mössbauer, que la phase CC1 s'est transformée en CC2 + carbure. Tout comme observé par DRX, les phases présentes ainsi que leur quantité seraient similaires que le recuit de 1h ait lieu à 800 ou à 950°C. En conséquence, les deux spectres Mössbauer (Figure III.13 (c et d)) sont identiques.

La microstructure de l'alliage ANEq35-450 et donc l'allure de son spectre Mössbauer évoluent lors de son recuit jusqu'à 950°C. Cependant il n'y a pas de modification marquée que le recuit ait lieu à 950 °C pendant 1h ou 48h. Entre les états bruts de mécanosynthèse et recuit à 950 °C, le spectre Mössbauer s'affine de nouveau pour ne laisser place qu'à un large pic (ici presque symétrique) centré en 0mm/s. Cet affinement du spectre est accompagné d'une réduction de la largeur des pics constituant chaque site de fer. On observe alors les mêmes phénomènes que ceux mis en évidence avec l'alliage AEq70-300. La dissymétrie du spectre Mössbauer observé à 950°C (Figure III.13 (d)) a disparu pour l'ANEq35-450 (Figure III.13 (f et g)). Elle est associée à la composition chimique différente entre l'ANEq35-450 et l'AEq70-300. De plus, nous observons à 950°C une réduction de la quantité de CC1 due à la transformation de cette phase en CC2 et en carbures.

#### III.3.4. Discussion

Une bonne stabilité thermique de l'alliage AEq70-300 a été obtenue jusqu'à 650 °C. Les phases CC1, CC2 et les résidus de Mn restent stables tant que la température ne dépasse pas 650°C. Cette dernière n'est pas assez élevée pour permettre la diffusion atomique et ainsi engendrer la transition de phases dans la poudre. Au-delà de cette température (800 et 950 °C), une évolution des phases est observée pour les deux alliages. La phase CC1 riche en Mo et les particules de Mn non broyées disparaissent au profit de la phase CC2 et de deux carbures de types  $M_6C$  et  $M_{23}C_6$ . La formation de carbures après recuits des poudres peut être associée à la



contamination en carbone par l'intermédiaire du PCA (acide stéarique) introduit lors du broyage des poudres dans le but de limiter leur collage sur les parois de la jarre et des billes [17-20]. S. Nam et al. [20] ont suggéré que les atomes de carbone diffusent dans les AHE à partir de deux sources : par les PCA pendant le broyage mécanique ou par le moule en graphite pendant le frittage. Dans le cas de la première source de pollution, les atomes de carbone dissous dans le réseau cristallin AHE réagissent avec les éléments les plus carburigènes (mais également avec les autres éléments de l'alliage) dès que la température est suffisamment élevée pour permettre la diffusion et la formation de carbures de types  $M_{23}C_6$  et  $M_6C$ . Ceux-ci ont déjà été référencés dans la littérature [3,17,19,20] pour les alliages frittés de type AHE.

#### III.4. Poudres retenues pour élaborer les revêtements – Conclusion et perspectives

Des poudres d'alliage à haute entropie de la famille Al-Cr-Fe-Mn-Mo ont été élaborées par mécanosynthèse. L'idée principale était d'élaborer des poudres AHE de structure cubique centrée afin de les utiliser pour créer des revêtements fins et épais déposés sur des substrats d'acier et de silicium. Ainsi, quatre alliages ont été élaborés : AEq70-300, ANEq70-300, ANEq35-450 et l'ANEq48-450.

L'alliage équiatomique AEq70-300 présente une différence d'électronégativité trop élevée (0,219). Cette différence d'électronégativité élevée peut favoriser la formation de phases intermétalliques [4,17]. Ainsi, des alliages à différence d'électronégativité optimisée (plus faible) ont été créés par la suite. Les analyses par DRX de cette poudre équiatomique a mis en évidence deux phases cubiques : CC1 ( $a = 3,13 \text{ \AA}$ , groupe Im-3m) riche en Mo, CC2 ( $a = 2,88 \text{ \AA}$ , groupe Im-3m) et un résidu de particules de Mn non broyées. L'étude de la stabilité thermique des poudres équiatomiques après un maintien d'1 heure à 650, 800 et 950 °C, a montré que la poudre est stable jusqu'à 650°C. Des transitions de phase ont été observées à partir de 800 °C. A partir de cette température, d'après la DRX et le MEB, les poudres sont constituées de trois phases. La phase CC2, présente dans la poudre brute de MA, reste stable jusqu'à 950 °C bien que la valeur de son paramètre de maille croisse de 2,88 à 2,91 Å. La phase CC1 et le résidu de Mn, en revanche, disparaissent complètement au profit de carbures de types  $M_6C$  ( $a = 11,14 \text{ \AA}$ , groupe d'espace Fd-3m) et  $M_{23}C_6$  ( $a = 10,64 \text{ \AA}$ , groupe d'espace Fm-3m) où M représente des éléments métalliques parmi Al, Cr, Fe, Mn et Mo et d'une augmentation de la quantité de CC2. Les carbures  $M_6C$  et  $M_{23}C_6$  sont respectivement riches en Mo et en Cr.

L'optimisation de l'alliage AEq70-300 a donné lieu à l'élaboration de l'alliage ANEq35-450. Les paramètres, pour cette composition, sont tous compris dans la gamme de valeurs des AHE (Tableau III.1). De plus, sa mise en alliage est obtenue après seulement 35h de broyage effectif (moitié de temps par rapport à l'AEq70-300) et sa reproductibilité a été vérifiée par DRX et par Mössbauer.

De ce fait, la poudre alliée ANEq35-450 a été choisie pour réaliser les cibles de pulvérisation PVD et revêtements laser de type AHE. Elle a l'avantage de cristalliser selon des structures CC en un temps réduit. La contamination par le fer reste réduite. De plus, la quantité de poudre récupérée après chaque broyage reste proche de celle initialement introduite dans la jarre.

Après le choix de la poudre optimisée, des poudres ANEq35-450 ont été produites en quantité. Du fait des longues durées de broyage et de la faible quantité de poudre obtenue, il a fallu presque un an pour fabriquer les quantités de poudres nécessaires à la réalisation des dépôts PVD et des revêtements laser. De plus, un mélange de poudre de même composition chimique que l'ANEq35-450 a également été produit en quantité. Ainsi, il a été très vite évident qu'utiliser des mélanges de poudre de même composition chimique que l'ANEq35-450 serait idéal (car plus facilement produit) dans le cas où les caractéristiques des dépôts (avec poudres mélangées ou broyées) seraient identiques.

Les chapitres suivants sont dédiés à la caractérisation des films épais par traitement laser et des films minces par PVD. Nous noterons « poudre A » l'alliage broyé optimisé ANEq35-450 et « poudre B » le mélange de poudres élémentaires de composition nominale 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo.

## Références bibliographiques

- [1] Stasiak T., High Entropy Alloys with improved mechanical properties, Thèse de Doctorat Physique, Université de Lille (2020).
- [2] Miracle D.B., Miller J.D., Senkov O.N. and *al.*, Exploration and development of high entropy alloys for structural applications, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 50: 32 – 48 (2015).
- [3] Stasiak T., Kumaran S.N., Touzin M., and *al.* Novel multicomponent powder from the AlCrFeMnMo Family synthesized by Mechanical alloying. *Adv. Eng. Mater.*, 1900808, (2019).
- [4] Poletti M. G. and Battezzati L., Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems, *Acta. Mat.*, Vol. 75, 297 – 306 (2014).
- [5] Fang S., Xiao X., Xia L. and *al.*, Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 321, 120 – 125, (2003).
- [6] Torralba J.M., Alvaredo P. and García-Junceda A., Powder metallurgy and high-entropy alloys: update on new opportunities, *Powder Metall.*, 63:4, 227 – 236 (2020).
- [7] Raza A., Kang B., Lee J., and *al.* Transition in microstructural and mechanical behavior by reduction of sigma-forming element content in a novel high entropy alloy, *Mater. Des.*, 145:11 – 19 (2018).
- [8] Oleszak D., Antolak-Dudka A. and Kulik, T., High entropy multicomponent WMoNbZrV alloy processed by mechanical alloying, *Mater. Lett.* 232: 160 – 162 (2018).
- [9] Yurkova A.I., Cherniavsky V.V., Bolbut V. and *al.*, Structure formation and mechanical properties of the high-entropy AlCuNiFeCr alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, 786:139 – 148 (2019).
- [10] Varalakshmi S., Kamaraj M. and Murty B.S., Formation and stability of equiatomic and non-equiatomic nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloy by mechanical alloying, *Metal. Mater. Trans.*, A41: 2703 – 2709 (2010).
- [11] Noskova N.I., Mulyukov R.R., *Submicrocrystalline and Nanocrystalline Metals and alloys*, UrO RAN, Ekaterinburg, (2003).
- [12] Zhu X., Beringer R. Herr U.A. and *al.*, X-ray diffraction studies of the structure of nanometer -sized crystalline materials, *Phys. Rev.*, B 35: 9085 – 9090 (1987).
- [13] Torralba J.M., Alvaredo P. and García-Junceda A., High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review, *Powder Metall.*, 62, 84 – 114 (2019).
- [14] Liu T., Liu H.Y., Zhao Z.T. and *al.*, Mechanical alloying of Fe–Mn and Fe–Mn–Si, *Mat. Sci. Eng.*, A 271 8 – 13 (1999).
- [15] Błachowski A., Ruebenbauer K., Ukrowski J. Z and *al.*, Spin and charge density on iron nuclei in the BCC Fe–Mo alloys studied by  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer spectroscopy, *J. Alloys Compd.*, 482 23 – 27 (2009).
- [16] Facchini L., Bruna P., Pinedad E. and *al.*, Mössbauer characterization of an amorphous steel with optimal Mo content, *J. Non-Cryst. Solids*, 354 5138–5139 (2008).
- [17] Gao M.C., Yeh J.W., Liaw P.K. and *al.*, *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, Switzerland, Springer, (2016).

- [18] Wang P., Cai H., Zhou S., and *al.*, Processing, microstructure and properties of Ni<sub>1.5</sub>CoCuFeCr<sub>0.5-*x*</sub>V<sub>*x*</sub> high entropy alloys with carbon introduced from process Control agent, *J. Alloys Compd.*, Feb, 695:462 – 475 (2017).
- [19] Praveen S., Anupam A., Tilak R., and *al.*, Phase evolution and thermal stability of AlCoCrFe high entropy alloy with carbon as unsolicited addition from milling media, *Mater. Chem. Phys.*, 210:57 – 61 (2018).
- [20] Nam S., Kim M.J., Hwang J. Y and *al.*, Strengthening of Al<sub>0.15</sub>CoCrCuFeNiTi<sub>*x*</sub>C (*x* = 0, 1, 2) high-entropy alloys by grain refinement and using nanoscale carbides via Powder metallurgical route, *J. Alloys Compd.*, 762, 29 – 37 (2018).

## CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION DES REVÊTEMENTS ÉPAIS DÉPOSÉS PAR FUSION LASER

Ce chapitre est consacré à la caractérisation structurale et microstructurale des revêtements épais obtenus par fusion laser. Les revêtements ont été élaborés à partir de deux types de poudres (détaillé dans les chapitres II et III) :

- une poudre alliée AHE (poudre A « ANEq35-450 ») obtenue par mécanosynthèse ;
- un mélange de poudres élémentaires commerciales appelé « poudre B ».

La composition chimique nominale des poudres A et B est la suivante : 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo. La poudre A a été déposée sur la plaque E1 et la poudre B sur la plaque E2. Les caractéristiques des plaques ainsi que la nomenclature des échantillons élaborés sont détaillées dans le chapitre II (section II.2).

Dans la suite, nous exposerons les résultats de la caractérisation structurale (DRX) et microstructurale (MEB et MET) des revêtements déposés sur ces deux plaques. Enfin, nous discuterons des résultats relatifs à la caractérisation des dépôts.

### IV.1. Caractérisation structurale des revêtements par DRX

Dans cette étude, deux échantillons ont été sélectionnés par plaque. Pour la plaque E1, il s'agit des échantillons E1P55 1000 et E1P70 1750. Pour la plaque E2, nous avons sélectionné les revêtements E2P55 1000 et E2P65 1750. Les échantillons sélectionnés sont encadrés en rouge sur le schéma ci-dessous, [Figure IV.1](#).

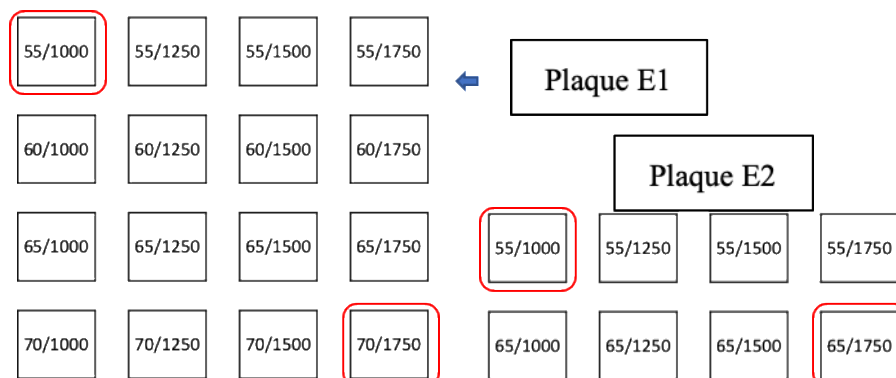


Figure IV. 1. Schéma représentatif de la nomenclature des revêtements élaborés par fusion laser sur les plaques E1 et E2 à partir des poudres A et B.

### IV.1.1. DRX de la plaque E1

La Figure IV.2 regroupe les diffractogrammes de rayons X enregistrés sur la poudre alliée A et les revêtements E1P55 1000 et E1P70 1750 déposés sur la plaque E1.

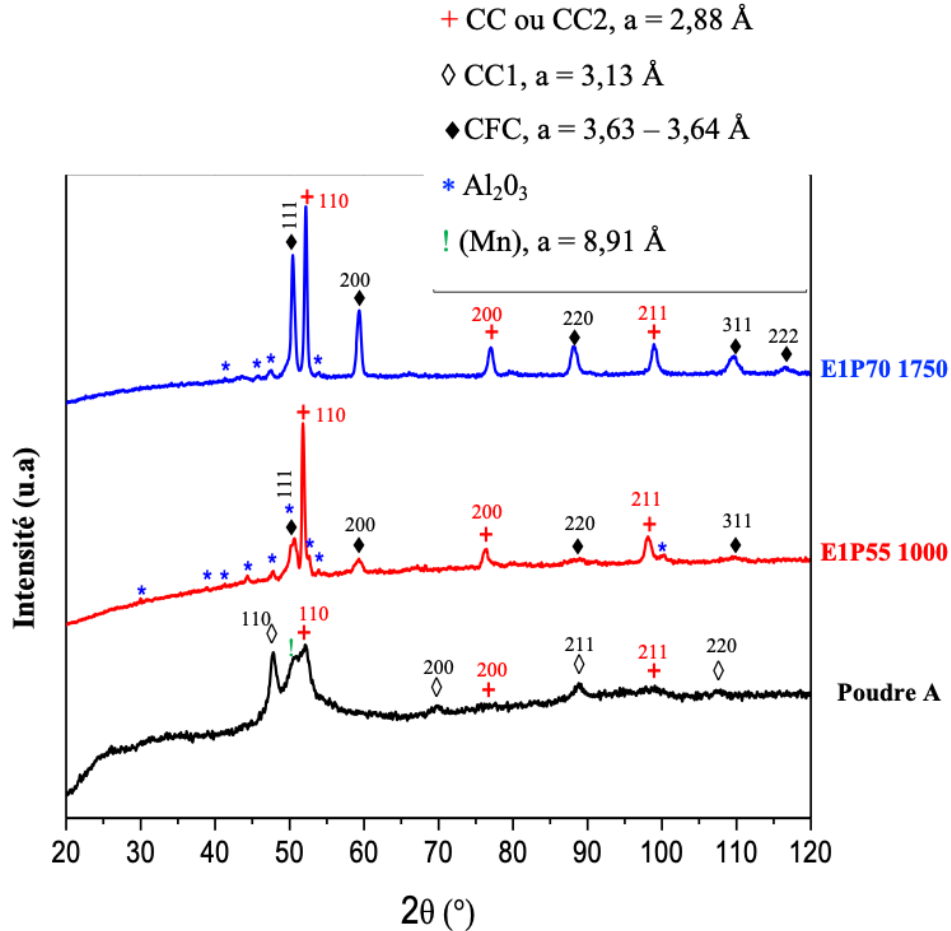


Figure IV. 2. Diffractogrammes de rayons X de la poudre A et des revêtements épais E1P55 1000 et E1P70 1750, ( $K\alpha_{Co}$ ).

Comme décrit dans le chapitre III, la poudre A (ANEq35-450) cristallise dans deux structures CC majoritaires : CC1 et CC2 de paramètres de maille respectifs  $a = 3,13 \text{ \AA}$  et  $a = 2,88 \text{ \AA}$  ; toutes deux de groupe d'espace  $Im-3m$ . Un pic correspondant à du manganèse pur non allié de structure cubique et de paramètre de maille  $a = 8,91 \text{ \AA}$ , groupe d'espace  $I-43m$  est observé entre les deux pics les plus intenses des structures CC1 et CC2. Les autres pics correspondant au Mn sont confondus avec ceux des phases CC1 et CC2. Après fusion laser, les pics correspondant à la structure CC1 et le résidu de Mn non broyé de la poudre A disparaissent au profit de ceux des phases CC (identique à CC2) et cubique à faces centrées (CFC) de paramètre de maille  $a =$

3,63 Å pour E1P55 1000 et 3,64 Å pour E1P70 1750, groupe d'espace Fm-3m, (Figure IV.2). On note aussi la présence de petits pics correspondant à une pollution d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en surface.

De plus, il a été observé une évolution de la quantité de la phase CFC avec l'augmentation des paramètres du procédé laser (puissance et temps d'insolation). Cette évolution de la phase CFC se manifeste par une augmentation des intensités relatives des pics de cette dernière lorsque la densité de puissance laser augmente (Figure IV.2). Sur la Figure B1 – Annexe 2, on voit l'évolution de la quantité de la phase CFC avec l'augmentation de la puissance laser. De même, sur la Figure B2 – Annexe 2, nous observons également l'évolution de la quantité de la phase CFC en fonction du temps d'insolation laser pour la même puissance.

#### IV.1.2. DRX de la plaque E2

La Figure IV.3 regroupe les diffractogrammes de rayons X enregistrés sur les revêtements obtenus à partir de la poudre B, E2P55 1000 et E2P65 1750.

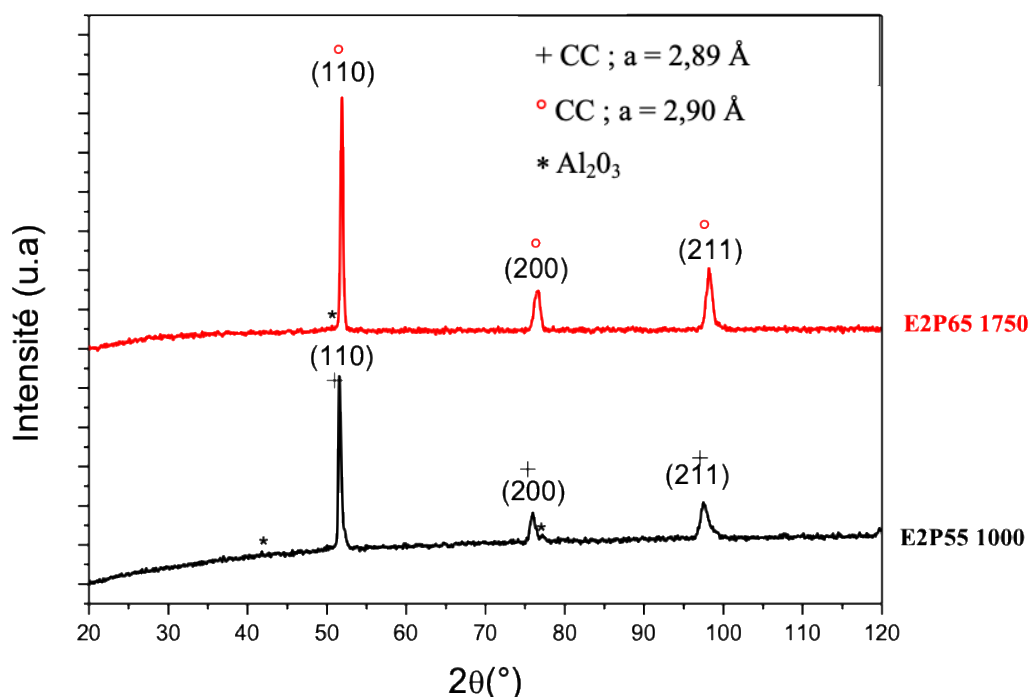


Figure IV. 3. Diffractogrammes de rayons X des revêtements épais E2P55 1000 et E2P65 1750, ( $K\alpha_{\text{Co}}$ ).

L'analyse DRX a révélé que les revêtements obtenus avec la poudre non mécanosynthétisée (poudre B), indépendamment de la puissance et du temps d'exposition laser choisis, cristallisent tous dans une unique structure cubique centrée (CC, groupe d'espace Im-3m) de paramètre de maille  $a = 2,89 \text{ \AA}$  pour l'E2P55 1000 et  $a = 2,90 \text{ \AA}$  et pour l'E2P65 1750. Nous remarquons également de petits pics (\*) qui correspondent à une pollution d'oxyde d'aluminium en surface.

### IV.1.3. Synthèse

Les revêtements sur la plaque E1 sont constitués d'une phase cubique centrée (CC,  $a = 2,88 \text{ \AA}$ , groupe d'espace Im-3m) et d'une phase cubique à faces centrées (CFC,  $a = 3,63 - 3,64 \text{ \AA}$ , groupe d'espace Fm-3m). De plus, la quantité de la phase CFC augmente lorsqu'on augmente la puissance et le temps d'insolation laser.

En ce qui concerne les revêtements sur la plaque E2, E2P55 1000 et E2P65 1750, ils cristallisent dans une phase unique CC (groupe d'espace Im-3m) de paramètre de maille respectif  $a = 2,89 \text{ \AA}$  et  $a = 2,90 \text{ \AA}$ .

Par comparaison de la structure des revêtements E1 avec celle de la poudre A, nous remarquons que la phase CC (ou CC2) se reforme après fusion laser. La stabilité thermique de cette phase CC2 a été mise en évidence lors des traitements thermiques réalisés sur la poudre A maintenue pendant 48h à  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  (section III.2, chapitre III). De plus, ce résultat a été également confirmé par T. Stasiak durant sa thèse [1]. Il a montré qu'après un traitement thermique de la poudre A broyée dans un broyeur Spex et recuit à  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1h, la phase majoritaire CC2 restait stable.

## IV.2. Caractérisation microstructurale des revêtements

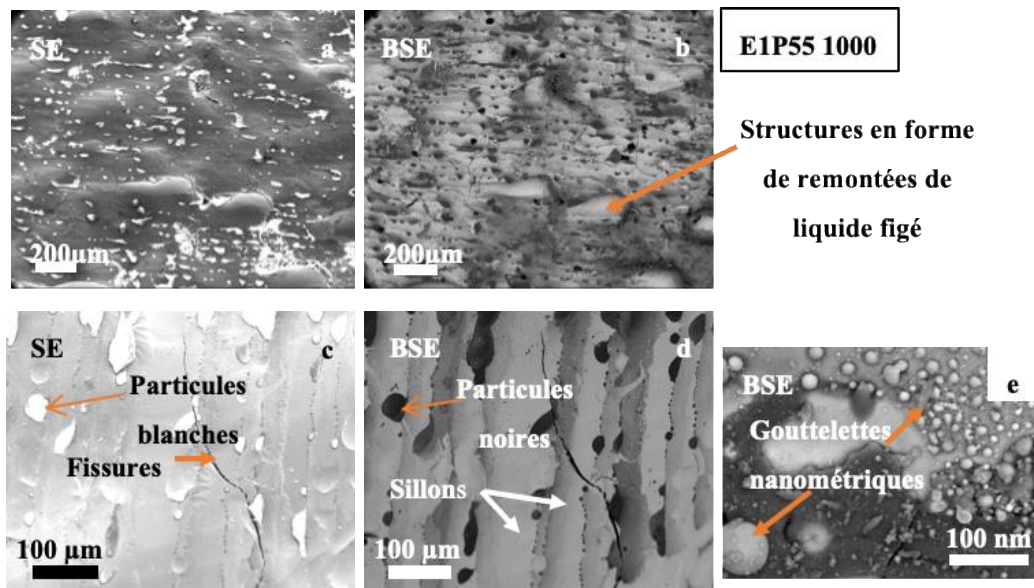
Dans cette partie, nous présenterons les caractérisations microstructurales réalisées sur les revêtements de la plaque E1 et E2. Des observations et des analyses chimiques par MEB (EDS – EBSD) et par MET ont été réalisées sur les échantillons de la plaque E1. Les échantillons de la plaque E2 ont été caractérisés uniquement par MEB (EDS – EBSD).



## IV.2.1. Observation des surfaces

### IV.2.1.1. Morphologie

La morphologie de la surface des revêtements issus des plaques E1 et E2 a été observée au MEB. La [Figure IV.4](#) présente les images de la surface des revêtements bruts de fusion laser sur les deux plaques. L'état de surface est très similaire pour tous les dépôts (E1 et E2). Plusieurs défauts sont visibles : les lignes de passage du laser sous forme de sillons rectilignes et périodiques, des fissures, des micropores, des structures en forme de remontées de liquide figé, des particules blanches en imagerie d'électrons secondaires (SE) ou noires en imagerie d'électrons rétrodiffusés (BSE) qui correspondent à un élément de numéro atomique léger parmi les éléments d'alliage. Aux forts grossissements, [Figure IV.4 \(e\)](#), nous avons observé des gouttelettes sphériques de taille nanométriques à la surface des dépôts. Elles sont présentes sur tous les dépôts issus des deux plaques.



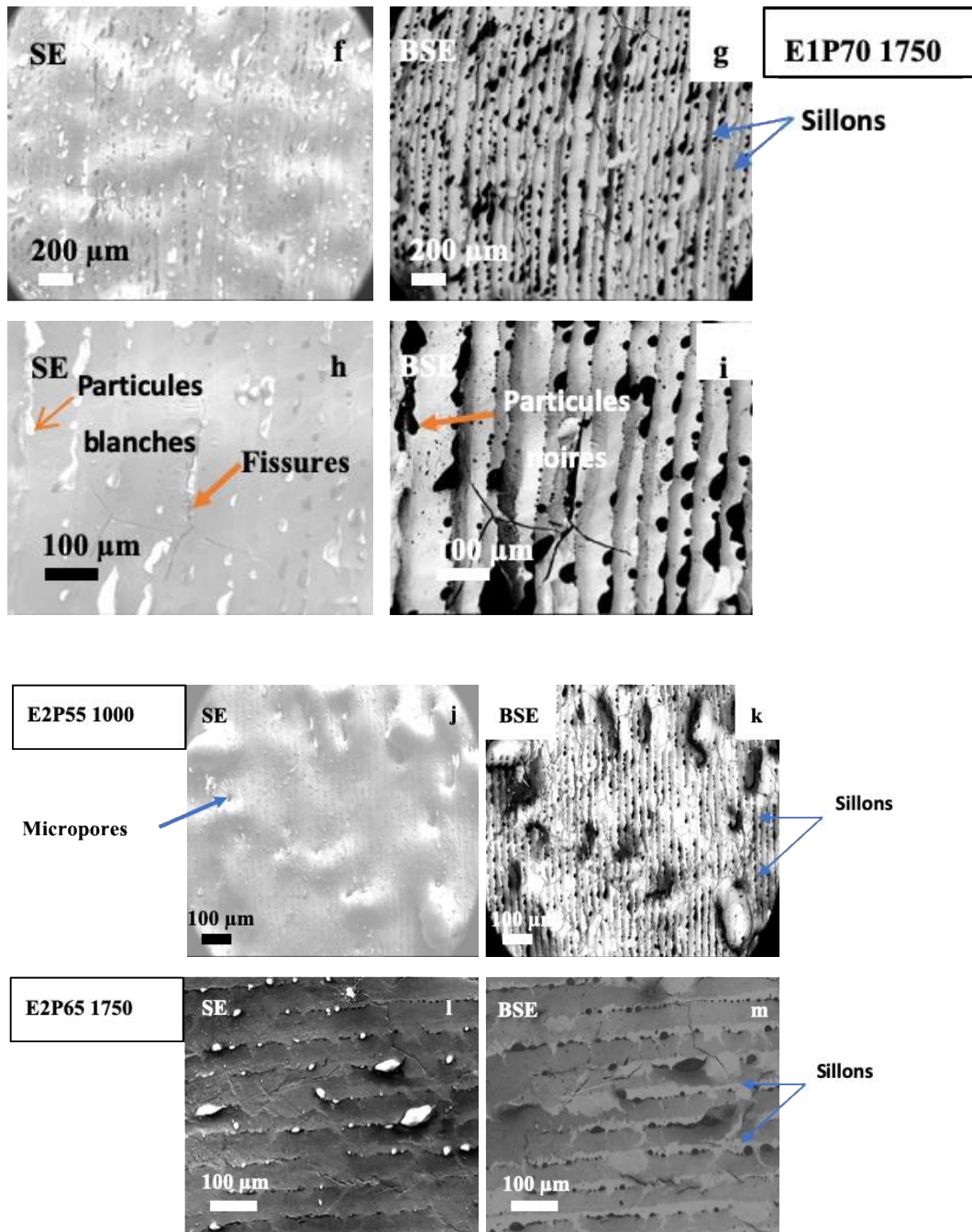
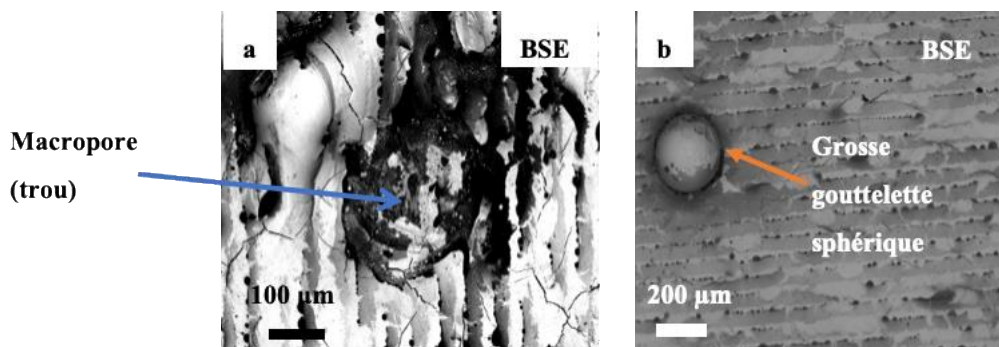


Figure IV. 4. Images de la surface des revêtements sur la plaque E1 et E2. Les images (a – e) et (f – i) correspondent respectivement à l'E1P55 1000 et l'E1P70 1750. Les images (j, k) et (l, m) correspondent respectivement à l'E2P55 1000 et l'E2P65 1750. SE : image en électrons secondaires et BSE : image en électrons rétrodiffusés.

**En résumé**, d'un point de vue général, les morphologies des surfaces des plaques E1 et E2 sont similaires. Différents défauts topographiques et de ségrégations chimiques révélées par des contrastes en BSE sont observés à la surface. Nous avons également remarqué la présence de trous (macropores) à la surface du dépôt E2P55 1000 et de grosses gouttelettes sphériques

d'environ 200  $\mu\text{m}$  à la surface du dépôt E2P65 1750, [Figure IV.5](#). Ces deux défauts sont uniquement observés pour les revêtements réalisés avec la poudre B.



*Figure IV. 5. Images en BSE montrant les défauts spécifiquement observés à la surface des revêtements a) E2P55 1000 et b) E2P65 1750.*

Les sillons, visibles à la surface des dépôts, sont espacés d'environ 50  $\mu\text{m}$  et sont orientés parallèlement à la direction de déplacement du faisceau laser. Cet espacement entre les sillons correspond à la distance Hatch Space (HS), (section II 2.2.3, chapitre II). Les particules blanches (en SE) ou noires (en BSE) correspondent à un élément chimique de numéro atomique léger. La nature de ces particules sera déterminée dans la suite par analyse chimique. Pour tous les dépôts, aucune amélioration significative de leur qualité n'a été observée quel que soit la puissance laser utilisée. En définitive, l'état de surface des dépôts est très rugueux et ne s'améliore pas de manière significative même avec l'augmentation des paramètres laser (puissance et le temps d'insolation).

#### IV.2.1.2. Analyse chimique (MEB – EDS)

Les analyses EDS réalisées à la surface des revêtements ([Figure IV.6](#)), mettent en évidence la présence de tous les éléments chimiques de l'alliage (Al, Cr, Fe, Mn et Mo). De plus, des oxydes d'aluminium sont également mis en évidence à la surface des revêtements. Ces oxydes correspondent aux particules blanches observées en imagerie (SE) ou noires en imagerie (BSE) à la surface des dépôts.

La présence d'oxydes d'aluminium, malgré le balayage d'argon pendant la fusion laser, peut s'expliquer du fait de la forte affinité de l'aluminium avec l'oxygène. En effet, l'oxygène résiduel dans la chambre de fusion forme facilement des oxydes avec l'aluminium. Cet oxygène

peut également provenir des additifs organiques mélangés avec les poudres lors de l'élaboration de l'encre.

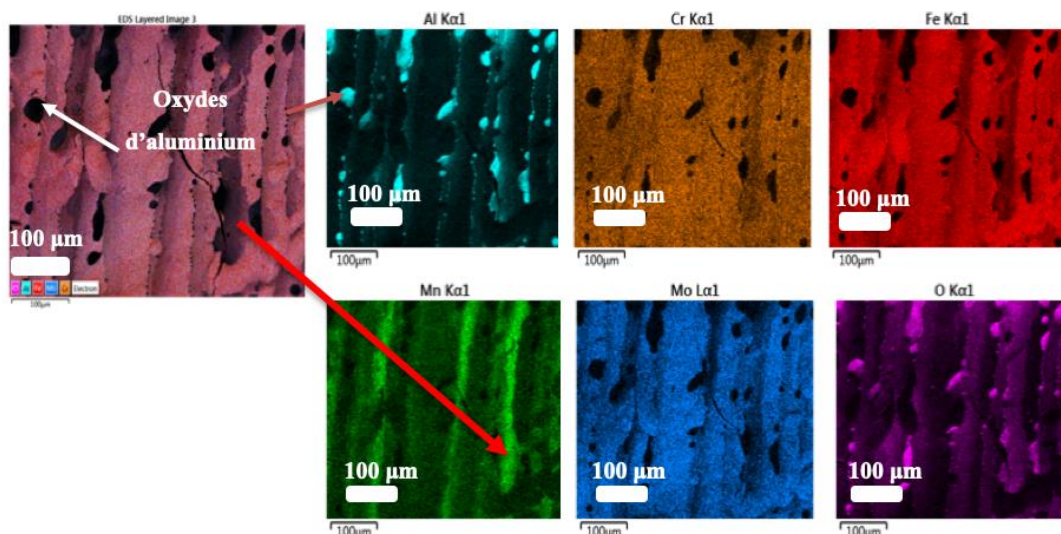


Figure IV. 6. Cartographie EDS de la surface brute de fusion laser de l'échantillon EIP55 1000.

Au niveau des sillons, nous remarquons un contraste du manganèse. Ceci correspond aux gouttelettes de taille nanométriques observées à la surface des dépôts, Figure IV.4 (e). La formation de ces gouttelettes de manganèse est probablement due à un processus d'évaporation – condensation. Durant l'insolation laser, les particules de poudre sont fondues, la température du bain de fusion augmente rapidement et dépasse la température du point d'ébullition du manganèse qui est relativement basse (Tableau IV.1, [2]). Ce dernier subit alors une évaporation intense. Après le balayage laser, la vapeur de manganèse se condense à la surface du dépôt sous la forme de gouttelettes nanométriques. Ces gouttelettes correspondent également au contraste gris foncé observé à la surface des dépôts (Figure IV.4). Ce phénomène a été observé, par exemple, lors de la mise en alliage par fusion laser d'une poudre d'aluminium et de magnésium [3,4]. Les auteurs ont mis en évidence la présence de gouttelettes de magnésium qui se sont déposées à la surface du dépôt après un processus d'évaporation – condensation.

Tableau IV. 1. Valeurs des températures de fusion et d'ébullition (°C) des éléments d'alliage [2].

Éléments	Al	Cr	Fe	Mn	Mo
Température de fusion(°C)	660	1907	1538	1246	2623
Température d'ébullition (°C)	2467	2672	2750	1962	4612

## IV.2.2. Analyse microstructurale des revêtements

Dans cette partie, une analyse microstructurale de la coupe transversale des plaques E1 et E2 a été réalisée au moyen du MEB (EDS – EBSD). Le revêtement de la plaque E1 a été également observée par MET. Ces analyses ont été réalisées pour déterminer la composition chimique des dépôts, la morphologie et la taille des grains mais également de confirmer la structure cristallographique des phases révélées par analyse DRX.

### IV.2.2.1. Plaque E1

#### IV.2.2.1.1. Analyse MEB (EDS – EBSD) de la section transversale

##### *Observation de la tranche*

Pour analyser la microstructure des dépôts, les sections transversales ont été préparées par la méthode décrite au chapitre II, section II.4.2. La [Figure IV.7](#) présente les microstructures de la section transversale des dépôts de la plaque E1. Nous avons constaté que les microstructures observées en coupe transversale des deux échantillons de la plaque E1 sont similaires. Nous distinguons trois zones particulières, [Figure IV.7 \(a et b\)](#) :

- La zone fondue (ZF) correspond au dépôt ayant fondu.
- La zone affectée thermiquement (ZAT) où la température n'est pas assez élevée pour faire fondre le substrat (induite par le transfert de chaleur) mais apporte des modifications.
- Et le substrat.

Ce type de microstructure est couramment observé lors de la mise en alliage de poudres par fusion laser sur un substrat [\[4-7\]](#).



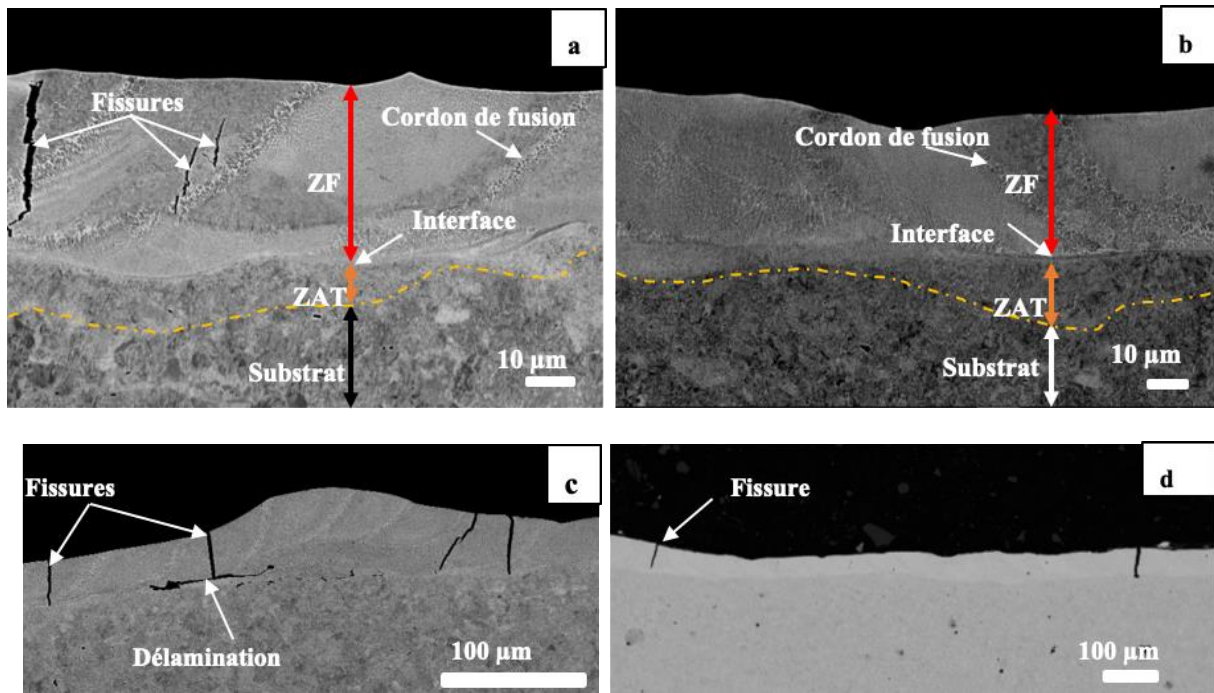


Figure IV. 7. Coupe transversale des revêtements épais obtenus à partir de la poudre A avec différents paramètres laser : E1P55 1000 (a et c) et E1P70 1750 (b et d). ZF = zone fondue, ZAT = zone affectée thermiquement.

Ainsi, quels que soient les paramètres laser utilisés (puissance et temps d'insolation), l'épaisseur de la zone fondue, Figure IV.7, est inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , l'épaisseur du prédépôt d'encre avant fusion laser. Les revêtements ont des épaisseurs irrégulières. L'échantillon E1P55 1000 a une épaisseur fondue plus irrégulière (20  $\mu\text{m}$  – 80  $\mu\text{m}$ ) par rapport à l'E1P70 1750 qui a une épaisseur comprise entre 30 et 50  $\mu\text{m}$ .

Une interface située entre la ZF et la ZAT est également observée au niveau de la section transversale. De même, des cordons de fusion espacés d'environ 50  $\mu\text{m}$  sont visibles, Figure IV.7 (a et b). Cet espacement entre les cordons de fusion laser pourrait correspondre à la  $D_p$ , qui est la distance entre deux pulses laser consécutifs (section II.2.2, chapitre II). Ces mêmes observations ont été faites par Abouda et *al.* [6] lors de la caractérisation de la section transversale d'un revêtement à haute teneur en chrome réalisé par laser cladding.

Sur les Figure IV.7 (c et d), nous remarquons des fissures verticales (perpendiculaires à la surface des dépôts) et qui traversent complètement la ZF. Ces fissures paraissent plus importantes dans les dépôts à plus faibles puissance et temps d'insolation laser (E1P55 1000). De plus, une délamination entre le dépôt et le substrat est aussi observée pour l'E1P55 1000. Ainsi, ces observations montrent qu'il y a une légère amélioration de la qualité des dépôts

lorsque les paramètres du procédé laser augmentent. Guo et al. [8] ont également montré dans leur étude que les défauts observés au niveau de la tranche de revêtements AHE MoFeCrTiWAlNb élaborés par fusion laser peuvent être améliorés considérablement en augmentant la densité de puissance du laser.

Les Figures IV.8 (a et b) mettent en évidence respectivement la microstructure de solidification observée au niveau de la coupe transversale des revêtements E1P55 1000 et E1P70 1750. La microstructure de solidification observée est similaire pour tous les dépôts de la plaque E1.

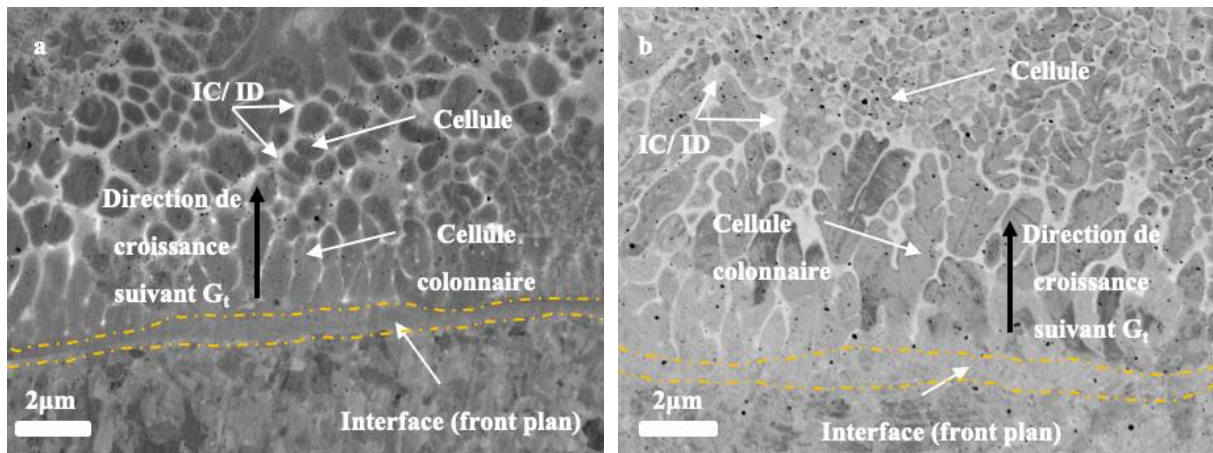


Figure IV. 8. Microstructures de solidification des revêtements AHE épais. a) E1P55 1000 et b) E1P70 1750. Images en électrons rétrodiffusés (BSE). IC (Inter-cellule) ou ID (Inter-dendrite),  $G_t$  est le gradient thermique.

Les points noirs nanométriques observés au niveau de la tranche correspondent à des nanopores. Près du substrat (au niveau de l'interface), nous remarquons une solidification s'effectuant en progression « front plan », Figure IV.8 (a et b), [4-7]. Ce « front plan » présente une microstructure homogène d'une épaisseur d'environ 500 nm à 1 µm et semble montrer une bonne adhésion entre la ZF et le substrat.

Dans la zone fondue (ZF), nous remarquons une transition de la solidification « front plan » à une solidification cellulaire ou dendritique, Figure IV.8 (a et b). Ces cellules (colonnaires ou équiaxes) sont séparées par des régions intercellulaires (IC) ou interdendritiques (ID) en contraste clair (éléments de numéro atomique le plus élevé, tel que Mo), Figure IV.8 (a et b). La taille des cellules est comprise entre 0,1 et 5 µm et la largeur des régions ID est très petite (de l'ordre de quelques nanomètres). Cette largeur sera déterminée par la suite au MET. Ces aspects microstructuraux dépendent du gradient de température dans le bain de fusion ( $G_t$ ) et de la vitesse de solidification ( $V_s$ ). La vitesse de solidification est une grandeur homogène à un

différentiel de température par rapport au temps. Le gradient thermique (ou gradient de solidification) est homogène à un différentiel de température par rapport à une distance [2]. La répartition des cellules colonnaires et équiaxes dans la zone fondue est hétérogène. Par contre, les cellules équiaxes sont souvent rencontrées dans les cordons de fusion, au centre et dans la partie supérieure du revêtement. Cette répartition des cellules peut s'expliquer par les courants de convection dans le bain fondu qui pourraient induire des gradients de composition chimique, pas toujours parallèles aux gradients thermiques [4].

### ✚ Analyse EDS

Les cartographies EDS de la section transversale des revêtements E1P55 1000 et E1P70 1750 réalisées au MEB sont présentées respectivement sur la Figure IV.9 (a et b).

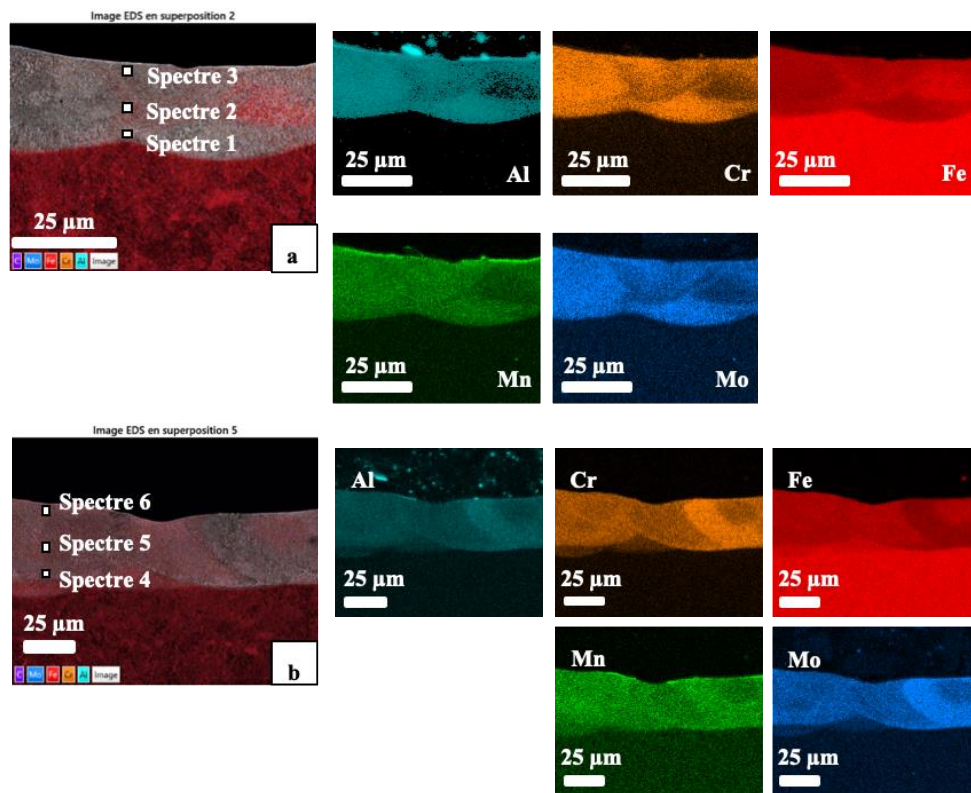


Figure IV. 9. Cartographies EDS de coupes transversales ; a) revêtement E1P55 1000 et b) revêtement E1P70 1750.

Comme le montrent ces dernières, les cinq éléments d'alliage sont distribués de manière hétérogène à l'intérieur des revêtements. La concentration des différents éléments correspondant à trois profondeurs distinctes dans le revêtement (proche du substrat, au centre et la région supérieure des dépôts) est présentée dans le Tableau IV.2.



Tableau IV. 2. Composition chimique mesurée par MEB-EDS à différentes profondeurs (Figure IV.10) de la section transversale (proche du substrat – centre du revêtement– partie supérieure du revêtement) des dépôts E1P55 1000 et E1P70 1750.

Échantillons	Label de spectre (%at.)	Al	Cr	Fe	Mn	Mo
E1P55 1000	Spectre 1	7,3	11,8	71,0	6,6	3,3
	Spectre 2	9,1	15,9	63,0	8,1	3,9
	Spectre 3	7,8	14,2	65,0	8,0	5,0
E1P70 1750	Spectre 4	5,5	7,8	80,8	3,3	2,6
	Spectre 5	7,3	12,7	72,8	3,3	3,9
	Spectre 6	7,6	11,8	71,1	5,3	4,2

La composition chimique des dépôts, [Tableau IV.2](#), est très différente de celle de la poudre A (18,3Al22,0Cr35,0Fe19,7Mn6,0Mo). Nous constatons un enrichissement important en fer des revêtements dû à la fusion partielle du substrat en acier [\[9,10\]](#). Cet enrichissement en fer des revêtements est plus important lorsqu'on est proche du substrat, [Tableau IV.2](#). De plus, il augmente avec la puissance et le temps d'insolation laser. De ce fait, la concentration en fer est plus importante pour le dépôt E1P70 1750. À noter également une perte en aluminium et en manganèse très importante ([Tableau IV.2](#)).

Cette perte de manganèse s'accroît avec l'augmentation des paramètres (puissance et temps d'insolation) du procédé laser.

#### ✚ Analyse EBSD

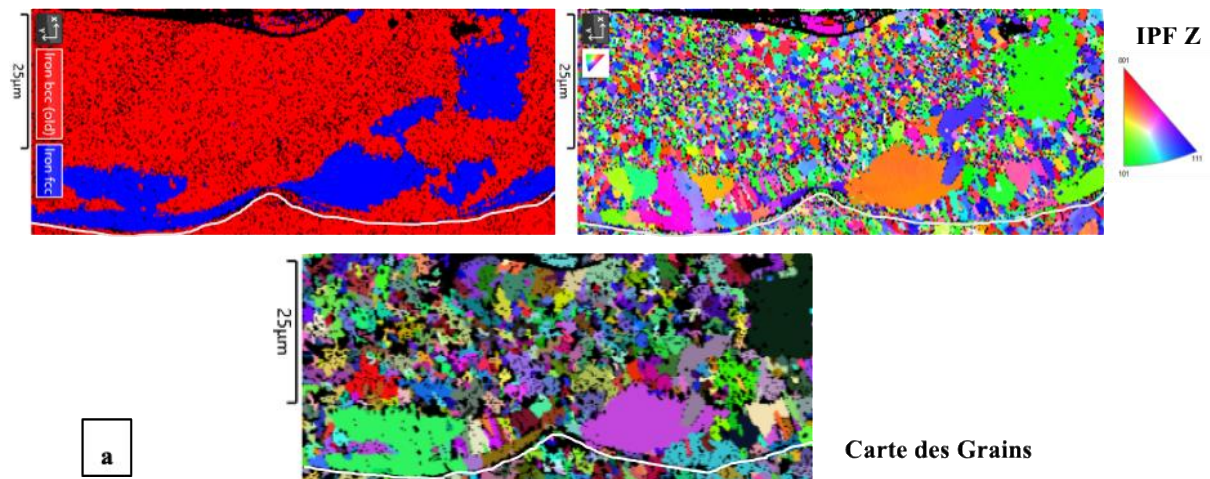
Des analyses complémentaires par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) ont été réalisées au MEB. Ces analyses ont été effectuées sur la section transversale des deux revêtements de la plaque E1. Ces analyses nous ont permis de confirmer les résultats obtenus par DRX ([Figure IV.2](#)), à savoir, la présence des phases CC ( $a = 2.88 \text{ \AA}$ , groupe d'espace Im-3m) et CFC ( $a = 3.63 - 3,64 \text{ \AA}$ , groupe d'espace Fm-3m). La taille de grain des phases cristallines a été également déterminée. Cette dernière est reportée dans le [Tableau IV.3](#).

Tableau IV. 3. Statistique de la taille de grain des phases CC et CFC dans les revêtements E1P55 1000 et E1P70 1750.

Taille de grains (µm)	CC				CFC			
	Mini	Maxi	Moyenne	Écart type	Mini	Maxi	Moyenne	Écart type
E1P55 1000	0,67	5,88	1,31	0,56	1,70	23,93	6,67	5,53
E1P70 1750	0,87	14,31	1,89	0,96	1,25	55,01	8,24	11,31

Les cartographies EBSD des revêtements, [Figure IV.10 \(a et b\)](#) ont révélé que la phase CC ( $a = 2.88 \text{ \AA}$ , groupe d'espace  $Im-3m$ ) est majoritairement formée de grains équiaxes. La taille moyenne des grains de la phase CC dans les régions analysées des dépôts E1P55 1000 et E1P70 1750 est respectivement de  $1,31 \text{ }\mu\text{m}$  et  $1,89 \text{ }\mu\text{m}$  ([Tableau IV.3](#)). La taille des grains de la phase CFC ( $a = 3.63 - 3,64 \text{ \AA}$ , groupe d'espace  $Fm-3m$ ) est beaucoup plus élevée : une taille moyenne de  $6,67 \text{ }\mu\text{m}$  et  $8,24 \text{ }\mu\text{m}$  est évaluée, respectivement pour les dépôts E1P55 1000 et E1P70 1750 ([Tableau IV.3](#)).

Aucune orientation cristallographique préférentielle n'a été observée dans les revêtements.



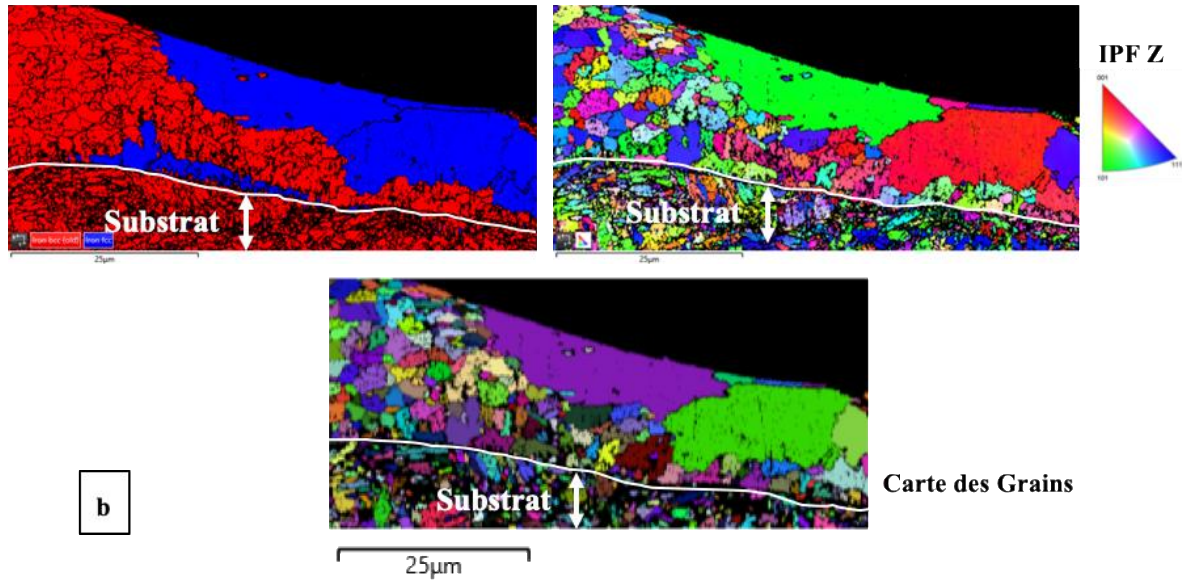


Figure IV. 10. Cartographies EBSD montrant la répartition des phases CFC (bleue) et CC (rouge), l'orientation cristallographique des grains suivant Z et la cartographie des grains : a) EIP55 1000 et b) EIP70 1750.

La Figure IV.11 représente la cartographie EBSD couplée à l'analyse EDS de l'EIP70 1750. Les phases CC et CFC sont repérées respectivement par les couleurs rouge et bleue. Le spectre 1 et le spectre 2 représentent, respectivement les analyses chimiques locales des phases CFC et CC au centre du dépôt.

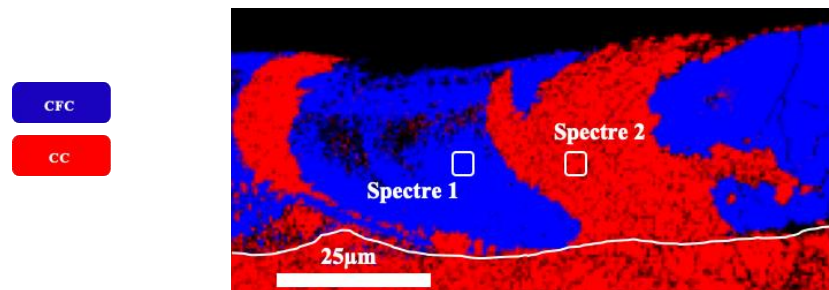


Figure IV. 11. Cartographie EBSD couplée à l'analyse EDS montrant la répartition des phases CFC (bleue) et CC (rouge) et les spectres de composition chimique des différentes phases de l'EIP70 1750. Spectre 1 : composition chimique de la phase CFC et Spectre 2 : composition chimique de la phase CC.

La composition chimique des phases CFC (spectre 1) et CC (spectre 2) de l'échantillon EIP70 1750 est présentée dans le Tableau IV.4.

Tableau IV. 4. Composition chimique des phases CFC et CC mesurée par MEB-EDS au centre de la section transversale du revêtement EIP70 1750.

Éléments chimiques (%at.)	Al	Cr	Fe	Mn	Mo
Spectre 1 (CFC)	6,25	12,33	75,31	2,88	3,23
Spectre 2 (CC)	9,41	19,04	62,49	3,51	5,55

Les résultats rassemblés dans le [Tableau IV.4](#) montrent que la phase CFC est riche en Fe (75,31 %at.) et appauvrie en Al (6,25 %at.), en Cr (12,33 %at.) et en Mo (3,23 %at.). La phase CC est plutôt plus riche en Cr (19,04 %at.), Mo (5,55 %at.) et Al (9,41 %at.) que la phase CFC. Bien qu'il y ait un appauvrissement général en manganèse, cet élément chimique est plutôt réparti de manière homogène dans ces deux phases.

#### IV.2.2.1.2. Analyse MET

Une étude de la microstructure des dépôts par MET a été réalisée en surface du revêtement EIP55 1000. La composition chimique de zones cellulaires et intercellulaires dans une zone CC a été quantifiée. De plus, nous avons également réalisé des observations MET à haute résolution couplées de diffraction électronique en aire sélectionnée dans des régions CC et CFC. Les images MET de la [Figure IV.12](#) sont prises dans une zone CC. Elles confirment la microstructure cellulaire (c) observée au MEB. Les cellules sont séparées par des régions intercellulaires, et des oxydes d'aluminium (pollution en surface) sont présents à la surface du revêtement comme cela a été observé au MEB ([Figure IV.8](#)). La taille des cellules dans les régions observées au MET est comprise entre 100 nm et 1µm. Celle des régions intercellulaires est d'environ 50 nm de largeur.

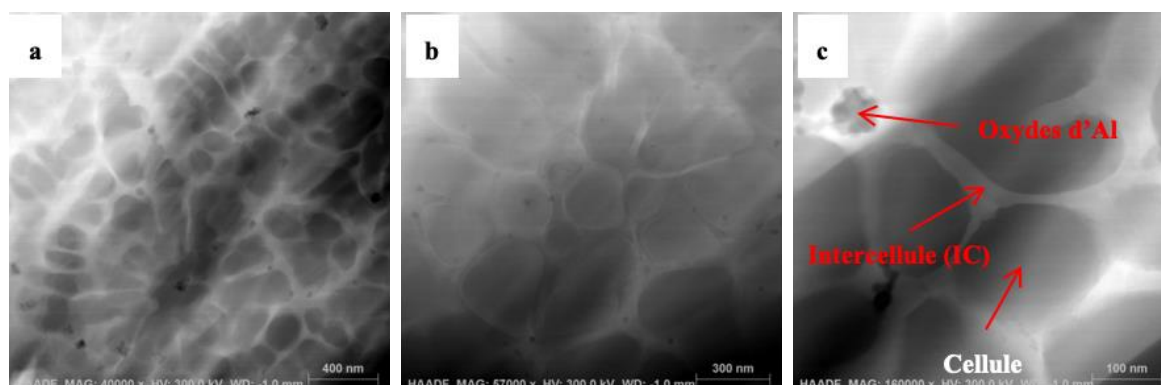


Figure IV. 12. Images MET (HAADF) du revêtement EIP55 1000 a) vue générale de la microstructure ; b et c) à fort grandissement.



La nanoanalyse par MET réalisée dans la région CC (Figure IV.13) a révélé une ségrégation chimique entre les cellules et les zones intercellulaires. Les cellules sont riches en fer et en aluminium, alors que les zones intercellulaires sont riches en éléments réfractaires : molybdène et chrome. Le manganèse a une répartition chimique plus homogène.

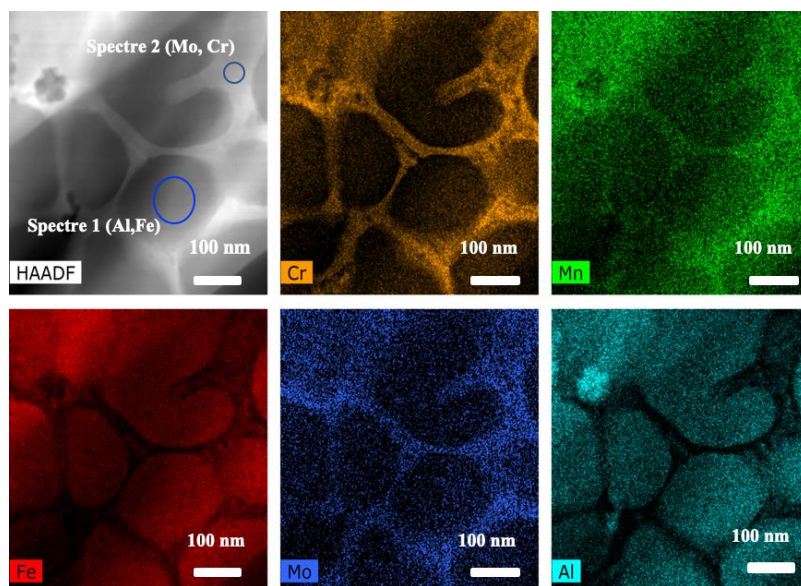


Figure IV. 13. Cartographie chimique MET-EDS du revêtement EIP55 1000 correspondant à l'image de la Figure IV.12 (c).

Les compositions chimiques des grains CC et de la région intercellulaire entourant ces grains, obtenues par nanoanalyse MET, sont présentées dans le Tableau IV.5. Le spectre 1 correspond à la composition chimique d'un grain cellulaire CC riche en aluminium et en fer et le spectre 2 est pris dans une zone intercellulaire riche en chrome et molybdène.

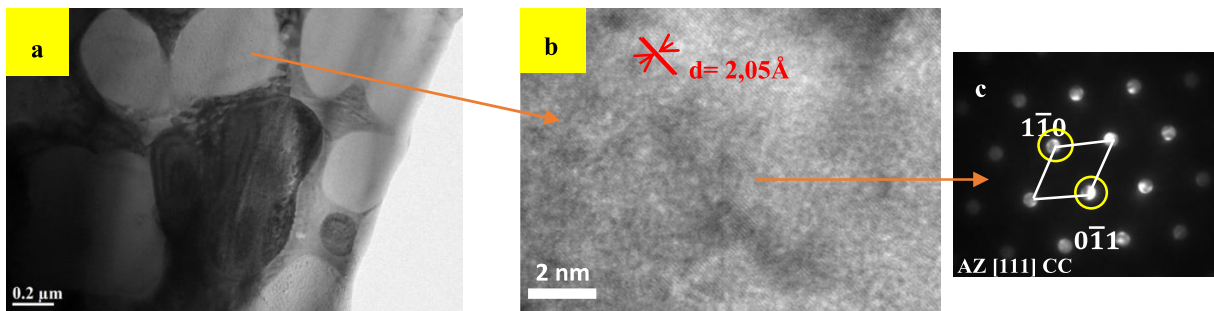
Tableau IV. 5. Composition chimique mesurée par MET-EDS du revêtement EIP55 1000 correspondant à l'image de la Figure IV.12 (c). Le spectre 1 correspond à la composition chimique de la zone cellulaire et le spectre 2 à celle de la zone intercellulaire (IC).

Éléments chimiques (%at.)	Al	Cr	Fe	Mn	Mo
Spectre 1 (cellule)	20,15	15,12	50,61	9,70	4,43
Spectre 2 (inter-cellule)	4,29	38,75	33,80	10,86	12,30
Cartographie (MAP)	15,31	21,18	46,42	10,32	6,77

Le Tableau IV.5 confirme clairement la ségrégation du Cr (38,75 %at.) et du Mo (12,30 %at.) dans les espaces intercellulaires. Il montre également que la concentration en Mn varie peu

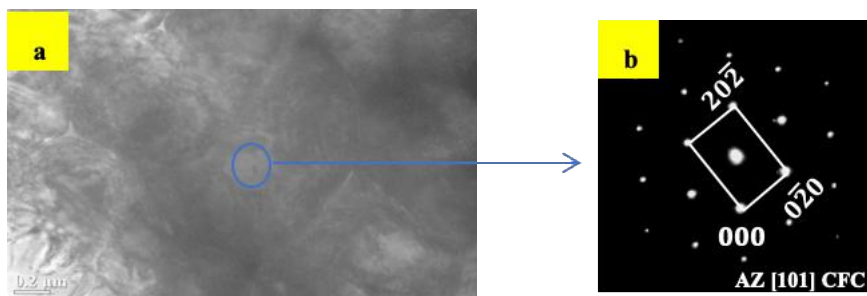
d'une zone à l'autre. La zone intercellulaire contient également du fer (à hauteur de 33,80 %at), alors que dans les cellules la concentration en Fe est de 50,61 %at. et celle de l'Al est de 20,15 %at. La cartographie chimique des régions CC révèle un enrichissement en fer (46,42 %at.) avec une perte moins importante en Al (15,31 %at.). De plus, aucune perte en Cr (21,18 %at.) et en Mo (6,77 %at.) n'a été observée.

Les observations MET à haute résolution (HRTEM) de régions CC, [Figure IV.14](#) ont révélé que les cellules sont des monocristaux. L'étude par diffraction électronique en aire sélectionnée (SEAD) de ces dernières, [Figure IV.14 \(c\)](#) est cohérente avec les résultats DRX, obtenus sur les revêtements sur la plaque E1, et a confirmé la présence d'une phase CC.



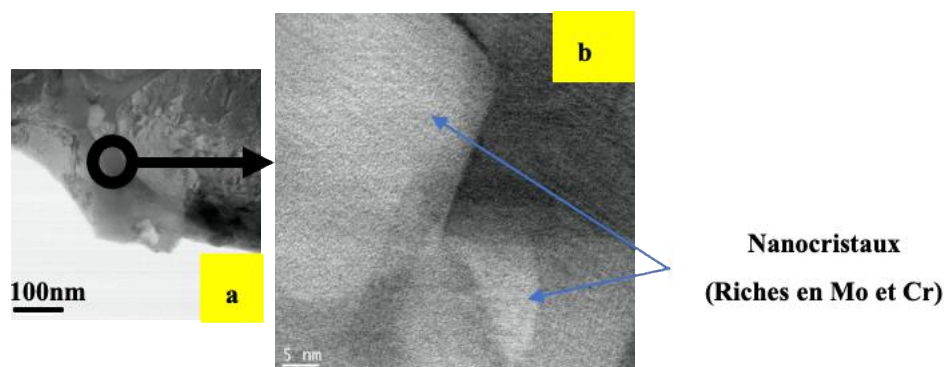
*Figure IV. 14. a) Image MET en champ clair d'un grain CC du revêtement E1P55 1000, b) image HRTEM d'un grain CC mettant en évidence un monocristal et les plans réticulaires, c) Cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SEAD) d'un monocristal CC suivant l'axe de zone [111].*

De même, l'observation MET dans une autre zone du revêtement formée de cellules (ou dendrites) CFC, [Figure IV.15 \(a\)](#), a également révélé que les grains qui composent cette région sont des monocristaux. La diffraction électronique en aire sélectionnée (SEAD) de ces grains, [Figure IV.15 \(b\)](#), est aussi cohérente avec les résultats DRX.



*Figure IV. 15. a) Image MET en champ clair d'un grain (cellule) CFC du revêtement E1P55 1000 et b) cliché de diffraction électronique associé au grain CFC indexé suivant l'axe de zone [101].*

L'analyse fine des zones intercellulaires, [Figure IV.16](#), a montré qu'elles sont composées de nanocristaux riches en Cr et Mo. La nanoanalyse MET-EDS ([Figure IV.13](#)) confirme ce fait. De plus, la taille des nanocristaux présents dans cette zone intercellulaire ne nous permet pas de conclure sur la nature cristallographique de ces derniers.



*Figure IV. 16. a) Images MET en champ clair du revêtement EIP55 1000 mettant en évidence une zone intercellulaire et b) HRTEM de la zone intercellulaire montrant plusieurs nanocristaux avec leurs plans réticulaires.*

#### IV.2.2.1.3. Synthèse

Les structures cristallographiques (CC + CFC) des dépôts ont été confirmée par analyse EBSD et par MET. Les observations de la coupe transversale des revêtements sur la plaque E1 sont similaires. Trois zones distinctes ont été mises en évidence : une zone fondue (ZF) dont l'épaisseur est comprise entre 20 et 80  $\mu\text{m}$  pour l'EIP55 1000 et entre 30 et 50  $\mu\text{m}$  pour l'EIP70 1750, une zone affectée thermiquement (ZAT) et le substrat. L'interface entre la ZF et la ZAT a une épaisseur comprise entre 500 nm et 1  $\mu\text{m}$ . Plusieurs défauts, comme des nanopores et des fissures traversant à certains endroits complètement la ZF, sont visibles. Une bonne adhésion des revêtements au substrat est observée au niveau de l'interface malgré la présence de quelques délaminations pour le dépôt réalisé à faible puissance laser (55W).

Une microstructure de solidification en progression « front plan » homogène est observée à l'interface. Dans la ZF, une transition de la solidification « front plan » à la solidification cellulaire ou dendritique, [Figure IV.8 \(a et b\)](#) est observée. Les dépôts sont chimiquement hétérogènes en profondeurs. Leurs compositions chimiques finales sont très différentes de celle de la poudre A puisque la fusion partielle du substrat conduit à un enrichissement très important en fer. Cet enrichissement en fer augmente avec la puissance et le temps d'insolation du laser.

Une perte importante d'Al et surtout de Mn due à leur bas point d'évaporation par rapport aux autres éléments de l'alliage est également notée (Tableau IV.2).

L'observation de la surface du revêtement E1P55 1000 au MET a mis en évidence des cellules de taille allant de 0,1  $\mu\text{m}$  à quelques micromètres de diamètre entourées de zones intercellulaires d'environ 50 nm de largeur. Les cellules sont des monocristaux riches en Fe et en Al. Les zones intercellulaires sont composées de nanocristaux riches en Cr et Mo (éléments chimiques réfractaires).

#### IV.2.2.2. Plaque E2

##### IV.2.2.2.1. Analyse MEB (EDS – EBSD) de la section transversale

###### Observation de la tranche

Les observations de la coupe transversale des revêtements E2P55 1000 et E2P65 1750, Figure IV.17 (a et b), ont permis d'observer systématiquement trois zones particulières : la zone fondue (ZF), la zone affectée thermiquement (ZAT) où la température n'est pas assez élevée pour faire fondre le substrat (induite par le transfert de chaleur) et le substrat. Les dépôts présentent plusieurs défauts : des fissures verticales traversant toute l'épaisseur de la ZF, une délamination à l'interface revêtement-substrat observée uniquement pour la faible puissance laser (55W) et des porosités au niveau de la ZF et de l'interface. L'E2P55 1000 a une épaisseur de zone fondue comprise entre 25 et 60  $\mu\text{m}$ . L'E2P65 1750 a une épaisseur plus régulière d'environ 50 – 65  $\mu\text{m}$ .

Nous constatons que la largeur de la ZAT devient plus importante lorsque la puissance laser augmente. Cette observation n'est pas surprenante puisqu'une énergie plus conséquente est apportée lorsque la puissance du laser et le temps d'exposition sous faisceau laser augmentent [4].



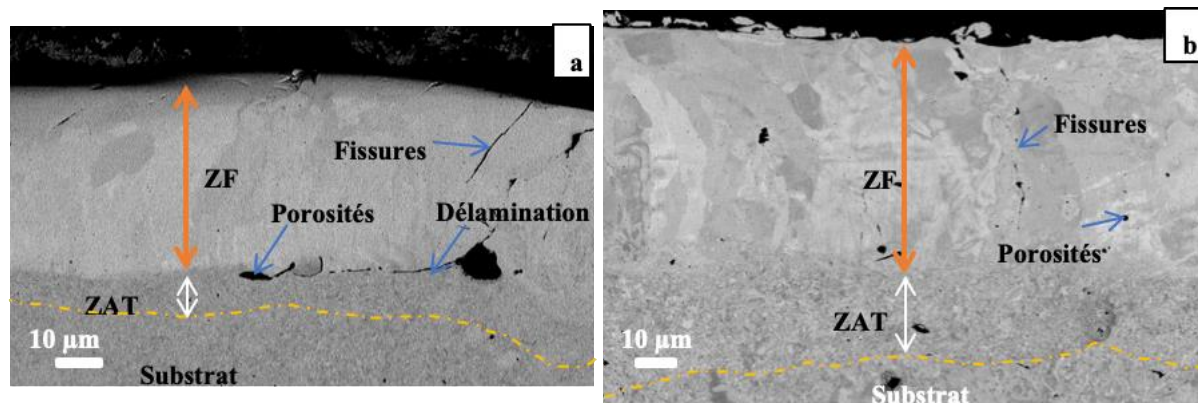


Figure IV. 17. Coupe transversale des revêtements épais obtenus avec la poudre B pour différents paramètres laser : a) E2P55 1000 et b) E2P65 1750. ZF = zone fondue, ZAT = zone affectée thermiquement.

Contrairement aux dépôts sur la plaque E1, où une croissance « front plan » – cellule (ou dendrite), (Figure IV.8), a été observée. Nous avons noté l’absence de cette microstructure dans les revêtements sur la plaque E2. De plus, l’interface entre le revêtement et le substrat, qui était bien visible sur les revêtements sur la plaque E1, n’a pas été observée (ou avec une épaisseur suffisamment faible pour être négligée) pour les revêtements sur la plaque E2.

#### ✚ Analyse EDS

Les analyses chimiques au MEB de la section transversale des revêtements E2P55 1000 et E2P65 1750 sont présentées respectivement sur la Figure IV.18 (a et b). La composition chimique de la ZF est hétérogène. Des variations de composition chimique sont observées dans certaines régions de la ZF pour les deux conditions de dépôt.

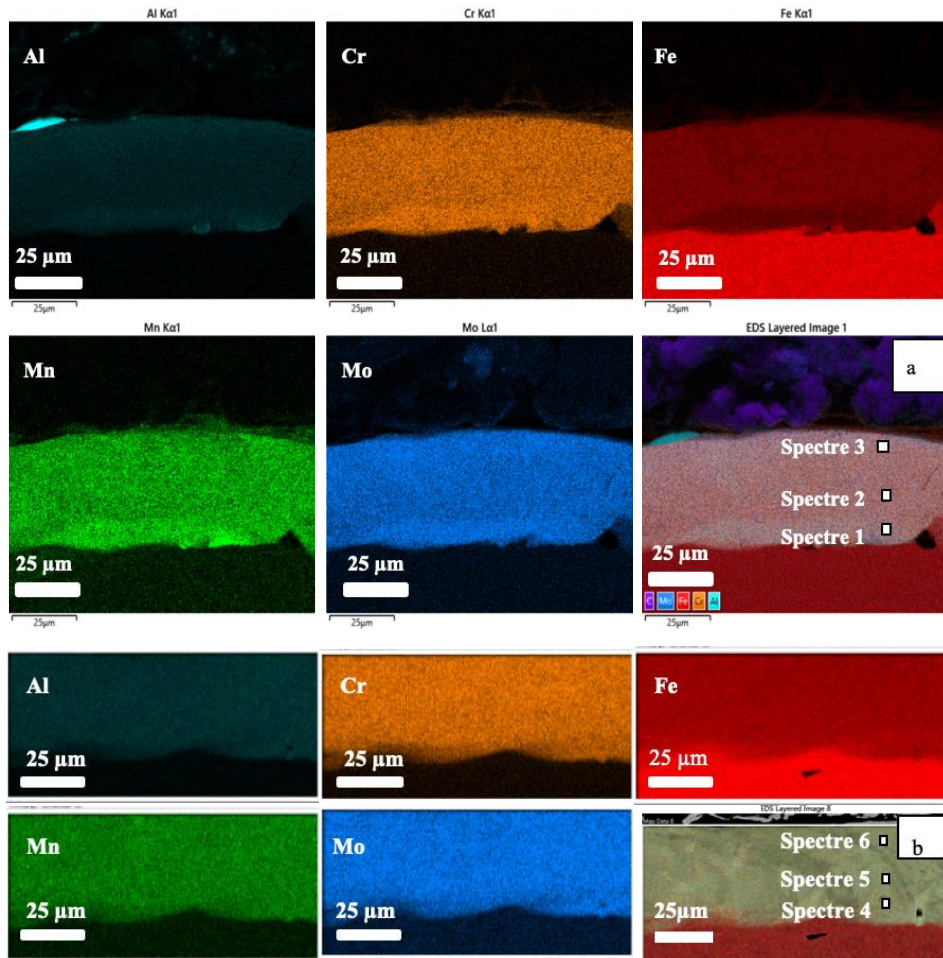


Figure IV. 18. Cartographies EDS de la coupe transversale ; a) revêtement E2P55 1000 et b) revêtement E2P65 1750.

De plus, de petites particules de molybdène, pas complètement fondues sont visibles dans le revêtement E2P55 1000, (Figure IV.19).

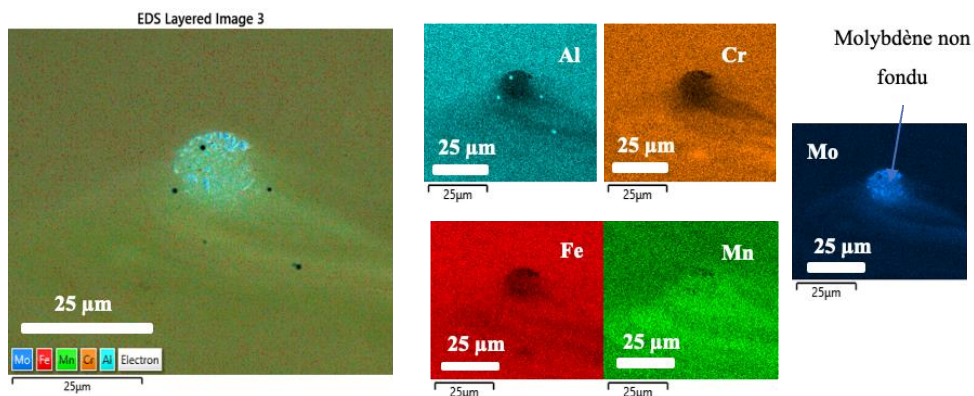


Figure IV. 19. Cartographie EDS d'une région hétérogène montrant de petites particules de molybdène non fondues dans le revêtement E2P55 1000.

Le [Tableau IV.6](#) regroupe la composition chimique correspondant à trois profondeurs distinctes dans les revêtements sur la plaque E2.

*Tableau IV. 6. Composition chimique mesurée par MEB-EDS en différentes profondeurs sur la section transversale des revêtements E2P55 1000 et E2P65 1750 : proche du substrat – le centre du revêtement – partie supérieure du revêtement.*

Échantillons	Label de spectre (%at.)	Al	Cr	Fe	Mn	Mo
E2P55 1000	Spectre 1	19,94	22,34	41,68	8,65	7,39
	Spectre 2	13,71	22,60	47,21	7,91	8,57
	Spectre 3	16,12	21,48	44,55	8,91	8,94
E2P65 1750	Spectre 4	8,08	12,38	70,23	5,77	3,35
	Spectre 5	9,95	18,01	59,10	7,11	6,04
	Spectre 6	10,04	19,66	58,53	7,10	4,67

Nous constatons une fusion partielle du substrat qui conduit à un enrichissement en fer important du revêtement ainsi qu’une perte de manganèse et d’aluminium. De plus, la concentration en fer augmente lorsqu’on se rapproche du substrat. Cette concentration en fer devient également plus importante lorsque la puissance et le temps d’insolation laser augmentent ([Tableau IV.6](#)). Ce même phénomène a été observé pour les dépôts sur plaque E1.

#### ✚ Analyse EBSD

Les cartographies de diffraction d’électrons rétrodiffusés (EBSD), [Figure IV.20](#) et [Figure IV.21](#), réalisées respectivement sur les sections transversales de E2P55 1000 et E2P65 1750, ont permis de confirmer la structure unique CC ( $a = 2.89 - 2,90 \text{ \AA}$ , groupe d’espace Im-3m). Ces résultats sont en accord avec les analyses DRX effectuées sur ces dépôts ([Figure IV.3](#)). De plus, ces analyses EBSD ont également mis en évidence des structures de grains grossiers et colonnaires dont certains croissent sur toute l’épaisseur de la ZF. Ces grains ne présentent pas de dendrites, comme celles observées dans les revêtements sur la plaque E1.

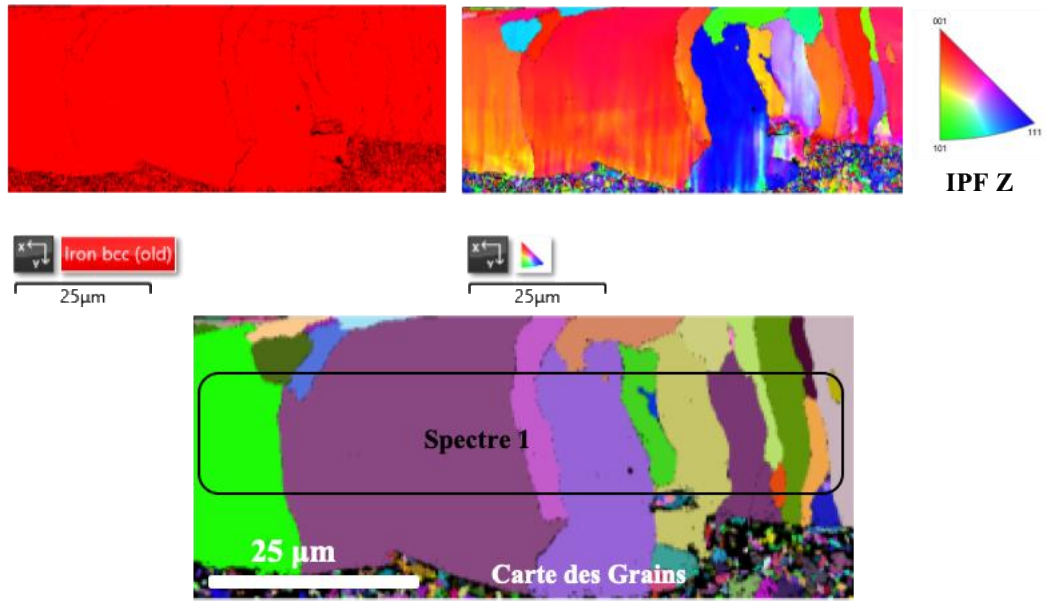


Figure IV. 20. Cartographie EBSD mettant en évidence la phase CC (en rouge) dans la ZF, l'orientation cristallographique et la cartographie des grains CC du revêtement E2P55 1000.

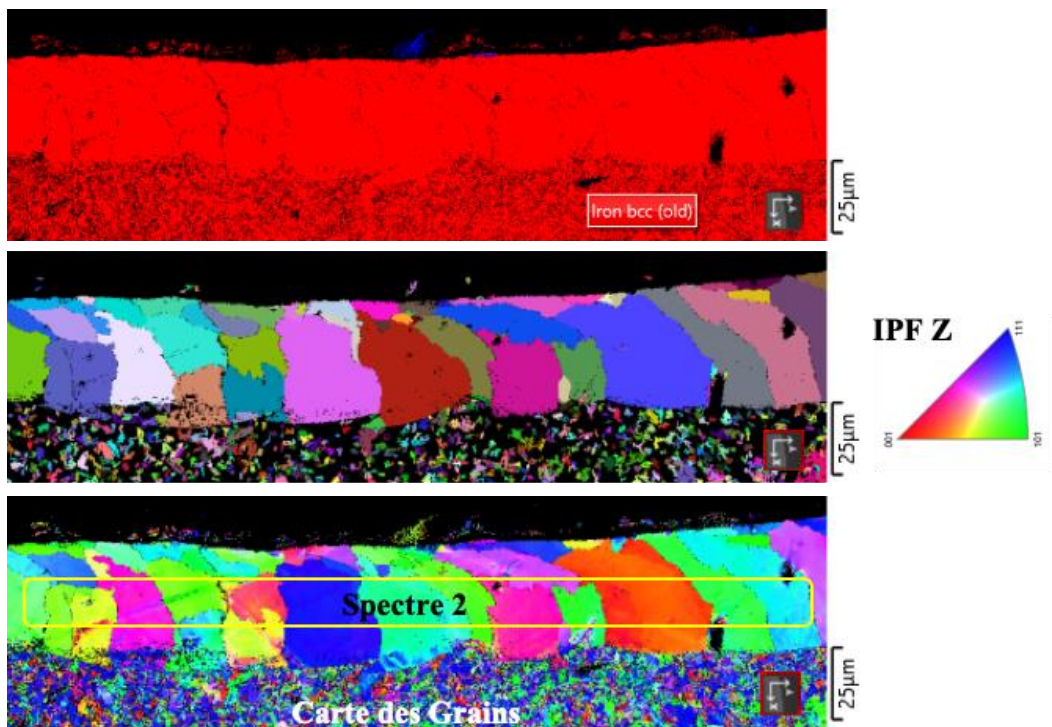


Figure IV. 21. Cartographie EBSD mettant en évidence la phase CC (rouge) dans la ZF, l'orientation cristallographique et la cartographie des grains CC du revêtement E2P65 1750.



La taille de grain des revêtements est présentée dans le [Tableau IV.7](#). Le dépôt E2P65 1750 présente une taille de grain moyenne de 22,02  $\mu\text{m}$  alors que celle de l'E2P55 1000 est de 16,67  $\mu\text{m}$ .

*Tableau IV. 7. Statistique de la taille de grains de la phase CC des revêtements E2P55 1000 et E2P65 1750.*

Taille de grains ( $\mu\text{m}$ )	E2P55 1000				E2P65 1750			
	Mini	Maxi	Moyenne	Écart type	Mini	Maxi	Moyenne	Écart type
	2,68	59,86	16,67	8,39	4,02	63,00	22,02	15,73

L'analyse EDS couplée avec l'EBSD, ([Tableau IV.8](#)), montre clairement l'enrichissement en fer des revêtements dû à la fusion partielle du substrat [8,11].

*Tableau IV. 8. Analyse chimique EDS couplée à l'EBSD des revêtements E2P55 1000 (Spectre 1) et E2P65 1750 (Spectre 2) effectuée au centre du revêtement en regroupant plusieurs grains CC.*

Éléments chimiques (%at.)	Al	Cr	Fe	Mn	Mo
Spectre 1	12,5	21,8	50,8	9,2	5,7
Spectre 2	9,8	18,8	59,9	6,8	4,7

#### IV.2.2.2.2. Synthèse

Les revêtements sur la plaque E2 sont de structure unique CC. Trois zones distinctes ont été observées : la zone fondue (ZF) dont l'épaisseur est comprise entre 25 et 60  $\mu\text{m}$  pour E2P55 1000 et environ 50 – 65  $\mu\text{m}$  pour E2P65 1750, la zone affectée thermiquement (ZAT) et le substrat (acier). Plusieurs défauts, tels que des nanopores et des fissures ont été observés. L'adhésion des revêtements au substrat est bonne malgré quelques délaminations en certains endroits à l'interface substrat – revêtement pour le dépôt élaboré avec une faible puissance laser (55 W).

Dans la ZF, une absence de transition « front plan » – dendrites (souvent observée dans les revêtements laser [4,8,12-15]) a été mise en évidence. Quels que soient les paramètres laser utilisés, une microstructure en grains grossiers et colonnaires est obtenue ([Figure IV.17](#)). Les compositions chimiques des revêtements sont hétérogènes. Elles varient sur toute l'épaisseur des dépôts et sont différentes de celle de la poudre B en raison de la fusion partielle du substrat en fer mais également aux pertes en Al et surtout en Mn ([Tableau IV.6](#) et [IV.8](#)).

### IV.3. Discussion

Dans cette étude, des revêtements épais (de l'ordre de quelques dizaines de micromètres) ont été élaborés par fusion laser à partir des poudres quinaires A et B. Ces revêtements ont été par la suite caractérisés par DRX, MEB et MET. La composition chimique nominale moyenne des poudres quinaires A et B est 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo. La poudre A (alliée) a été obtenue par mécanosynthèse. La poudre B est un mélange élémentaire de poudres commerciales. Les poudres A et B ont été respectivement déposées sur les plaques E1 et E2 (section II.2.2, chapitre II). Quatre échantillons (deux sur chaque plaque) ont été sélectionnés et caractérisés à l'aide des techniques citées ci-dessus. Nous avons déterminé la structure et la microstructure des revêtements obtenus en fonction de la nature de la poudre et des paramètres laser (puissance et temps d'insolation) utilisés.

Les dépôts sur la plaque E1 cristallisent dans deux structures CC et CFC alors que ceux sur la plaque E2 cristallisent dans une structure unique CC. La formation des structures CC était attendue puisque les calculs paramétriques réalisés en amont de l'étude (section I.1, chapitre III), prédisaient une structure CC pour cette composition chimique 19Al-22Cr-34-Fe-19Mn-6Mo. En revanche, la phase CFC n'a pas été prédite par les calculs paramétriques pour la composition 19Al-22Cr-34-Fe-19Mn-6Mo ni pour la composition équiatomique. Néanmoins, les valeurs de la concentration en électrons de valence (VEC) calculées pour les compositions chimiques des revêtements E1P55 1000 et E2P55 1000 en différentes profondeurs, [Figure IV.9](#) et [Figure IV.19](#) sont en bon accord avec les structures formées dans les deux plaques, [Tableau IV.9](#).

#### Rappel :

Pour  $VEC \leq 6,87 \Rightarrow$  la formation d'une structure CC est favorisée.

Pour  $6,87 \leq VEC \leq 8 \Rightarrow$  coexistence de CC et CFC.

Pour  $VEC > 8 \Rightarrow$  la formation d'une structure CFC est favorisée.

Tableau IV. 9. Composition chimique en différentes profondeurs sur la section transversale des revêtements E1P55 1000 et E2P55 1000 : proche du substrat – le centre du revêtement – partie supérieure du revêtement (Figure IV.09 et IV.19) et valeurs de la VEC correspondant.

Échantillons	Label de spectre (%at.)	Al	Cr	Fe	Mn	Mo	VEC / phases
E1P55 1000	Spectre 1 (proche substrat)	7,3	11,8	71,0	6,6	3,3	7,26 / (CC + CFC)
	Spectre 2 (centre)	9,1	15,9	63,0	8,1	3,9	7,06 / (CC + CFC)
	Spectre 3 (haut)	7,8	14,2	65,0	8,0	5,0	7,14 / (CC + CFC)
E2P55 1000	Spectre 1 (proche substrat)	16,1	21,5	44,5	8,9	8,94	6,4 / (CC)
	Spectre 2 (centre)	13,71	22,60	47,21	7,91	8,57	6,61 / (CC)
	Spectre 3 (haut)	19,94	22,34	41,68	8,65	7,39	6,32 / (CC)

La différence de structure entre les dépôts sur la plaque E1 et E2 peut être attribuée à la nature différente des poudres. En effet, la poudre A (alliée par mécanosynthèse) a une température de fusion homogène alors que pour la poudre B (mélange de poudre élémentaire) les éléments chimiques fondent à des températures de fusion différentes. Ainsi, les particules de molybdène non fondues observées dans le dépôt E2P55 1000 sont dues à la température de fusion élevée du Mo (~ 2623 °C) pouvant rendre difficile sa fusion complète avec une faible puissance laser. Cependant, dans les dépôts sur la plaque E1 aucune particule non fondue n’a été observée. Ces observations confirment que les poudres sont différentes et ne fondent pas de la même manière. Guo et al. [8] ont élaboré par laser cladding l’AHE réfractaire MoFeCrTiWAlNb. Ils ont observé au niveau de la tranche, des particules de tungstène non fondues lorsqu’une faible puissance laser a été utilisée. Ainsi, pendant la fusion laser, les poudres vont avoir des températures de fusion et des modes de refroidissement différents. Ceci a pour conséquence la formation de structures et de microstructures différents dans les plaques.

Les grains CFC sont plus riches en Fe et plus pauvres en Al, Cr et Mo alors que les grains CC, quelle que soit la plaque (E1 ou E2), ont une teneur en Al, Cr et Mo plus importante comparée à celle des mêmes éléments chimiques dans la phase CFC, (Tableau IV.4 et IV.8). La formation de la phase CFC peut être attribuée à l’enrichissement en fer provenant de la fusion du substrat. La quantité de cette phase CFC évolue fortement avec l’augmentation des paramètres laser (enrichissement en fer plus important et pertes en Al et Mn plus importantes) et son paramètre de maille ( $a = 3,63 - 3,64 \text{ \AA}$ ) est proche de la phase austénitique des aciers [4]. En revanche, la formation de la phase CC dans les dépôts est liée à la teneur importante en Al, Cr et Mo. Les

éléments Al, Cr et Mo sont connus pour favoriser la stabilité de la structure CC dans les AHE [1,15]. Par exemple, Kao et *al.*, [16] ont montré qu'en augmentant la teneur d'Al (en pourcentage molaire) de  $x = 0$  à  $x = 2$  dans l'alliage  $Al_xCoCrFeNi$ , la structure cristalline évolue en passant de CFC à CFC+ CC, et finalement à une seule phase CC.

Cependant, nous ne sommes pas en mesure de donner avec précision la composition chimique des phases CFC et CC en raison de la variation de la composition chimique des grains (CC et CFC) suivant la profondeur qu'ils occupent dans la ZF. Néanmoins, dans la phase CC (quelle que soit la puissance laser), la concentration en Al, Cr et Mo est respectivement supérieure à 9 %at., 18 %at. et 5 %at. La concentration en Fe est comprise entre 40 et 62 %at. En revanche, pour la phase CFC, la concentration en Fe est supérieur 65 %at. et celle de l'Al, Cr et Mo est respectivement inférieure à 6 %at., 13%at. et 3 %at. dans les grains.

La vitesse de refroidissement élevée ( $10^3 - 10^6$  °C.s<sup>-1</sup>) associée à la technique de dépôt laser et la différence de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le revêtement peuvent augmenter le risque de fissures en raison des importantes contraintes résiduelles [3,4,8,9,12,17-22]. Ainsi, les morphologies et les défauts observés à la surface des dépôts peuvent dépendre fortement des paramètres du procédé laser [3,4,17]. La formation de grosses gouttelettes à la surface de l'échantillon E2P65 1000, (Figure IV.5 b) est associée au phénomène de « balling » [3,22]. Ce phénomène, qui agit sur la qualité des dépôts, se caractérise par la formation de grosses gouttelettes de métal fondu et dépend des paramètres laser (puissance et vitesse de balayage du faisceau laser). Par conséquent, ces paramètres peuvent causer un maintien de longue durée du bain liquide de faible viscosité et ainsi conduire à une instabilité élevée du bain à l'état liquide [3,22]. Ce phénomène aurait tendance à former, par éclaboussement, des gouttelettes de liquide à la surface du dépôt, Figure IV.5 (b).

Les revêtements sur la plaque E1 présentent une microstructure « front plan » – dendrites [4] alors que ceux sur la plaque E2 présentent une microstructure homogène formée de grains grossiers et colonnaires. La microstructure « front plan » – dendrite est souvent observée lors de la fabrication par fusion laser des revêtements AHE [7,8,9,10,14,15] mais également des alliages binaires [4,6,23]. La formation de cette microstructure est attribuée, d'une part, à une faible vitesse de solidification ( $V_S$ ) liée à une température du bain liquide élevée, et d'autre part, à un gradient thermique ( $G_t$ ) élevé (perpendiculaire à la direction de balayage du faisceau laser) [3,4,21]. En effet, le bain de fusion a une température plus élevée que la température de



fusion ( $T_f$ ) de l'alliage, seule l'interface revêtement – substrat atteint une température inférieure à  $T_f$  permettant la solidification. De ce fait, le gradient de température du bain de fusion ( $G_t$ ) est élevé et la vitesse de solidification ( $V_s$ ) est très faible. Ainsi, le rapport  $G_t/V_s$  est très grand et favorise une solidification qui s'effectue par la progression d'un « front plan » [Figure IV.8 \(a et b\)](#) [3,4,7,8,11]. Par la suite, ce rapport ( $G_t/V_s$ ) diminue rapidement, avec l'augmentation de la vitesse de solidification et avec la diminution du gradient de température, au fur et à mesure que le front de solidification progresse vers la surface de l'échantillon, provoquant une transition de la solidification « front plan » à une solidification cellulaire et dendritique [Figure IV.8 \(a et b\)](#) [3,4,6-8,21,23,24].

Les dendrites sont de type colonnaire ou équiaxe. La formation des dendrites colonnaires est attribuée à l'augmentation de la  $V_s$  accompagnée d'une diminution du  $G_t$  [3,4,21]. Les dendrites colonnaires se transforment en grains équiaxes au centre et dans la partie supérieure des revêtements lorsque le gradient de température diminue et lorsque la vitesse de solidification augmente [3,4,8,9,21]. Ainsi, le liquide résiduel dans le bain de fusion atteint une température inférieure à la température de fusion, conduisant à une germination homogène et finalement à la formation d'une microstructure équiaxe [3,4,21]. La croissance de cellules équiaxes témoigne d'une solidification plus rapide (tous les grains cristallisent en même temps) [25].

L'absence de solidification « front plan » – dendrites observée pour les revêtements sur la plaque E2, ([Figure IV.17](#)) peut s'expliquer comme suit :

La plaque E2 possède une épaisseur (5 cm) deux fois plus faible que celle de la plaque E1 (9,8 cm), de ce fait la chaleur s'évacue plus lentement au niveau de l'interface. Il y a alors une accumulation importante de la chaleur au niveau de l'interface ce qui perturbe le gradient thermique ( $G_t$ ). Ainsi, la croissance de type « front plan » est inhibée par la croissance des grains colonnaires grossiers de l'interface (par une germination homogène) vers la surface libre du revêtement [3,4,26,27], illustré par les [Figure IV.20](#) et [IV.21](#).

Les grains colonnaires longs et grossiers se développent principalement dans une seule direction. Ils se forment aux endroits où le refroidissement est lent et où le gradient de température est élevé [26] ; c'est-à-dire un maintien plus long du bain en légère surfusion [27]. Cette microstructure à grains grossiers et colonnaires a déjà été observée dans la ZF d'AHE CoCrFeMnNi soudés sous faisceau d'électrons [28], mais également lors du soudage

dissemblable, par arc tungstène sous protection gazeuse (GTAW) de l'alliage  $Al_{0,1}CoCrFeNi$  et de l'acier inoxydable AISI304 [29].

La ségrégation observée dans les dépôts sur la plaque E1 peut être attribuée à la différence des températures de fusion entre les éléments chimiques [8,30]. Puisque les points de fusion du Cr et du Mo sont respectivement de 1907 °C et 2623 °C, ces éléments (Cr et Mo) vont enrichir les régions intercellulaires. Alors que le Fe et Al qui ont des températures de fusion relativement basses (1538 °C et 660 °C) vont enrichir les cellules. Le Mn est plutôt homogène dans toutes les régions. Guo Y. et *al.*, [8] ont fait les mêmes observations avec le revêtement MoFeCrTiWAlNb fabriqué par laser cladding sur substrat d'acier. Ils ont remarqué une ségrégation chimique entre les éléments réfractaires (Mo, W, et Nb) et les autres éléments chimiques à température de fusion relativement basse (Al, Fe).

En définitive, la composition chimique des dépôts laser n'est pas identique à celle de la poudre AHE (A) et du mélange de poudres élémentaires (B). Selon la définition d'un AHE (Chapitre I), les revêtements laser ne sont pas des AHE mais seraient plutôt des CCA du fait de leur composition chimique finale (< 5 %at. ou > 35 %at.) et de leur structure biphasée (CC+CFC).

## Conclusion

Dans cette étude, des revêtements épais ont été élaborés par fusion laser à partir des poudres A et B prédéposées par pulvérisation à froid sur des plaques d'aciers bas carbone (E1 et E2) avant fusion.

L'analyse structurale des dépôts a révélé que les revêtements sur la plaque E1 cristallisent dans des structures cubiques centrées (CC et CFC) alors que ceux sur la plaque E2 cristallisent dans une structure unique CC. La formation et la stabilité de la structure CC sont favorisées par une teneur plus importante en Al, Cr et Mo. La formation de la phase CFC est liée à une teneur importante en Fe. La quantité de cette phase évolue avec l'augmentation des paramètres laser. L'observation de la coupe transversale des dépôts a mis en évidence trois zones particulières : une zone fondue (ZF), une zone affectée thermiquement (ZAT) et le substrat. Sauf pour les échantillons E1P55 1000 et E2P55 1000 où un peu de délamination a été observée, une bonne adhérence des dépôts sur le substrat a été obtenue.

Les échantillons sur la plaque E1 présentent une microstructure de solidification en progression « front plan » – dendrites. Cette microstructure est favorisée par un refroidissement très rapide. La ZF est formée de cellules colonnaires et équiaxes. Les cellules sont séparées par des régions intercellulaires de quelques dizaines de nanomètres de largeur. L'analyse fine par HRTEM a révélé que les cellules sont des monocristaux et les zones intercellulaires sont composées de nanocristaux. Des ségrégations chimiques entre les cellules et zones intercellulaires ont été observées. Les cellules sont riches en Al et Fe et les inter-cellules sont riches en éléments réfractaires Cr et Mo.

Les échantillons de la plaque E2 ne présentent pas une microstructure de type « front plan » – dendrites du fait d'un substrat plus fin. Des grains grossiers et colonnaires ont été mis en évidence. Cette microstructure est favorisée par un refroidissement ralenti par un maintien à l'état liquide plus long du bain de fusion.

En dépit des paramètres laser, la nature de la poudre influe également sur la formation de la structure et de la microstructure des dépôts.

En conclusion, la fusion laser avec apport de matière peut conduire à la formation de revêtements de types AHE/CCA offrant une bonne adhérence. Cependant, il convient de parfaitement maîtriser les conditions opératoires de façon à éviter la présence de défauts (en surface) et d'obtenir une bonne homogénéité chimique. Par exemple, pour contrôler l'homogénéité chimique, l'épaisseur du prédépôt peut être augmentée pour limiter la dilution du substrat dans le revêtement. De plus, on peut ajuster les puissances laser et les temps d'insolation afin de trouver un compromis entre ces deux paramètres pour avoir des dépôts homogènes.

Dans notre étude nous n'avons pas réussi à maîtriser l'enrichissement en fer. Ainsi, la composition chimique des dépôts est très différente de celle des poudres A et B. De ce fait, les revêtements ne sont finalement pas des AHE. Ils seraient plutôt des CCA (deux phases et des teneurs  $< 5 \text{ %at.}$  ou  $> 35 \text{ %at.}$ ).

## Références bibliographiques

- [1] Stasiak T., High Entropy Alloys with improved mechanical properties, thèse de Doctorat, Université de Lille (2020).
- [2] <https://www.lenntech.fr/francais/data-perio/temperatures-d-ebullition.htm>.
- [3] ZHANG B., Fusion sélective par laser (SLM)- Influence de l'atmosphère et réalisation d'alliage in situ, thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort – Montbéliard (2013).
- [4] Vannes A.B., Laser de puissance et traitements des matériaux, École de printemps, Sireuil (1991).
- [5] Hu G.X., Cai X. and Rong Y.H., Fundamentals of materials science, Shanghai Jiao Tong University Press, China, 150-151 (2009).
- [6] Abouda E., Dal M., Aubry P. and al., Effect of laser cladding parameters on the microstructure and properties of high chromium hardfacing alloys, *Phy. Procedia.*, 83: 684 – 696 (2016).
- [7] Jiang H., Han K., Li D. and al., Synthesis and characterization of AlCoCrFeNiNb<sub>x</sub> high entropy alloy coatings by laser cladding, *Crystals*, 9, 56 (2019).
- [8] Guo Y. and Liu Q., MoFeCrTiWAlNb refractory high-entropy alloy coating fabricated by rectangular-spot laser cladding, *Intermetallics*, 102: 78 – 87 (2018).
- [9] Qiu X.W., Zhang Y.P., Liu C.G., Effect of Ti content on structure and properties of Al<sub>2</sub>CrFeNiCoCuTi<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings. *J. Alloys Compd.*, 585:282 – 286 (2014).
- [10] Li Q.H., Yue T.M., Guo Z.N. and al., Microstructure and Corrosion Properties of Electrospark Process, *Mettall. Mater. Trans., A*, Vol 44, 1767–1778 (2013).
- [11] Ye Q., Fenga K., Lia Z. and al., Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating, *Appl. Surf. Sci.*, 396,1420 –1426 (2017).
- [12] Huang C., Zhang Y., Vilar R. and al., Dry sliding wear behavior of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti–6Al–4V substrate, 41, 338-343 (2012).
- [13] Montealegre M.A., Castro G., Rey P. and al., Surface treatments by laser technology, *Contemporary Materials*, I-1 (2010).
- [14] Chen C., Zhan H., Li F. and al., Influence of laser surface melting on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of dual-phase CrFeCoNiAl high entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 826; 154100 (2020).

- [15] Gao M.C., Yeh J.W., Liaw P.K. and al., High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications, Switzerland, Springer, (2016).
- [16] Kao Y., Chen T., Chen S. and al., Microstructure and mechanical property of as-cast, homogenized, and deformed  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) high-entropy alloys. *J. Alloys Compd.*, 488: 57 – 64 (2009).
- [17] Bizi-bandoki P., Valette S., Audouard E. and al., Effect of stationary femtosecond laser irradiation on substructures formation on a mold stainless steel surface, *Appl. Surf. Sci.*, 270, 197 – 204 (2013).
- [18] Lasagni A., Manzoni A. and Mücklich., Micro/nano fabrication of periodic hierarchical structures by multi-pulsed laser interference structuring, *Adv. Eng. Mat.*, Vol. 9, 872-875 (2007).
- [19] Sexton C.L., Byrne G. and Watkins K.G., Alloy development by laser cladding: an overview, *J. Laser Appl.*,13, p.2 (2001).
- [20] Zhang H., He Y. and Pan Y., Enhanced hardness and fracture toughness of the laser solidified  $\text{FeCoNiCrCuTiMoAlSiB}_{0.5}$  high-entropy alloy by martensite strengthening, *Script. Mater.*, 69: 342 – 345 (2013).
- [21] Zhang H., Pan Y., He Y.Z. and al., Application prospects and microstructural features in laser induced rapidly solidified high-entropy alloys. *JOM*, 66: 2057 – 2066 (2014).
- [22] Galy C., Étude des interactions matériau/ procédé en vue d'une optimisation des conditions opératoires du procédé de fabrication additive SLM sur des alliages d'aluminium pour des applications aéronautiques, Thèse de Doctorat Mécaniques (Physique), Université de Bordeaux (2019).
- [23] Vilar R., Laser cladding, *J. Laser Appl.*,11, 64 (1999).
- [24] Zhang M., Zhou X., Yu X. and al., Synthesis and characterization of refractory  $\text{TiZrNbWMo}$  high-entropy alloy coating by laser cladding. *Surf. Coat. Tech.*, 311:321 – 329 (2017).
- [25] Cui C., Hu J., Liu Y and al., Microstructure evolution on the surface of stainless steel by Nd:YAG pulsed laser irradiation, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 254, 3442 – 3448 (2008).
- [26] Mohanty U.K. and Sarangi H., Solidification of Metals and Alloys, Casting Processes and Modelling of Metallic Materials, Zakaria Abdallah and Nada Aldoumani, IntechOpen, (2020).
- [27] Gouton L., Formation par traitement de surface par laser d'une couche de chromine sur un alliage base nickel pour limiter le relâchement des cations en circuit primaire, Thèse de doctorat ENAM-0034 (2015).
- [28] Wu Z., David S.A., Leonard D.N. and al., Microstructures and mechanical properties of a welded

- CoCrFeMnNi high-entropy alloy, *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 23, Issue 7, (2018).
- [29] Sokkalingam R., Muthupandi V. Sivaprasad K and al., Dissimilar welding of Al<sub>0,1</sub>CrCoFeNi high-entropy alloy and AISI304 stainless steel, *Journal of Materials Research*, (2019).
- [30] Zhang W., Liaw P.K. and Zhang Y., Science and technology in high-entropy alloys, *Sci. China Mater.*, 61(1):2– 22 (2018).

## CHAPITRE V : CARACTÉRISATION DES REVÊTEMENTS AHE MINCES DÉPOSÉS PAR PULVÉRISATION CATHODIQUE MAGNÉTRON

Dans ce chapitre, des revêtements minces AHE ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron à partir des cibles A et B (section II.2.3, chapitre II). Ces dernières ont été fabriquées à partir de poudres frittées : cible A à partir de la poudre A mécanosynthétisée (ANEq35-450) et la cible B à partir de la poudre B (mélange de poudres élémentaires commerciales). La composition chimique nominale des cibles est 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo. Elle correspond à la composition chimique attendue pour les dépôts.

L'objectif de cette étude est de réaliser par pulvérisation magnétron des revêtements minces AHE de compositions chimiques identiques à celles des cibles et de structure cubique centrée (CC). Les applications recherchées sont de type résistance à la corrosion, mécanique et tribologique.

Ce chapitre sera divisé en deux parties :

La première partie sera consacrée à l'étude comparative de la structure et de la microstructure des films déposés par pulvérisation magnétron à partir des deux cibles A et B. L'influence de la nature des matériaux (cibles et substrats) sur la structure des films sera étudiée. De plus, l'évolution microstructurale des films après des recuits à différentes température sera examinée. Enfin, nous essayerons d'améliorer la structure des films en modifiant les paramètres expérimentaux comme le chauffage du substrat pendant le dépôt ou l'application d'une tension de polarisation au niveau du substrat.

La deuxième partie de ce chapitre portera sur l'évaluation de la résistance à la corrosion, des propriétés mécaniques et des performances tribologiques des films élaborés à partir des cibles A et B à température ambiante (TA).

## Première partie : Caractérisation structurale et microstructurale des films AHE déposés par pulvérisation magnétron.

Dans cette partie, nous présenterons une étude comparative de la structure et de la microstructure des revêtements élaborés par pulvérisation magnétron à partir de la cible A et de la cible B. La cible A de composition chimique 17Al-22Cr-35Fe-20Mn-6Mo a été élaborée à partir de la poudre A « ANEq35-450 », Tableau III.4, Chapitre III. La cible B de composition chimique 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo a été élaborée à partir de la poudre B, Tableau II.4 – chapitre II. La composition chimique nominale des poudres est 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo. Les différentes conditions de dépôt variables et les noms des échantillons élaborés sont présentés dans les [Tableau V.1 et V.2](#). La nomenclature des films est présentée dans le chapitre II (section II.2.3.3).

Les paramètres expérimentaux tels que la puissance, le vide résiduel dans la chambre de pulvérisation, la pression de travail, la pression d'argon et la distance cible – substrat sont fixes (chapitre II, Tableau II.9).

*Tableau V. 1. Températures de dépôt et nomenclatures des films obtenus à partir de la cible A ou de la cible B sans tension de polarisation appliquée et à différentes températures du substrat. Si (wafer de silicium) ; acier (substrat d'acier) ; TA (Température ambiante).*

Dépôts minces/ Substrat	Température du porte substrat (°C)
190830A_Si	TA
190830A_acier	TA
191114B_Si	TA
200925B_acier	TA
201007A_acier poli	TA
201009B_acier poli	TA
201130B_Si	TA
201209B_Si	100°C
210421B_Si	200°C



Tableau V. 2. Conditions de dépôt, nomenclatures et temps de dépôt des films obtenus à partir de la cible B avec une tension de polarisation appliquée au substrat et déposés sur wafer de silicium. Films obtenus à TA.

Dépôts minces	Tension de polarisation (V)	Temps de dépôt (min)
211004B	- 50	61
211018B	- 75	73
211005B	- 100	73
211026B	- 125	95
211006B	- 150	95

## V.1. Caractérisation structurale des films minces AHE

La structure des films a été caractérisée par DRX, MET et spectrométrie Mössbauer. Les conditions de dépôt et les échantillons caractérisés sont présentés dans le [Tableau V.1](#).

### V.1.1. DRX

Les films minces AHE 190830A et 191114B ont été élaborés à partir de la cible A et B respectivement et déposés sur wafer de Si. La structure des dépôts a été analysée par DRX sous incidence rasante ( $\Omega = 0,8^\circ$ ), [Figure V.1](#).

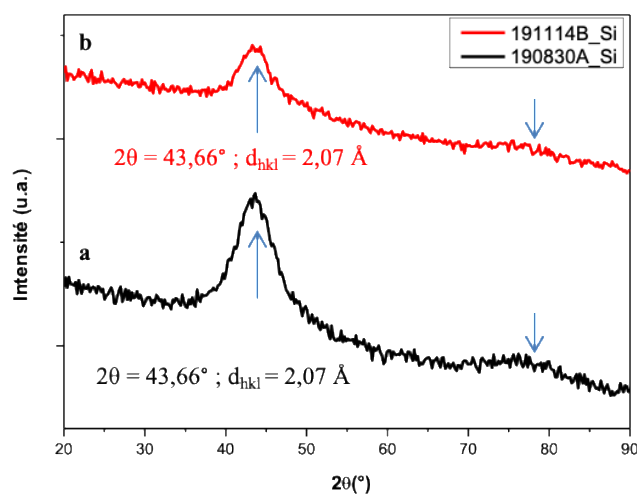


Figure V. 1. Diffractogrammes de RX en incidence rasante des films AHE bruts de PVD ; a) films élaborés avec la cible A (190830A) et b) films élaborés avec la cible B (191114B), ( $K\alpha_{Cu}$ ).

Les analyses DRX ont mis en évidence, pour les deux revêtements 190830A et 191114B, un pic large à  $43,66^\circ$ . Un autre pic, moins visible, très large et de très faible intensité est décelé vers les  $2\theta$  plus élevés (vers  $79^\circ$ ). La largeur importante des pics de diffraction révèle la présence de structure nanocristalline [1-4]. La distance inter-réticulaire correspondant au pic à  $43,66^\circ$  a été évaluée à  $d_{hkl} = 2,07 \text{ \AA}$ . Celle du deuxième pic moins visible qui se situe vers  $2\theta$  proche de  $79^\circ$  n'a pas été déterminée en raison de sa très faible intensité.

La résolution et le faible nombre des pics ne nous ont pas permis de déterminer la structure cristalline des films. Des études complémentaires ont été effectuées par MET et sont présentées dans la suite.

### V.1.2. Microscopie Électronique en Transmission (MET)

Une étude par MET, complémentaire à la DRX, a été réalisée sur le dépôt 190830A obtenu avec la cible A pour déterminer la structure cristallographique des films AHE. L'image MET en vue plane et le cliché de diffraction électronique sous aire sélectionnée (SEAD) sont présentés sur la Figure V.2 (a). L'analyse du cliché de diffraction électronique révèle au moins deux anneaux de diffraction légèrement diffus. Ces anneaux correspondent à des distances inter-réticulaires  $d_1 = 2,07 \text{ \AA}$  et  $d_2 = 1,2 \text{ \AA}$ . Cette observation est en parfait accord avec les analyses DRX (Figure V.1). La présence de ces anneaux confirme la nature nanocristalline des films. En revanche, ces informations sont insuffisantes pour déterminer avec exactitude les paramètres de maille de cette structure nanocristalline CC.

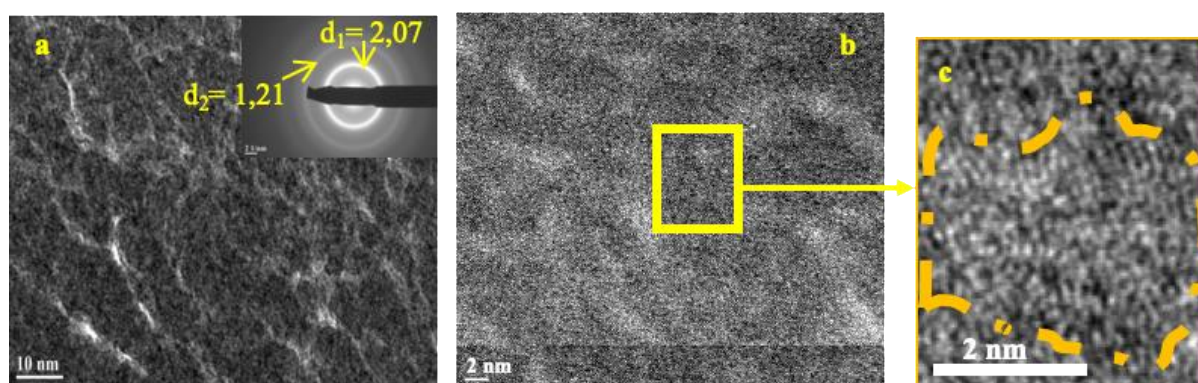


Figure V. 2. Images MET du film 190830B déposé sur un wafer de silicium Si (100) ; a) Champ sombre (DF) avec le cliché de diffraction électronique sous aire sélectionnée (SAED) correspondant, b) HRTEM (HAADF) et c) Image agrandie du carré jaune en b).

La Figure V.2 (b et c), montre respectivement une image à haute résolution MET (HRTEM), et l'agrandissement de la zone encadrée en jaune, Figure V.2 (b). Nous remarquons une mise en ordre atomique à courte distance sur la Figure V.2 (c). Ces mises en ordre atomique confirment la structure nanocristalline révélée par les pics de diffraction de rayons X observés sur la Figure V.1. Ces observations montrent que les films sont constitués de nanocristaux de très petite taille (de l'ordre de 1 à 2 nm).

### V.1.3. Spectrométrie Mössbauer

Des analyses Mössbauer ont été effectuées sur les revêtements 190830A et 191114B pour étudier la mise en ordre locale autour des atomes du fer dans les deux films. Les spectres enregistrés pour ces revêtements sont regroupés sur la Figure V.3. Les données de ces analyses sont reportées dans le Tableau B1 – Annexe 3. La déconvolution des spectres et l'attribution de des sites aux environnements du fer ont été réalisées par comparaison avec la thèse de T. Stasiak [5].

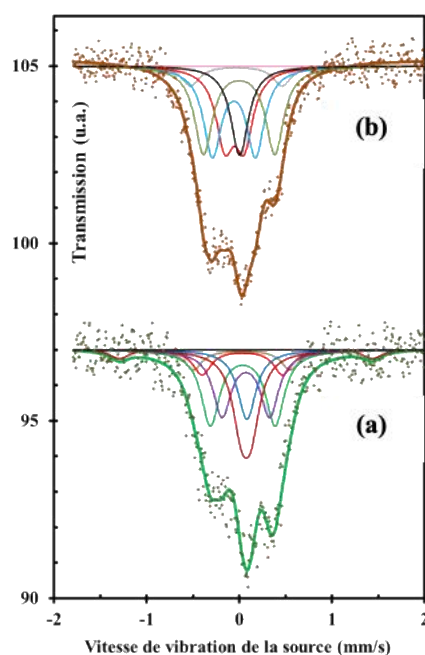


Figure V. 3. Spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante et relatifs aux revêtements PVD : a) 190830A et b) 191114B.

Les spectres des deux revêtements 190830A et 191114B déposés sur wafer de Si diffèrent par leur allure générale. Le dépouillement des spectres (Tableau B1 – Annexe 3) montre quelques différences entre ces deux films (pas les mêmes sites du fer). L'ordre local à courte distance

autour des atomes du fer, dans les deux dépôts, a mis en évidence des environnements correspondant à des clusters de phases CC [CC1(a = 3,13 Å) en faible quantité, CC2 (a = 3,13 Å), et phase  $\chi$ ] et des environnements de carbone (ou carbures). De plus, une faible contribution magnétique (12,8 à 0 %) a été observée dans les deux films.

#### V.1.4. Effet du substrat sur la structure des films

Des revêtements issus de la cible A et de la cible B ont été déposés sur des substrats en acier. L'objectif était d'étudier l'influence du substrat en acier sur la structure des films. Cette dernière a été analysée par diffraction de rayons X sous incidence rasante ( $\Omega = 0,8^\circ$ ). La Figure V.4 présente les diffractogrammes X des films minces déposés sur wafer de Si et sur substrat en acier. Les substrats ont été maintenus à TA pendant la pulvérisation. Les conditions de dépôt sont présentées dans le Tableau V.1.

Quatre échantillons ont été caractérisés par DRX. Les échantillons 190830A et 190830A\_acier sont issus de la cible A et déposés respectivement sur wafer de Si et sur acier. Les échantillons 191114B et 200925B\_acier sont issus de la cible B et déposés respectivement sur wafer de Si et sur acier.

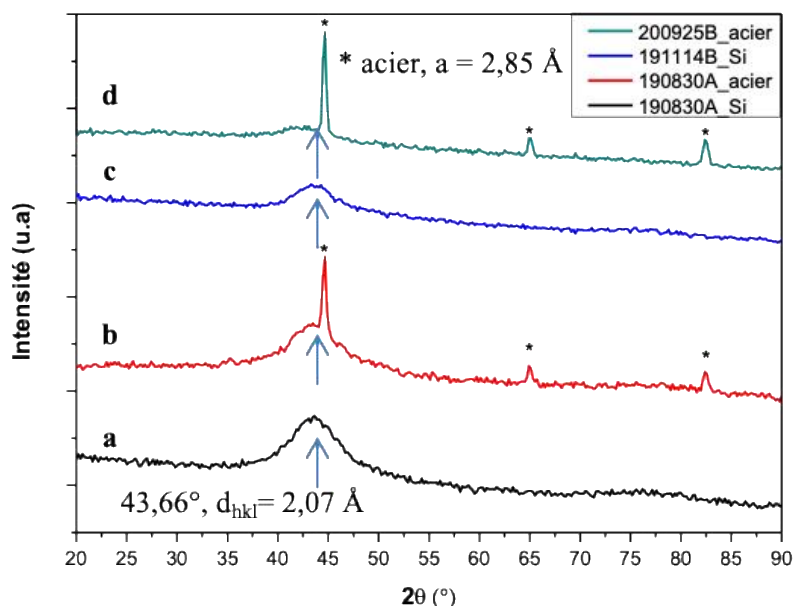


Figure V. 4. Diffractogrammes de RX des films bruts de PVD ; (a et b) sont issus de la cible A et déposés respectivement sur wafer de Si et acier, (c et d) sont issus de la cible B et déposés respectivement sur wafer de Si et acier, ( $K\alpha_{Cu}$ ).

Les trois pics observés aux angles  $2\theta$  respectivement à  $44,67^\circ$  ;  $64,92^\circ$  et  $82,37^\circ$  pour les échantillons 190830A\_acier et 200925B\_acier correspondent à ceux du substrat d'acier de paramètre de maille  $a = 2,85 \text{ \AA}$  (groupe d'espace Im-3m).

La différence d'intensité entre les diffractogrammes issus d'une même cible ou de cible différente est liée à l'épaisseur des dépôts. Cette dernière peut varier suivant les zones caractérisées. Ces observations ont révélé qu'il n'y a aucune influence de la nature de la cible et du substrat sur la structure cristalline des films. La structure des dépôts est identique quels que soient la cible et le substrat sur lequel le film a été déposé.

### V.1.5. Synthèse de l'étude structurale des films AHE

L'analyse structurale des films 190830A et 191114B par DRX et MET a mis en évidence une structure nanocristalline CC définie par la présence de deux pics très larges à  $43,66^\circ$  ( $d_{hkl} = 2,07 \text{ \AA}$ ) et vers  $79^\circ$  ( $d_{hkl} = 1,2 \text{ \AA}$ ). Ces informations ne sont pas suffisantes pour déterminer avec exactitude le paramètre de maille de la structure nanocristalline CC des films. De plus, aucune influence des matériaux (cibles et substrats) n'a été mise en évidence sur la structure des dépôts. Les analyses par spectrométrie Mössbauer ont également confirmé la structure nanocristalline CC observée par DRX et MET. L'environnement local autour des atomes de fer dans les deux dépôts est constitué de clusters de phases CC. Dans les sites (9 et 12) du fer relatif aux deux films, (Tableau B1 – Annexe 3), les structures indexées sont CC2 ou carbures. Cependant, il est difficile juste à partir de cette technique de conclure de la présence de clusters de carbures dans les dépôts. D'autant plus que, les informations obtenues par analyse Mössbauer sont très locales (environnement autour des atomes de fer). De plus, les analyses par MET n'ont décelé aucune présence de carbures dans ces dépôts.

Des analyses supplémentaires par Spectroscopie de Photo-électrons X (XPS) ont été réalisées pour vérifier la présence de carbone ou la formation de carbures dans les films.

## V.2. Caractérisation microstructurale des films PVD

### V.2.1. Analyses chimiques des films

#### V.2.1.1. Analyse chimique par MEB – EDS

La composition chimique des films 190830A et 191114B déterminée par EDS au MEB est donnée dans le [Tableau V.3](#). Les compositions chimiques de la poudre A et B ainsi que celles de leurs cibles respectives sont présentées dans l'introduction de ce chapitre. Les quantifications chimiques des dépôts ont révélé que la composition chimique des cibles est conservée. La composition des cibles et des dépôts sont presque identiques.

*Tableau V. 3. Composition chimique des films minces élaborés à partir de la cible A ou de la cible B. 190830A et 191114A sont respectivement issus de la cible A et B. Échantillons déposés sur wafer de Si.*

Éléments (%at.)	Al	Cr	Fe	Mn	Mo
190830A	17,9	21,6	36,0	18,1	6,4
191114B	18,4	21,8	33,7	20,1	6,0

Les cartographies chimiques des éléments constitutifs des couches minces 190830A et 191114B déterminées au MEB sont présentées sur la [Figure V.5](#). La première caractéristique mise en évidence est que la composition chimique des films est homogène et similaire à celle des cibles, [Tableau V.3](#). À l'échelle du MEB, aucune ségrégation chimique n'a été décelée. De plus les analyses ponctuelles ont permis de confirmer l'analyse globale présentée dans le [Tableau V.3](#).



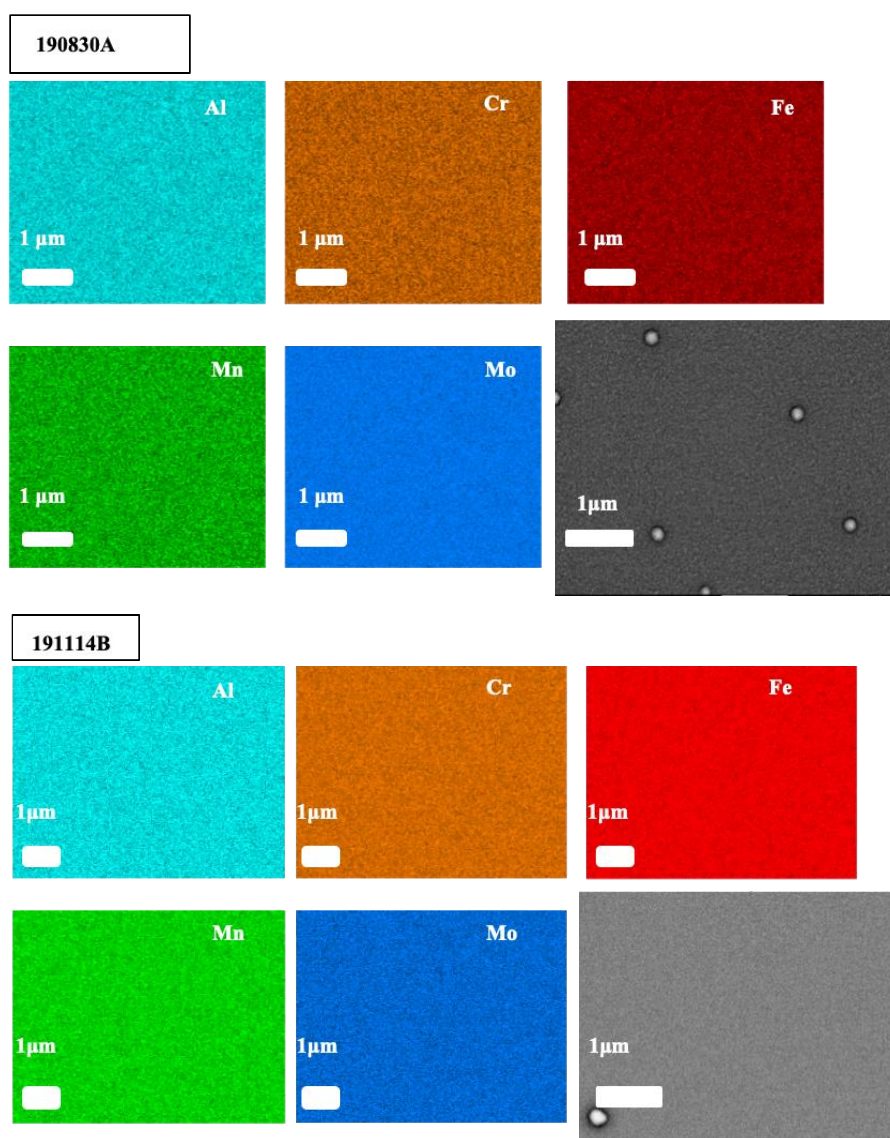


Figure V. 5. Cartographies chimiques (MEB-EDS) en surface des films 190830A et 191114B.

### V.2.1.2. Analyse chimique par XPS

Des analyses chimiques complémentaires ont été réalisées par Spectroscopie de Photo-électrons X (XPS), Figure V.6, chez nos partenaires au projet (Materia Nova) afin de quantifier la teneur en carbone et en oxygène présent dans les films (190830A et 191114B). Les profils de composition sont réalisés par pas de 25 nm de profondeur.

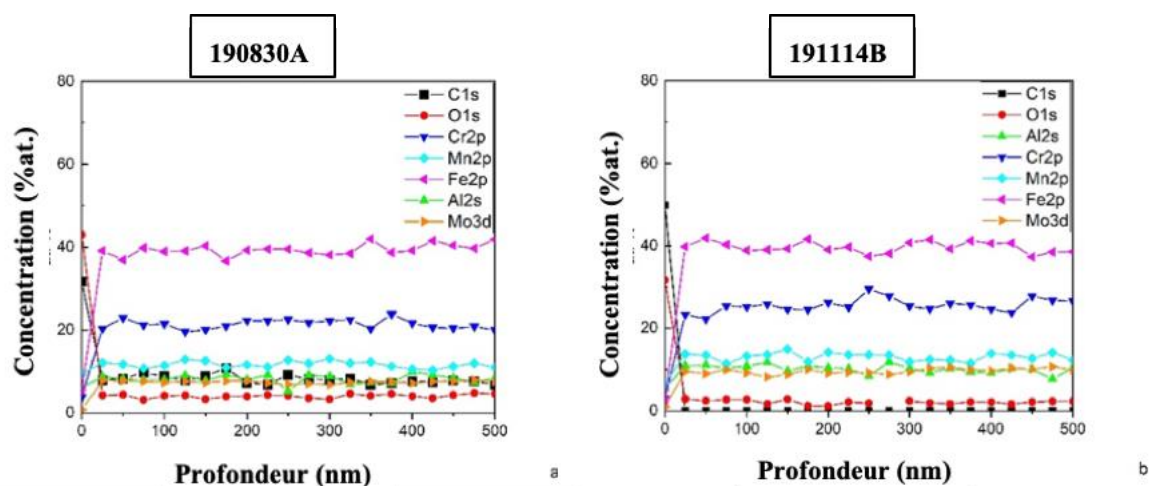


Figure V. 6. Profil de composition chimique déterminé par XPS sur les dépôts : a) 190830A et b) 191114B.

La Figure V.6 (a et b) représente les profils de composition chimique des films 190830A et 191114B déterminés par XPS. Ces profils de composition chimique sont mesurés jusqu'à une profondeur de 500 nm. Nous remarquons que dans les deux films, la concentration des éléments chimiques est homogène en épaisseur. Le Tableau V.4 donne les valeurs moyennes de la composition chimique élémentaire des films AHE déterminées par XPS. Nous constatons que la teneur en carbone et en oxygène dans le film AHE 190830A est respectivement de 8 % at. et 4 % at. Alors que dans le film AHE 191114B, la teneur en carbone est nulle et celle en oxygène est de 2 % at.

Tableau V. 4. Composition chimique des éléments constitutifs des films AHE 190830A et 191114B, obtenue par XPS (% at.)

Éléments chimiques (% at.)	C1s	O1s	Al2s	Cr2p	Mn2p	Fe2p	Mo3d
190830A	8,0	4,1	9,1	20,5	11,5	39,4	7,4
191114B	0	2,1	10,0	25,5	13,1	39,7	9,6



La Figure V.7 (a et b) met en évidence les spectres de niveau de cœur à haute résolution du carbone C1s réalisés par pas de 25 nm de profondeur dans les films 190830A et 191114B.

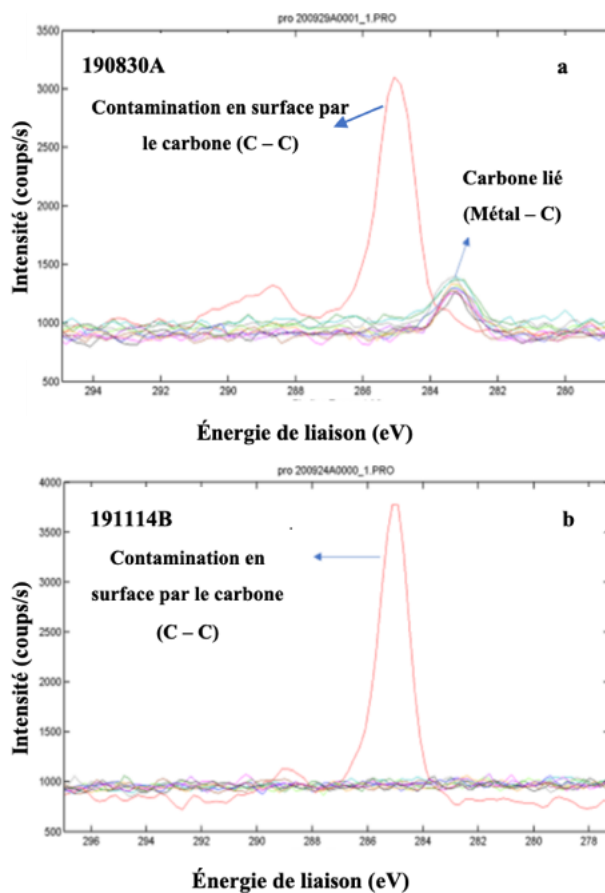


Figure V. 7. Spectres XPS de niveau de cœur à haute résolution du carbone C1s des films : a) 190830A et b) 191114B.

Pour le film 190830A (8 % at. de C), les spectre XPS de niveau de cœur du C1s montrent un pic à 283 eV. Ce pic est typique de l'énergie de liaison d'un carbone lié à un atome métallique (C – métal), comme il est indiqué dans l'étude de L.Z. Medina *et al.* [6] et dans d'autres études [7-9]. Cette liaison pourrait correspondre à des carbures ou à une solution solide sursaturée en carbone.

À 285 eV, les spectres de niveau de cœur à haute résolution du carbone C1s des deux films mettent en évidence une liaison carbone – carbone (C – C) [6,9]. Ce pic correspond à une pollution par le carbone à la surface des films.

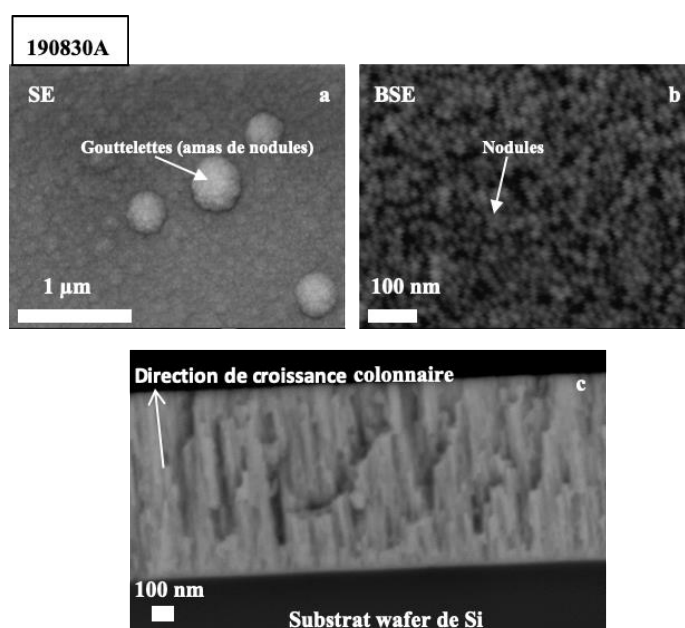
En résumé, contrairement à ce qu'a laissé supposer les analyses Mössbauer pour les dépôts de la cible B, il semblerait qu'il n'y a pas de carbures dans ces films. Seule une pollution par le carbone à la surface des films a été révélée par XPS.

Pour les dépôts de la cible A, la présence d'une liaison C – Métal et une suspicion de carbures ont été décelées respectivement par XPS et par spectrométrie Mössbauer. Cependant, les analyses DRX, [Figure V.1](#), et les observations MET, [Figure V.2](#), n'ont pas révélé la présence de carbures dans les dépôts. Par conséquent, nous ne pouvons pas conclure concernant la formation de carbures dans le dépôt issu de la cible A.

### V.2.2. Morphologie de la surface et de la coupe transversale

Les observations de la surface et de la coupe transversale des films 190830A et 191114B sont présentées sur la [Figure V.8](#). Les morphologies en surface des différents films sont similaires. La surface des films (190830A et 191114B), [Figure V.8 \(a, b, d et e\)](#), est uniforme et composée de nodules arrondis de diamètre inférieur à 20 nm. La surface apparaît peu dense et des gouttelettes sphériques sont visibles. Des observations plus détaillées de ces gouttelettes ont montré que ces dernières sont constituées d'amas de nodules.

La coupe transversale des films [Figure V.8 \(c et f\)](#) révèlent une croissance colonnaire liée à la technique de dépôt [1,10-14]. L'épaisseur des films est homogène et est d'environ 1  $\mu\text{m}$  au centre du revêtement.



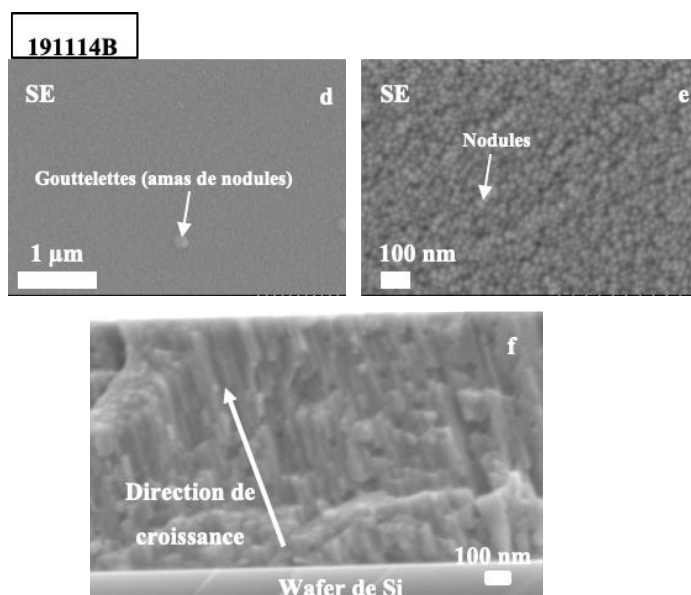


Figure V. 8. Surface et coupe transversale des revêtements 190830A et 191114B sur wafer de Si : (a) et (b) correspondent à la surface et (c) à la coupe transversale du film AHE 190830A ; (d) et (e) correspondent à la surface et (f) à la coupe transversale du film AHE 191114B.

- **Influence de l'irradiation prolongée par faisceau d'électrons de la surface du film**

Sous irradiation prolongée par le faisceau d'électrons dans le MET sur le film 190830A, nous avons constaté la croissance des nanocristaux. Ces derniers atteignent une taille d'environ 6 nm de diamètre (Figure V.9). Ceci est dû à l'intensité importante du faisceau d'électrons qui élève la température (par agitation thermique) et conduisant ainsi à la croissance des nanocristaux. On obtient des zones cristallines (Figure V.9).

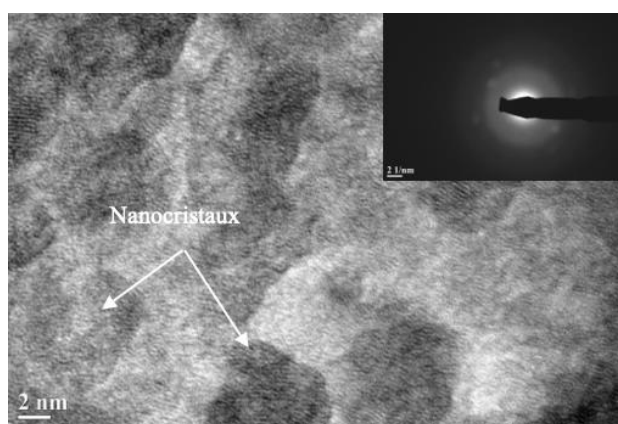


Figure V. 9. Image MET en champ clair du film 190830A après irradiation prolongée par le faisceau d'électrons et son cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) correspondant.

Des spots ont été observés sur le cliché de diffraction correspondant (Figure V.9), ce qui confirme la présence des nanocristaux. Cependant, il est difficile de donner la structure cristalline des nanocristaux formés à partir uniquement du cliché de diffraction qui correspond à ces zones.

### V.2.3. Synthèse sur la caractérisation microstructurale des films

Des films minces AHE ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron sans tension de polarisation appliquée au substrat et à TA, Tableau V.1. Ces films nommés 190830A et 191114B sont obtenus respectivement à partir de deux cibles : cible A (poudres alliées par mécanosynthèse) et cible B (poudres mélangées).

L'analyse chimique des revêtements par EDS-MEB a révélé qu'ils sont chimiquement homogènes, sans ségrégation chimique apparente. La composition chimique des films est identique à celles des cibles. La teneur en carbone déterminée par XPS dans les revêtements a révélé que le film 190830A a une teneur de 8 at.% en C, alors que le 191114B ne contient pas de carbone. La présence de carbone dans le film 190830A est due de l'ajout d'acide stéarique, lors du broyage, pour limiter le collage de la poudre mais également à la pollution par la matrice de broyage. Une liaison C – métal a été détectée par analyse XPS à haute résolution de niveau de cœur du carbone C1s, dans les dépôts 190830A. De même, une contamination en surface par le carbone a également été observée dans les deux films. Cependant, aucun carbure n'a été détecté par DRX et par MET. Ainsi, à partir de ces résultats, nous ne pouvons pas conclure de la présence de carbures dans les films issus de la cible A.

L'observation de la surface des films au MEB a révélé une microstructure uniforme qui apparaît peu dense. En surface, des grains (nodules) de géométrie en têtes de « chou-fleur » de diamètre inférieur à 20 nm ont été mis en évidence. La coupe transversale des couches a révélé une microstructure colonnaire. La largeur des colonnes est inférieure à 30 nm. Ces colonnes sont perpendiculaires à la surface du substrat. Ce phénomène est probablement dû à l'angle d'incidence selon lequel les particules arrivent sur le substrat [11,15]. Cet angle d'incidence est imposé par la configuration du dispositif de dépôt. Ces structures colonnaires sont typiques d'un dépôt par procédé de pulvérisation magnétron [1,10-16,]. L'interface entre le film et le substrat est nette et sans défaut, et cela même après clivage des films déposés sur wafer de Si.

Les observations par MET ont mis en évidence que l'irradiation prolongée par le faisceau d'électrons permet, par apport de chaleur, une croissance des nanocristaux jusqu'à atteindre une taille de 6 nm.

Cette observation nous a conduit à réaliser des recuits dans le but d'étudier l'évolution structurale et microstructure des films en fonction de la température.

### V.3. Évolution structurale et microstructurale des films en température

Nous avons vu précédemment que l'irradiation prolongée par le faisceau d'électrons MET a permis la croissance des nanocristaux dans les films. Dans cette partie, des recuits à 500, 650 et 800 °C pendant 1h ou 72 h seront effectués sur les films (190830A et 191114B) issus de la cible A et B. Le but de cette étude est d'accroître par traitement thermique la cristallinité des dépôts sans modifier la composition chimique.

#### V.3.1. DRX et spectrométrie Mössbauer

##### V.3.1.1. DRX

Les dépôts 190830A et 191114B ont été analysés par DRX en incidence rasante ( $0,8^\circ$ ) après des recuits d'1h, sous argon, à différentes températures, Figure V.10 (a et b). Les diffractogrammes de RX après recuits sont identiques aux dépôts bruts de pulvérisation magnétron. Aucune évolution structurale n'a été observée jusqu'à 800 °C (pour 1h).

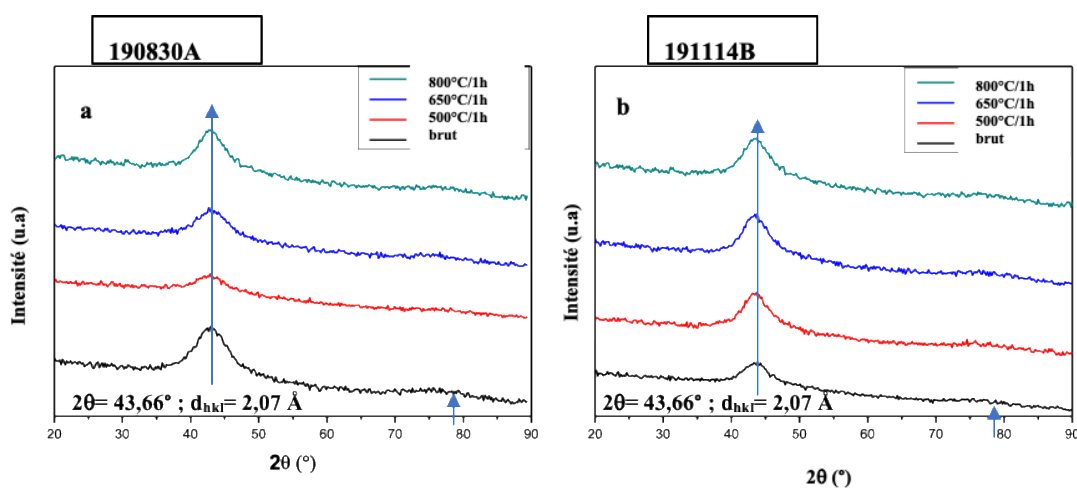


Figure V. 10. DRX des films bruts de PVD et après traitements thermiques d'1h à 500 °C, 650 °C et 800 °C maintenus sous atmosphère d'argon ; a) 190830A, b) 191114B, ( $K\alpha_{Cu}$ ).

Des traitements thermiques ont été également réalisés à 800 °C en prolongeant le temps de recuit jusqu'à 72h sous atmosphère d'Argon, Figure V.11(a et b). Les deux échantillons ont été traités thermiquement en même temps et dans les mêmes conditions. Aucune évolution structurale n'a été constatée. La structure nanocristalline CC reste stable même après 72h à 800 °C.

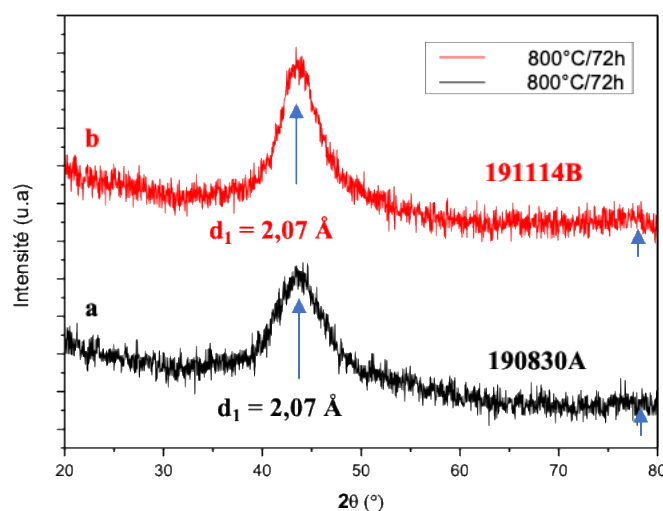


Figure V. 11. DRX des films recuits à 800 °C pendant 72h sous atmosphère d'argon ; a) 190830A, b) 191114B, ( $K\alpha_{Cu}$ ).

### V.3.1.2. Analyse Mössbauer des films minces recuits à 800 °C/72h

La stabilité thermique des revêtements élaborés sur wafer silicium a été étudiée par spectrométrie Mössbauer. Que les revêtements soient élaborés à partir d'une cible A ou B, il y a très peu de modifications structurales jusqu'à 800°C. En effet, que la poudre soit mélangée ou broyée, l'allure des spectres Mössbauer après 72h à 800°C est très proche de celle correspondant à l'état brut de dépôt, Figure V.12 (a, b) et Figure V.12 (c, d). On peut donc en conclure que ces deux revêtements sont stables jusqu'à 800°C inclus.

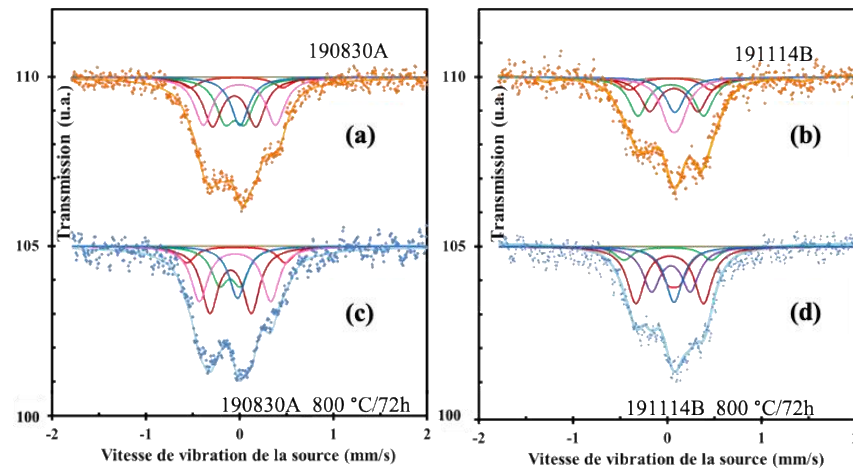
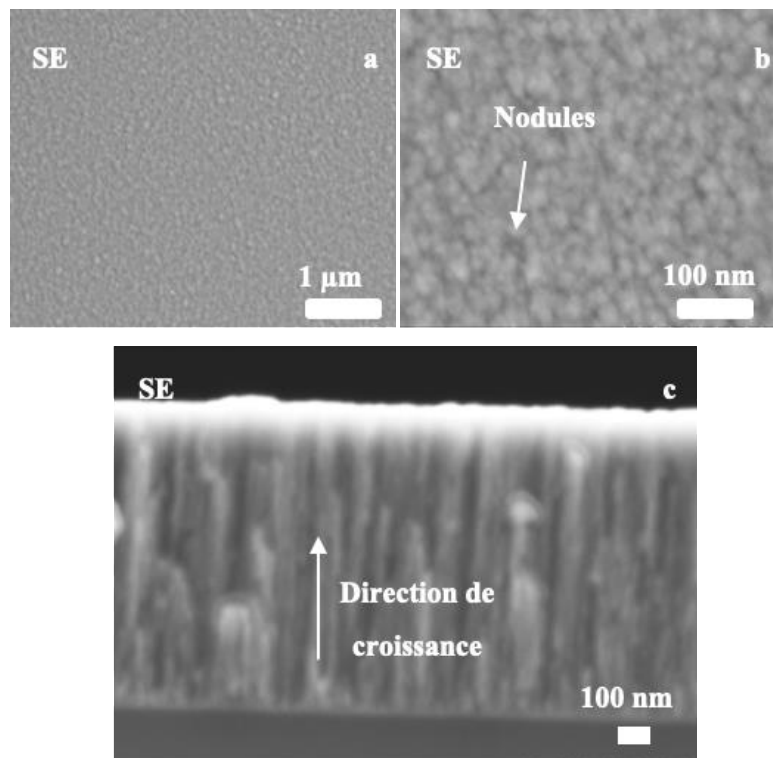


Figure V. 12. Spectres Mössbauer enregistrés à 20°C, relatifs à des revêtements PVD sur Wafer de Silicium. Les revêtements sont dans l'état brut de dépôt (a, b), recuits 72h à 800°C (c, d) sous Argon.

### V.3.2. Morphologie de la surface et de la coupe transversale

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface et de la coupe transversale des films recuits 1h à 800 °C sont rassemblés sur la Figure V.13.





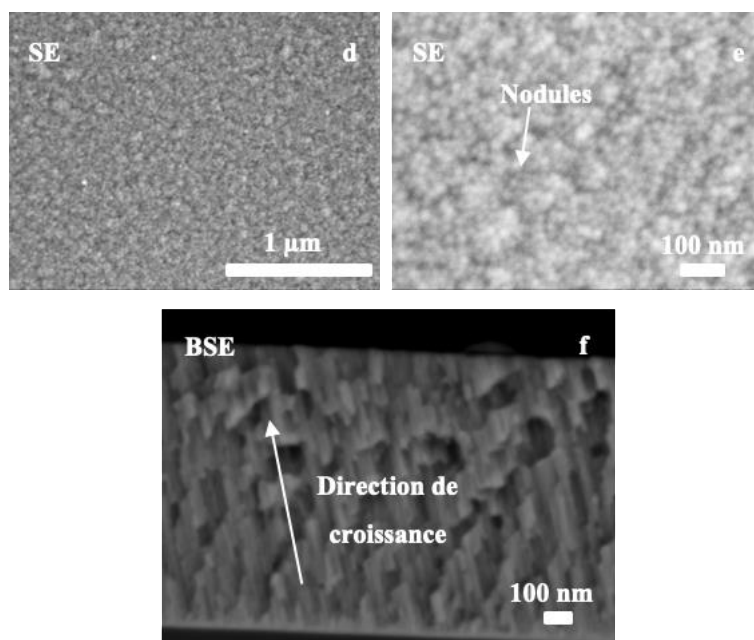


Figure V. 13. Morphologie de la surface et de la coupe transversale des revêtements AHE 190830A et 191114B sur wafer de Si recuits à 800 °C pendant 1h : (a) et (b) correspondent à la surface, (c) à la coupe transversale du film 190830B ; (d) et (e) correspondent à la surface, (f) à la coupe transversale du film 100830B.

La Figure V.13 (a, b, d et e) met en évidence une surface uniforme, lisse avec des nodules sphériques de diamètre inférieur à 20 nm comme dans le cas des films bruts. La coupe transversale des films Figure V.13 (c et f) révèle une croissance colonnaire liée à la technique de dépôt [11,15]. La largeur des colonnes est inférieure à 30 nm. L'interface entre le film et le substrat est nette et sans défaut. La morphologie des films recuits est identique en tout point à celle des films bruts de pulvérisation cathodique magnétron.

### V.3.3. Analyse chimique EDS (MEB)

Les compositions chimiques des films 190830A et 191114B recuits à 800 °C pendant 1h et 72h sont reportées dans le Tableau V.5.

Tableau V. 5. Composition chimique des films 190830A et 191114B recuits 1h ou 72h à 800 °C.

Éléments chimiques (%at)	Al	Cr	Fe	Mn	Mo
190830A recuit à 800 °C /1h	18,5	21,5	35,3	18,9	5,8
190830A recuit à 800 °C /72h	18,0	21,5	35,5	18,8	6,2
191114B recuit à 800 °C /1h	17,7	22,0	34,3	19,4	6,6
191114B recuit à 800 °C /72h	17,4	22,2	34,3	20,1	6,0



La Figure V.14 met en évidence les cartographies chimiques des éléments constitutifs des couches minces 190830A et 191114B recuits à 800 °C pendant 72h.

La composition chimique des films est homogène. Elle est presque identique à celle des cibles A et B ainsi qu'à celle des dépôts bruts de pulvérisation magnétron.

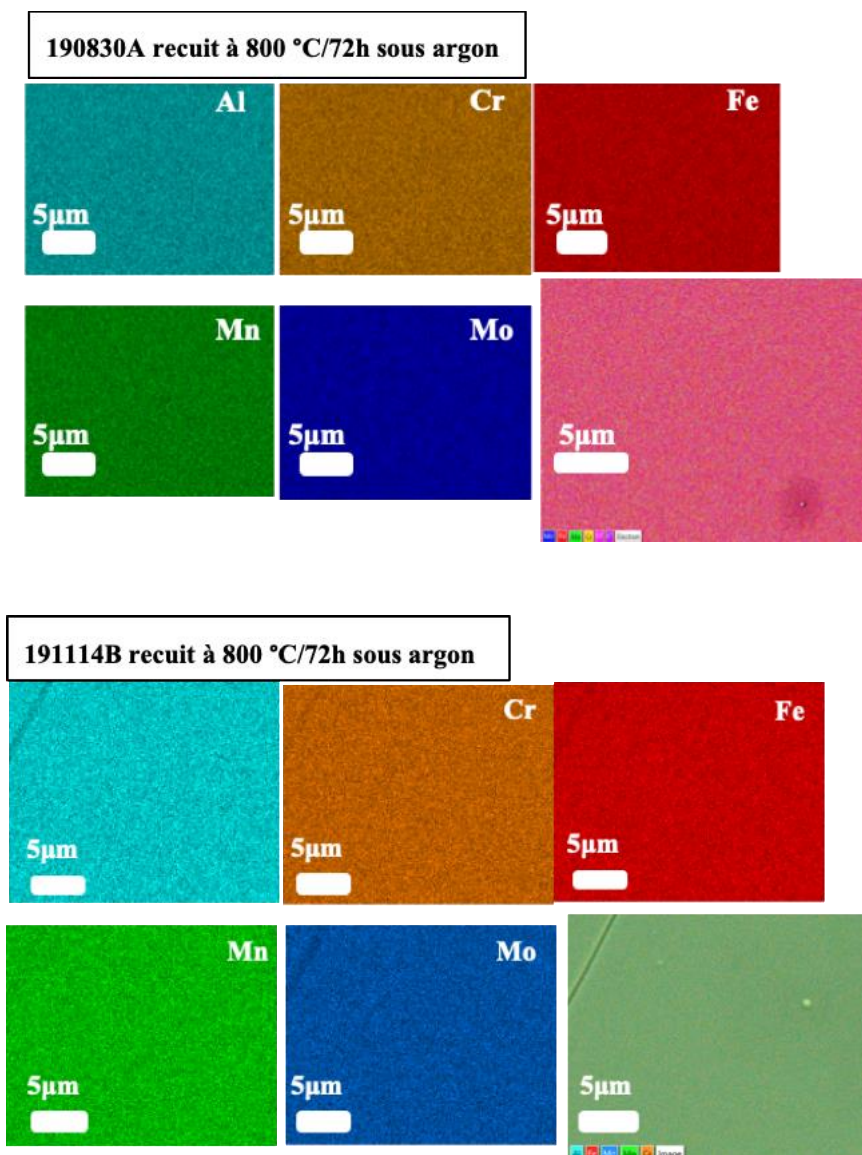


Figure V. 14. Cartographies chimiques (MEB-EDS) de la surface des films 190830A et 191114B recuit pendant 72h à 800 °C.

#### V.3.4. Discussion sur la structure et microstructure de films mince AHE

Les larges pics de faibles intensité détectés par DRX à  $2\theta = 43,66^\circ$  et vers  $79^\circ$  ainsi que les anneaux de diffraction observés par MET indiquent que les films sont nanostructurés (proche

de l'amorphe). Les nanocristaux présents dans les dépôts sont de très petite taille (de l'ordre de 1 à 2 nm), [Figure V.2 \(c\)](#), et sont entourés d'une phase amorphe. S.-Y. Chang et *al.* [17] ont élaboré des films AHE (AlCrTaTiZr) $N_x$  par pulvérisation magnétron dans une atmosphère mixte Ar/N<sub>2</sub>. Ils ont constaté qu'en augmentant le rapport  $R_N$  de 0 % à 50 % par pas de 10 % ( $R_N$  étant le rapport entre le flux de gaz N<sub>2</sub> et le flux total de gaz N<sub>2</sub> + Ar) pendant le dépôt, la structure des films s'est transformée d'une phase métallique amorphe ( $R_N = 0$  %) en une phase nanocomposite ( $R_N = 10$  %) et finalement en une structure de nitrure cristalline au-delà. Ainsi, pour  $R_N = 10$  %, la phase nanocomposite est formée d'une matrice métallique amorphe dans laquelle des nanocristallites nitrurées de type CFC sont dispersées. La formation de telles structures est liée à l'état hors équilibre pendant la pulvérisation cathodique magnétron.

Une bonne stabilité thermique structurale et microstructurale jusqu'à 800 °C pendant 72h a été observée dans les films. La formation et la stabilité thermique structurale de films minces AHE nanocristallins CC ont été rapportées dans de nombreuses études [1,4,13,15,18-21]. Huang et *al.* [22] ont montré que la stabilité thermique structurale et microstructurale dans les AHE peut être liée à deux raisons :

- la première est l'effet de haute entropie de la solution solide dans les AHE (discuté dans le chapitre I de cette thèse). La haute entropie dans les AHE peut entraîner le ralentissement des mécanismes de diffusion atomique qui conduit au ralentissement de la croissance granulaire ;
- la deuxième est l'effet de distorsion sévère du réseau dans les AHE qui réduit l'énergie aux joints de grain et diminue ainsi la force motrice du grossissement du grain.

Dans les dépôts issus de la cible A, les analyses XPS en profondeur ont décelé du carbone avec une teneur de 8 % at. mettant en évidence des liaisons C – métal. Ces résultats XPS de niveau de cœur à haute résolution du carbone C1s n'ont pas permis de conclure sur le type de liaison C – métal formé (carbure ou solution solide sursaturée en carbone) dans le film. De plus, les analyses DRX combinées à celles du MET n'ont révélé aucun carbure dans ces films. De ce fait, nous pouvons raisonnablement supposer que le carbone est en solution solide interstitielle dans la matrice nanocristalline des dépôts issus de la cible A. La formation de solution solide sursaturée en carbone dans des films PVD a été rapportée dans la littérature [6,13,23-26]. L.Z. Medina et *al.* [6] ont élaboré des films AHE CoCrFeMnNi contenant 0, 6 et 11 % at. de C par co-pulvérisation magnétron d'une cible en graphite et d'une cible CoCrFeMnNi. Ils ont montré

que les dépôts contenant 6 et 11 %at. de C étaient formés d'une structure amorphe sursaturée en carbone. D'un point de vue thermodynamique, des teneurs élevées en carbone devraient conduire à la formation de carbures métalliques dans les films. Cependant, le procédé de pulvérisation magnétron ne conduit pas nécessairement à des structures d'équilibre et donc ne favorise pas la formation de carbures métalliques dans les dépôts [23-25]. En effet, pendant la pulvérisation, la diffusion atomique au niveau du film est faible en raison de la condensation rapide due à des faibles températures [6,24]. De ce fait, la formation de carbures est cinétiquement défavorable et la présence de carbone en excès est susceptible de favoriser la présence d'une phase amorphe dans le dépôt.

Du point de vue microstructurale, quelle que soit la cible utilisée, la morphologie des films (bruts et recuits jusqu'à 800 °C) en surface et au niveau de la section transversale est identique. En effet, la microstructure des revêtements est colonnaire et présente en surface des nodules de géométrie en têtes de « chou-fleur » [11]. Le mode de croissance colonnaire des films pourrait correspondre à la zone T des modèles de zone de structure (MZS) établi par Thornton [27], la zone I de Movchan et Demchishin [28], ou encore la Zone Ib ou Ic de Mahieu [29]. Selon Mahieu, la zone Ib, Figure V.15, est formée d'une structure colonnaire constituée de vides remplis par des particules. La zone Ic, Figure V.15, est caractérisée par des colonnes facettées ne présentant aucune orientation cristallographique préférentielle. De plus, des nanopores sont présents entre les colonnes. Ces derniers peuvent être générés par l'effet d'ombre dû à la croissance rapide de certains grains par rapport à d'autres durant la croissance du film. Cependant, dans le cas de nos dépôts, nous ne pouvons pas trancher sur Ib ou Ic à cause de la présence de phase amorphe dans les films.

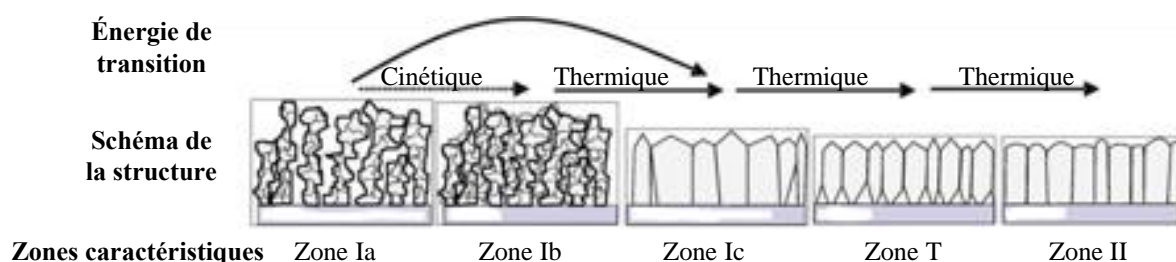


Figure V. 15. Modèle de zone de structure de Mahieu [29].

De plus, ces zones (Ib ou Ic) sont caractéristiques de basses températures de substrat  $T_S/T_F < 0,4$  [28-30] (cf. section I.3.2.2, chapitre I). Dans le cas de nos films, le rapport  $T_S/T_F = 0,17$

(avec  $T_F = 1735$  K et  $T_S = 300$  K) se situe dans la gamme des basses températures du substrat. Ainsi, on pourrait améliorer la cristallinité des films en chauffant le substrat pendant le dépôt. Ceci devrait faciliter la mobilité des atomes et ainsi permettre la formation des cristaux.

Dans la suite, les conditions de dépôt (chauffage et application d'une tension de polarisation au substrat pendant le dépôt) seront modifiées pour améliorer la cristallinité des films.

#### **V.4. Influence des conditions de dépôt sur la structure des films**

Nous avons vu dans la section V.1 à V.3 de ce chapitre que des films minces nanocristallins CC ont été élaborés avec succès et que la composition chimique des cibles a été reproduite sur les films. De plus, ces derniers présentaient une bonne stabilité thermique microstructurale jusqu'à  $800$  °C /72h. Dans cette partie, nous essayerons d'améliorer la cristallinité des dépôts tout en gardant leurs compositions chimiques identiques à celle des cibles. Pour cela, les conditions de dépôt seront modifiées. Dans un premier temps, le substrat sera chauffé à  $100$  °C et  $200$  °C pendant la pulvérisation. Dans un deuxième temps, diverses tensions de polarisation négatives seront appliquées au substrat. L'application d'une polarisation au substrat permet d'attirer les ions  $Ar^+$  du plasma qui sont proches du substrat. Ces derniers viennent bombarder le film en croissance. Les revêtements sont issus de la cible B et ont été déposés uniquement sur wafer de Si.

##### **V.4.1. Influence de la température du substrat**

Les films ont été uniquement élaborés avec la cible B. Les substrats en wafer de Si ont été chauffés à  $100$  °C et  $200$  °C pendant la pulvérisation. Le chauffage du substrat peut améliorer la mobilité des atomes et favoriser la croissance des cristallites [15,16]. Les conditions de dépôt et les échantillons élaborés sont présentés dans le [Tableau V.1](#).

La Figure V.16 présente les diffractogrammes X des films issus de la cible B et déposés sur wafer de Si à TA et chauffés à 100 °C et à 200 °C.

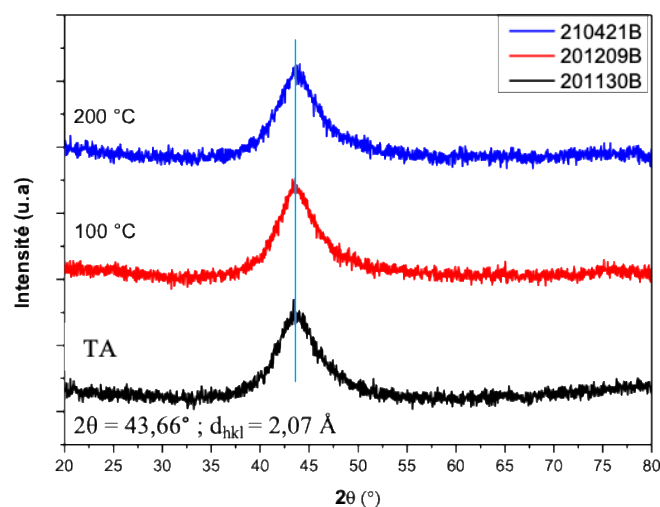


Figure V. 16. Diffractogrammes de RX des films bruts de PVD issus de la cible B et déposés sur wafer de Si à température ambiante et chauffés à 100 °C et 200 °C, ( $K\alpha_{Cu}$ ).

Les analyses DRX des films ont mis en évidence un pic large à  $2\theta = 43,66^\circ$  comme dans le cas des dépôts non polarisé (Figure V.1). Le deuxième pic large vers  $2\theta = 79^\circ$  n'est pas visible sur les diffractogrammes car nous nous sommes arrêtés à  $2\theta = 80^\circ$ . Ces observations n'ont montré aucune évolution de la structure nanocristalline CC des films.

#### V.4.2. Influence de la tension de polarisation

Une tension de polarisation négative est appliquée au substrat pour attirer les ions  $Ar^+$  qui sont proches du substrat. Différentes tensions de polarisation ont été appliquées au substrat afin de densifier la couche et de modifier la croissance cristalline des films [15,16]. Les tensions de polarisation appliquées au substrat sont :  $-50\text{ V}$ ,  $-75\text{ V}$ ,  $-100\text{ V}$ ,  $-125\text{ V}$  et  $-150\text{ V}$ . Les conditions de dépôt et la nomenclature des échantillons élaborés sont données dans le Tableau V.2. Les revêtements sont issus de la cible B et ont été déposés uniquement sur wafer de Si.

#### V.4.2.1. Vitesse de dépôt des films polarisés

La Figure V.17 présente les vitesses de dépôt des films en fonction des différentes tensions de polarisation appliquées au substrat. Les temps de dépôt sont présentés dans le Tableau V.2. Nous constatons que la vitesse de dépôt des films diminue lorsque la tension de polarisation augmente. Elle passe de 16,4 nm/min à 10,5 nm/min lorsque la tension de polarisation augmente de - 50 V à - 150 V.

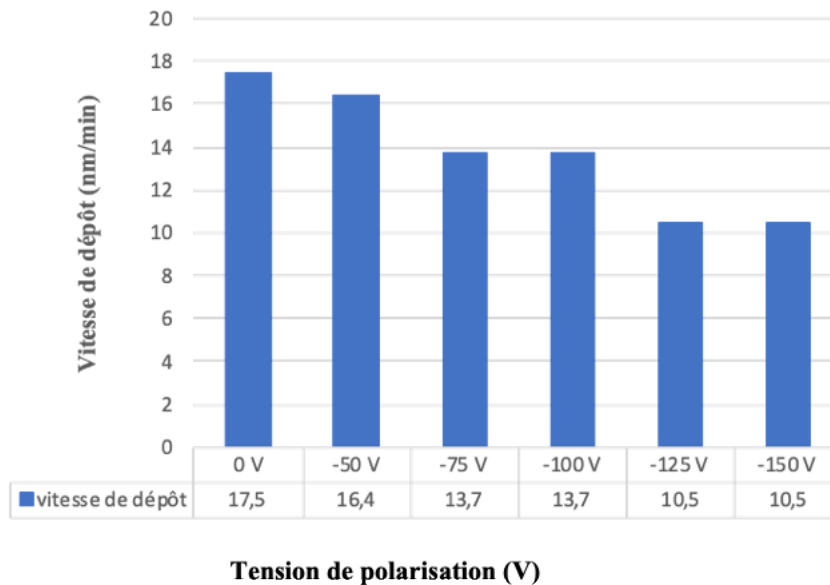


Figure V. 17. Vitesse de dépôt des films en fonction de la tension de polarisation du substrat.

#### V.4.2.2. Influence de la polarisation sur la cristallinité des films

Les films ont été analysés par diffraction de rayons X sous incidence rasante ( $\Omega = 0,8^\circ$ ). La Figure V.18 présente les résultats DRX des films minces déposés par PVD sur wafer de Si avec différentes tensions de polarisation appliquées.

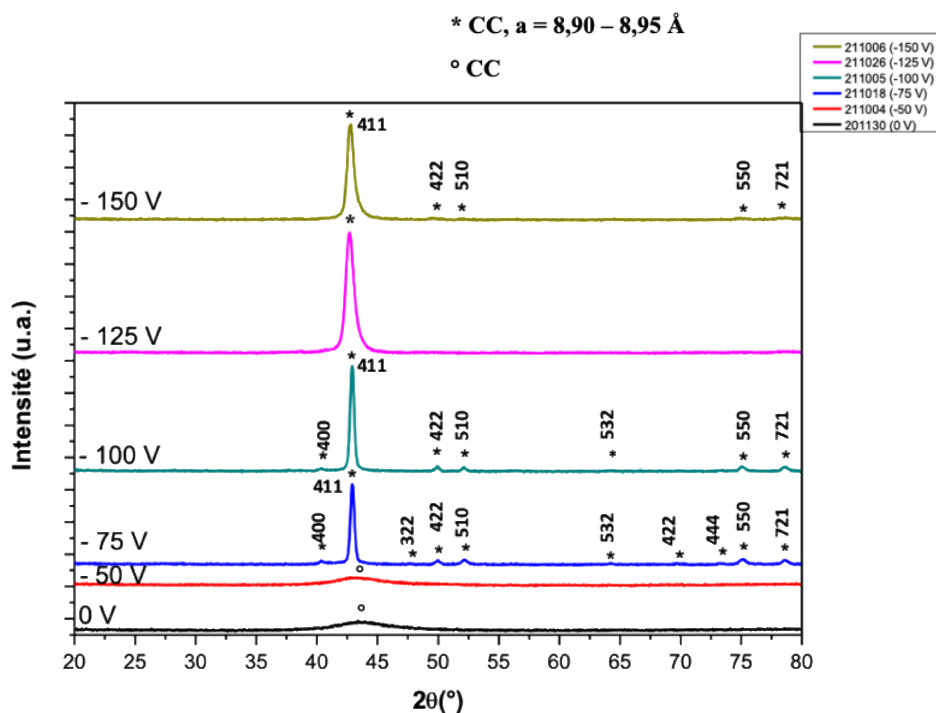


Figure V. 18. DRX des films minces déposés par PVD avec différentes tensions de polarisation, ( $K\alpha_{Cu}$ ).

Les analyses DRX n'ont révélé aucune évolution structurale des films à  $-50$  V. Un pic très large à  $2\theta = 43,66^\circ$  est observé, comme dans le cas des dépôts élaborés sans polarisation, mettant en évidence une structure nanocristalline CC.

Cependant, au-delà de  $-50$  V une évolution structurale a été observée. Ainsi, les films obtenus à des tensions de polarisation respectives de  $-125$  V et  $-150$  V présentent moins de pics de diffraction que ceux obtenus à  $-75$  V et  $-100$  V. L'angle  $2\theta$  du pic le plus intense, la distance inter-réticulaire associée ainsi que la taille des cristallites (déterminée à partir de ce pic) des films obtenus à  $-75$  V,  $-100$  V,  $-125$  V et  $-150$  V sont regroupés dans le [Tableau V.6](#).

Tableau V. 6. Angle  $2\theta$ , distance inter-réticulaire et taille des cristallites déterminés à partir du pic le plus intense dans les films polarisés. La taille des cristallites est déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer.

Films	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{hkl}$ ( $\text{\AA}$ )	Taille des cristallites (nm)
211018 (-75 V)	$42,92^\circ$	2,10	26
211005 (-100 V)	$42,92^\circ$	2,10	26
211026 (-125 V)	$42,68^\circ$	2,11	11
211006 (-150 V)	$42,92^\circ$	2,10	13



Un élargissement des pics est constaté pour des tensions de polarisation croissantes. Cela suggère une diminution de la taille des cristallites lorsque la tension de polarisation augmente. De plus, cet élargissement de pic peut-être lié aux contraintes présentes dans les dépôts.

Ainsi, les films présentent une structure cristalline CC ( $a = 8,90 - 8,95 \text{ \AA}$ , groupe d'espace I-43m). À titre d'indexation, la structure des films est proche de celle obtenue pour l'alliage  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ , riche en Fe [31]. Mais également des phases intermétalliques  $\chi$  de composition chimique  $\text{Fe}_x\text{Cr}_y(\text{AB})_z$ ;  $x$ ,  $y$  et  $z$  représentent les fractions atomiques ( $x > y > z$ ); A et B sont des éléments chimiques de faible teneur dans l'alliage [32-34]. Les phases  $\chi$  ont une structure similaire à celle de l' $\alpha$ -Mn qui est constituée de 58 atomes par maille [33,34].

La taille des cristallites des dépôts, Tableau V.6, a été déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer (Eq 09, chapitre II). Elle est déterminée à partir du pic le plus intense d'indices (411). Elle est identique et égale à 26 nm pour une tension de polarisation valant  $-75 \text{ V}$  et  $-100 \text{ V}$ . Elle diminue de moitié lorsque la polarisation augmente à  $-125 \text{ V}$  et  $-150 \text{ V}$ .

#### V.4.2.3. Analyse chimique des films polarisés

La composition chimique, déterminée par EDS, des films minces élaborés par pulvérisation magnétron pour différentes tensions de polarisation est présentée dans le Tableau V.7.

Tableau V. 7. Composition chimique des films minces élaborés pour différentes tensions de polarisation.

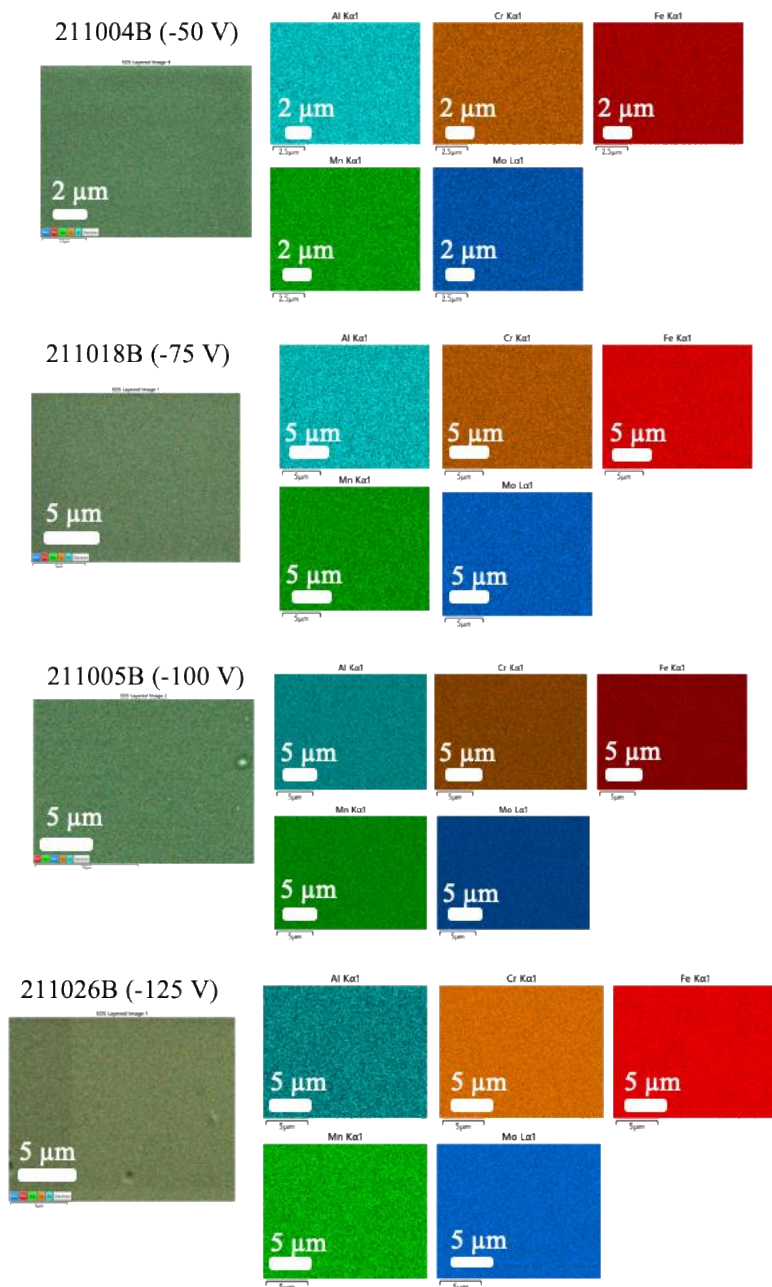
Éléments chimiques (%at.)	Al	Cr	Fe	Mn	Mo
201130B (0 V)	16,7	23,6	35,6	17,5	6,6
211004B (- 50 V)	16,4	23,2	35,7	18,1	6,6
211018B (- 75 V)	10,1	26,9	41,2	14,2	7,6
211005B (- 100 V)	8,6	28,1	43,0	12,4	7,9
211026B (- 125 V)	1,8	33,3	48,7	4,3	11,9
211006B (- 150 V)	2,2	32,9	48,9	5,2	10,8

Les échantillons déposés à 0 V et  $-50 \text{ V}$  (201130B et 211004B) présentent des compositions chimiques proches de celle de la cible B. En revanche, au-delà de  $-50 \text{ V}$  la composition chimique des films est différente de celle de la cible B. Ainsi, nous constatons une diminution de la concentration atomique en Al et Mn, et une augmentation de la concentration atomique en Fe, Cr et Mo.



Ces variations de composition chimique s'accroissent avec l'augmentation de la polarisation. Elles peuvent être liées, d'une part aux différentes masses des atomes qui composent la cible, et d'autre part au phénomène de pulvérisation préférentielle des éléments du dépôts [35-38].

Les cartographies EDS réalisées sur ces films sont présentées ci-dessous (Figure V.19). Les analyses EDS ont mis en évidence une bonne homogénéité chimique de tous les dépôts de (-50 V à -150 V). À l'échelle du MEB, aucune ségrégation chimique n'a été décelée.



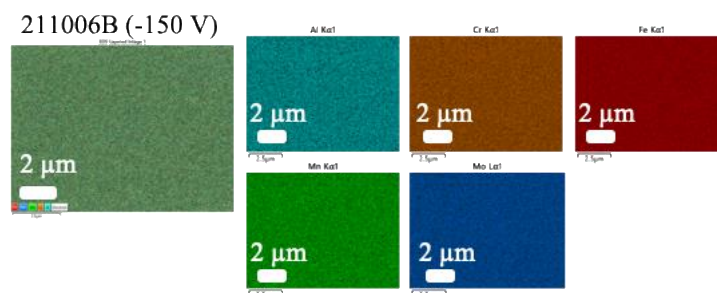


Figure V. 19. Cartographies chimiques (MEB-EDS) en surface des films 211004B (-50 V), 211018B (-75 V), 211005B (-100 V), 211026B (-125 V) et 211006B (-150 V).

### V.4.3. Discussion

Dans cette étude, des revêtements minces ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. Les paramètres de dépôt ont été modifiés pour améliorer la cristallinité des films. La chauffe du substrat à 100 °C et 200 °C pendant la pulvérisation n'a apporté aucune amélioration structurale. Les dépôts sont identiques à ceux obtenus à température ambiante. Ainsi, pour avoir un rapport  $T_S/T_F > 0,4$  (voir discussion V.4), il faudrait chauffer le substrat au-delà de 450 °C pour espérer avoir une croissance cristalline correspondant à la zone II du MZS de Mahieu, Figure V.15. Nous n'avons pas pu aller au-delà de 200 °C pour vérifier cette température (450 °C) car le système de chauffage du substrat de la machine de pulvérisation ne peut pas excéder les 200 °C.

La polarisation du substrat au-delà de - 50 V entraîne la cristallisation des films dans une structure CC ( $a = 8,90 - 8,95 \text{ \AA}$ , groupe d'espace I-43m). Une amélioration de la cristallinité est donc obtenue. Cependant, la composition chimique des dépôts est homogène mais très différente de celle attendue (identique à celle de la cible B). Ainsi la teneur en Al et en Mn diminue considérablement avec l'augmentation de la tension de polarisation (Tableau V.7), tandis que celle en Fe, Cr et Mo augmente (Tableau V.7). Il y a donc une influence de la polarisation du substrat sur la composition chimique des films. Dans la littérature, des auteurs [35-38] ont montré que l'influence de la polarisation sur la composition chimique des films peut être attribuée à la pulvérisation préférentielle et à la différence de masse atomique des éléments chimiques du film en croissance.

En effet, la pulvérisation préférentielle des films en croissance est due à l'application d'une tension de polarisation négative au niveau du substrat. Cette polarisation va attirer les ions  $Ar^+$  de plus haute énergie vers le substrat, ce qui va engendrer une pulvérisation préférentielle des

atomes du film en croissance. Ce phénomène de pulvérisation préférentielle provoque une rétrodiffusion des atomes les plus légers tels que l'Al mais éjecte également les atomes ayant une faible énergie de liaison de surface comme le Mn [35,36,38].

Ainsi, une simulation avec le logiciel TRIM (SRIM) [39] a été réalisée pour étudier la nature des atomes pulvérisés du film en croissance en fonction de l'énergie des ions incidents  $Ar^+$ . Les différents coefficients de pulvérisation ( $S_y$ ) des éléments chimiques ont été normalisés par rapport à la teneur de l'élément dans la cible, Figure V.20.

Le coefficient (ou rendement) de pulvérisation d'un atome  $S_y(a)$  est le nombre d'atomes éjectés par ion incident et est défini par :

$$S_y(a) = \frac{C m_i m_a}{(m_i + m_a)^2} \frac{E_{ion\ incident}}{E_l} \quad (Eq\ 13)$$

avec  $m_i$  et  $m_a$  les masses respectives de l'ion incident ( $Ar^+$ ) et de l'atome de la cible.  $E_l$  est l'énergie de liaison de surface de l'atome dans la cible et  $C = \frac{4\rho}{3\pi^2}$  où  $\rho$  est un paramètre proportionnel au rapport des masses  $m_a/m_i$ . Cette formule du coefficient de pulvérisation est généralement utilisée pour de faibles gammes d'énergie d'ions incidents.

Les détails des calculs, les valeurs entrées par nos soins et celles considérées par le logiciel SRIM lors de la simulation sont présentés dans l'Annexe 3.

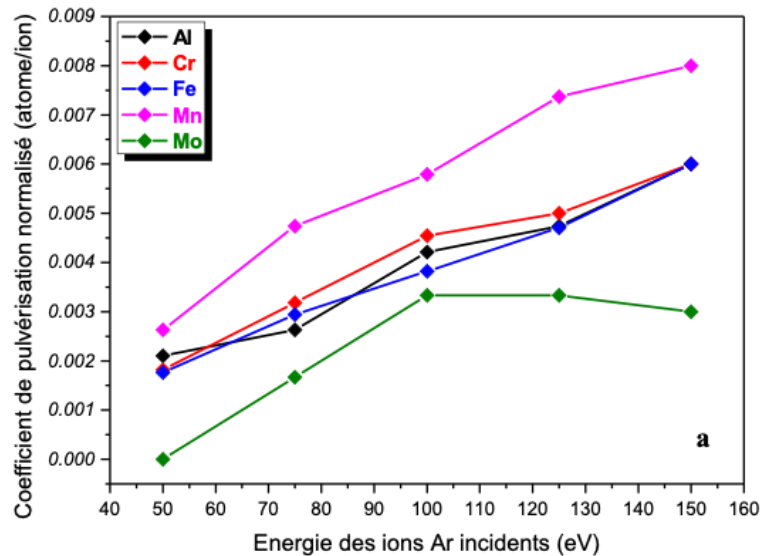


Figure V. 20. Évolution des coefficients de pulvérisation des différents éléments chimiques en fonction de l'énergie des ions  $Ar^+$ .

Sur la [Figure V.20](#), nous remarquons que, lorsque l'énergie des ions  $Ar^+$  augmente, la pulvérisation du Mn augmente plus vite, celles du Fe, Cr et Al évoluent sensiblement de la même façon et celle du Mo cesse d'augmenter pour chuter faiblement au-dessus de  $-100$  V. Ainsi, nous pouvons déduire de ces observations que la diminution importante de la teneur en Mn dans les films avec l'augmentation de la polarisation est due à la pulvérisation préférentielle de ce dernier dans les dépôts en croissance, [Tableau V.7](#). En effet, la pulvérisation préférentielle du Mn est liée à sa faible valeur d'énergie de liaison surfacique (2,98 eV) par rapport aux éléments Al, Cr, Fe et Mo (respectivement 3,36 eV, 4,12 eV et 6,83 eV).

Yu et *al.* [35] ont élaboré des films AHE CrNbSiTiZr par pulvérisation magnétron radiofréquence (RF) avec différentes tensions de polarisation. Ils ont constaté une diminution de la teneur en Si dans le dépôt lorsque la polarisation augmente. Ceci a été attribué à la faible masse atomique du Si par rapport aux autres éléments chimiques de l'alliage (CrNbSiTiZr).

La diminution de la teneur en Al dans nos dépôts avec l'augmentation de la tension de polarisation peut s'expliquer par la différence de masse atomique entre l'Al et les autres éléments du film. En effet, l'Al est l'élément le plus léger ([Tableau V.8](#)) et ayant le plus grand rayon atomique parmi les éléments de l'alliage. Ainsi, ces atomes, plus léger et plus gros, sont facilement déviés par les atomes plus lourds lors de collisions entre atomes durant leur transport de la cible vers le substrat. De même, le nombre d'atomes repulvérisés augmente avec la tension de polarisation. Ces atomes repulvérisés (au niveau de la couche) font écran aux atomes d'Al, arrivant vers le dépôt, pour les dévier du substrat. La déviation de ces derniers augmente donc avec la polarisation du substrat. De ce fait, les atomes d'Al sont deux fois déviés, une fois durant le transport de la cible vers le substrat et une deuxième fois par les atomes repulvérisés au niveau de la couche en croissance.

*Tableau V. 8. Les unités de masse atomique (uma) des différents éléments chimiques de l'alliage.*

Éléments chimiques	Al	Cr	Fe	Mn	Mo
Masse atomique (uma)	27	52	56	55	96

Ces résultats confortent les affirmations des auteurs [35-38] qui attribuent la variation de la composition chimique dans les films lorsque la tension de polarisation augmente au phénomène

de pulvérisation préférentielle et à la différence de masse entre les atomes. La disparition des pics observée au-delà de  $-100$  V dans le diffractogramme RX, [Figure V.18 \(b\)](#), pourrait être liée à la diminution de la taille de cristallites qui entraîne un élargissement des pics et une diminution de l'intensité de ces derniers.

Une influence de la tension de polarisation sur la vitesse de dépôt des films a été mise en évidence. Cette dernière diminue avec l'augmentation de la polarisation. Ceci peut être attribué à la densification et au phénomène de pulvérisation préférentielle des films [\[16,35,38\]](#). Ainsi, l'avantage de la polarisation est d'augmenter le flux d'ions énergétiques arrivant sur le substrat. Ceci permet d'améliorer la densité des films par rapport à ceux obtenus sans polarisation. De plus, la polarisation peut entraîner la pulvérisation d'une fraction importante de la couche déposée en éjectant les atomes de faibles énergies de liaisons surfacique. La combinaison de ces deux phénomènes (densification et pulvérisation préférentielle) conduit à une diminution de l'épaisseur du film et par conséquent de la vitesse de dépôt.

## Conclusion et perspectives

Les revêtements élaborés dans cette étude sont de structure nanocristalline CC. Ceux issus de la cible A sont sursaturée en carbone. Le carbone provient de la matrice de broyage et de l'ajout d'acide stéarique pour limiter le collage de la poudre lors de la mécanosynthèse. La structure des dépôts est colonnaire et leurs compositions chimiques sont homogènes et identiques à celles des cibles. De plus, une bonne stabilité thermique structurale et microstructurale jusqu'à 800 °C pour un maintien de 72h sous argon a été constatée. Les études menées pour améliorer la cristallinité des films issus de la cible B n'ont montré aucune évolution structurale lorsque le substrat est chauffé jusqu'à 200 °C pendant la pulvérisation. En revanche, l'application d'une tension de polarisation au substrat, au-delà de - 50 V, jusqu'à - 150 V, améliore grandement la cristallinité des films. Ainsi, ces films cristallisent dans une structure nanocristalline CC ( $a = 8,90 - 8,95 \text{ \AA}$ , groupe d'espace I-43m). La taille des cristallites est 26 nm pour les dépôts élaborés à - 75 V et - 100 V. Elle diminue de moitié pour les dépôts obtenus au-delà de - 100 V. Cependant, la composition chimique de ces dépôts est différente de celle attendue. Nous avons noté, dans ces dépôts, une diminution de la teneur en Mn et en Al et une augmentation du Fe, Cr et Mo avec l'augmentation de la polarisation. En revanche, au-delà de - 100 V la concentration de Fe et Cr se stabilise mais celle du Mo augmente légèrement. Ces variations chimiques dans les dépôts sont liées à une pulvérisation préférentielle des éléments chimiques de la couche en croissance et à la différence de masse atomique de l'Al par rapport aux autres éléments de l'alliage.

Ainsi, une incidence de la polarisation du substrat sur la microstructure des films a été mise en évidence. La cristallinité des films au-delà de - 50 V peut être liée soit la polarisation du substrat, soit à la composition chimique des dépôts. Cependant, à ce stade de l'étude, nous ne sommes pas en mesure de conclure. Des expériences complémentaires seront réalisées ultérieurement pour y apporter une réponse. En effet, des cibles de compositions chimiques identiques à celles des dépôts de polarisation supérieure à - 50 V seront fabriquées. Elles seront pulvérisées sans appliquer de polarisation au substrat et la structure des films déposés sera étudiée et comparée aux résultats précédemment obtenus. Les résultats de ces études ne sont pas présentés dans ce travail de thèse. De plus, la caractérisation des dépôts polarisés n'a pas été approfondie en raison de la réception tardive des échantillons de la part des partenaires.

Dans la deuxième partie de ce chapitre les films obtenus lors des premières campagnes d'élaboration sont présentés. Il s'agit des dépôts AHE nanocristallins CC obtenus sans polarisation du substrat à partir de la cible A et de la cible B, [Tableau V.1](#), dont la composition chimique est identique à celles des cibles. La résistance à la corrosion et les propriétés tribomécaniques de ces dépôts sont évaluées.

## **Deuxième partie : Évaluation de la résistance à la corrosion et des propriétés tribo-mécaniques des films minces AHE.**

Dans cette partie, la résistance à la corrosion des dépôts issus de la cible A et de la cible B a été évaluée dans un brouillard salin pendant au maximum 29 jours. De plus, les performances tribo-mécaniques des films ont été également déterminées.

### **V.5. Résistance à la corrosion**

Le test du brouillard salin permet d'évaluer la résistance à la corrosion de matériaux métalliques avec ou sans revêtement de protection contre la corrosion. Ainsi la résistance à la corrosion des revêtements AHE minces déposés sur wafer de Si (190830A et 191114B) et sur substrat acier (190830A et 200925B) a été étudiée par cette technique chez nos partenaires Belges (Materia Nova). Les échantillons sont immergés dans le brouillard salin, pendant des durées allant de 0 à 2h pour le film déposé sur substrat acier et jusqu'à 29 jours pour les dépôts sur wafer de silicium.

Les vues superficielles des films après le test en brouillard salin mené sur différents dépôts sont rassemblées sur la [Figure V.21](#) ci-dessous.















Temps de maintien	190830A sur acier	200925B sur acier
0h		
1h		
2h		
Temps de maintien	190830A sur wafer de Si	191114B sur wafer de Si
0h		
2h		
18j		
29j	<b>Pas de changement par rapport à 0h</b>	

Figure V. 21. Surface des films AHE déposés sur acier ou wafer de Si après test en brouillard salin de : 0h – 2h pour les dépôts sur acier et de 0h – 29j pour les dépôts sur wafer de Si.

L'observation à l'œil nu des revêtements déposés sur acier met en évidence une oxydation (apparition de rouille) après seulement 1h d'immersion. Au bout de 2h d'immersion, la rouille s'étend à la surface des dépôts et couvre presque totalement celui-ci. Cette corrosion est globalement uniforme. La rouille provient du substrat en acier, ce qui montre que la corrosion se fait au niveau du substrat en acier. La structure colonnaire des dépôts, qui leur confère une

microstructure poreuse (comme observé au MEB) est responsable de la remontée de la rouille à travers le revêtement jusqu'à la surface et de la non-protection du substrat. Le film PVD ne protège pas le substrat des attaques chimiques. En revanche, de bons résultats ont été obtenus pour les dépôts sur wafer de silicium. Aucune dissolution du revêtement n'a été observée après 29 jours d'immersion en brouillard salin.

La première information provenant de ce test en brouillard salin est que les films n'ont aucune efficacité vis-à-vis de la protection du substrat contre l'oxydation de ce dernier du fait de la porosité des films. De ce fait, les études sur la corrosion électrochimique, à savoir, la détermination du potentiel libre et du potentiel dynamique des revêtements qui étaient programmées dans cette thèse ne seront pas réalisées. En effet, il est difficile de mesurer le potentiel de corrosion du film sans avoir la contribution du potentiel de corrosion du substrat superposée à ce dernier. De plus, lors des tests de corrosion électrochimique, les dépôts sur substrat Si se sont décollés complètement quelques heures après leur immersion dans l'électrolyte.

Pour parer à cela, l'amélioration des conditions de dépôts est nécessaire pour avoir des dépôts plus denses et ainsi éviter l'infiltration rapide de la solution corrosive dans le film jusqu'à l'interface film/substrat. De plus, des dépôts sans défaut (fissure, porosité), dotés d'une bonne adhérence sont nécessaires pour éviter le décollement du film dans l'électrolyte durant les essais de corrosion.

#### **V.6. Propriétés mécaniques et tribologiques des films AHE**

Les essais mécaniques ont été réalisés par nos partenaires au projet (LAMIH, UPHF - Valenciennes). Le but est de tester et de comparer les caractéristiques tribo-mécaniques des deux revêtements. Ainsi, des tests d'adhérence (par nanoscratch), de nano-dureté et d'usure ont été réalisés sur les dépôts.

### V.6.1. Tests d'adhérence

Les résultats des tests d'adhérence des revêtements sont présentés sur les Figure V.22 et V.23. La Figure V.22 regroupe les images MEB (a et d), celles de profilométrie optique 2D (b et e) ainsi que le profil linéaire (c et f) pour un essai représentatif parmi cinq essais pour chaque type de revêtement. La Figure V.23 met en évidence les enregistrements de la force normale ( $F_N$ ), la force tangentielle ( $F_T$ ) et le coefficient de friction ( $F$ ) en fonction du déplacement latéral de l'indenteur.

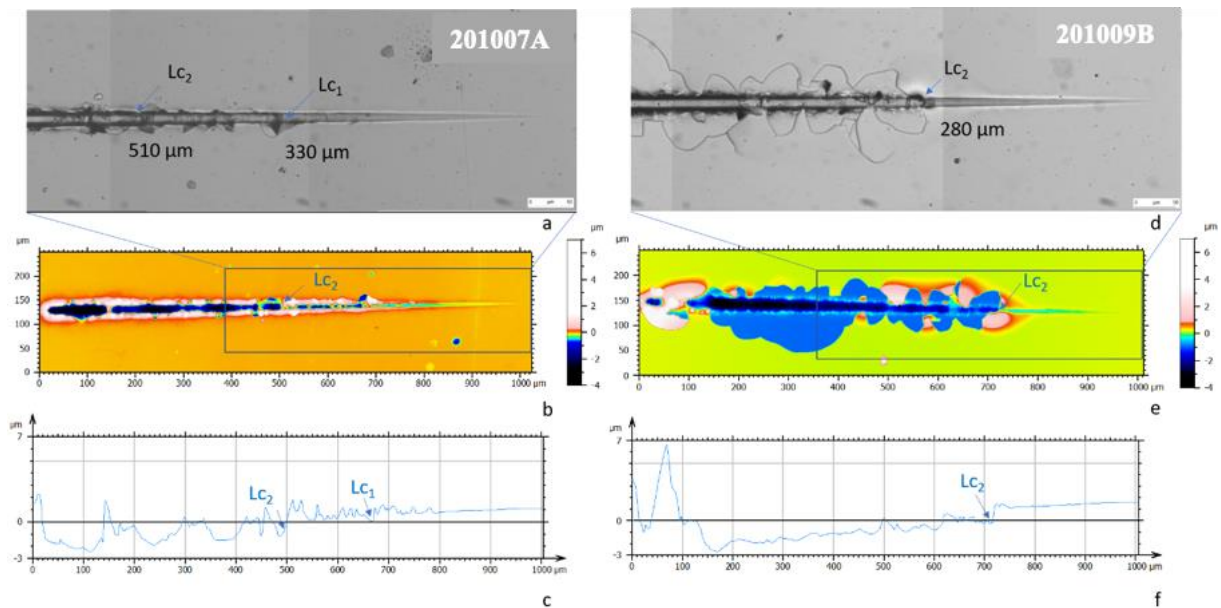


Figure V. 22. Tests d'adhérence des revêtements AHE 201007A (a, b et c) et 201009B (d, e et f). Images MEB (a et b), de profilométrie optique 2D (c et d), et du profil linéaire (e et f).

Les charges critiques ( $Lc_1$  et  $Lc_2$ ) ont été déterminées à partir d'une analyse combinée basée sur le graphique montrant  $F_N$ ,  $F_T$  et  $F$  (Figure V.23), ainsi qu'à partir des traces de rayure (Figure V.22). La charge  $Lc_1$  est relative à la charge pour laquelle la première fissuration ou « écaillage partiel » est observée et  $Lc_2$  est la charge à laquelle se produit la rupture complète (ou arrachement) du revêtement [40,41].

Ces valeurs de charge critique correspondent à l'apparition des grandes fluctuations des coefficients de friction observées sur la Figure V.23 (a et b).

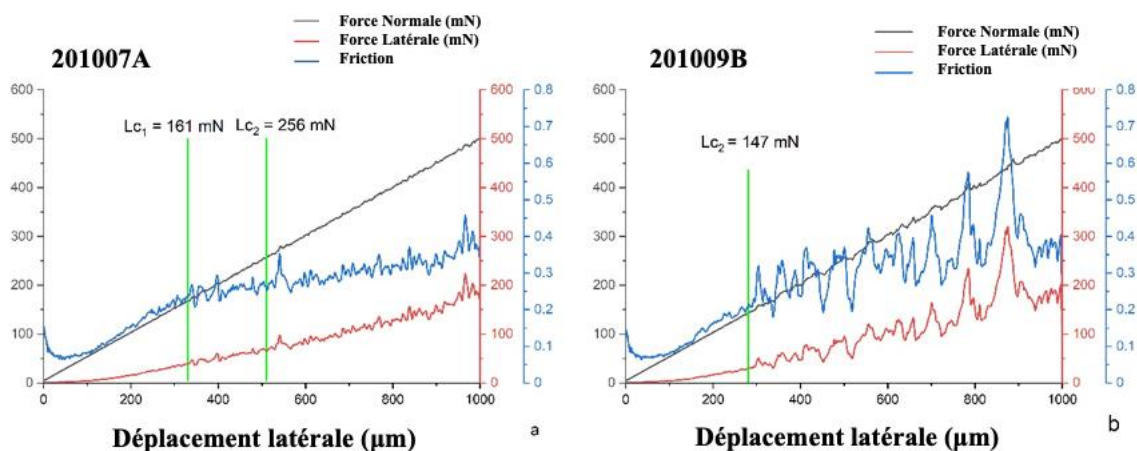


Figure V. 23. Courbes représentatives des forces normale, tangentielle et de la friction en fonction du déplacement latéral lors d'essais d'adhérence sur les revêtements (a) 201007A et (b) 201009B.

Pour le film 201007A, une première rupture (ou un écaillage local) a été observée pour une charge moyenne de 161 mN ( $L_{c1}$ ) correspondant à une longueur de rayure de 330  $\mu\text{m}$ . Ensuite, un endommagement complet du revêtement a été observé pour une charge moyenne de 256 mN ( $L_{c2}$ ) correspondant à une longueur de rayure de 510  $\mu\text{m}$ .

Pour le revêtement 201009B, la charge critique  $L_{c1}$  n'a pas pu être identifiée ; seule la charge critique  $L_{c2}$  a pu être quantifiée et sa valeur est approximativement de 147 mN pour une longueur de rayure de 280  $\mu\text{m}$ .

À partir de ces observations, nous avons remarqué que l'adhérence des dépôts au substrat est faible. Cependant, le revêtement 201007A présente une adhérence relativement meilleure que le revêtement 201009B.

## V.6.2. Tests de dureté et résistance à l'usure

Le Tableau V.9 regroupe les valeurs des propriétés mécaniques obtenues pour les revêtements 201007A et 201009B. Les valeurs de nano-dureté ( $H$ ) des revêtements 201007A et 201009B sont respectivement de 8,7 GPa et 7,4 GPa. Les modules d'élasticité réduit ( $E_r$ ) valent respectivement 180 GPa et 173 GPa pour les films 201007A et 201009B.

Tableau V. 9. Valeurs des propriétés mécaniques des revêtements 201007A et 201009B.  $H$  et  $E_r$  en GPa correspondant respectivement à la dureté et au module d'élasticité.

Revêtement	H (GPa)	$E_r$ (GPa)	$H/E_r$	$H^3/E_r^2$ (GPa)
201007A	$8,65 \pm 0,26$	$180 \pm 6$	0,048	0,020
201109B	$7,43 \pm 0,27$	$173 \pm 6$	0,043	0,014

La dureté et le module d'élasticité sont des paramètres souvent utilisés pour définir la résistance à l'usure des matériaux. Ainsi, une dureté plus élevée signifie une meilleure résistance à l'usure. Les rapports  $H/E_r$  et  $H^3/E_r^2$  ont été proposés par plusieurs auteurs [42-44] à titre indicatif pour caractériser la résistance à l'usure des matériaux. Ainsi,  $H/E_r$  est relatif à la déformation élastique jusqu'à la rupture et  $H^3/E_r^2$  en GPa est relatif à la capacité de résister à la déformation plastique. Dans ce travail, ces rapports ont été utilisés afin de comparer la capacité à la résistance à l'usure des films minces AHE.

Le [Tableau V.9](#) présente les rapports  $H/E_r$  et  $H^3/E_r^2$  des films 201007A et 201009B. Ainsi, les rapports  $H/E_r$  et  $H^3/E_r^2$  sont plus élevés pour le revêtement 201007A de 12 % et de 43 %, respectivement par rapport au revêtement 201009B. Ces résultats indiquent que le films 201007A présentent une meilleure résistance à l'usure que film 201009B.

Pour confirmer les résultats précédant, des essais tribologiques ont été réalisés sur les revêtements afin de caractériser leurs propriétés d'usure. Ces dernières ont été caractérisées par le coefficient de frottement  $\mu_A$  et le taux d'usure. Les tests d'usure ont été effectués en mouvement alternatif pour une charge appliquée de 1 N et un temps d'essai de 1000 s (correspondant à une distance de glissement de 10 m). Les courbes représentatives des coefficients de frottement sur ces dépôts sont présentées sur la [Figure V.24](#).

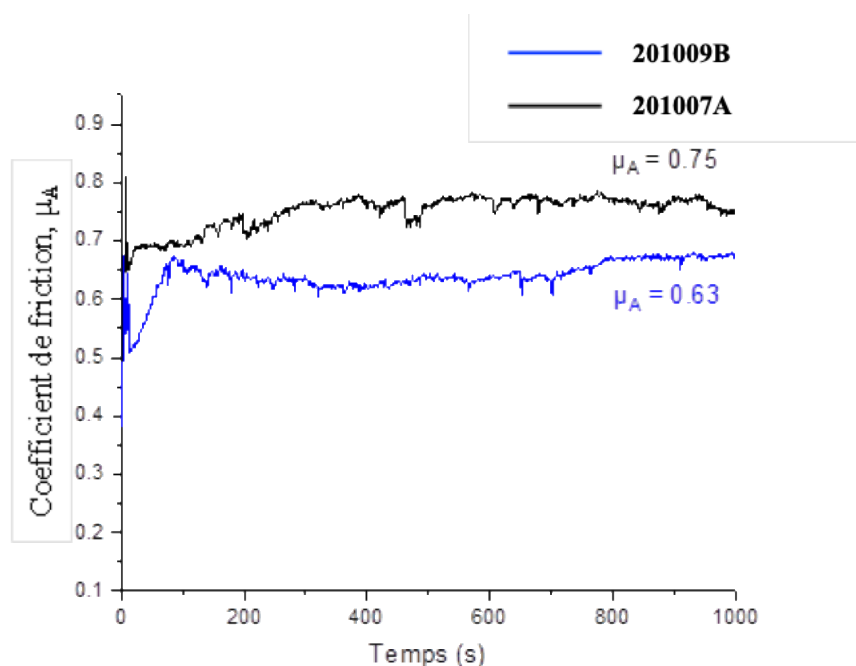


Figure V. 24. Courbes représentatives des coefficients de frottement des revêtements PVD 201007A et 201009B testés avec des billes d'alumine ( $Al_2O_3$ ).

Pour le revêtement 201007A aucune phase de rodage n'a été observée. Le rodage correspond à la partie non linéaire, Figure V.24, durant laquelle les surfaces s'accommodent. Une fois les surfaces rodées, la courbe d'usure croît linéairement. La valeur moyenne du coefficient de frottement déterminée entre 58 s et 1000 s est  $\mu_A = 0,75$ .

En revanche, le revêtement 201009B présente une phase de rodage jusqu'à environ 90 s. La valeur moyenne du coefficient de frottement déterminée entre 90 s et 1000 s est  $\mu_A = 0,63$ .

De faibles fluctuations du coefficient de frottement ont été observées pour les deux dépôts. Ces petites fluctuations pourraient être attribuées à la présence de particules d'usure formées pendant l'essai.

La Figure V.25 met en évidence une trace d'usure représentative parmi trois observations réalisées sur chaque revêtement. Les observations sont réalisées à partir d'images topographiques 3D (a et d), 2D (b et e), et des profils moyens de l'usure de chaque dépôt (c et f).



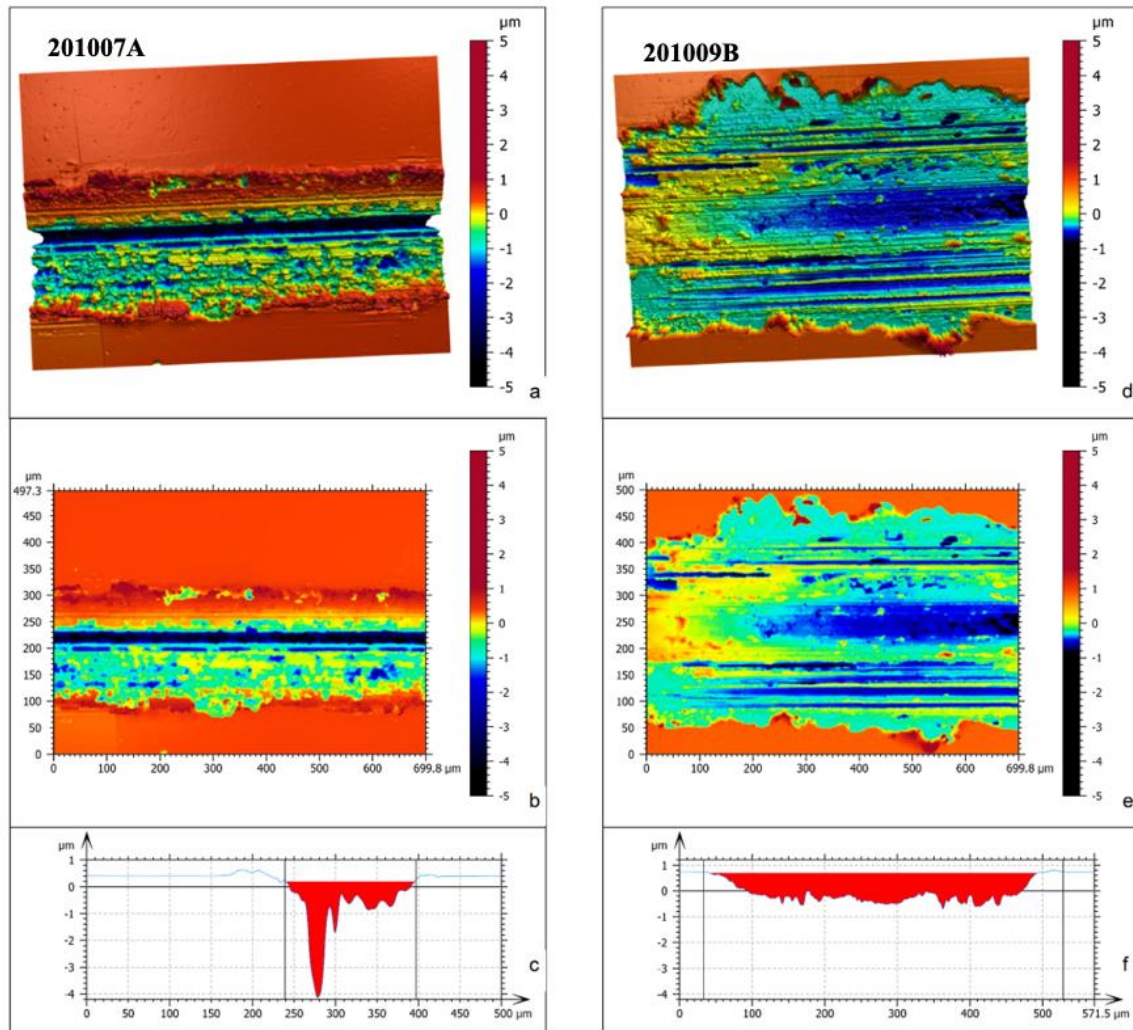


Figure V. 25. Images topographiques des traces d'usure obtenues par profilométrie optique à la surface du revêtement 201007A : image 3D (a), image 2D (b), et profil d'usure de la section transversale (c). Idem pour le revêtement 201009B (d, e et f).

Les traces d'usure ont été analysées après avoir éliminé les débris à l'aide d'un jet d'air comprimé. Ces observations sont effectuées sur la longueur de la trace d'usure sans tenir compte des derniers 100  $\mu\text{m}$  à chaque extrémité de la trace.

Le volume perdu ( $V_P$ ) a été déterminé à partir de la moyenne des aires de la section transversale (A) de la trace d'usure, correspondant à la zone rouge dans les profils, Figure V.25 (c et f), et en le multipliant par la longueur de course (2 mm), Tableau II.10, section II.6 chapitre II. Les valeurs du taux d'usure spécifique (k) et du coefficient d'usure d'Archard (K) sont présentées dans le Tableau V.9.

L'analyse des résultats des tests d'usure a montré que le film 201009B a un volume perdu ( $V_P$ ) et un taux d'usure spécifique ( $k$ ) de 147 % plus élevés que ceux du film 201007A. En ce qui concerne le coefficient d'usure d'Archard ( $K$ ), nous avons noté une valeur de 112 % plus élevée pour le film 201009B par rapport au 201007A. Les valeurs des coefficients d'usure d'Archard ( $K$ ) des deux dépôts sont de l'ordre de  $10^{-4}$ . Cet ordre de grandeur correspond à la limite de la transition entre l'usure « légère » et l'usure « sévère » pour un glissement non lubrifié, [18]. Ces régimes d'usure « légère » et « sévère » distincts correspondent à des valeurs de  $K$  inférieures ou supérieures à  $10^{-4}$ , respectivement. L'usure « sévère » est associée à des pertes de matière plus importantes (gros débris) tandis que l'usure « légère » est associée à des pertes de matière plus faibles (débris plus fins).

Tableau V. 10. Caractéristiques tribologiques des revêtements PVD 201007A et 201009B.  $V_P$  ( $\text{mm}^3$ ) est le volume de matière perdu,  $k$  est le taux d'usure spécifique ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ),  $K$  est le coefficient d'Archard et  $\mu_A$  le coefficient de frottement.

HEF	$V_P$ ( $\text{mm}^3$ ) x $10^{-4}$	$k$ ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) x $10^{-5}$	$K$ x $10^{-4}$	$\mu_A$
201007A	$3,33 \pm 0,56$	$3,33 \pm 0,19$	2,88	0,75
201009B	$8,23 \pm 0,21$	$8,23 \pm 0,07$	6,11	0,63

L'observation des images topographiques Figure V.25 (a, b) pour le film 201007A et Figure V.25 (d, e) pour le film 201009B met en évidence des sillons prononcés et parallèles à la direction de glissement. La profondeur des traces d'usure pour les deux revêtements est d'environ  $1,2 \mu\text{m}$ , ce qui indique que l'usure a atteint le substrat. Les sillons sont plus accentués pour le revêtement 201009B. De plus, la trace d'usure sur ce dépôt est plus large que celle observée pour le dépôt 201007A.

Un sillon de  $4 \mu\text{m}$  de profondeur a été également observé pour le revêtement 201007A. Ceci est probablement causé par le frottement d'une particule dure du matériau de revêtement qui s'est détachée sur le substrat.



La Figure V.26 met en évidence la morphologie des traces d'usure des films 201007A (a, b et c) et 201009B (d, e et f) observée au MEB. Les traces d'usure observées pour les deux revêtements sont typiques d'un mécanisme à prédominance d' « usure abrasive ». L'usure abrasive est un phénomène mécanique qui représente l'endommagement des surfaces par des aspérités (abrasion à deux corps) ou des particules « dures » (abrasion à trois corps). Pour les matériaux ductiles le labourage (déplacement de matière et formation de bourrelets) est l'endommagement prédominant alors que dans les matériaux fragiles l'enlèvement de matière est prédominant. Pour les deux revêtements, nous remarquons la présence de petits débris causés par le frottement de la bille d'alumine Figure V.26 (c et f).

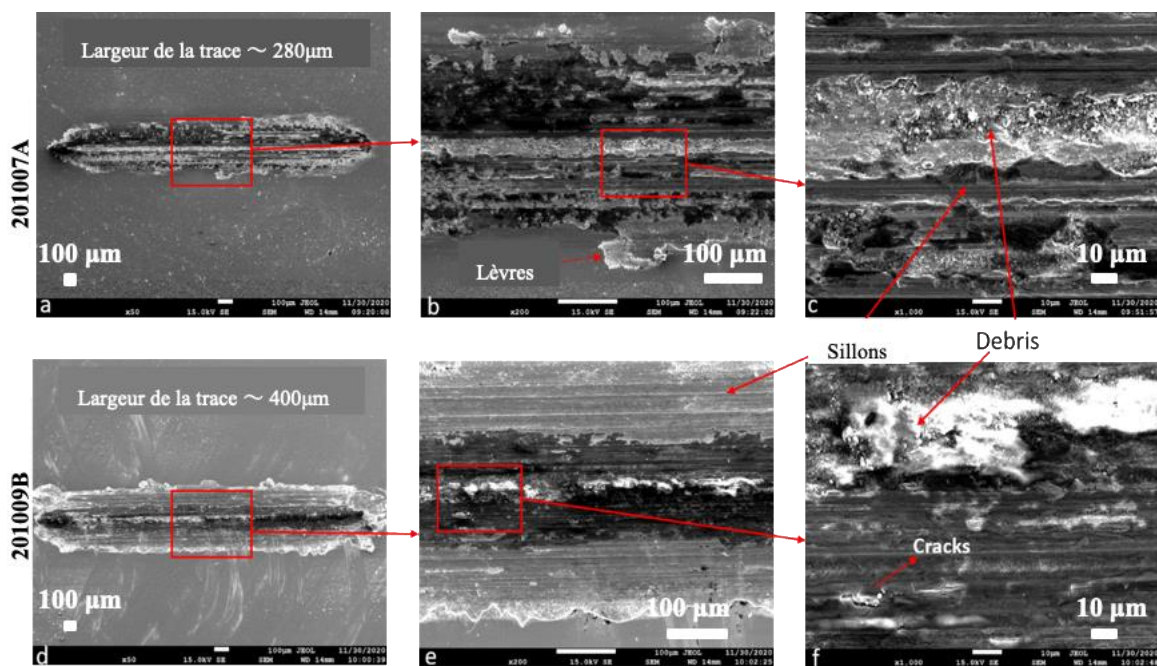


Figure V. 26. Morphologie des traces d'usure observées par MEB pour les revêtements 201007A (a, b et c) et 201009B (d, e et f).

Les cartographies EDS menées sur les traces d'usure sont présentées sur la [Figure V.27](#). Nous constatons la présence préférentielle d'oxygène sur toute la longueur de la piste d'usure du revêtement 201007A, alors que pour le film 201009B la présence d'oxygène n'est observée qu'au centre de la trace. Cette observation confirme la présence de « tribo-oxydation » pendant le test. Cette couche d'oxyde formée est très fragile et elle se fragmente en raison du glissement répétitif de la bille.

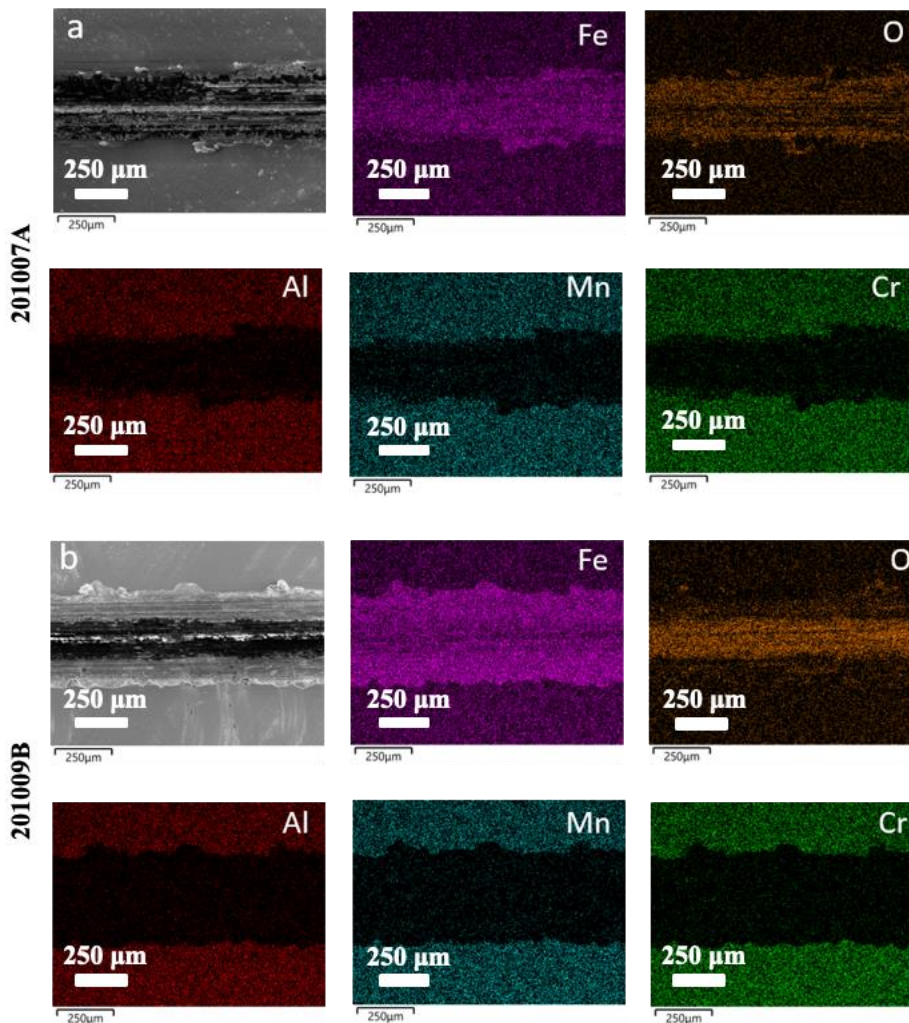


Figure V. 27. Cartographies EDS des traces d'usure pour les revêtements : (a) 201007A et (b) 201009B.

Les cartographies MEB-EDS réalisées à la surface des billes d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilisées pour les tests d'usure sont présentées sur la Figure V.28. Nous remarquons des traces d'usure sur les billes. Le frottement de ces billes est responsable des sillons profonds observés dans les traces d'usure des dépôts, ce qui entraîne également le collage de la couche superficielle du revêtement à la surface des billes.

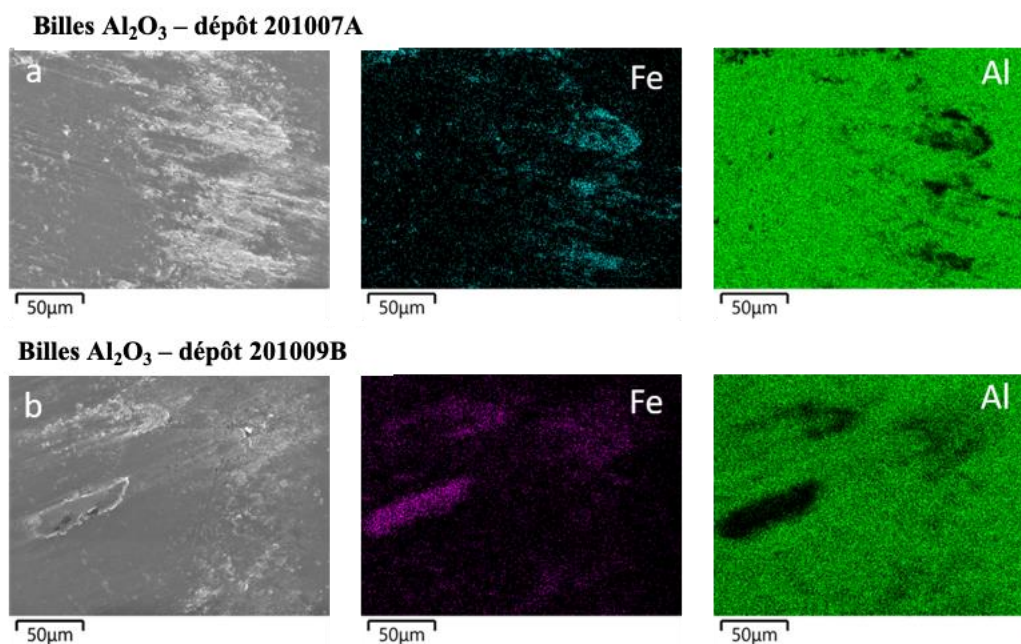


Figure V. 28. Cartographies MEB-EDS réalisées en surface des billes d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilisées pour les tests d'usure sur les films (a) 201007A et (b) 201009B.

### V.6.3. Synthèse

Les performances tribo-mécaniques et la résistance à la corrosion des films élaborés à partir de la cible A et de la cible B ont été évaluées par nos partenaires Belges (Materia Nova et Français (LAMIH, Valenciennes)).

Les tests de résistance à la corrosion des films déposés sur acier ont révélé la présence de rouille après 1h d'immersion. Cette rouille se forme d'une manière quasi-uniforme sur tout le dépôt. La corrosion observée est celle du substrat. En effet, le caractère poreux et colonnaire des films permet au milieu corrosif d'atteindre le substrat.

En revanche, aucune corrosion ni dissolution n'a été observée dans les films déposés sur wafer de Si après 29 jours d'immersion. Ceci indique une bonne résistance à la corrosion de notre revêtement.

Les tests d'adhérence réalisés sur les dépôts ont mis en évidence des valeurs de charges critiques Lc1 de 161 mN et Lc2 de 256 mN pour le film issu de la cible A, alors que pour le film issu de la cible B seulement celle de Lc2 de 147 mN a été obtenue. La charge Lc1 est associée à la première fissuration (« écaillage partiel ») et la charge Lc2 est relative à la rupture complète du revêtement [40,41]. Ainsi, à partir de ces données de charges critiques (Lc1 et Lc2), le revêtement issu de la cible A présente une meilleure adhérence au substrat que le revêtement issu de la cible B.

Les valeurs de nano-dureté et de module d'élasticité réduit des revêtements ont révélé que les films issus de la cible A présentent de meilleures performances mécaniques que ceux issus de la cible B. En effet, pour une charge appliquée de 2 mN, le film 201007A présente une valeur de dureté (H) ~ 9 GPa et un module d'élasticité de 180 GPa, alors que le film 201009B présente une valeur de dureté de 7 GPa et un module d'élasticité de 173 GPa.

Enfin, les performances d'usure évaluées pour les films 201007A et 201009B ont mis en évidence des mécanismes d'usure abrasive et d'usure-oxydante. Les paramètres d'usure mesurés (Tableau V.9 et V.10) vont dans le sens d'une meilleure résistance à l'usure pour le revêtement 201007A comparé au 201009B. En effet,

- le volume perdu ( $V_P$ ) et le taux d'usure spécifique (k) du film 201009B sont 147 % plus élevés que ceux du film 201007A ;
- le coefficient d'usure d'Archard (K) est 112 % plus élevé dans le films 201009B ;
- et les rapports  $H/E_r$  et  $H^3/E_r^2$  sont plus élevés pour le revêtement 201007A de 12 % et de 43 %, respectivement par rapport au revêtement 201009B.

## V.7. Discussion

Les caractérisations mécaniques des deux types de dépôts ont révélé des valeurs de nano-duretés (H) et du module d'élasticité ( $E_r$ ) élevées, respectivement  $H = 9$  GPa et  $E_r = 180$  GPa pour les films de la cible A et pour les films de la cible B,  $H = 7$  GPa et  $E_r = 173$  GPa, respectivement. Il a été montré, dans de nombreuses études [45-48], que la dureté d'un matériau est principalement déterminée par sa nature cristalline intrinsèque et les systèmes de glissement (dislocations). Il existe alors une relation entre la microstructure et les propriétés des films. Ainsi, les valeurs de nano-dureté et du module d'élasticité réduit élevées, obtenues pour les deux films, peuvent être attribuées à leur structure nanocristalline CC. Selon la loi de Hall-



Petch qui relie la limite d'élasticité  $\sigma_y$  à la taille de grains  $d$  par la relation  $\sigma_y = \sigma_o + k_y d^{-1/2}$  ( $k_y$  est le facteur de Petch et  $\sigma_o$  est la contrainte interne). Cette loi indique que la taille de grains dans les alliages a une influence sur la dureté du matériau [45-49]. Ainsi, la dureté augmente lorsque la taille de grains diminue. Liao et *al.* [50] ont élaboré des films minces AHE CoCrFeNiAl<sub>0,3</sub> par pulvérisation magnétron. Ces films présentaient une structure nanocristalline CFC texturée suivant (111) et une phase nanocristalline minoritaire CC ordonnée. Les observations MET à haute résolution ont mis en évidence des nanocristaux de taille  $\sim 10$  nm et une phase amorphe dans les joints de grains. Ces films présentent un module d'élasticité élevé de 191 GPa (charge maximale de 500  $\mu$ N) identique à celui du même alliage massif. De même, une nano-dureté de 11,2 GPa soit quatre fois plus élevée que celui de son homologue massif, dont la taille de grain est de l'ordre du micromètre, a été mesurée. Ces excellentes propriétés mécaniques des films ont été attribuées à la taille nanocristalline. Ainsi, ce résultat illustre bien la loi de Hall-Petch sur l'évolution de la dureté des matériaux avec la taille de grains.

Par ailleurs, les valeurs de nano-dureté élevées des films issus de la cible A ( $H = 9$  GPa) par rapport à celles des films issus de la cible B ( $H = 7$  GPa) peuvent s'expliquer par le durcissement dû à l'insertion du carbone en solution solide. En effet, les dépôts issus de la cible A ont une teneur de 8 %at. de C, alors que ceux issus de la cible B n'en contiennent pas. Il est connu que les propriétés mécaniques, notamment la dureté d'un métal pur (ou alliage), augmentent avec la concentration en atomes d'impuretés (C, N, H, etc...) qui passent en solution solide [46]. Ainsi, dans le cas de l'existence de dislocations (cas des alliages classiques), les atomes de carbone ont tendance à diffuser vers les dislocations et vont créer autour de ces dernières des zones à forte teneur en carbone (appelé atmosphères de Cottrell) [46,48] de manière à réduire l'énergie de déformation du cristal, Figure V.29. Ce carbone devient alors un obstacle au glissement des dislocations et entraînent une augmentation de la limite d'élasticité. On pourrait donc imaginer que ce phénomène est à l'origine d'une dureté plus importante pour les revêtements obtenus avec la poudre A.

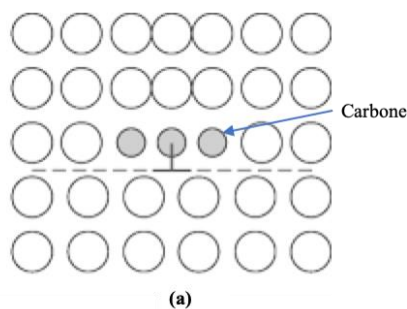


Figure V. 29. Emplacements possibles d'atomes de carbone par rapport à une dislocation.

V.G. Gryazno *et al.* [51,52] ont été les premiers à publier des résultats théoriques concernant le comportement des dislocations dans les nanoparticules de métaux purs (Fe, Al, Cu, Ni et W). Ils ont déterminé une taille critique des nanocristallites pour ces métaux en dessous de laquelle il n'y a pas de dislocation. De même, A.E. Ramanov [53] a montré par simulation que les nanograins de Fe, d'Al, de Cu, et de W de taille comprise entre 1 et 2 nm sont considérés comme exempts de dislocation (la formation de dislocation dans les matériaux nanocristallins est énergiquement défavorable). De ce fait, dans les films nanostructurés tels que les nôtres, la taille des nanocristaux est si petite (de l'ordre de 1 à 2 nm) qu'il n'y a sans doute pas de dislocations à l'intérieur des grains. Ainsi, la nano-dureté élevées des dépôts peut être attribuée à la structure nanocristalline des grains.

L'absence de dislocations dans un matériau (taille de grains très fine) est synonyme d'un changement de mécanisme de déformation qui s'opère alors par réarrangement des grains par glissement aux joints de grains. Un tel mécanisme correspond à des vitesses de déformation lentes et à des contraintes élevées, d'où des duretés importantes [49]. Ainsi, le mécanisme de déformation plastique par glissement aux joints de grains pourrait être proposé pour expliquer la nano-dureté élevée dans nos dépôts. En effet, le glissement entre les grains est gêné par la rugosité de ces derniers qui provoquent l'apparition de contraintes de frictions. La libération de ces dernières peut être favorisée par les dislocations structurelles présentes dans les joints de grains [49]. Le carbone présent dans la poudre A pourrait migrer au niveau de ces dislocations et donc augmenter la dureté des revêtements ainsi élaborés.

Cependant, nos dépôts ne présentant pas de dislocations à l'intérieur des grains (taille très petite des grains), le carbone en solution solide interstitielle dans les grains va imposer ainsi des contraintes de traction aux atomes environnants, Figure V.30. Il en résulte des interactions entre

le carbone et les atomes de l'alliage. Ceci va renforcer la structure du réseau et ainsi améliorer les propriétés mécaniques du film [46,47].

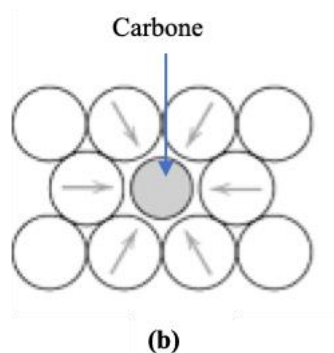


Figure V. 30. Représentation des contraintes de traction du réseau imposées aux atomes de l'alliage par un atome de carbone.

Par exemple, Medina *et al.* [6] ont élaboré des films AHE CoCrFeMnNi contenant 0, 6 et 11 % at. de C par co-pulvérisation magnétron d'une cible en graphite et d'une cible en poudres CoCrFeMnNi frittées. Les films sans C ont cristallisé dans deux structures : une phase nanocristalline CFC compacte et une phase intermétallique  $\chi$ . Ceux avec 6 et 11 at.% de C étaient amorphes et sursaturés en carbone. De plus, aucun carbure n'a été détecté par analyse XPS et par MET dans ces films. Ils ont constaté également une augmentation croissante de la nano-dureté des films avec la teneur en carbone. Les films sans C, avec 6 % at. de C et avec 11 % at. de C ont des nano-duretés de 8 GPa, 14 GPa et 16 GPa, respectivement.

L'évaluation de l'adhérence des deux types de films a révélé des modes de délamination différents. Ces modes de rupture ont été analysés à l'aide des modes d'endommagement de Bull [41]. Les films issus de la cible A ont un mode de rupture ductile. Ce type de délamination est caractérisé par des zones fissurées réduites, associées à des régions ébréchées ou écaillées plus petites [41]. Quant aux dépôts issus de la cible B, l'endommagement entraîne un écaillage au bord de la trace des rayures, engendrant la formation de fissures semi-circulaires se propageant sur les bords de la rayure (comme on peut l'observer sur la Figure V.22 (d et e)). Ce mode de délamination fragile, également appelé « en forme de rein », a été observé par Santiago *et al.* [54] lors d'un dépôt par HIPIMS (Pulvérisation Magnétron Impulsionnelle à Haute Puissance) de revêtements DLC (carbone sous forme de diamant amorphe). De même, S. Benayoun *et al.*

[55] ont également observé un mode de délamination fragile lors du rayage d'une couche dure (silice) sur un substrat ductile (acier inox).

Les dépôts ont une adhérence au substrat faible. Cependant, ceux issus de la cible A adhère mieux au substrat que ceux issus de la cible B. Ceci peut être lié aux meilleures propriétés mécaniques (faibles contraintes résiduelles) des films issus de la cible A par rapport à celles des films issus de la cible B.

Des mécanismes d'usure abrasive sévère et oxydante ont été mis en évidence dans les deux revêtements. L'usure par abrasion des dépôts est causée par les particules dures provenant des débris d'usure du film. Ces dernières pénètrent dans la surface des films et enlèvent de la matière en créant des empreintes (rainures ou sillons) sur le substrat. Des mécanismes d'usure similaires ont été observés dans d'autres revêtements AHE de structure CC [40,56] et des AHE massifs [57]. C. Sha et al. [42] ont observé des mécanismes d'usure abrasive et oxydante dans les films AHE FeMnNiCoCr) $N_x$  qui présentait des nano-duretés élevés (jusqu'à 17 GPa). Ces mécanismes d'usure sont similaires à ceux constatés dans nos dépôts.

Par ailleurs, la valeur plus élevée du coefficient de frottement ( $\mu_A = 0,75$ ) mesurée pour les films issus de la cible A par rapport à ceux issus de la cible B ( $\mu_A = 0,63$ ) peut s'expliquer comme suit :

- Dans le cas des films issus de la cible A, on constate la présence de sillons profonds (Figure V.25 (a)) sur le substrat, qu'on attribue à la présence de débris d'usure durs provenant du film durant l'essai de glissement.
- Dans le cas des films issus de la cible B, les débris ont été évacués de la trace, et donc, le frottement se fait sur le substrat.

Des valeurs de coefficient de frottement similaires à celles des deux dépôts ont été rapportées par K. Hiratsuka [58], dans le cas d'un essai d'usure en mouvement alternatif mené sur un alliage massif AHE CoCrFeNiMo<sub>0,2</sub> testé avec des billes d'acier.



## **Conclusion et perspectives**

Des films minces AHE nanocristallins CC ont été élaborés avec succès par pulvérisation magnétron à partir de la cible A et de la cible B. Ces dépôts ont une bonne résistance à la corrosion. Les films ne se corrodent pas lorsqu'ils sont immergés pendant 29 jours dans un brouillard salin. Cependant, ils ne protègent pas le substrat en acier en raison de leur porosité due à leur structure colonnaire.

L'évaluation des propriétés mécaniques a révélé que les films issus de la cible A ont des valeurs de nano-dureté et du module d'élasticité réduite ( $H = 9$  GPa et  $E_r = 180$  GPa, respectivement) plus élevées que celles issus de la cible B ( $H = 7$  GPa et  $E_r = 173$  GPa, respectivement). De même, les caractérisations tribologiques telles que l'adhérence et la résistance à l'usure ont révélé de meilleures performances pour les dépôts de la cible A.

Ces meilleures performances tribo-mécaniques des dépôts issus de la cible A par rapport à ceux issus de la cible B ont été attribuées à la présence de carbone (8 %at.) en solution solide interstitielle dans ces derniers.

En conclusion, ces revêtements ne sont pas appropriés si le but est de protéger le substrat des environnements corrosifs en raison de leur structure poreuse. De plus, malgré leurs bonnes propriétés mécaniques, l'adhérence des dépôts est faible et doit être améliorée.

En perspective, les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements peuvent être optimisées. La polarisation du substrat est une alternative pour modifier la cristallinité, augmenter la densité des films et améliorer leurs propriétés tribo-mécaniques. De plus, pour améliorer l'adhérence des films, une couche d'adhérence peut être au préalable prédéposée sur le substrat avant le dépôt du film.

## Références bibliographiques

- [1] Dolique V., Thomann A.-L., Brault P. and *al.*, Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis, *Surf. Coat. Tech.*, 204: 1989 – 1992 (2010).
- [2] Yurkova A.I., Cherniavsky V.V., Bolbut V. and *al.*, Structure formation and mechanical properties of the high entropy AlCuNiFeCr alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, 786:139 – 148 (2019).
- [3] Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S., Formation and stability of equiatomic and non equiatomic nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloy by mechanical alloying, *Metal. Mater. Trans., A*, 41: 2703 – 2709 (2010).
- [4] Feng X.B., Fu W., Zhang J.Y. and *al.*, Effects of nanotwins on the mechanical properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloy thin films, *Script. Mater.*, 139: 71 – 76 (2017).
- [5] Stasiak T., High Entropy Alloys with improved mechanical properties, Thèse de Doctorat Physique, Université de Lille, (2020).
- [6] Medina L.Z, Da Costa M.V.T., Paschalidou E.M. and *al.*, Enhancing corrosion resistance, hardness, and crack resistance in magnetron sputtered high entropy CoCrFeMnNi coatings by adding carbon, *Mater. Des.*, 205:109711(2021).
- [7] Suszko T., Gulbinski W., Morgiel J. and *al.*, Amorphous FeCrNi/a-C: H coatings with self- organized nanotubular structure, *Script. Mater.* 136, 24 – 28 (2017).
- [8] Nygren K., Andersson M., Höglström J., and *al.*, Influence of deposition temperature and amorphous carbon on microstructure and oxidation resistance of magnetron sputtered nanocomposite CrC films, *Appl. Surf. Sci.*, 305, 143 – 153 (2014),
- [9] Furlan A., Jansson U., Lu J. and *al.*, Structure and bonding in amorphous iron carbide thin films, *J. Phys. : Condensed Matter.*, 27 :1 (2015).
- [10] Dolique V., Thomann A.-L., Brault P. and *al.*, Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy, *Mater. Chem. Phys.*, 117: 142 – 147 (2009).
- [11] Rahil I., Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome, carbonitride et carbure de titane élaborés par pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat Mécanique et Matériaux, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers – ENSAM, Paris (2013).
- [12] Dirks A.G., Wolters R.A. and De Veirman A.E.M., Cross-sectional transmission electron microscopy

- studies of metallic multilayers, *Thin Solid Films*, 208 :181(1992).
- [13] Li W., Liu P. and Liaw P.K., Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review, *Mater. Res. Lett.*, 6:4, 199 – 229 (2018).
- [14] Zhang Y., *High-Entropy Materials: A Brief Introduction*, Springer Nature Singapore Pte Ltd., (2019).
- [15] Billard A. and Perry F., *Pulvérisation cathodique magnétron*, Techniques de l'ingénieur, Réf. M1654 V1(2005).
- [16] Seshan K., *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications*, 2nd ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, (2002).
- [17] S.-Y. Chang, Lin S.-Y., Huang Y.-C. and *al.*, Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)<sub>Nx</sub> multi-component coatings, *Surf. Coat. Tech.*, 204 :3307 – 3314 (2010).
- [18] Czichos H., Saito T., Smith L., *Handbook of Materials Measurement Methods*. Springer, 685. e-ISBN: 3-540-30300-6 (2006).
- [19] Gao M.C., Yeh J.W., Liaw P.K. and *al.*, *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, Switzerland, Springer, (2016).
- [20] Yan X.H., Li J.S., Zhang W.R and *al.*, A brief review of high entropy films, *Mater. Chem. Phys.* xxx, 1-8 (2017).
- [21] Shen W.J., Tsai M.H. and Yeh J.W., Machining Performance of Sputter-Deposited (Al<sub>0.34</sub>Cr<sub>0.22</sub>Nb<sub>0.11</sub>Si<sub>0.11</sub>Ti<sub>0.22</sub>)<sub>50</sub>N<sub>50</sub> High-Entropy Nitride Coatings, *Coatings*, 5, 312 – 325 (2015).
- [22] Huang P.K. and Yeh J.W., Inhibition of grain coarsening up to 1000 °C in (AlCrNbSiTiV)N superhard coatings, *Script. Mater.*, 62, 105 – 108 (2010).
- [23] Jansson U. and Lewin E., Carbon-containing multi-component thin films, *Thin Solid Films*, 688, 137411 (2019).
- [24] Jansson U. and Lewin E., Sputter deposition of transition-metal carbide films - A critical review from a chemical perspective, *Thin Solid Films*, 536, 1 – 24 (2013).
- [25] Fritze S., Malinovskis P., Riekehr L. and *al.*, Hard and crack resistant carbon supersaturated refractory nanostructured multicomponent coatings, *Sci. Rep.*, 8 (2018).
- [26] Hörz G., Lindenmaier K. and Klais R., High-temperature solid solubility limit of carbon in niobium and tantalum, *J. Less Comm. Metals*, 35, 97 – 105 (1974).

- [27] Thornton J.A., Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11, 666 (1974).
- [28] Movchan B.A. and Demchishin A.V., Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide, *Fiz. Metal. Metalloved.* 28: 653 – 60 (1969).
- [29] Mahieu S., Biaxial alignment in sputter deposited thin films, Doctor in de Wetenschappen: Natuurkunde, (2006).
- [30] Barna P.B. and Adamik M., Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films*, 317, 27 – 33 (1998).
- [31] Kasper J.S., The ordering of atoms in the chi-phase of the iron-chromium-molybdenum system, *Acta Metallurgica*, Vol 2 : 3, 456 – 461 (1954).
- [32] Lambard V., Développement d'une nouvelle nuance martensitique ODS pour utilisation sous rayonnement à haute température, Thèse de doctorat, Université Paris XI ORSAYS, (1998).
- [33] Okafor I.C.I. and Carlson O.N., Equilibrium studies on a chi phase- strengthened ferritic Alloy, *Meta. Trans. A*, Vol 9A, 1651 – 1657 (1978).
- [34] Andrews K.W., A new intermetallic phase in alloy steels, *Nature.*, 164, 1015 (1949).
- [35] Yu X., Wang J., Wang L. and *al.*, Fabrication and characterization of CrNbSiTiZr high-entropy alloy films by radio-frequency magnetron sputtering via tuning substrate bias, *Surf. Coat. Tech.*, 412: 127074 (2021).
- [36] Verdeil C., Étude de la pulvérisation et de l'émission de la matière sous bombardement Cs+, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2008).
- [37] Lee M.K., Kang H.S., Kim W.W. and *al.*, Characteristics of TiN film deposited on stellite using reactive magnetron sputter ion plating, *J. Mater. Res.*, 12: 2393 – 2400 (1997).
- [38] Shen W.-J., Tsai M.-H., Chang Y.-S. and *al.*, Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of (Al<sub>1.5</sub>CrNb<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>Ti) N<sub>x</sub> coatings, *Thin Solid Films*, 520 :6183 – 6188 (2012).
- [39] <http://www.srim.org/SRIM/SRIM%2008.pdf>.
- [40] Sha C., Zhou Z., Xie Z. and *al.*, FeMnNiCoCr-based high entropy alloy coatings: Effect of nitrogen additions on microstructural development, mechanical properties and tribological performance, *Appl. Surf. Sci.*, 507: 145101 (2020).

- [41] Bull J., Failure modes in scratch adhesion testing, *Surf. Coat. Tech.*, 50, 25 – 32 (1991).
- [42] Leyland A. and Matthews A., On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear.*, 246, 1 – 11 (2000).
- [43] Mayrhofer P.H., Mitterer C. and Musil J., Structure–property relationships in single – and dual-phase nanocrystalline hard coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 174 – 175, 725–731 (2003).
- [44] Dang C., Surjadi J.U., Gao L. and *al.*, Mechanical properties of nanostructured CoCrFeNiMn high-entropy alloy (HEA), *coat. Front. Mater.*, 5, 41(2018).
- [45] Zhu Y.T., Wu X.L., Ductility and plasticity of nanostructured metals: differences and issues, *Materials Today Nano*, 2, 15 – 20 (2018).
- [46] Callister W.D. and Rethwisch D.G., *Materials Science and Engineering: an introduction*, 8nd ed. Wiley and Sons, ISBN 978-0-470-41997-7 (cloth)
- [47] Schmitt J.-H. and Iung T., Durcissement des alliages métalliques - Impact de la microstructure sur la déformation plastique, *Techniques de l'ingénieur*, Ref : M4340v2 (2016).
- [48] Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L. and *al.*, Microstructural design of hard coatings, *Prog. Mater. Sci.*, 51, 1032 – 1114 (2006).
- [49] Kumar K.S., Van Swygenhoven H. and S. Suresh, Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys, *Acta Materialia*, 51:19, 5743 – 5774 (2003).
- [50] Liao W., Lan S., Gao L. and *al.*, Nanocrystalline high-entropy alloy (CoCrFeNiAl<sub>0.3</sub>) thin-film coating by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 638, 383 – 388 (2017).
- [51] Gryaznov V.G., Kaprelov A.M. and Romanov A.E., Size Effect of dislocation stability in small particles and microcrystallites, *Scripta Met.*, 23, 1443 (1989).
- [52] Gryznov V.G., Polonsky I.A., Romanov A.E. and *al.*, Size effects of dislocation stability in nanocrystals, *Phys. Rev.*, B 44, 42 (1991).
- [53] Romanov A.E., Continuum theory of defects in nanoscaled materials, *Nanostructured Materials*, 6, 125 – 144 (1995).
- [54] Santiago J.A., Fernández-Martínez I., Wennberg A. and *al.*, Adhesion enhancement of DLC hard coatings by HiPIMS metal ion etching pretreatment, *Surf. Coat. Tech.*, 349, 787 – 796 (2018).
- [55] Benayoun S., Fouilland-Paille L. and Hantzpergue J.J., Microscratch test studies of silica films on stainless

- steel substrates, *Thin Solid Film*, 352, 156 – 166, (1999).
- [56] Wu J.M., Lin S.J., Yeh J.W. and *al.*, Adhesive wear behavior of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content, *Wear*, 261, 513 – 519 (2006).
- [57] Deng G., Tieu A.K., Lan X. and *al.*, Effects of normal load and velocity on the dry sliding tribological behaviour of CoCrFeNiMo<sub>0.2</sub> high entropy alloy, *Tribo. Intern.*, 144, 106116 (2020).
- [58] Hiratsuka K., Enomoto A., Sasada T., Friction and wear of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> rubbed against pure metals, *Wear*, 153, 361 – 373 (1992).

## Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail était de développer des revêtements AHE (fins et épais) à hautes performances à partir de poudres Al-Cr-Fe-Mn-Mo. Les propriétés recherchées sont la résistance à la corrosion et des performances tribo-mécaniques. Cette étude s'est déroulée en deux parties. La première étape consistait en l'élaboration et la caractérisation de poudres de la famille Al-Cr-Fe-Mn-Mo par mécanosynthèse et par simple mélange. La deuxième étape portait sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements d'alliages à haute entropie, à partir de ces poudres, par pulvérisation magnétron et par fusion laser.

La sélection des compositions chimiques dans cette famille d'alliage (Al-Cr-Fe-Mn-Mo) formant des structures CC s'est effectuée d'une part par des calculs paramétriques et d'autre part en s'appuyant sur les travaux de thèse de T. Stasiak [1 – chapitre III]. La poudre de composition chimique 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo a été retenue et alliée par mécanosynthèse. Les paramètres de broyage ont été optimisés à partir de ceux utilisés pour la poudre équiatomique (AlCrFeMnMo, 70h de broyage effectif) de départ. Cette poudre optimisée (poudre A) a été élaborée avec un temps de broyage réduit de moitié (35h effectif). La poudre B est obtenue par simple mélange de poudres commerciales pures de même stœchiométrie que la poudre A. Les analyses DRX de la poudre A et de l'alliage équiatomique ont mis en évidence des phases CC : CC1 ( $a = 3,13 \text{ \AA}$ , groupe Im-3m) riche en Mo, CC2 ( $a = 2,88 \text{ \AA}$ , groupe Im-3m) et un résidu de particules de Mn. Les traitements thermiques réalisés jusqu'à  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  / 1h et 48h sous vide ont révélé des évolutions de phases dans les deux alliages. La phase CC2 reste stable jusqu'à  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  / 1h et 48h. Son paramètre de maille croît de  $2,88$  à  $2,91 \text{ \AA}$ . La phase CC1 et le résidu de Mn disparaissent complètement au profit de la phase CC2 et de carbures de types  $M_6C$  [ $a = 11,14 \text{ \AA}$ , groupe d'espace Fd-3m] et  $M_{23}C_6$  [ $a = 10,64 \text{ \AA}$ , groupe d'espace Fm-3m] où M représente des éléments métalliques parmi Al, Cr, Fe, Mn et Mo. Les carbures  $M_6C$  et  $M_{23}C_6$  sont respectivement riches en Mo et en Cr. La formation de carbures après recuits résulte du carbone introduit lors du broyage par l'ajout d'acide stéarique pour limiter le collage de la poudre sur les parois de la jarre et des billes, mais également par l'érosion de la matrice de broyage (en acier inoxydable).

La reproductibilité de la poudre A après chaque broyage a été vérifiée par spectrométrie Mössbauer et par DRX. Des quantités de poudres importantes (poudre A et B) ont été par la

suite élaborées pour la fabrication des cibles servant à réaliser les dépôts minces par pulvérisation magnétron et épais par fusion laser.

Les dépôts épais ( $> 20 \mu\text{m}$ ) ont été élaborés par fusion laser chez nos partenaires (CRIBC, Mons). Les revêtements issus de la poudre (plaque E1) cristallisent dans deux structures : CC2,  $a = 2,88 \text{ \AA}$  et CFC,  $a = 3,63 - 3,64 \text{ \AA}$ . La quantité de la phase CFC évolue avec l'augmentation de la puissance laser. Ceux issus de la poudre B (plaque E2) cristallisent dans une structure unique CC,  $a = 2,89 - 2,90 \text{ \AA}$ . Des défauts tels que des porosités et des fissures traversant toute l'épaisseur des revêtements ont été observées. En revanche, une bonne liaison métallurgique a été obtenue entre les dépôts et le substrat, sauf pour les revêtements élaborés à 55 W. La composition chimique est hétérogène et varie avec la profondeur des revêtements. Un enrichissement en fer du substrat vers la surface libre des dépôts a été mis en évidence. De plus, des pertes significatives en Mn et en Al ont été quantifiées. Elles augmentent avec l'augmentation de la puissance du laser. La microstructure des dépôts issus de la poudre A est formée de dendrites (colonnaires ou équiaxes) qui sont séparées par des zones interdendritiques. Cette microstructure est favorisée par un refroidissement très rapide du liquide en fusion. De plus, une démixtion a été observée entre les dendrites (riches en Fe et Al) et les zones interdendritiques (riches en éléments réfractaires tels que Cr et Mo). Les analyses EBSD couplées à l'analyse EDS ont révélé que les grains CC sont riches en Cr, Mo et Al alors que les grains CFC sont plutôt plus riches en Fe et appauvris en Cr, Mo et Al.

Par ailleurs, les revêtements issus de la poudre B présentent une microstructure formée de grains grossiers et colonnaires. Elle est favorisée par un refroidissement ralenti par un maintien à l'état liquide plus long du bain de fusion permettant une germination homogène.

Les revêtements minces ( $< 1 \mu\text{m}$ ) ont été élaborés par pulvérisation magnétron chez nos partenaires (Materia Nova, Mons) à partir de deux cibles frittées. La cible A est issue de la poudre alliée par mécanosynthèse (poudre A) et la cible B est issue de la poudre mélangée (poudre B). La composition nominale des cibles est 19Al-22Cr-34Fe-19Mn-6Mo identique à celles des poudres. L'objectif était de réaliser des films minces AHE de structures CC, de compositions chimiques homogènes et identiques à celles des cibles. Les revêtements ont été déposés, sans polarisation du substrat, sur des wafers de Si et sur des substrats en acier. Les films sont de structure nanocristalline CC de taille comprise entre 1 et 2 nm. Ceux issus de la cible A sont sursaturés en carbone. Le carbone a été introduit lors de la mise en alliage de la



poudre A par mécanosynthèse. Il a été détecté par analyse XPS et sa teneur a été estimée à 8 %at. La microstructure des deux dépôts est colonnaire et peu dense. De plus, leurs compositions chimiques sont homogènes en profondeur et identiques à celles des cibles.

Dans le but d'améliorer la cristallinité et la densité des dépôts, trois voies ont été envisagées. La première consistait à réaliser des traitements thermiques sur ces dépôts. Les résultats des caractérisations par DRX et par MEB n'ont révélé aucune évolution microstructurale. Les dépôts ont une bonne stabilité thermique microstructurale jusqu'à 800 °C /72h. La deuxième voie consistait à chauffer le substrat jusqu'à 200 °C pendant le dépôt. Là également, aucune amélioration de la microstructure n'a été observée. Enfin, diverses tensions de polarisation allant de - 50 V à - 150 V par pas de 25 V ont été appliquées au substrat. Ces films ont été déposés uniquement avec la cible B. La taille des nanocristaux a été améliorée au-delà - 50 V. Les films cristallisent dans des structures nanocristallines CC ( $a = 8,90 - 8,95 \text{ \AA}$ , groupe d'espace I-43m). La taille des nanocristaux est 26 nm (pour les dépôts élaborés à - 75 V et - 100 V) et 13 nm (pour les dépôts élaborés à - 125 V et - 150 V). En outre, les compositions chimiques des dépôts sont très différentes de celles de la cible B. Une sous stœchiométrie en Al et Mn a été observée avec l'augmentation de la polarisation du substrat. La variation de la composition chimique des dépôts avec l'augmentation de la polarisation a été attribuée à la pulvérisation préférentielle des éléments chimiques et la différence de masse atomique de l'Al par rapport aux autres éléments.

Les films issus de la cible A et B, sans polarisation du substrat, ont montré une bonne résistance à la corrosion pendant un test au brouillard salin durant 29 jours. Les dépôts ne se corrodent pas. Par ailleurs, leur caractère poreux (lié à la structure colonnaire) ne permet pas de protéger le substrat en acier des environnements corrosifs. Enfin, la relation entre la structure et les propriétés tribo-mécaniques des films ont été mises en évidence. Des valeurs de nano-dureté élevées ont été mesurées pour les deux dépôts,  $H \sim 9 \text{ GPa}$  et  $H \sim 7,5 \text{ GPa}$ , respectivement pour les dépôts de la cible A et de la cible B. Ces performances mécaniques ont été attribuées au durcissement par la taille de grains (1 à 2 nm). De plus, les performances tribo-mécaniques plus élevées des dépôts issus de la cible A par rapport à ceux issus de la cible B ont été associées au phénomène de durcissement par le carbone en solution solide interstitielle.

L'adhérence des revêtements aux substrats est faible. Cependant, ceux issus de la cible A adhèrent mieux au substrat. Des mécanismes d'usures oxydantes et abrasives sévères ont été observés dans les deux dépôts.

Les objectifs principaux de ce travail collaboratif n'ont pas été entièrement atteints. La faisabilité des dépôts (minces et épais) attendus n'a pas encore été démontrée.

Les dépôts ont été élaborés avec un alliage AHE (Al-Cr-Fe-Mn-Mo) très peu étudié dans la littérature. L'élaboration des poudres par mécanosynthèse a été fastidieuse et la pollution de ces dernières par le carbone et par le fer (en très faible quantité) n'a pas pu être évitée. Un mélange simple de poudres commerciales élémentaires pourrait être utilisé pour réaliser les dépôts. Ceci permettra un gain de temps et d'énergie considérable et limitera la pollution des poudres par le carbone et par les éléments de la matrice de la jarre et des billes.

Les dépôts épais obtenus par fusion laser ont montré une bonne adhérence au substrat. En revanche, leurs compositions chimiques sont très différentes de celle attendue dans ce projet. Les résultats obtenus ont montré que l'élaboration des dépôts par fusion laser est difficile. Les caractéristiques obtenues restent limitées par les défauts (fissures et porosités) et le comportement de l'Al et du Mn à la fusion. Les conditions opératoires doivent être améliorées afin de contrôler la composition chimique et d'obtenir des revêtements sans défauts.

Les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion n'ont pas pu être évaluées en raison de la qualité des dépôts (défauts et compositions chimiques très différentes de celle attendue). Cependant, les partenaires travaillent sur des dépôts multicouches dont le but est de limiter la dilution des éléments du substrat dans le revêtement. De plus, cela permettrait également d'avoir des dépôts plus épais. Ainsi, les résultats des premiers essais sont prometteurs. La dilution du substrat dans les revêtements a été améliorée. De plus, les paramètres laser doivent être optimisés afin de limiter également la perte d'Al et de Mn pendant la fusion.

Les revêtements minces obtenus sans tension de polarisation appliquée au niveau du substrat ont une bonne résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques élevées. Cependant, il reste un travail à faire sur ces dépôts afin d'améliorer leur densité et leurs propriétés tribomécaniques. Ainsi, le chauffage du substrat durant le dépôt et l'application d'une tension de polarisation au niveau du substrat sont des alternatives. Cette dernière alternative suggère d'optimiser des conditions de dépôt (tension de polarisation, puissance, ...) afin de contrôler la composition chimique des films (identique à celle de la cible).

L'adhérence des dépôts au substrat peut être améliorée au préalable par le pré-dépôt d'une sous couche de Cr ou de Ti sur le substrat. De plus, des films plus denses avec de bonnes propriétés

tribo-mécaniques peuvent être obtenus par pulvérisation magnétron en atmosphère réactive en présence d'un gaz riche en carbone ou en azote qui réagirait avec le plasma pour former des films cristallins (carburés ou nitrurés). De même, une autre technologie magnétron comme le HIPIMS (Pulvérisation Magnétron Impulsionnelle à Haute Puissance) peut être utilisée pour obtenir des dépôts homogènes et de meilleures qualités. Ce procédé permet d'obtenir des taux d'ionisation d'espèces pulvérisées élevés dans le plasma.

Au vu des résultats, la pulvérisation magnétron peut être utilisée pour élaborer directement des dépôts nanocristallins. De plus, elle peut également être utilisée pour fabriquer certaines familles de AHE comme les réfractaires ou les AHE légers (difficile à élaborer avec les autres techniques d'élaboration).

Ces résultats sont prometteurs et les améliorations prévues avec ces techniques nous permettront d'aboutir à notre objectif.

## Annexe 1

Tableau A1 : Caractéristiques Mössbauer des poudres alliées (a) AEq70-300, (b) ANEq70-300 et (c) ANEq35-450 élaborées sous Argon dans un broyeur planétaire Restch PM-100.

Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	A (%)	Propriétés
AEq70-300 (Z388-Z389)	Sites 1+2 - résidu	-	0,01±0,05	1,68±0,16	4,43±2,90	Magnétique : 15,8 ± 9,5%
	Site 3 - résidu	-	0,03±0,03	1,57±0,27	4,49±2,94	
	Site 11	-	0,06±0,02	1,48±0,36	6,9±3,61	
	Site 5 – CC1 (+ Site 4 – résidu)	-	0,04±0,01	0,87±0,02	19,22±3,30	Non- magnétique : 84,2 ± 9,5%
	Site 6 – CC1	-	0,02±0,01	0,59±0,01	29,32±3,30	
	Sites 7+9 – CC2	-	0,09±0,09	0,30±0,01	25,03±2,80	
	Site 8 – CC2	-	0,02±0,01	0	10,61±1,20	
Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	A (%)	Propriétés
ANEq70-300 (Z427-Z428)	Sites 1+2 - résidu	32,8±1	-0,11±	0,11±	18,59±1,0	Magnétique : 42,6 ± 2,2%
	Site 3 - résidu	28,6±1	0,07±	-0,12±	9,62±0,48	
	Site 11	24,2±1	-0,05±	-0,02±	14,41±0,72	
	Site 4 – résidu	-	0,09±0,01	1,30±0,02	5,70±1,63	Non- magnétique : 57,4 ± 2,2%
	Site 5 – CC1	-	0,08±0,03	0,87±0,05	10,82±3,11	
	Site 6 – CC1	-	0,07±0,03	0,61±0,02	14,84±0,56	
	Site 7 – CC2	-	0,10±	0,39±0,05	11,89±0,60	
	Site 9 – CC2	-	0,10±	0,26±0,09	8,32±1,68	
	Site 8 – CC2	-	0,07±0,02	0	5,81±1,52	
Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	A (%)	Propriétés
ANEq35-450 (Z441- Z442)	Sites 10+11	19,1±1	0,48±0,01	0,55±0,01	3,58±1,42	Magnétique : 3,6 ± 1,4%
	Site 5 – CC1 (+ Site 4 – résidu)	-	0,02±0,01	0,89±0,03	19,02±0,39	
	Site 6 – CC1	-	0,01±0,01	0,59±0,01	28,15±0,22	Non- magnétique : 96,4 ± 1,4%
	Site 7 – CC2	-	-0,01±0,01	0,40±0,01	17,64±0,39	
	Site 9 – CC2	-	-0,02±0,01	0,25±0,01	19,11±0,14	
	Site 8 – CC2	-	-0,01±0,01	0	12,50±0,28	

Tableau A2 : Paramètres Mössbauer montrant la reproductibilité des poudres alliées AEq70-300 (a, b) et ANEq35-450 (c, d) élaborées sous Argon dans le broyeur planétaire Retsch. Les largeurs des pics Mössbauer sont de 0,26 à 0,27mm/s (AEq70-300) et de 0,24 à 0,25mm/s (ANEq35-450).

Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	A (%)	Propriétés
AEq70-300 (Z388-Z389) DRX003	Sites 1+2 - résidu	-	0,01±0,05	1,68±0,16	4,43±2,90	Magnétique : 15,8 ± 9,5%
	Site 3 - résidu	-	0,03±0,03	1,57±0,27	4,49±2,94	
	Site 11	-	0,06±0,02	1,48±0,36	6,9±3,61	
	Site 5 – CC1 (+ Site 4 – résidu)	-	0,04±0,01	0,87±0,02	19,22±3,30	Non-magnétique : 84,2 ± 9,5%
	Site 6 – CC1	-	0,02±0,01	0,59±0,01	29,32±3,30	
	Sites 7+9 – CC2	-	0,09±0,09	0,30±0,01	25,03±2,80	
	Site 8 – CC2	-	0,02±0,01	0	10,61±1,20	
Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	A (%)	Propriétés
AEq70-300 (Z384-Z385) DRX001	Sites 1+2 - résidu	32,8±1	-0,06±0,05	0±0,16	6,60±2,67	Magnétique : 12,7 ± 4,4%
	Site 3 - résidu	29,7±1	-0,09±0,05	-0,05±0,27	1,55±1,32	
	Site 4 – résidu	-	0,05±0,01	1,19±0,07	4,52±0,42	
	Site 5 – CC1	-	0,04±0,01	0,85±0,01	20,50±0,68	Non-magnétique : 87,3 ± 4,4%
	Site 6 – CC1	-	0,03±0,01	0,59±0,01	28,82±0,56	
	Sites 7+9 – CC2	-	0,01±0,01	0,32±0,01	27,38±2,86	
	Site 8 – CC2	-	0,02±0,01	0	10,63±1,94	
Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	A (%)	Propriétés
ANEq35-450 19Al22Cr34Fe19Mn6Mo (Z435-Z436) MA1-DRX012	Sites 10+11	18±1	0,35±0,01	0,37±0,01	6,55±2,64	Magnétique : 6,6 ± 2,6%
	Site 4 - résidu (+ Site 13 - $\chi$ phase)	-	0,03±0,03	1,07±0,14	18,62±0,24	
	Site 5 - CC1 (+ Site 14 - $\chi$ phase)	-	0,01±0,02	0,72±0,13	13,26±2,06	
	Site 6 – CC1	-	0,00±0,01	0,60±0,01	19,46±3,02	Non-magnétique : 93,4 ± 2,6%
	Site 7 – CC2	-	-0,01±0,02	0,42±0,01	14,62±1,72	
	Site 9 – CC2	-	-0,01±0,01	0,25±0,01	16,55±1,67	
	Site 8 – CC2	-	-0,01±0,01	0	10,94±1,00	
Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	A (%)	Propriétés
ANEq35-450 19Al22Cr34Fe19Mn6Mo (Z441-Z442) MA2-DRX006	Sites 10+11	19±1	0,48±	0,55±	3,58±1,42	Magnétique : 3,6 ± 1,4%
	Site 5 – CC1 (+ Site 4 – résidu)	-	0,02±0,01	0,89±0,03	19,02±0,39	
	Site 6 – CC1	-	0,01±0,01	0,59±0,01	28,15±0,22	Non-magnétique : 96,4 ± 1,4%
	Site 7 – CC2	-	-0,01±0,01	0,40±0,01	17,64±0,39	
	Site 9 – CC2	-	-0,02±0,01	0,25±0,01	19,11±0,14	
	Site 8 – CC2	-	-0,01±0,01	0	12,50±0,28	

Tableau A3 : Stabilité thermique des alliages Al-Cr-Fe-Mn-Mo en poudre. Caractéristiques Mössbauer des poudres AEq70-300 (a) brutes de mécanosynthèse, puis recuites sous vide (b) 1h à 650°C, (c) 1h à 800°C ou (d) 1h à 950°C ainsi que des poudres ANEq35-450 (e) brutes de MA, puis recuites sous vide (f) 1h à 950°C et (g) 48h à 950°C.

Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	L (mm/s)	A (%)	Propriétés
DRX003 - FCMMA70hefMA 300 tr/min ss Ar (Z388-Z389)	Sites 1+2 - résidu	-	0,01±0,04	1,68±0,16	0,26±0,03	4,43±2,90	Magnétique : 15,8 ± 9,5%  Non-magnétique : 84,2 ± 9,5%
	Site 3 - résidu	-	0,03±0,02	1,57±0,27	0,27±0,02	4,49±2,94	
	Site 11	-	0,06±0,02	1,48±0,36	0,26±0,01	6,9±3,61	
	Site 5 - CC1 (+ Site 4 - résidu)	-	0,04±0,01	0,87±0,02	0,26±0,01	19,22±3,30	
	Site 6 - CC1	-	0,02±0,01	0,59±0,01	0,26±0,01	29,32±3,30	
	Sites 7+9 - CC2	-	0,09±0,09	0,30±0,01	0,26±0,01	25,03±2,80	
Site 8 - CC2	-	0,02±0,01	0	0,26±0,01	10,61±1,20		
Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	L (mm/s)	A (%)	Propriétés
DRX003 - FCMMA70hefMA 300 tr/min ss Ar +1h 650°C (Z400-Z401)	Sites 10+11	18,1±1	-0,03±0,10	0,17±0,10	0,27±0,02	9,75±0,89	Magnétique : 9,75 ± 0,90%  Non-magnétique : 90,25 ± 0,90%
	Site 5 - CC1 (+ Site 14 - $\gamma$ phase)	-	-0,04±0,01	0,78±0,01	0,24±0,02	15,64±0,32	
	Site 6 - CC1	-	-0,03±0,01	0,57±0,01	0,23±0,01	17,07±0,18	
	Site 7 - CC2	-	0,01±0,01	0,37±0,01	0,23±0,01	16,31±0,30	
	Site 12 - CC2 ou carbure	-	0,06±0,01	0,15±0,01	0,23±0,01	26,98±0,49	
Site 8 - CC2	-	0,06±0,02	0	0,23±0,01	14,25±0,26		
Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	L (mm/s)	A (%)	Propriétés
DRX003 - FCMMA70hefMA 300 tr/min ss Ar +1h 800°C (Z398-Z399)	Site 10	9,8±1	0,17±0,10	0,04±0,10	0,24±0,01	8,38±0,36	Magnétique : 8,38 ± 0,40 %  Non-magnétique : 91,62 ± 0,40 %
	Site 6 - CC1	-	-0,03±0,01	0,62±0,01	0,23±0,01	20,39±1,08	
	Sites 7+9 - CC2	-	-0,01±0,01	0,33±0,01	0,23±0,01	21,78±0,40	
	Site 12 - CC2 ou carbure	-	0,02±0,02	0,17±0,01	0,23±0,01	30,72±0,54	
Site 8 - CC2	-	0,01±0,01	0	0,23±0,01	18,73±0,58		
Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	L (mm/s)	A (%)	Propriétés
DRX003 - FCMMA70hefMA 300 tr/min ss Ar +1h 950°C Z392-Z393	Site 5 - CC1 (+ Site 4 - résidu)	-	0,32±0,17	0,86±0,05	0,22±0,01	4,44±0,02	Magnétique : 0 ± 1%  Non-magnétique : 100 ± 1%
	Site 6 - CC1	-	-0,03±0,01	0,58±0,01	0,22±0,01	22,20±0,12	
	Sites 7+9 - CC2	-	0,01±0,01	0,32±0,01	0,22±0,01	22,89±0,12	
	Site 12 - CC2 ou carbure	-	0,02±0,01	0,15±0,01	0,22±0,01	31,56±0,19	
Site 8 - CC2	-	0,02±0,01	0	0,22±0,01	18,90±0,08		
Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	L (mm/s)	A (%)	Propriétés
DRX012- Al19Cr22Fe34Mn19Mo6 MA1 - Planétaire - 35hef ss Ar - 450 tr/min (Z435-Z436)	Sites 10+11	17,9±1	0,35±0,10	0,37±0,10	0,26±0,02	6,55±2,64	Magnétique : 6,6 ± 2,6%  Non-magnétique : 93,4 ± 2,6%
	Site 4 - résidu (+ Site 13 - $\gamma$ phase)	-	0,03±0,03	1,07±0,14	0,25±0,01	18,62±0,24	
	Site 5 - CC1 (+ Site 14 - $\gamma$ phase)	-	0,01±0,02	0,72±0,13	0,25±0,01	13,26±2,06	
	Site 6 - CC1	-	0,01±0,01	0,60±0,01	0,25±0,01	19,46±3,02	
	Site 7 - CC2	-	-0,01±0,02	0,42±0,01	0,25±0,01	14,62±1,72	
	Site 9 - CC2	-	-0,01±0,01	0,25±0,004	0,25±0,01	16,55±1,67	
Site 8 - CC2	-	-0,01±0,01	0	0,25±0,01	10,94±1,00		
Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	L (mm/s)	A (%)	Propriétés
Poudre Al19Cr22Fe34Mn19Mo6 _005 MA35hef450 tr/min + Recuit 1h 950C ss vide ampoule scellée (Z506-Z507)	Sites 1+1' - résidu	37,0±1	0,08±0,10	0,10±0,10	0,24±0,03	4,44±1,08	Magnétique : 4,44 ± 1,1%  Non-magnétique : 95,56 ± 1,1%
	Site 5 - CC1 (+ Site 4 - résidu)	-	0,01±0,06	0,83±0,01	0,22±0,01	5,04±2,24	
	Site 6 - CC1	-	0,05±0,01	0,58±0,02	0,24±0,03	3,64±3,64	
	Site 7 - CC2	-	0,06±0,01	0,36±0,03	0,22±0,01	18,26±0,76	
	Site 9 - CC2	-	0,07±0,02	0,23±0,01	0,24±0,03	18,50±1,18	
	Site 12 - CC2 ou carbure	-	0,09±0,01	0,14±0,02	0,22±0,01	19,37±0,21	
	Site 15 - carbure?	-	0,08±0,02	0,08±0,01	0,24±0,03	19,10±0,08	
Site 8 - CC2	-	0,09±0,02	0	0,22±0,01	11,65±0,05		
Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	L (mm/s)	A (%)	Propriétés
Poudre Al <sub>19</sub> Cr <sub>22</sub> Fe <sub>34</sub> Mn <sub>19</sub> Mo <sub>6</sub> _005 MA35hef450/min + Vieilli 48h 950C ss vide ampoule scellée /DRX005 (Z516-Z517)	Sites 1+1' - résidu	36,1±2	0,21±0,10	-0,38±0,10	0,25±0,03	3,15±3,15	Magnétique : 5,88 ± 3,22%  Non-magnétique : 94,12 ± 3,22%
	Sites 3+4 - résidu	-	0,08±0,02	1,21±0,37	0,22±0,01	2,73±0,07	
	Site 6 - CC1 + Site 14 - $\gamma$ phase	-	0,05±0,01	0,68±0,12	0,22±0,01	6,96±0,31	
	Site 7 - CC2	-	0,05±0,02	0,34±0,01	0,22±0,01	18,32±0,70	
	Site 9 - CC2	-	0,07±0,02	0,22±0,01	0,22±0,01	18,50±1,19	
	Site 12 - CC2 ou carbure	-	0,08±0,01	0,14±0,02	0,22±0,01	19,44±0,09	
	Site 15 - carbure?	-	0,08±0,004	0,07±0,02	0,22±0,01	19,18±0,17	
Site 8 - CC2	-	0,08±0,02	0	0,22±0,01	11,72±0,11		

## Annexe 2

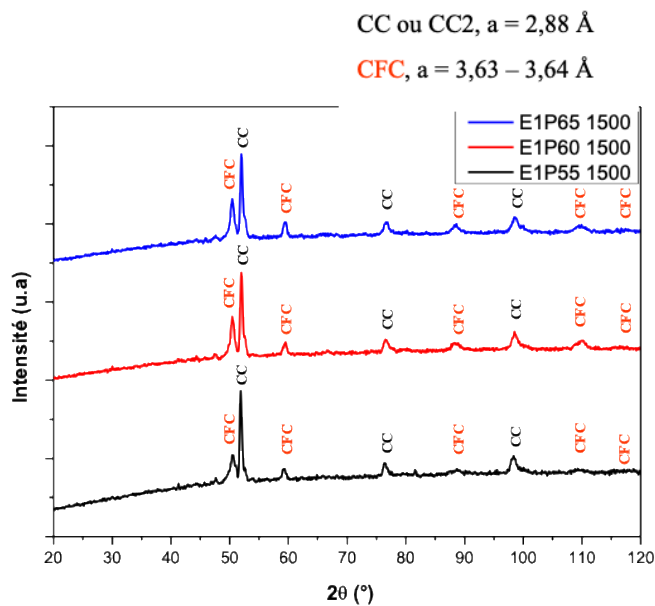


Figure C1. Diffractogrammes de rayons X des revêtements épais montrant l'évolution de la phase CFC en fonction de l'augmentation de la puissance laser pour un temps d'insolation identique, pour les échantillons : E1P55 1500 – E1P60 1500 et E1P65 1500, ( $K\alpha_{Co}$ ).

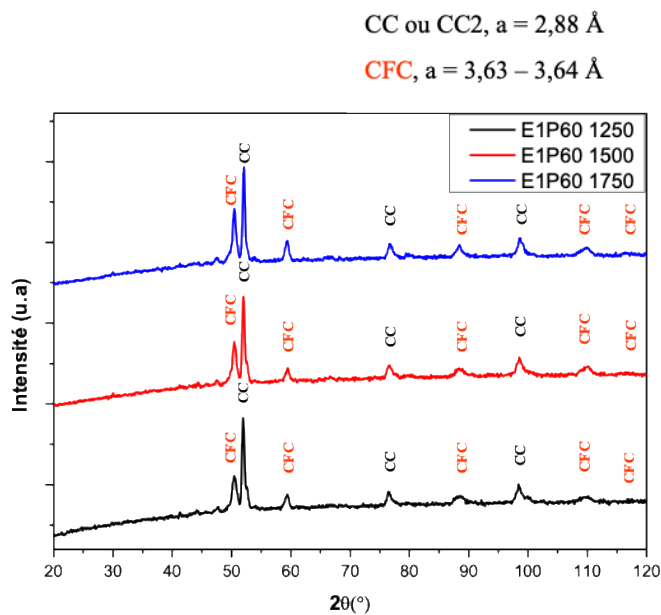


Figure C2. Diffractogrammes de rayons X des revêtements épais montrant l'évolution de la phase CFC en fonction de l'augmentation du temps d'insolation pour une de la puissance laser identique, pour les échantillons : E1P60 1250 – E1P60 1500 et E1P65 1750, ( $K\alpha_{Co}$ ).

## Annexe 3

[Logiciel TRIM \(SRIM\) \[41\]](#)

TRIM (le transport des ions dans la matière) est un groupe de programmes qui permet de simuler la pénétration d'ions énergétiques (jusqu'à 2 GeV / unité de masse atomique) dans la matière utilisant la mécanique quantique de collisions d'atomes et d'ions. Ce calcul est rendu très efficace par l'utilisation d'algorithmes statistiques qui permettent à l'ion de faire des sauts entre les collisions calculées, puis de faire la moyenne des résultats de collision sur l'intervalle intermédiaire.

Une description complète du calcul se trouve dans le livre tutoriel " SRIM - The Stopping and Range of Ions in Solids ", par JF Ziegler et JP Biersack en 1985 (une nouvelle édition a été publiée en 2009).

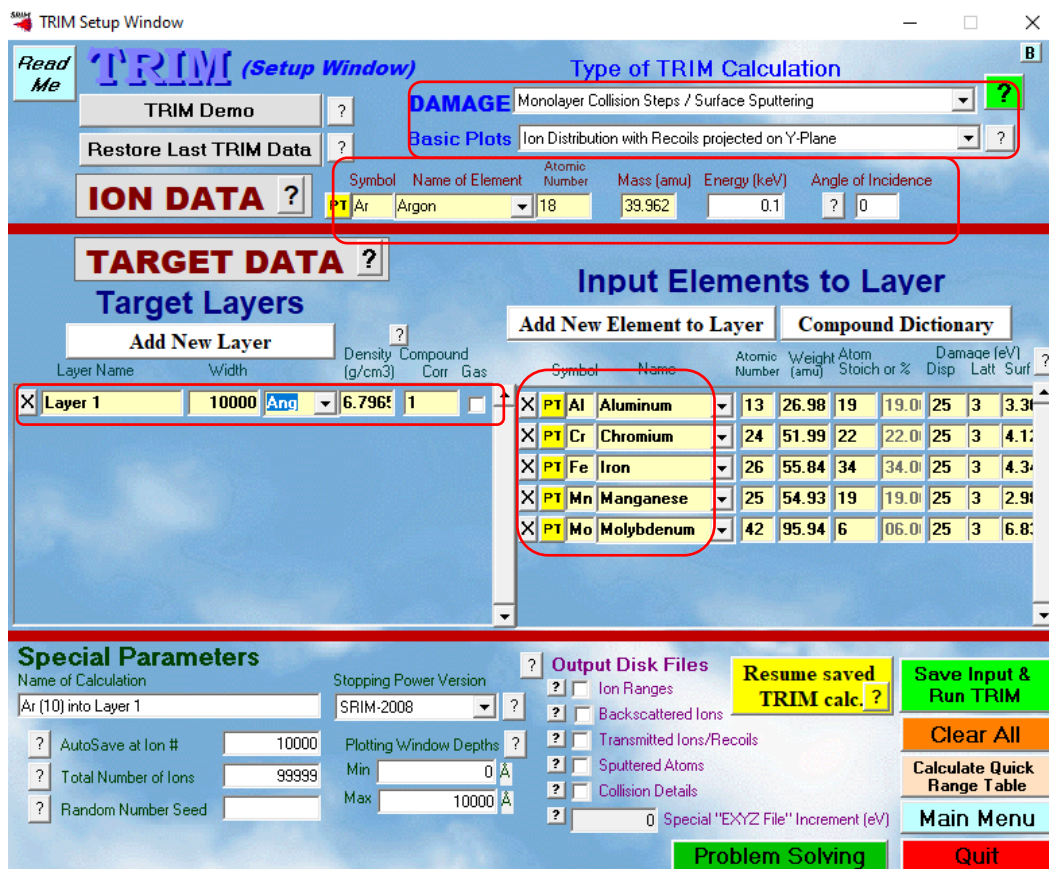


Figure B1 : Fenêtre de configuration du logiciel TRIM. La fenêtre de configuration TRIM est utilisée pour entrer les données sur l'ion, la cible et le type de calcul TRIM



## Détermination des coefficients de pulvérisation par SRIM

**Données entrées** : (Figure B1, encadré en rouge) :

- Monolayer collision steps / Surface Sputtering
- Ion Distribution with Recoils projected on Y-Plane
- La nature et l'énergie de l'ion incident (Argon – energie (keV))
- Reproduire la chimie de la couche à pulvériser : choisir les éléments chimiques qui composent la cible et leurs stœchiométries
- Enfin, demander au programme de s'intéresser à la nature des ions pulvérisés en fonction du nombre d'ions incidents (rendement de pulvérisation)

### Données obtenues par défaut via SRIM

Énergie de déplacement (eV)	25				
Énergie de liaison dans le réseau (eV)	3				
Densité de la cible (g/cm <sup>3</sup> )	6,8				
Énergie de liaison surfacique (eV)	Al (3,36)	Cr (4,12)	Fe (4,34)	Mn (2,98)	Mo (6,83)

### Mössbauer des films minces AHE

Les revêtements PVD 190830A et 191114B d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$  déposés sur wafer de Silicium ont été réalisés à partir de poudres broyées et mélangées. Les spectres Mössbauer correspondant sont présentés sur la Figure V.3 (a et b).

Tableau B1 : Paramètres Mössbauer obtenu après dépouillement des spectres de la Figure V.3 (a et b), relatifs aux revêtements de la cible A et de la cible B. NB : la largeur des pics à mi-hauteur est de  $0,25 \text{ mm/s} \pm 0,02 \text{ mm/s}$  pour les dépôts.

Revêtement PVD (60W)	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	A (%)
191114B_Si Cible B (poudre mélangée)	Site 1 - résidu	-	$0,07 \pm 0,01$	$1,75 \pm 0,01$	$1,2 \pm 1,0$
	Site 13 - $\chi$ phase + (site 5 - CC1)	-	$-0,03 \pm 0,003$	$0,90 \pm 0,09$	$6,3 \pm 0,2$
	Site 14 - $\chi$ phase	-	$-0,01 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,01$	$25,6 \pm 2,4$
	Site 7 - CC2	-	$-0,07 \pm 0,008$	$0,47 \pm 0,01$	$30,2 \pm 2,8$
	Sites 9+12 - CC2 ou carbure	-	$-0,07 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$	$23,0 \pm 0,3$
	Site 8 - CC2	-	$0,01 \pm 0,01$	$0 \pm 0,0$	$13,7 \pm 0,4$
Échantillon	Sites	H (T)	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	A (%)
190830A_Si Cible A (poudre broyée 35h - 450t/min - Ar)	Site 1 - résidu	-	$0,07 \pm 0,01$	$2,24 \pm 0,49$	$5,9 \pm 3$
	Sites 3+ 4 - résidu	-	$0,02 \pm 0,02$	$1,14 \pm 0,10$	$6,6 \pm 0,2$
	Site 13 - $\chi$ phase + (site 5 - CC1)	-	$0,02 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,03$	$8,3 \pm 0,3$
	Site 14 - $\chi$ phase	-	$0,02 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,01$	$24,8 \pm 0,8$
	Site 7 - CC2	-	$0,06 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,03$	$21,4 \pm 0,7$
	Site 12 - CC2 ou carbure	-	$0,07 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$	$21,4 \pm 0,7$
	Site 8 - CC2	-	$0,07 \pm 0,02$	$0 \pm 0,0$	$11,6 \pm 0,4$