

Etude du comportement en nitruration d'alliages à haute entropie $Al_xCoCrFeNi$ synthétisés par métallurgie des poudres

Nitriding behavior of $Al_xCoCrFeNi$ high entropy alloy synthesized by powder metallurgy

Encadrement - Directors

- Direction de Thèse – PhD Director : MdC-HDR / Ass. Pr. Véronique Gauthier-Brunet (DPMM-PPNa)
- Co-encadrement – PhD co-Director : MdC / Ass. Pr. Jean-Baptiste Dubois
- Equipe de recherche / Research team: Pr Luc Pichon (DPMM-SIMAC)
MdC / Ass. Pr. Patrick Chartier (DPMM-PPNa)

Version Française (English version : see bellow)

Mots-clés : Alliage haute entropie ; métallurgie des poudres ; nitruration ; caractérisation structurale et chimique

Contexte scientifique

Une nouvelle catégorie d'alliages métalliques se développe depuis une douzaine d'années sur la base d'un concept en rupture avec les alliages classiques : les alliages à haute entropie (HEA), aussi appelés alliages à composition complexe (CCA) ou alliages à multiples éléments principaux (MPEA)[1,2]. Ils sont constitués de plusieurs (≥ 5) éléments, avec des concentrations usuellement supérieures à 5 %at. Contrairement aux alliages usuels à base Fe, Ni, Co ou Al... , il n'est plus possible de discerner un élément de base (matrice) dans lequel seraient « dilués » les autres éléments d'alliage en solution solide ou sous forme de composés définis. Cette spécificité permet, pour certaines compositions et/ou conditions d'élaboration, de stabiliser une structure unique (cfc, cc, hc) de type solution solide (SS) en évitant la formation de composés intermétalliques (IM). Pour d'autres compositions et conditions d'élaboration, plusieurs phases (SS+IM) peuvent cependant co-exister, ce qui peut aussi présenter un intérêt métallurgique (e.g. durcissement par précipitation). Le mélange au sein d'un HEA permet enfin d'envisager des propriétés spécifiques (électriques, mécaniques, ...) qui vont au-delà de la « moyenne » de celles des éléments constitutifs (effet cocktail). Les premières caractérisations thermomécaniques des HEA laissent envisager des applications possibles dans l'aéronautique (turbine), dans le domaine du stockage de l'énergie, pour des applications cryogéniques...

Actuellement la plupart des HEA sont élaborés par des techniques de métallurgie classique (fusion à l'arc ou par induction) qui présentent des limites quant aux microstructures accessibles. La métallurgie des poudres, voie de synthèse alternative développée au sein de l'équipe PPNa de l'Institut Pprime, est attractive car elle permet l'obtention de pièces massives sans passage par l'état liquide, favorisant ainsi une bonne maîtrise des microstructures et permettant d'éviter les

hétérogénéités chimiques souvent formées par la voie fusion-solidification. Parmi les différentes techniques de métallurgie des poudres, la mécanosynthèse (*co-broyage d'un mélange de poudres des éléments constitutifs*) suivie d'une compaction uniaxiale par frittage flash SPS de la poudre HEA produite est la plus répandue [3]. La production de HEA par voie directe *-synthèse et densification simultanées-* en utilisant la technique de compression isostatique à chaud (CIC) disponible au laboratoire constitue une nouvelle voie de synthèse à explorer [3]. Cela impose donc d'ajuster les paramètres d'élaboration en fonction des compositions visées. Il s'agit de déterminer les mécanismes réactionnels associés à la formation des HEA dans le but de produire des matériaux à microstructure contrôlée (densité et nature des phases formées).

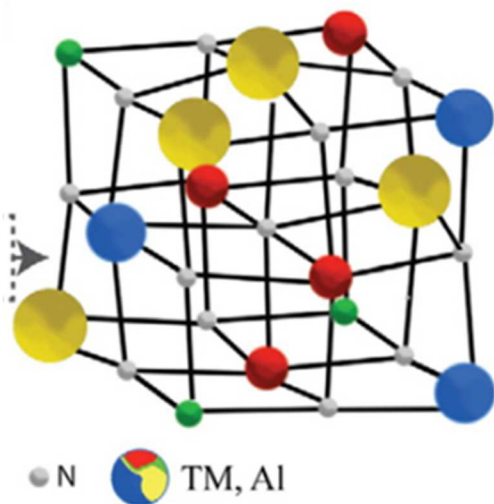


Figure 1 : Représentation schématique d'une solution solide CFC de HEA nitrurée (TM=Métal de transition), d'après [9]

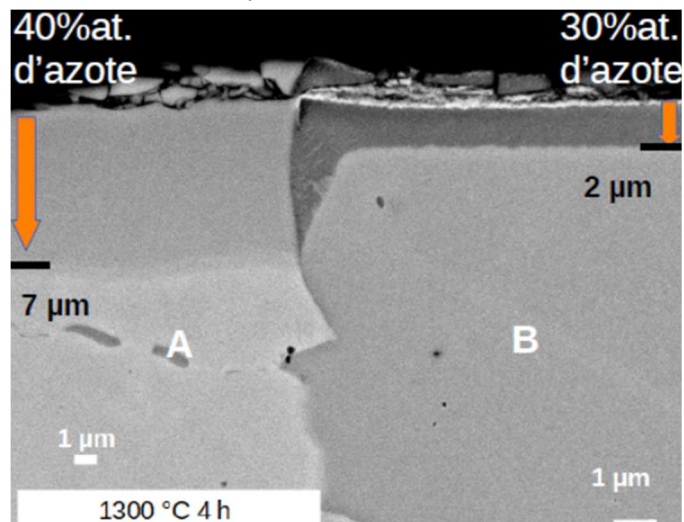


Figure 2: image MEB (électrons rétrodiffusés) d'une coupe transverse du HEA CoCrFeNiAl_{0,1} synthétisé par frittage naturel de 4h à 1300°C et nitruré à 400°C durant 6h. A et B font respectivement référence à la matrice de solution solide CFC et à des précipités CC, riches en aluminium. Les deux phases ne se nitrurent pas de façon identique. (Stage master 2 A. Zuber 2019)

Pour la plupart des alliages usuels (à base Fe, Ni, Ti...), les procédés de traitement thermochimique (nitruration, carburation...) permettent d'obtenir des améliorations significatives des propriétés de surface. L'équipe SIMAC de l'Institut Pprime travaille depuis plus de 20 ans sur la nitruration des alliages métalliques (acier, alliages à base cobalt, superalliages à base nickel, alliages à base titane, aluminium...) et a pu montrer l'intérêt et la faisabilité d'une nitruration gazeuse à température modérée (400°C) par un procédé original sous pression réduite à assistance plasma ou à assistance ionique (PBII : implantation ionique en immersion plasma). Dans les alliages de type austénitique à base Fe, Co ou Ni, la formation à 400°C de la phase nitrurée cfc expansée γ_N est particulièrement intéressante pour améliorer la résistance aux sollicitations mécaniques, à l'usure ou encore à l'oxydation [4-7]. De façon similaire, la nitruration est un vecteur potentiel d'amélioration des propriétés des HEA, tout en pouvant mener à des effets inattendus relatifs à leur composition originale et mettre en jeu des mécanismes inédits (Figure 1). Si les dépôts de films minces de nitrures

de HEA commencent à être étudiés, la nitruration des HEA massif est, à ce jour, quasi inexistante dans la littérature [8,9,10].

Sujet de la mission doctorale

Ces travaux de thèse feront suite à des études préliminaires effectuées en 2019 et 2020 sur des alliages $Al_xCoCrFeNi$, élaborés par frittage réactif naturel et frittage réactif sous pression, puis testés en nitruration à 400°C. Sur la base des calculs thermodynamiques disponibles dans la littérature ou en collaboration avec des laboratoires partenaires, le premier objectif de la thèse sera d'étudier de façon complète les mécanismes de synthèse par métallurgie des poudres (mécanosynthèse + densification CIC, synthèse et densification simultanées par CIC ou par frittage flash SPS) des HEA de la famille $Al_xCoCrFeNi$ et de déterminer l'influence des paramètres d'élaboration (température, pression, durée) et d'éventuels post- traitements thermiques sur les phases formées (matériaux monophasés SS ou multiphasés SS+IM), sur les microstructures obtenues et sur leur stabilité.

Le deuxième objectif sera d'étudier les modifications chimiques et structurales induites par la nitruration des HEA synthétisés par métallurgie des poudres. Il s'agira d'établir les mécanismes et les cinétiques de nitruration selon les compositions/microstructures initiales et les conditions opératoires : température, composition du mélange réactif, influence du plasma, utilisation d'une assistance ionique. Les comportements spécifiques en nitruration des solutions solides et des différents intermétalliques seront notamment investigués aux échelles les plus fines (Figure 2).

Le troisième objectif sera enfin d'étudier certaines propriétés mécaniques ainsi que la résistance à l'oxydation en voie sèche des HEA synthétisés et des HEA nitrurés, en étant particulièrement attentif au rôle des contraintes de compression résiduelles introduites par la nitruration et aux potentiels endommagements associés.

L'ensemble de ce travail, à caractère fortement expérimental, mettra en œuvre de multiples techniques de caractérisation : Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL), analyse par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), analyse par réaction nucléaire (NRA), spectroscopie d'émission de Rayons X à dispersion d'énergie ou de longueurs d'onde (EDS-WDS), Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique en Transmission (MET). Les propriétés mécaniques seront étudiées via des mesures de dureté par micro et nanoindentation. Selon l'avancement des travaux, les propriétés tribologiques des échantillons (test d'usure) ainsi que leur tenue à l'oxydation à haute température en voie sèche pourront être évaluées.

Références

- [1] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater.* 122 (2017) 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [2] M. Laurent-Brocq, J.-P. Couzinié, Alliages multi-composants à haute entropie - Concepts, microstructures et propriétés mécaniques, *Tech. Ing.* RE269-v1 (2017). <https://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/innovation-th10/innovations-en-materiaux-avances-42186210/alliages-multi-composants-a-haute-entropie-re269/> (accessed January 12, 2018).
- [3] J.-M. Torralba, P. Alvarado, A. Garcia Junceda, High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review. *Powder metallurgy* 62 (2019) 84-114. <https://doi.org/10.1080/00325899.2019.1584454>

- [4] L. Pichon, S. Okur, O. Ozturk, J.P. Riviere, M. Drouet, CoCrMo alloy treated by floating potential plasma assisted nitriding and plasma-based ion implantation: Influence of the hydrogen content and of the ion energy on the nitrogen incorporation, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 2913–2918. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.01.050>.
- [5] S. Chollet, L. Pichon, J. Cormier, J.B. Dubois, P. Villechaise, M. Drouet, A. Declémy, C. Templier, Plasma assisted nitriding of Ni-based superalloys with various microstructures, *Surf. Coat. Technol.* 235 (2013) 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.060>.
- [6] V. Fouquet, L. Pichon, A. Straboni, M. Drouet, Nitridation of Ti6Al4V by PBI: study nitride growth of the nitrogen diffusion and of the mechanism, *Surf. Coat. Technol.* 186 (2004) 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.006>.
- [7] J.C. Stinville, C. Templier, P. Villechaise, L. Pichon, Swelling of 316L austenitic stainless steel induced by plasma nitriding, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5503–5511. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5494-8>.
- [8] Y. Wang, Y. Yang, H. Yang, M. Zhang, S. Ma, J. Qiao, Microstructure and wear properties of nitrided AlCoCrFeNi high-entropy alloy, *Mater. Chem. Phys.* 210 (2018) 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.029>.
- [9] A. Nishimoto, T. Fukube, T. Maruyama, Microstructural, mechanical, and corrosion properties of plasma-nitrided CoCrFeMnNi high-entropy alloys, *Surf. Coat. Technol.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.088>.
- [10] K. Yalamanchili, F. Wang, I.C. Schramm, J.M. Andersson, M.P. Johansson Jöesaar, F. Tasnádi, F. Mücklich, N. Ghafoor, M. Odén, Exploring the high entropy alloy concept in (AlTiVNbCr)N, *Thin Solid Films.* 636 (2017) 346–352. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.029>

Contrat doctoral de 3 ans sur financement ministère MESRI (oct. 2020 – sept. 2023)

Lieu : Institut Pprime

Département de Physique et Mécanique des Matériaux
 UPR 3346 CNRS - Université de Poitiers - ENSMA
 Bd. M. et P. Curie
 86073 POITIERS CEDEX 9

Profil du candidat recherché

- Master 2 en sciences ou ingénierie des matériaux
- Compétences dans les techniques usuelles de caractérisation des matériaux
- Des connaissances dans le domaine de la métallurgie des poudres et/ou des mécanismes de diffusion dans les alliages métalliques seraient un plus
- Anglais courant et compétences de communication
- Bonnes compétences rédactionnelles
- Rigueur, initiative et autonomie, goût pour le travail expérimental

Contacts

V. Gauthier-Brunet : veronique.gauthier@univ-poitiers.fr
 J.-B. Dubois : jean.baptiste.dubois@univ-poitiers.fr
 L. Pichon : luc.pichon@univ-poitiers.fr

Candidature auprès des encadrants AVANT le 01/04/2020

Merci de joindre à votre lettre de candidature :

- Votre CV
- Les notes et classements de Master 1 et 2
- Une lettre de référence de la part de votre responsable de Master et/ou encadrant de stage.

English version

Keywords : High Entropy Alloy ; Powder metallurgy ; nitriding ; microstructure and chemical characterization

Scientific context

Breaking through usual metallurgy routes for alloys engineering, a new kind of metallic alloys is developed for about 10 years: the High entropy Alloys (HEA), also called now Complex concentrated Alloys (CCA) or Multi-Principal Elements Alloys (MPEA) [1,2]. They are composed of several (≥ 5) elements with concentrations higher than 5 at.%, and, on the contrary to the usual alloys, there is no more a base element (like Fe, Co or Al...) matrix with few diluted alloying elements in solid solution (SS) or in intermetallic compounds (IM). Depending on the compositions and on the elaboration conditions, unique structures (FCC, BCC, HC) of solid solutions can then be stabilized without any IM formation, whereas others synthesis conditions can lead to SS+IM microstructures that can be exploited for mechanical properties (precipitation hardening). The mixing of elements in a HEA alloy allows to envisage specific properties (mechanical, electrical...) which are more interesting than the “average” of the constituting elements ones. Indeed, the first thermomechanical characterizations of HEA reveal potential applications in aeronautics, energy storage or cryogenic applications for instance...

Actually most of the HEA are synthesized by classical metallurgy (arc or induction melting) which presents some limitations in the accessible microstructures. On the contrary the powder metallurgy – an alternative metallurgy route developed in the P'Na team of the P' Institute – enable bulk pieces synthesis without any liquid step and consequently a better control of the microstructures, avoiding chemical heterogeneity usually obtained in the fusion-solidification process. Among the various technics of powder metallurgy, mechanosynthesis (co-milling of a mix of constituting elements powders) followed by uniaxial compaction by flash Spark Plasma Sintering (SPS) of the HEA powders is the most common method [3]. The production of HEA by direct-route synthesis and simultaneous densification – using the Hot Isostatic Pressing (HIP) technics available in the lab - is a new synthesis route to explore [3]. Parameters of HIP elaboration then require to be adjusted depending on the compositions and the implied reaction mechanisms needs to be determined in order to produce HEA with controlled microstructures (phases, density...).

Most of the surface properties of the actual developed alloys (Fe, Ni, Ti, ... based alloys) have been shown to be significantly improved by thermochemical treatments like nitriding or carburizing. The SIMAC team of the P'Institute is studying the nitriding of various metallic alloys (stainless steel, TA6V, CoCrMo, Ni-based superalloys...) for more than 20 years. Gaseous nitriding have been shown highly efficient even at moderate temperature (400°C) thanks to plasma assistance or ionic irradiation (PBBI: Plasma Based Ion Implantation). With Fe-, Co- or Ni-based austenitic alloys, the nitrided FCC expanded γ_N phase obtained by nitriding at 400°C then enables significant improvements in the mechanical, oxidation or tribological resistance [4–7]. Plasma assisted nitriding is then expected to access to similar improvements of the FCC HEA properties, whereas original mechanisms may lead to unexpected effects thanks to their specific composition (Figure 1). Actually

the literature on HEA nitriding is indeed very poor and most of the studies concerning HEA nitrides are concerning thin films deposition [8,9,10].

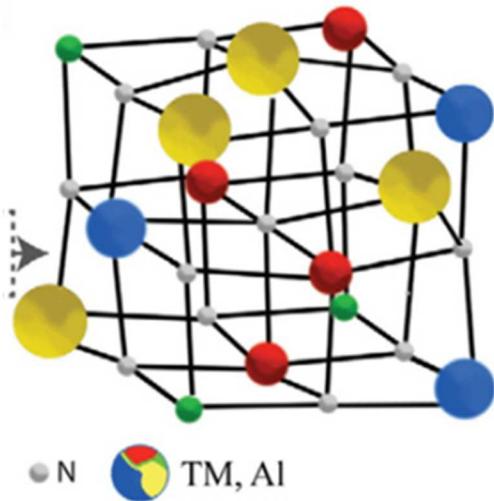


Figure 3 : Schematic representation of a nitrided FCC solid solution HEA (TM=Transition Metal); from [9]

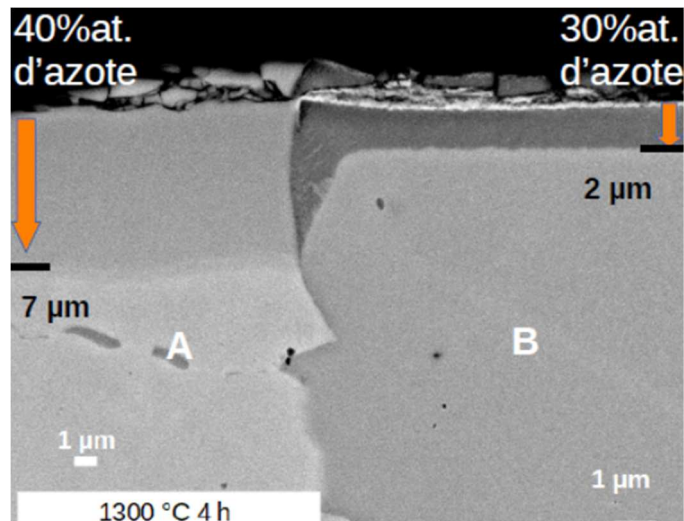


Figure 4 : Backscattered electrons SEM image of the cross-section of $Al_{0.1}CoCrFeNi$ obtained by sintering for 4h at $1300^{\circ}C$ and nitrided for 6h at $400^{\circ}C$. A and B are respectively the FCC solid solution matrix and a BCC precipitate rich in Al. Both phases are nitrided but differently. (A. Zuber Master internship 2019)

PhD tasks and objectives

The PhD is following few preliminary studies (2 Master internships) performed in 2019 and 2020 about $Al_xCoCrFeNi$ alloys synthesized by reactive sintering and then nitrided at $400^{\circ}C$. Based on thermodynamic calculations available in the literature or through external collaborations, the first objective will be to fully study the mechanisms of synthesis of $Al_xCoCrFeNi$ HEAs by powder metallurgy (mechanical synthesis + HIP densification, simultaneous densification + synthesis by HIP or by SPS). The influence of the experimental parameters (temperature, duration, pressure...) and post-thermal treatments on the obtained phases (SS, SS+IM), their microstructure and their stability, will be investigated.

The second objective will concern the chemical and structural modifications of the produced HEA induced by plasma assisted nitriding. The mechanism and kinetics of the nitriding will be studied as a function of the initial HEA composition and microstructures, as well as the nitriding parameters (reactive gas composition, temperature, plasma or ions assistance...). The difference of behaviour of the solid solutions and of the intermetallic compounds will be investigated at the finest scales (Figure 2).

The third objective will focus on the surface properties, like mechanical and oxidation resistance, of the synthesized HEA and on their improvements thanks to the nitriding, taking into consideration the compressive stress introduced by nitrogen incorporation and the possible induced damages.

The position is then dedicated to a large experimental work and many characterizations techniques will then be required to access the materials composition and microstructure, like: Glow

Discharge Optical Emission Spectroscopy, Rutherford Backscattering Spectrometry, Nuclear Reaction Analysis, Energy or Wavelength Dispersive Spectrometry (EDS-WDS), Scanning Electronic Microscopy, X-rays Diffraction, Transmission Electronic Microscopy... Mechanical properties will be investigated by microhardness and nanoindentation experiments. Depending on the work progress, wear and/or dry oxidation tests will be operated too.

References

- [1] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater.* 122 (2017) 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [2] M. Laurent-Brocq, J.-P. Couzinié, Alliages multi-composants à haute entropie - Concepts, microstructures et propriétés mécaniques, *Tech. Ing. RE269-v1* (2017). <https://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/innovation-th10/innovations-en-materiaux-avances-42186210/alliages-multi-composants-a-haute-entropie-re269/> (accessed January 12, 2018).
- [3] J.-M. Torralba, P. Alvarado, A. Garcia Junceda, High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review. *Powder metallurgy* 62 (2019) 84–114. <https://doi.org/10.1080/00325899.2019.1584454>
- [4] L. Pichon, S. Okur, O. Ozturk, J.P. Riviere, M. Drouet, CoCrMo alloy treated by floating potential plasma assisted nitriding and plasma-based ion implantation: Influence of the hydrogen content and of the ion energy on the nitrogen incorporation, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 2913–2918. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.01.050>.
- [5] S. Chollet, L. Pichon, J. Cormier, J.B. Dubois, P. Villechaise, M. Drouet, A. Declémy, C. Templier, Plasma assisted nitriding of Ni-based superalloys with various microstructures, *Surf. Coat. Technol.* 235 (2013) 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.060>.
- [6] V. Fouquet, L. Pichon, A. Straboni, M. Drouet, Nitridation of Ti6Al4V by PBI: study nitride growth of the nitrogen diffusion and of the mechanism, *Surf. Coat. Technol.* 186 (2004) 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.006>.
- [7] J.C. Stinville, C. Templier, P. Villechaise, L. Pichon, Swelling of 316L austenitic stainless steel induced by plasma nitriding, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5503–5511. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5494-8>.
- [8] Y. Wang, Y. Yang, H. Yang, M. Zhang, S. Ma, J. Qiao, Microstructure and wear properties of nitrided AlCoCrFeNi high-entropy alloy, *Mater. Chem. Phys.* 210 (2018) 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.029>.
- [9] A. Nishimoto, T. Fukube, T. Maruyama, Microstructural, mechanical, and corrosion properties of plasma-nitrided CoCrFeMnNi high-entropy alloys, *Surf. Coat. Technol.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.088>.
- [10] K. Yalamanchili, F. Wang, I.C. Schramm, J.M. Andersson, M.P. Johansson Jöesaar, F. Tasnádi, F. Mücklich, N. Ghafoor, M. Odén, Exploring the high entropy alloy concept in (AlTiVNbCr)N, *Thin Solid Films.* 636 (2017) 346–352. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.029>

PhD employment contract for 3 years with funding from French Education and Research Ministry (oct. 2020 – sept. 2023)

Location of research : Institut Pprime

Département de Physique et Mécanique des Matériaux
 UPR 3346 CNRS - Université de Poitiers - ENSMA
 Bd. M. et P. Curie
 86073 POITIERS CEDEX 9

Required profile of the candidate

- Master level in Materials Sciences or Materials Engineering
- Skills and abilities in usual technics of materials characterizations
- Knowledge in powder metallurgy and/or in diffusion mechanism in metallic alloys will be appreciated
- Fluent English (and eventually core French) with good communication and writing skills

- Rigorous behavior, initiative, autonomy and taste for experimental work

Contacts

V. Gauthier-Brunet : veronique.gauthier@univ-poitiers.fr

J.-B. Dubois : jean.baptiste.dubois@univ-poitiers.fr

L. Pichon : luc.pichon@univ-poitiers.fr

Applications must be sent to the contacts before 01/04/2020

Please join, in addition to your application letter:

- Resume
- Master 1 and 2 marks
- Reference letters from your Master director and internships director.