

HEA/CCA, 20 ans déjà !

Journée Scientifique de la SF2M

Résumés



14 mars 2024, FIAP, 30 rue Cabanis, 75014 Paris

En 2004, deux équipes de chercheurs (B. Cantor et J.W. Yeh) proposent un concept nouveau qui est à l'origine d'une nouvelle classe des matériaux : les alliages à haute entropie (**HEA** ; *high entropy alloys*). Composés de plusieurs éléments métalliques présents en concentrations élevées et proches, ces matériaux monophasés offriraient des propriétés (mécaniques, fonctionnelles) améliorées ou même uniques.

En vingt ans, des concepts ont évolué et ont notamment mené vers un développement des matériaux polyphasés (**CCA**, *complex concentrated alloys*). Basés sur des matrices de type HEA, ils apportent des mécanismes de durcissement intéressants et nécessaires. Ainsi, ces matériaux conduisent à une évolution progressive : en attirant notre regard vers les compositions concentrées, ils permettent l'amélioration accélérée de l'existant.

En 2024, la Journée Scientifique SF2M propose un bilan de ce domaine qui fascine les communautés scientifiques et suscite un vif intérêt du mode industriel. Le programme de la journée balayera certains concepts fondamentaux (*origine des HEA ; méthodes et exemples de conception d'alliages ; leurs propriétés ; ...*), les domaines d'applications visées (*matériaux pour conditions extrêmes : irradiation, température, corrosion, ...*) et s'attardera sur des procédés nécessaires. Une place importante sera laissée aux échanges, orientés vers des perspectives de développements industriels des HEA/CCA.

La Journée est organisée par :

Jacques BELLUS, Aubert & Duval,

Jean-Philippe COUZINIE, ICMPE,

Anna FRACZKIEWICZ, SF2M / MINES de St- Etienne

La communauté française des HEA est structurée depuis 2019 en GDR CNRS.
Renouvelé en janvier 2024, le **GDR HEA organise sa réunion inaugurale le 15 mars 2024** (ICMPE, Thiais),
avec un programme complémentaire à la Journée Scientifique SF2M.



HEA/CCA, 20 ans déjà ... *Journée Scientifique de la SF2M*

Programme :

8h30	Accueil / café
9h15	Mot de bienvenue
	Session 1 : Des fondamentaux
9h30	Alliages concentrés (HEA/CCA) : principes, directions de recherche, quelques résultats majeurs <i>Anna Frackiewicz (MINES St-Etienne) et Jean-Philippe Couzinié (ICMPE Thiais)</i>
10h00	Conception des HEA et CCA par intelligence artificielle et thermodynamique prédictive <i>Franck Tancret (IMN Nantes)</i>
10h30	Conception et évaluation d'alliages HEA austénitiques sans cobalt : effets de l'azote <i>Mathieu Traversier (MINES St-Etienne)</i>
11h00	Modélisation thermodynamique des alliages HEA <i>Jean-Marc Joubert (ICMPE Thiais)</i>
11h30	HEAs : nouveau terrain de jeu pour la corrosion <i>Dimitri Mercier (IRCP Paris)</i>
12h00	déjeuner
	Session 2 : Applications
13h30	Alliages haute entropie et concentrés pour application nucléaire, développements en cours et perspectives <i>Estelle Meslin et Jean-Luc Béchade (CEA Saclay)</i>
14h00	Un historique de l'étude des alliages concentrés à l'ONERA <i>Mikael Perrut (ONERA Châtillon)</i>
14h30	Alliages à haute entropie pour le stockage solide de l'hydrogène <i>Claudia Zlotéa (ICMPE Thiais)</i>
15h00	pause café (avec un gâteau d'anniversaire)
	Session 3 : Procédés
15h20	HEA et alliages complexes en couches minces : apport de la pulvérisation plasma magnétron et nouvelles applications <i>Anne-Lise Thomann GREMI Orléans)</i>
15h50	HEA / CCA : une revue et une vue industrielle <i>Jacques Bellus (Aubert et Duval)</i>
16h20	Bilan de la journée et discussion
17h00	Fin de la journée

Alliages concentrés (HEA / CCA) : *principes, axes de recherche, quelques résultats majeurs*



Anna FRACZKIEWICZ¹ et Jean-Philippe COUZINIE²

¹MINES St-Etienne / Centre SMS / LGF UMR CNRS 5307

²UPEC / ICMPE – UMR 7192 CNRS

Depuis vingt ans, le monde universitaire – et de plus en plus, industriel – s'intéresse à de nouvelles classes d'alliages métalliques. Les HEA (*high entropy alloys*), qui sont des alliages concentrés, monophasés et basés sur plusieurs éléments métalliques et dont l'alliage de Cantor ($\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$) constitue l'archétype, ont rapidement été complétés par des alliages polyphasés, CCA (*complex concentrated alloys*) ou MPEA (*multi principal elements alloys*) dans lesquels les phases secondaires apportent des améliorations des propriétés.

Les HEA présentent de différents atouts. Des HEA austénitiques se distinguent souvent par un excellent comportement mécanique à de températures cryogéniques, une résistance aux chocs supérieure à celle des matériaux classiques similaires (aciers austénitiques) et une bonne stabilité de la structure monophasée. Leur résistance mécanique reste généralement faible. Les HEA réfractaires de structure cubique centrée apportent une excellente résistance à de températures très élevées, mais leur résistance à l'oxydation est souvent insuffisante. Tous ces matériaux promettent une bonne stabilité structurale et résistance aux conditions extrêmes, telles que l'irradiation.

Dans cette présentation, un panorama large des développements récents des HEA/CCA sera présenté. On évoquera les différents mécanismes élémentaires menant à des spécificités de ces alliages, tels qu'un durcissement en solution solide élevé, l'importance de l'énergie de faute d'empilement et l'existence de déformation plastique par maclage (effet TWIP).

Des développements récents réalisés dans nos laboratoires et en collaboration seront aussi évoqués : orientés vers des HEA/CCA austénitiques sans cobalt au MINES St-Etienne^{1,2,3} et principalement vers les HEA réfractaires à l'ICMPE^{4,5,6,7}.

Références :

1. J. Olszewska, thèse de doctorat, MINES St-Etienne 2019 (financement Aperam)
2. PRCE HERIA 2019 ; projet européen INNUMAT ; projet région AURA MEP^{HEA}
3. Voir aussi les présentations de F. Tancret, M. Traversier, E. Meslin
4. Kloenne, Couzinié, Hezcko, Groger, Viswanathan, Clark, Fraser, Scripta Materialia, 223, 2022, 115071
5. Sharma, Dasari, Soni, Kloenne, Couzinié, Senkov, Miracle, Srinivasan, Fraser, Banerjee, JALCOM, 2023, 953, 170065
6. Brodie, Wang, Couzinié, Hezcko, Mazanova, Mills, Ghazizadei, Acta Materialia, 268, 2024, 119745
7. PRC DoREMi 2024

Conception de HEA et CCA par intelligence artificielle et thermodynamique prédictive

Franck TANCRET^{1,2}

Edern MENO^{1,3}, Gérard RAMSTEIN¹, Isaac TODA-CARABALLO^{2,4},
Dinesh RAM^{1,5}, Emmanuel BERTRAND¹, Mathieu TRAVERSIER⁵,
Pedro RIVERA-DIAZ-DEL-CASTILLO^{2,6}, Anna FRACZKIEWICZ⁵



1 - Nantes Université ; 2 - University of Cambridge ; 3 - SafranTech ; 4 - Cenim, Madrid ;
5 - Mines Saint-Étienne ; 6 - University of Southampton

Assez tôt dans la courte histoire des HEA (« high entropy alloys » / « alliages à haute entropie »), il a été fait remarquer que l'espace des compositions à explorer pour le développement de nouveaux alliages était beaucoup plus grand que celui des alliages classiques, comme l'ont exprimé Miracle & Senkov dans leur célèbre revue [1] : *“the materials community is now thrust into an uncharted, hyperdimensional territory that is [...] difficult to explore [...]. The vastness is frightening”*. L'établissement de modèles, basés sur des approches physiques –dont la thermodynamique prédictive par la méthode Calphad– ou sur la fouille de données par apprentissage machine, permettrait potentiellement d'accélérer la procédure, mais d'une part se heurte à la difficulté de prédire correctement les caractéristiques d'alliages s'éloignant significativement des nuances et même des familles connues, et d'autre part ne rendrait pas pour autant possible une exploration systématique du gigantesque espace de compositions, exploration nécessitant alors le déploiement de méthodes d'optimisation multi-objectifs comme les métaheuristiques. On montrera comment des travaux récents ont permis des progrès sur la capacité prédictive des modèles [2,3] ainsi que sur la conception de HEA par optimisation combinatoire [4]. La combinaison de tels outils a confirmé la possibilité d'obtention de caractéristiques originales dans les HEA, comme par exemple un très fort durcissement substitutionnel dans une solution solide stable [5], tout en mettant en évidence que le domaine de composition des solutions solides multi-concentrées stables n'était pas particulièrement associé à une forte entropie de configuration, et était en fait assez restreint par rapport aux estimations initiales, comme l'a indiqué R. Arroyave [6] : *“the high entropy alloy space is not as big as we think it is”*. En suivant des principes de la métallurgie classique, le domaine a évolué vers le développement d'alliages renforcés par précipitation (CCA : « complex concentrated alloys » ou « alliages concentrés complexes »), tout en tentant de conserver certains des avantages d'une matrice constituée d'une solution solide multi-concentrée. La méthode précitée peut alors de nouveau être exploitée pour concevoir, par le calcul, des alliages répondant à des cahiers des charges multi-critères pour des applications exigeantes, comme par exemple dans le domaine nucléaire : propriétés mécaniques (élasticité, résistance en traction, fluage...), corrosion (oxydation, corrosion sous contrainte...), comportement neutronique (résistance à l'irradiation, stabilité microstructurale sous rayonnement, activation...), etc. Le propos sera illustré à l'aide d'exemples de projets récents et en cours [7,8,9,10].

Références :

8. D.B. Miracle, O.N Senkov, Acta Materialia **122** (2017) 448
9. I. Toda-Caraballo, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, Acta Materialia **85** (2015) 14
10. F. Tancret, I. Toda-Caraballo, E. Menou, P.E.J. Rivera Díaz-del-Castillo, Materials & Design **115** (2017) 486
11. E. Menou, I. Toda-Caraballo, P.E.J. Rivera Díaz-del-Castillo, C. Pineau, E. Bertrand, G. Ramstein, F. Tancret, Materials & Design **143** (2018) 185
12. E. Menou, F. Tancret, I. Toda-Caraballo, G. Ramstein, P. Castany, E. Bertrand, N. Gautier, P.E.J. Rivera Díaz-del-Castillo, Scripta Materialia **156** (2018) 120
13. R. Arroyave, AIME TMS Keynote Lecture (2021)
14. Projet ANR Heria
15. Projet européen Innumat
16. PEPR Diademe, projet ciblé Diams
17. PEPR Diademe, projet ciblé A-Dream

Conception et évaluation d'alliages HEA austénitiques sans cobalt : effet de l'azote

Mathieu TRAVERSIER¹, Emmanuel Rigal², Xavier Boulnat³, Franck Tancret⁴, Jean Dhers⁵,
and Anna Fraczkiewicz¹

¹. MINES Saint-Etienne, Université de Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SMS, 42023 Saint-Etienne

². Univ. Grenoble Alpes, CEA/LITEN, DTCH, F-38000 Grenoble

³ Université de Lyon, INSA Lyon, MATEIS UMR CNRS 5510, 69621 Villeurbanne Cedex

⁴ Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, 44000 Nantes

⁵ FRAMATOME, Lyon



Parmi les nombreux moyens de renforcer la matrice austénitique des alliages à haute entropie (HEAs) de la famille CrFeMnNi, l'ajout d'azote est une méthode prometteuse qui permet l'amélioration simultanée des propriétés mécaniques et de la stabilité de la phase austénitique. Cependant, les études existantes, accordent peu d'attention à la composition de la matrice austénitique, alors qu'elle influence fortement la solubilité de l'élément.

Une conception numérique de nouvelles nuances (calculs thermodynamiques) a donc été réalisée et a permis de proposer plusieurs compositions de la famille CrFeMnNi présentant une teneur en chrome et une solubilité à l'azote élevées, associées à une bonne stabilité de la phase austénitique. Ces alliages ont été élaborés à la fois par fusion puis transformés par forgeage ou par la métallurgie des poudres suivi d'une densification.

La solubilité de l'azote accrue dans nos alliages (par rapport aux matériaux de la littérature) est confirmée. L'azote en solution solide augmente fortement la dureté, la limite d'élasticité ou encore le durcissement par les joints de grains. Ces effets, linéaires en fonction de la teneur en N, ont été caractérisés et quantifiés. De plus, ce renforcement ne réduit pas l'allongement à rupture grâce à l'activation de maclage en tant que mécanisme de déformation secondaire.

L'étude de la nitruration de poudres suivie d'un procédé de compaction (CIC) a permis la réalisation et calibration d'une procédure expérimentale fiable menant à l'obtention d'un matériau dense avec une teneur en azote élevée, reproductible et facilement contrôlable. Les caractéristiques et les comportements des matériaux issus de la métallurgie des poudres sont similaires à ceux observés pour des alliages préparés par fusion classique. La procédure proposée permet donc d'élaborer les alliages riches en azote, de bonne qualité tout en bénéficiant des avantages qu'offre la métallurgie des poudres (fabrication de pièces complexes, faible taille de grains).

Modélisation thermodynamique des alliages HEA

Jean-Marc Joubert

ICMPE, CNRS, 2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais



La complexité chimique et le vaste espace de composition possible des alliages HEA imposent, pour le développement d'alliages, l'utilisation d'outils de modélisation et de prédiction des équilibres de phases et, plus généralement, des microstructures.

La méthode Calphad, développée depuis plus de 50 ans, s'avère la méthode la plus pertinente pour cet aspect prédictif et a déjà montré des réalisations considérables dans le domaine des aciers ou des superalliages de nickel, par exemple.

Les principes de base de la méthode seront présentés.

Des exemples concernant le développement d'alliages HEA pour diverses applications seront ensuite détaillés illustrant les forces et les faiblesses de la méthode.

Alliages à Haute Entropie :

Nouveau terrain de jeu pour la corrosion

Dimitri MERCIER, Institut de Recherche de Chimie Paris, équipe Physico-Chimie des Surfaces / UMR 8247 –

CNRS / PSL Chimie ParisTech

Depuis maintenant 20 ans, les alliages à haute entropie connaissent un fort engouement et le vaste domaine compositionnel qu'offre ces alliages ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine de la métallurgie. Les avancées dans le design de ces alliages, en particulier à l'aide d'approches prédictives, ont permis, par la modulation des propriétés physico-chimiques et mécaniques de ces matériaux, l'obtention de nuances aux performances dépassant celles des alliages dits conventionnels.

L'attrait des HEAs dans le domaine de la résistance à la corrosion est bien plus récent. Ainsi malgré des travaux datant de 2005^[1], les travaux de Raabe réalisés en 2018 sont considérés comme les travaux fondateurs dans le domaine de la corrosion^[2].



Dans cet exposé, je présenterai l'aventure HEA, débutée en 2018, au sein de l'équipe PCS et montrerai en quoi ces nouveaux alliages présentent un nouveau terrain de jeu dans le domaine de la corrosion. Dans un premier temps, je présenterai les résultats obtenus sur l'alliage de Cantor, alliage de référence des alliages cubiques à faces centrées. Plus particulièrement, j'aborderai les nouvelles méthodologiques mises en place pour caractériser ces alliages^[3]. Dans un second temps, je développerai l'approche nous ayant permis de concevoir deux nuances ($\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{10}\text{Co}_5\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{10}$ et $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{25}\text{Co}_5\text{Cr}_{25}\text{Mo}_5$) à très haute résistance à la corrosion en modulant la teneur des éléments d'alliage^[4]. Nous avons pu mettre en évidence le rôle de la couche passive et plus spécifiquement celui du molybdène sur l'initiation de la corrosion localisée (figure 1)^[5,6]. Un aspect mécanistique sera abordé dans un troisième temps, avec la présentation d'une approche originale basée sur le suivi de marqueurs isotopiques (D_2O , H_2O^{18}) assistée par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) permettant d'expliquer les mécanismes de croissance des couches passives^[7]. Pour finir, je présenterai une nouvelle ingénierie chimique des surfaces assurant le renforcement du film passif^[8].

Références

- [1] Y.Y Chen *et al.*, Corrosion Science, 47, **2005**, 2679
- [2] H. Luo *et al.*, Corrosion Science, 134, **2018**, 131
- [3] L. Wang *et al.*, Corrosion Science, 167, **2020**, 108507
- [4] X. Wang *et al.*, Corrosion Science, 200, **2022**, 110233
- [5] X. Wang *et al.*, npj Materials Degradation, 7, **2023**, 1
- [6] X. Wang *et al.*, Journal of the Electrochemical Society, 170, **2023**, 041506
- [7] X. Wang *et al.*, Surface and Interface Analysis, 55, **2023**, 457
- [8] X. Wang *et al.*, Applied Surface Science, 655, **2024**, 159558

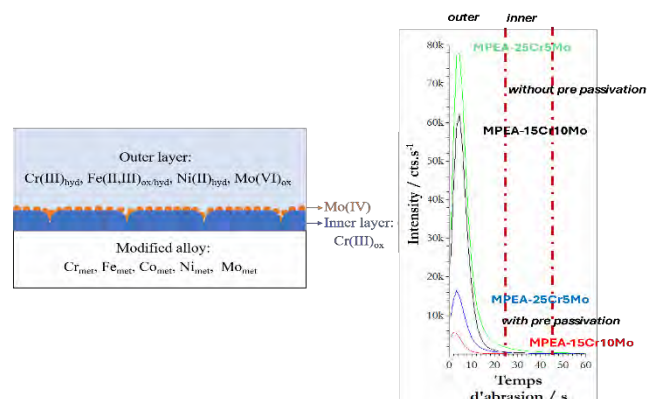


Fig 1 : (a) modèle bicouche d'une couche passive

(b) rôle de la couche passive sur la pénétration des chlorures

Alliages à haute entropie et concentrés pour application nucléaire, développements en cours et perspectives

E. Meslin¹, J. L. Béchade¹, A. Dartois^{1,}, A. Flores^{2,*}, J. Gao^{1,**}, M. Nasser^{3,*}, T. Manescau^{4,*}, J. B. Pruvo^{1,*}, O. Sonzogni^{4,*}, L. Videau^{4,*}, P. Aubry⁴, C. Bernard¹, J. Braun⁴, C. Cabet⁸, S. Chatain², B. Décamps⁷, O. Dezellus⁴, C. Desgranges⁵, A. Fraczkiewicz³, P. Fossati², J. M. Joubert⁶, L. Martinelli², M. Loyer-Prost¹, M. Nastar¹, P. Olier⁴, S. Rachti¹, G. Sagnes¹; C. Toffolon-Masclet² *Doctorant **Post-doctorant ¹S2CM/SRMP, ²S2CM/LM2T, ³Mines Saint Etienne, ⁴SRMA/LTMex, ⁵S2CM, ⁶ICMPE, ⁷IJClab, ⁸SRMA*

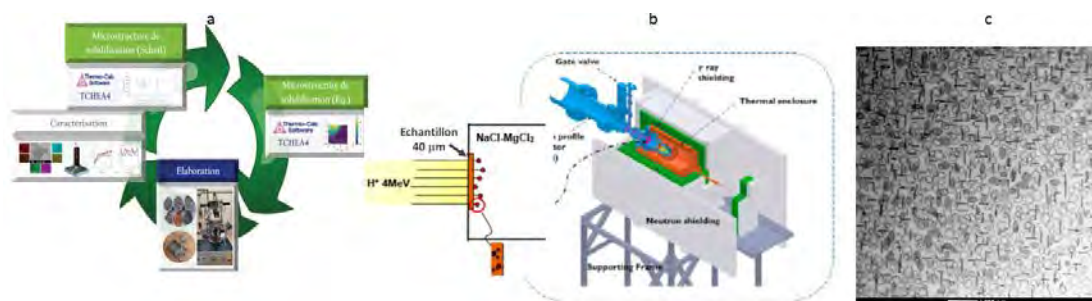
Les alliages HEA/CCA sont évalués au CEA pour des applications potentielles dans les réacteurs nucléaires actuels en fonctionnement, Gen2&3, et du futur Gen4.

Dans les réacteurs actuels à eau pressurisée (REP), ils remplaceraient l'alliage Stellite 6, utilisé comme revêtement des pièces en friction du circuit primaire (pompes, vannes, barres de contrôle), majoritairement constitué de Co, élément à éviter en environnement nucléaire du fait de son activation sous irradiation. Ainsi, les travaux de thèse de T. Manescau et A. Flores se sont intéressés respectivement à l'étude de CCA à matrice CFC FeMnNiCr renforcés par une dispersion de carbures eutectiques M_7C_3 par ajout de W et de C et à l'étude de réfractaires HEA (RHEA) base CC de type CrFeMoTi. Dans les 2 cas, les études s'appuient sur un couplage fort entre approches numériques et expérimentales. Des calculs thermodynamiques de type Calphad ont permis de définir des nuances optimisées qui ont été élaborées puis caractérisées par MEB et EDX et testées mécaniquement.



Les alliages HEA/CCA pourraient également être envisagés pour les internes de cuve en alliage 316L des REP mais aussi en tant que matériaux de gainage du combustible des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na), la solution actuelle étant l'acier 15/15Ti. L'objectif est pour ces 2 cas de réduire le gonflement sous irradiation. Des nuances à matrice CFC de type FeMnNiCr sont actuellement à l'étude dans le cadre du post-doc de J. Gao (ANR HERIA) et de la thèse d'A. Dartois (INNUMAT).

Enfin, ces alliages sont également étudiés pour des applications dans les futurs réacteurs de type MSR (réacteur à sels fondus) que ce soit en environnement uniquement corrosif ou couplant corrosion et irradiation. Dans le premier cas, les thèses en cours de L. Videau et O. Sonzogni (INNUMAT) envisagent des alliages de type CCA ou RHEA en alternative aux alliages base Ni (Inconel 617 ou 625). Dans le second cas, l'irradiation sera menée avec des particules chargées à JANNuS Saclay, notamment grâce à une chambre actuellement en cours de développement qui permettra d'irradier et de corroder simultanément les matériaux d'intérêt. Les thèses de J. B. Pruvo (projet ISAC, France Relance) et de M. Nasser (PEPR DIAMS), sont réalisées en parallèle pour y tester des nuances de type CFC HEA FeMnNiCr.



a/ Couplage expérience/modélisation pour optimiser de nouvelles nuances HEA/CCA ; b/Concept de chambre d'irradiation et de corrosion simultanée développée à JANNuS s'inspirant des travaux du MIT; c/Défauts d'irradiation (Boucles de dislocation) formés dans un alliage de type CFC FeMnNiCr (STEM/BF en axe de zone 001)

Références :

18. Publications : TJ Manescau *et al*, Mat. Tod Com. (2022) ; Gao *et al.*, Materialia (2022).
19. Partenaires: Framatome, EDF, start-up du nucléaire

Un historique de l'étude des alliages concentrés à l'ONERA

Mikael PERRUT, DMAS, ONERA, Université Paris Saclay, Châtillon

L'étude des intermétalliques comme TiAl ou Ti₃Al pour applications haute température à l'ONERA a débuté dès les années 1980 [1,2]. Mais, elles ont été poursuivies dans les années 1990 par des études sur les intermétalliques ternaires (TiAlX ou Ti₂AlX) et les phénomènes de transition A2/B2, guidées par l'intention d'obtenir un biphasage similaire aux superalliages base nickel avec des phases de type cubique centré en lieu et place des phases cubiques à faces centrées [3].

Tout un champ d'étude s'est alors ouvert, qui allait devenir bien plus tard celui des CCA réfractaires. Cela donna lieu notamment à de nouvelles microstructures, nommées artistiquement « van Gogh's sky » (VGS), du fait de la ressemblance des micrographies avec les célèbres peintures de l'artiste [4,5].

L'ONERA a ensuite collaboré avec Chimie ParisTech puis l'ICMPE sur le développement d'alliages Nb-Ti-Al biphasés, plus précisément à microstructure cubique centrée et orthorhombique, notamment aux travers de deux thèses [6,7].

Ces thèses montrent une richesse microstructurale liée à la décomposition de la phase cubique centrée par précipitation de phases orthorhombiques et autres phases intermétalliques, même pour des compositions simples et, par là même, la nécessité d'une progression dans l'établissement des diagrammes de phase associés et peu connus.



La solution mise en avant dans la dernière thèse en date, soutenue par Antoine Lacour en 2020, est l'utilisation de couples de diffusion pour l'établissement accéléré de diagrammes de phase partiels dans les régions de l'espace de composition et les températures pertinentes [8].

Références :

- [1] A. Loiseau, A. Lasalmonie, *Influence of the thermal stability of TiAl on its creep behaviour at high temperatures*, Materials Science and Engineering, 67(2), 163-168 (1984).
- [2] G. Hug, A. Loiseau, P. Veyssiere, *Weak-beam observation of a dissociation transition in TiAl*, Philosophical Magazine A, 57(3), 499-523 (1988).
- [3] S. Naka, T. Khan, *Alloy design* in: Intermetallic Compounds-Principles and Practice: Progress, editors, John Wiley & Sons, Ltd, 3, 841-855 (2002).
- [4] S. Naka, *Advanced titanium-based alloys*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1(3), 333-339 (1996).
- [5] J.G. Sevillano, L.M. Muñoz, J.F. Fuster, *Ciels de Van Gogh et propriétés mécaniques*. J. Phy. IV, 8(PR4), Pr4-155 (1998).
- [6] L. Sikorav, *Evaluation du système Nb-Ti-Al + Si : influence de la composition chimique et du dopage au silicium sur les transformations de phase*, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie soutenue en 2017.
- [7] A. Lacour-Gogny-Goubert, *Développement et étude d'alliages réfractaires complexes, à microstructure cubique centrée et orthorhombique, pour des applications aéronautiques*, thèse de l'Université Paris-Est, soutenue en 2022.
- [8] A. Lacour-Gogny-Goubert, Z. Huvelin, M. Perrut, D. Boivin, N. Horezan, I. Guillot, P. Vermaut, J.P. Couzinié, *Effect of Mo, Ta, V and Zr on a duplex bcc+ orthorhombic refractory complex concentrated alloy using diffusion couples*, Intermetallics, 124, 106836 (2020).

Alliages à haute entropie pour le stockage solide de l'hydrogène

C. Zlotea, N. Pineda-Romero, Univ Paris Est Creteil, CNRS, ICMPE,

UMR7182,94320 Thiais, France

M. Wittmann, V. Stavlia, Sandia National Laboratories, Livermore, California 94551, United States

Les alliages à haute entropie montrent des performances très prometteuses pour le stockage solide de l'hydrogène [1]. Les alliages à haute entropie BCC formant des hydrides FCC possèdent une grande capacité de stockage et une thermodynamique améliorée par rapport aux hydrides métalliques conventionnels (MgH_2), mais une déstabilisation supplémentaire est encore nécessaire pour réduire la température de fonctionnement.

Dans cette présentation, une stratégie est proposée pour déstabiliser efficacement les hydrides en partant de l'alliage ternaire TiVNb et en ajoutant d'Al/Mo/Cr [2]. Les effets de l'ajout d'Al/Mo/Cr sur la structure, la microstructure et les propriétés d'absorption et de désorption de l'hydrogène sont mises en évidence. Les expériences démontrent que l'augmentation de la teneur en Al/Mo/Cr entraîne une déstabilisation significative des hydrides (Figure), ce qui est cohérent avec les prédictions par un modèle d'apprentissage automatique.

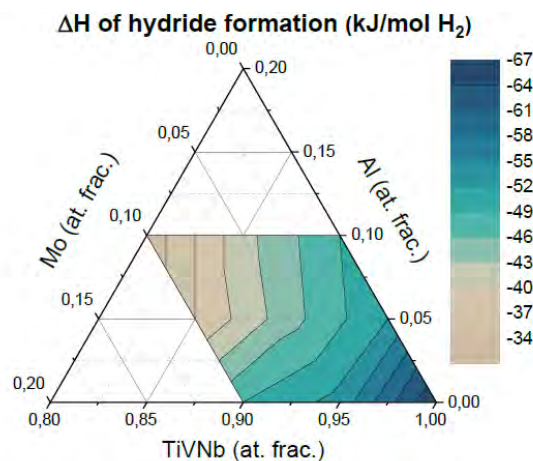


Figure : L'enthalpie de la formation de l'hydride (kJ/mol H_2) dans le système TiVNb-Mo-Al.

Le changement de la structure locale en fonction de la composition chimique et de la concentration d'hydrogène est étudié par la diffusion totale des rayons X au synchrotron et l'analyse de la fonction de distribution des paires. En outre, la transition de phase au cours de la réaction avec l'hydrogène est mise en évidence par la diffraction in situ des neutrons et des rayons X au synchrotron. Enfin, les propriétés de cyclage (absorption/désorption de l'hydrogène) seront discutées avec un accent sur la stabilité de la structure/microstructure de ces alliages.

Références :

1. Marques, F.; Balcerzak, M.; Winkelmann, F.; Zepon, G.; Felderhoff, M. Review and Outlook on High-Entropy Alloys for Hydrogen Storage. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 5191–5227, doi:10.1039/D1EE01543E.
2. Pineda Romero, N.; Witman, M.; Harvey, K.; Stavila, V.; Nassif, V.; Elkaïm, E.; Zlotea, C. Large Destabilization of (TiVNb)-Based Hydrides via (Al, Mo) Addition: Insights from Experiments and Data-Driven Models. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, doi:10.1021/acsaem.3c02696.

HEA et alliages complexes en couches minces: apport de la pulvérisation plasma magnétron et nouvelles applications

Anne-Lise THOMANN, Pascal BRAULT, Amaël CAILLARD, Dimitri BOIVIN, GREMI UMR7344

CNRS/université d'Orléans

Marjorie CAVARROC, Thomas VAUBOIS, Edern MENU, Safran Tech

Il y a environ vingt ans les HEAs (High Entropy Alloys) ont été découverts puis largement étudiés, tout d'abord sous forme massive. Six ans après, les premiers travaux explorant la possibilité de les utiliser comme revêtements (épaisseurs μm au mm) ou sous la forme de films minces (quelques 100aines de nm), ont été publiés. L'intérêt principal de revêtir un matériau est de lui conférer en surface des propriétés spécifiques, nécessaires à l'application, tout en conservant des propriétés de volume ou de cœur inchangées. L'objectif peut également être d'obtenir un matériau peu coûteux présentant les fonctionnalités d'un métal ou composé très onéreux. Dans le cas de films ultra minces, la faible dimensionnalité peut apporter des propriétés très spécifiques particulièrement recherchée comme dans le domaine de la catalyse, l'optique, le magnétisme etc.

Dans le cas des HEAs, et avant eux des verres métalliques, il a été montré que certaines des techniques de dépôt, pour lesquelles les conditions d'équilibre thermodynamique n'étaient pas atteintes, aidaient à stabiliser des phases désordonnées physiquement ou chimiquement, des phases métastables. Ainsi les vitesses de refroidissement très élevées, assurent une trempe, qui évitent la diffusion atomique et favorisent la formation des phases amorphes ou des solutions solides.

Dans le cas des HEAs diverses méthodes de dépôt ont été étudiées ; celles reportées le plus souvent sont le « laser cladding », l'électrodeposition, différents types de spray (froids ou plasma) et la pulvérisation plasma magnétron. Cette dernière technique, basée sur la pulvérisation d'une cible par les ions formés dans un plasma, est particulièrement adaptée à l'étude des matériaux multiélémentaires et de nombreux travaux ont été publiés sur son utilisation dans le domaine des alliages métalliques complexes. Au laboratoire GREMI nous étudions et développons des procédés plasmas d'élaboration des matériaux, notamment la pulvérisation magnétron [1]. Dans cette présentation nous discuterons de l'intérêt de recourir à cette technique, et donnerons des exemples d'études menées sur les films minces de HEAs. Ce sera l'occasion d'illustrer l'évolution du type d'alliages développés présentant de nouvelles propriétés, pour des applications comme le biomédical par exemple.



Références :

20. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy, V. Dolique, **A.-L. Thomann**, P. Brault, Y. Tessier, P. Gillon, Materials Chemistry and Physics 117 (2009) 142
21. High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets B.R. Braeckman, F. Boydens, H. Hidalgo, P. Dutheil, M. Jullien, **A.-L. Thomann**, D. Depla, Thin Solid Films 580 (2015) 71–76
22. Molecular dynamics simulation of Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni high entropy alloy thin film growth, L. Xie, P. Brault, **A.-L. Thomann**, X. Yang, Y. Zhang, G.Y. Shang, Applied Intermetallics 68 (2016) 78-86
23. Projet PLAScide de la Région Centre Val de Loire (2021-2025)

Alliages Complexes HEA / CCA

Une revue et une vue industrielle

Jacques Bellus Expert Exécutif Métallurgie et Qualité Produit – DT/AT Aubert et Duval

Tiphaine Giroud : Chef de Projet R&D – DT/AT Aubert et Duval

Les alliages à haute entropie ont connu dans le monde académique un véritable engouement qui s'est particulièrement accéléré au début des années 2010. Cela a suscité une curiosité de la part des industriels qui pouvaient entrevoir dans ces développements, des matériaux « miracles ». Les annonces de matériaux révolutionnaires en mettant en avant des propriétés exceptionnelles ainsi que les notions de haute entropie de configuration, d'effet cocktail qualifiant ces nouveaux alliages ont contribué à alimenter de grands espoirs de développement dans différents domaines d'application : matériaux réfractaires, matériaux résistants à l'irradiation, matériaux pour revêtement, matériaux pour l'électronique, le stockage de l'hydrogène, etc...(1)

L'activité de recherche académique s'est principalement développée en premier lieu en Asie avant de se généraliser beaucoup plus largement dans le reste du monde. Ainsi, le nombre de publications de brevets dans le domaine des HEA et des CCA n'a fait que croître ces 20 dernières années. Le rythme de dépôt de brevet après avoir stagné durant les années COVID, connaît depuis une croissance annuelle de 30% par an pour atteindre plus de 400 dépôts en 2022, avec, il faut le souligner, une très large majorité de publications en Asie. Il faut reconnaître que les applications industrielles ont été plus limitées.

Au-delà des effets d'annonce dans la généralisation du concept de Matériaux à Haute Entropie [2], les avancées sur la compréhension des mécanismes métallurgiques en jeu ont amené une autre vision de ces matériaux qu'ils soient métalliques, oxydes, carbures ou nitrures. La complexité des solutions solides et notamment l'étude des stabilité microstructurales et des propriétés associées, a fait l'objet de nombreux travaux de recherche et a introduit la notion d'Alliages Concentrés Complexes (HEA-CCA) [3]. La clarification des mécanismes apportée par les équipes de recherche académique permet aujourd'hui d'entrevoir de nouvelles voies d'invention dans le domaine des matériaux métalliques. Ainsi, l'apport des outils de l'intelligence artificielle couplé à des méthodes de caractérisation rapide, permettra très probablement d'explorer de plus larges espaces d'alliages, tout en s'attachant aux problématiques de mise en œuvre (matière et élaboration, usinage, ...). Cette prise en compte des contraintes industrielles apparaît de manière plus récente avec notamment des publications prenant en compte des contraintes de coût dans le design de nuance [4].



Finalement et compte-tenu des contraintes industrielles et environnementales, on pourrait envisager que le futur des Alliages à Haute Entropie sera peut-être d'ouvrir une nouvelle voie de matériaux innovants se démarquant des alliages conventionnels tout en s'en approchant !

[1] MH Tsai, JW Yeh : « High Entropy Alloys : A critical Review” Mater. Res. Lett. 2014 Vol 2 N°3

[2] M.Fu et Al: “ High Entropy Materials for Energy Related Applications” , IScience Volume 24 issue 3 Mars 2021

[3] M. Laurent Brocq, JP.Couzinié “Alliages multi composants à haute entropie -concepts, microstructures et propriétés mécaniques « , Techniques de l'ingénieur Réf RE269V1 (2017)

[4] P.L.J Conway ete Al “High Entropy Alloys Towards Industrial Applications : High Troughput Screening and Experimental Investigation”, Materials Science and Engineering A830 (2022)