



# **Développement de MOULes INNOVants à haute conductivité thermique pour l'injection de matières plastiques fabriquées par Selective Laser Melting (SLM/LBM)**

Daniel Marcos

## **► To cite this version:**

Daniel Marcos. Développement de MOULes INNOVants à haute conductivité thermique pour l'injection de matières plastiques fabriquées par Selective Laser Melting (SLM/LBM). Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. <NNT : 2018PSLEM080>. <tel-04416382>

**HAL Id: tel-04416382**

**<https://pastel.hal.science/tel-04416382v1>**

Submitted on 25 Jan 2024

**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.



HAL Authorization

# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Développement de MOULes INNOVants à haute conductivité thermique pour  
l'injection de matières plastiques fabriqués par Selective Laser Melting  
(SLM/LBM)

**Ecole doctorale n°432**

SMI – SCIENCES DES METIERS DE L'INGENIEUR

**Spécialité** SCIENCE ET GENIE DES MATERIAUX

## COMPOSITION DU JURY :

Patrice PEYRE  
ENSAM, Président

Sabine LAY  
INP Grenoble, Rapporteur

Eric MAIRE  
INSA Lyon, Rapporteur

Marie-Hélène BERGER  
Mines ParisTech, Examineur

Michel BELLET  
Mines ParisTech, Examineur

Christophe COLIN  
Mines ParisTech, Examineur

Samuel KENZARI  
Université de Lorraine, Examineur

Thomas VILARO  
Airbus Opération, Examineur

**Soutenue par Daniel MARCOS**  
**Le 04 12 2018**

Dirigée par Marie-Hélène  
BERGER/Christophe COLIN

**CONFIDENTIELLE JUSQU'AU 4-12-2023**







*Je dédie cette thèse  
A mes parents, à mon frère et à mes grands-parents.*



---

# Remerciements

---

A l'heure où j'écris ces lignes, je peux dire ENFIN ! Enfin, j'ai terminé ma thèse, enfin j'ai rédigé mon manuscrit et surtout enfin j'ai soutenu.

Ces travaux se sont déroulés principalement au Centre des Matériaux (CdM) de l'Ecole des Mines de Paris, placé sous la direction de Marie-Hélène BERGER. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je souhaite tout d'abord remercier mes directeurs de thèse, notamment Christophe COLIN, pour son soutien au cours de ces cinq années, pour les longues discussions que nous avons eues à propos de la fabrication additive, de sujets divers et variés, ainsi que pour le temps passé à la relecture minutieuse de ce manuscrit. Christophe, je sais que cela n'a pas souvent été facile avec moi mais je te remercie profondément pour tous nos échanges, ta patience, ton écoute, tes conseils et ton aide.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je remercie en particulier Patrice PEYRE pour avoir endossé le rôle de Président. Je remercie également les deux rapporteurs Sabine LAY et Eric MAIRE pour la relecture et leurs commentaires sur ce manuscrit conséquent.

Ce projet résulte d'une collaboration entre l'Ecole des Mines et la société CEMA Technologie. Je tiens donc à remercier Marc BOUILLOUD et Emmanuel MARTIN pour avoir été là tout au long de la thèse, de m'avoir montré et enseigné le côté industriel sur ce projet de Recherche et d'avoir été à l'écoute.

Je remercie aussi les différents partenaires du projet, Sébastien BUCHER (Lifco) pour la synthèse des poudres innovantes, Julien BAJOLET et Stéphane GARABEDIAN (IPC) pour m'avoir accompagné et supporté dans la fin de thèse ainsi que tous les acteurs du GeM, de l'ENISE, du CETIM et de Schneider Electric.

Pour terminer, je souhaite remercier un certain nombre de personnes qui ont rendu mon séjour au Centre des Matériaux très agréable.

Tout d'abord, un grand merci à toi Maxime, que ce soit en thèse, à l'escalade ou dans le perso, tu es quelqu'un d'intègre et de confiance. Sans ton soutien, la thèse aurait été encore plus difficile. Je te remercie pour ton amitié et pour tous les bons moments (avec une mention spéciale pour les ballons et chips d'emballage ;) ).

Merci aussi à Olivier, Toinou, Pierre, Thibaut, Juline, Kévin, Liliana et Bastien merci d'avoir été là, merci pour ces nombreux moments inoubliables et à bientôt.

Merci également à Karine, Maria, Gérard, Julie, Franck, Nicole, Anne, Cécile, Véronique, Odile, René et Christophe pour les bons moments passés en salle de polissage, à l'atelier ou ailleurs !!!!

Merci à mes précieux amis, Valérie, Sébastien et Tonio pour m'avoir épaulé tout au long de cette thèse, grosse bise à vous !!!!

Je remercie également ma famille d'être venue assister à ma soutenance.

---

---

---

---

# Introduction

---

*Au cours de ces 25 dernières années, la fabrication additive (FA) a fait l'objet de nombreuses recherches au sein des 2 gros secteurs industriels que sont : l'aéronautique et le médicale. Depuis ces 10 dernières années, on assiste à une généralisation des technologies associées à la fabrication additive. N'oublions pas que cette grande famille de la FA est composée de 7 sous-familles avec chacune des procédés de fabrication associés. La FA fait donc partie du monde industriel d'aujourd'hui et sert de procédé complémentaire au développement et à la production de pièces à forte valeur ajoutée. En effet, elle permet des gains significatifs de masse ou de volume avec des apports de fonctions améliorées qui sont difficilement réalisables sans ces technologies. Ainsi, on a pu assister à une recrudescence des applications issues de plusieurs procédés de fabrication additive dans de nombreux domaines industriels afin d'obtenir des gains de compétitivité.*

*Le projet FUI14 MOULINNOV s'inscrit dans ce contexte. Ce projet soumis par un consortium de moulistes, a pour but de rechercher de nouveaux matériaux répondant à deux cahiers des charges strictes de l'injection plastique. En plus des contraintes imposées par le consortium industriel, ces matériaux doivent être adaptés au procédé de fabrication additive de fusion de lit de poudre par laser appelé aussi Laser Beam Melting (LBM).*

*La thèse présentée ici, fait suite aux recherches menées sur l'un des 2 cahiers des charges du projet. Elle représente un véritable défi, à savoir : la recherche et la mise en forme de matériaux à haute dureté (>50HRC) et à haute conductivité thermique (>100W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Le présent manuscrit est composé de sept chapitres répartis en trois parties.*

*La première partie formée des Chapitres I et II est centrée sur le projet MOULINNOV et la recherche de matériaux du commerce répondant au mieux au cahier des charges et au procédé :*

- *Le **Chapitre I** introduit le contexte général de cette thèse. On y présentera les enjeux de l'utilisation de la fabrication additive dans le secteur de l'injection plastique, la technologie de fabrication additive utilisée, ainsi que les différents cahiers des charges (industriels et poudres).*
- *Le **Chapitre II** décrit les propriétés mécanique et thermique ciblées ainsi que la recherche de matériaux conventionnels, disponibles sur le marché, répondant autant que faire se peut au cahier des charges établi par le consortium MOULINNOV. Toutes les études comparatives y seront abordées afin de justifier au mieux les choix développés.*

*La deuxième partie, formée des Chapitres III, IV et V, est focalisée sur l'acier faiblement allié 42CrMo4 et sa mise en forme par LBM après avoir écarté les alliages cuivreux :*

- *Le **Chapitre III**, concernera la technique d'atomisation permettant la production de la poudre d'acier 42CrMo4. On y présentera les différentes technologies d'atomisation et les différents contrôles effectués sur la poudre afin de valider sa conformité par rapport au cahier des charges poudres fourni à l'élaborateur.*
- *Le **Chapitre IV** présentera les différents essais laser effectués sur la poudre de 42CrMo4. Ces essais comprennent une étude de monocordons (1D), de draps (2D) et de cubes (3D) et ont*

---

*pour but l'obtention de paramétries viables (Puissance – Vitesse – Hauteur de poudre – Stratégie de déplacement du laser) pour la fabrication de pièces complexes.*

- *Le **Chapitre V** décrira le protocole et le meilleur traitement thermique à effectuer afin d'obtenir une pièce exempte de toutes contraintes résiduelles et répondant au cahier des charges pièces (dureté > 50HRC).*

*Enfin, la troisième et dernière partie, formée des Chapitres VI et VII, se focalisera sur les matériaux innovants, dont les poudres ont fait l'objet de synthèses spécifiques pour répondre aux contraintes du cahier des charges des industriels et au procédé LBM :*

- *Le **Chapitre VI** décrira la méthodologie pour définir les matériaux répondant au cahier des charges pièces. On y abordera les différentes méthodes de synthèse envisagées pour de telles poudres avec ses avantages et ses inconvénients. Enfin, différents contrôles à réception de ces poudres seront entrepris afin de vérifier la conformité de ces dernières.*
- *Le **Chapitre VII**, point final de ce manuscrit, présentera les différents essais laser de ces poudres innovantes et les différentes analyses effectuées à partir de ces essais. Le but ici était de parvenir à identifier une fenêtre paramétrique permettant la construction de cubes 3D avec une qualité métallurgique satisfaisante pour deux types de cermets à base de carbure de tungstène : WC-Cu et WC-Co. Le premier de ces cermets est à solubilité nulle et à mouillabilité imparfaite. Sa matrice cuivre a la particularité d'être fortement réfléchissante au rayonnement laser utilisé. Le second cermet est un système à forte solubilité et mouillabilité parfaite avec de surcroît une meilleure absorptivité de la matrice cobalt que celle de cuivre.*

---

# Sommaire Général

---

<b>MOULINNOV UN PROJET AMBITIEUX, DES PROPRIETES ANTAGONISTES ET DES CHOIX COMPLEXES .....</b>	<b>1</b>
<b>I. CONTEXTE DE L'ETUDE .....</b>	<b>3</b>
I.1 TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	4
I.1.1 Figures .....	4
I.1.2 Tableaux .....	4
I.2 DEFINITIONS .....	5
I.2.1 Abréviations utilisées.....	5
I.2.2 Symboles utilisés .....	5
I.3 CONTEXTE ECONOMIQUE ET TECHNIQUE .....	6
I.3.1 Contexte économique.....	6
I.3.2 Contexte technique.....	7
I.3.2.1 Qu'est-ce qu'un moule d'injection plastique ? .....	7
I.3.2.2 En quoi la conductivité thermique est-elle importante ? .....	10
I.3.2.3 Comment se positionne le projet MOULINNOV ? .....	12
I.4 PROCEDE ET TECHNIQUES UTILISES DANS LE PROJET .....	12
I.4.1 Fabrication Additive .....	12
I.4.1.1 Laser Beam Melting (LBM) .....	14
I.4.2 Conformal cooling .....	16
I.5 CAHIERS DES CHARGES .....	17
I.5.1 Cahier des charges matériau de l'insert .....	17
I.5.2 Cahier des charges poudre .....	18
I.5.2.1 Granulométrie .....	18
I.5.2.2 Porosité intraparticulaire.....	19
I.5.2.3 Sphéricité, circularité et coulabilité .....	19
I.5.2.4 Cahier des charges de la poudre .....	20
I.6 CONCLUSIONS .....	20
I.7 BIBLIOGRAPHIE .....	21
<b>II. MATERIAUX CONVENTIONNELS : REPONSE PARTIELLE AU CAHIER DES CHARGES.....</b>	<b>23</b>
II.1 TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	25
II.1.1 Figures .....	25
II.1.2 Tableaux .....	26
II.2 DEFINITIONS .....	27
II.2.1 Abréviations utilisées.....	27
II.2.2 Symboles utilisés .....	27
II.3 INTRODUCTION .....	28
II.4 DURETE D'UN MATERIAU.....	29
II.4.1 Genèse de la dureté.....	29
II.4.2 Moyens de mesure .....	29
II.4.2.1 Déplacement du corps dur parallèlement à la surface du matériau .....	30
II.4.2.2 Déplacement du corps dur perpendiculairement à la surface du matériau .....	30
II.4.3 Dureté d'un point de vue microstructurale .....	30
II.4.4 Dureté des matériaux.....	32
II.5 CONDUCTIVITE THERMIQUE D'UN MATERIAU.....	34
II.5.1 Notions de thermique .....	34
II.5.1.1 Rayonnement .....	34
II.5.1.2 Convection.....	35



II.5.1.3	Conduction .....	35
II.5.2	<i>Aspect métallurgique de la conductivité thermique</i> .....	35
II.6	RECHERCHE DE MATERIAUX CONVENTIONNELS REPONDANT AU CAHIER DES CHARGES .....	38
II.6.1	<i>Démarche : relation entre dureté et résistance mécanique puis entre conductivité thermique et conductivité électrique</i> .....	40
II.6.2	<i>Cartographies dureté – conductivité thermique</i> .....	43
II.7	SELECTION DE CANDIDATS .....	46
II.7.1	<i>Proposition de matériaux cuivreux pour le référent</i> .....	46
II.7.2	<i>Choix du référent</i> .....	47
II.8	PRESENTATION DES RECHERCHES SUR L'ACIER REFERENT FORTEMENT CONDUCTEUR .....	48
II.8.1	<i>Caractéristiques des matériaux sélectionnés</i> .....	50
II.8.1.1	Acier C45U, (1.1730) .....	50
II.8.1.1.1	Description .....	50
II.8.1.1.2	Risques .....	51
II.8.1.2	Acier 21MnCr5 (1.2162) .....	51
II.8.1.2.1	Description .....	51
II.8.1.2.2	Risques .....	51
II.8.1.3	Acier 90MnCrV8 (1.2842) .....	52
II.8.1.3.1	Description .....	52
II.8.1.3.2	Risques .....	52
II.8.1.4	Acier 34CrMo4 (1.7220) .....	52
II.8.1.4.1	Description .....	52
II.8.1.4.2	Risques .....	53
II.8.1.5	Acier 42CrMo4 (1.7225) .....	53
II.8.1.5.1	Description .....	53
II.8.1.5.2	Risques .....	54
II.8.2	<i>Récapitulatif et choix du référent acier</i> .....	54
II.9	RECHERCHE DE MATERIAUX ATYPIQUES POUVANT REPONDRE AU CAHIER DES CHARGES .....	55
II.10	CONCLUSIONS .....	56
II.11	BIBLIOGRAPHIE .....	57
<b>42CRMO4 UN ACIER FAIBLEMENT ALLIE REPONDANT PARTIELLEMENT AU CAHIER DES CHARGES .....</b>		<b>59</b>
<b>III. ATOMISATION ET ANALYSE DE LA POUDRE 42CD4 .....</b>		<b>61</b>
III.1	TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	63
III.1.1	<i>Figures</i> .....	63
III.1.2	<i>Tableaux</i> .....	64
III.2	DEFINITIONS .....	65
III.2.1	<i>Abréviations utilisées</i> .....	65
III.2.2	<i>Symboles utilisés</i> .....	65
III.3	INTRODUCTION .....	66
III.4	ATOMISATION D'UN MATERIAU METALLIQUE .....	66
III.4.1	<i>Principe</i> .....	66
III.4.1.1	Autres techniques d'obtention de poudres .....	71
III.4.2	<i>Typologies de poudres obtenues</i> .....	74
III.4.3	<i>Avantages et inconvénients de l'atomisation par rapport aux autres procédés</i> .....	76
III.5	ACIER REFERENT .....	78
III.5.1	<i>Généralités sur les aciers faiblement alliés</i> .....	78
III.5.2	<i>Acier 42CrMo4</i> .....	81
III.5.2.1	Présentation générale : Composition et courbes TTT et TRC .....	81
III.5.2.2	Barreau pour atomisation : Composition chimique et microstructure .....	82
III.6	POUDRE .....	83

III.6.1	Composition chimique du lingot à la poudre (analyses fournisseur) .....	83
III.6.2	Coulabilité « intrinsèque » (Hall Flowmeter).....	84
III.6.3	Granulométrie laser .....	84
III.6.4	Compacité, compressibilité et coulabilité « extrinsèque » .....	88
III.6.5	Morphologie / topographie de surface et porosité intraparticulaire.....	90
III.6.5.1	Observations au MEB .....	90
III.6.5.1.1	Poudre déposée sur ruban adhésif .....	91
III.6.5.1.2	Poudre enrobée de résine puis polie .....	91
III.6.6	Composition chimique et structure cristallographique de la poudre (analyses CdM).....	93
III.6.6.1	Analyse EDS .....	93
III.6.6.2	Images X .....	94
III.6.6.3	Analyse DRX.....	95
III.6.7	Transformations métallurgiques par analyse thermique différentielle (ATD) .....	96
III.7	CONCLUSIONS.....	98
III.8	BIBLIOGRAPHIE .....	99
<b>IV.</b>	<b>ESSAIS LASER SUR LIT DE POUDRE 42CD4 .....</b>	<b>101</b>
IV.1	TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	103
IV.1.1	Figures.....	103
IV.1.2	Tableaux.....	105
IV.2	DEFINITIONS.....	107
IV.2.1	Abréviations utilisées .....	107
IV.2.2	Symboles utilisés .....	107
IV.3	PROCEDE DE FUSION LASER, (LASER BEAM MELTING) .....	109
IV.3.1	Précisions sur le procédé et les moyens utilisés .....	109
IV.3.1.1	Paramètres du 1 <sup>er</sup> ordre .....	112
IV.3.1.2	Paramètres du 2 <sup>ème</sup> ordre.....	114
IV.4	MONO-CORDONS 1D.....	115
IV.4.1	Analyse morphologique et dimensionnelle des cordons .....	116
IV.4.1.1	Méthodologie et critères de stabilité .....	116
IV.4.1.2	Continuité .....	118
IV.4.1.3	Rectitude .....	118
IV.4.1.4	Erasage ou meulage du cordon .....	119
IV.4.1.5	Projection de billes fondues et éjections de particules .....	120
IV.4.1.6	Mesure des hauteurs de cordons et du lit de poudre .....	121
IV.4.2	Essais laser à hauteur de poudre constante sur plateau horizontal, « manip plat » .....	122
IV.4.2.1	Méthode expérimentale.....	122
IV.4.2.2	Paramétries retenues selon le critère de continuité .....	123
IV.4.3	Analyse des sections transversales des cordons et bains : typologie des bains .....	126
IV.4.4	Interaction laser – lit de poudre .....	131
IV.4.4.1	Multi-réflexions et volume d'interaction.....	131
IV.4.4.2	Phénomène de dénudation .....	131
IV.4.4.3	Anisotropie de retrait .....	132
IV.4.4.4	Stabilité de mise en couche et de construction : modèle de consolidation du cordon .....	134
IV.4.4.5	Morphologie du bain liquide .....	137
IV.4.4.6	Conclusion .....	143
IV.4.5	Essais laser à hauteur de poudre variable sur plateau incliné, « manip coin ».....	145
IV.4.5.1	Méthode expérimentale.....	145
IV.4.5.2	Essais laser.....	148
IV.4.5.3	Conclusion .....	155
IV.4.6	Essais laser sur machine EOS M290 .....	157
IV.4.6.1	Comparaison du domaine de stabilité entre machine Phénix PM100T et machine EOS M290 .....	157

IV.4.6.2	Conclusion .....	159
IV.5	DRAPS ET MURS 2D .....	162
IV.6	GEOMETRIES 3D .....	166
IV.6.1	Recherche paramétrique : cubes 3D .....	166
IV.6.2	Contrôle de la porosité des cubes .....	167
IV.6.3	Cubes en 42CD4 obtenus par LBM .....	169
IV.6.4	Démonstrateurs finaux : inserts .....	170
IV.7	CONCLUSIONS.....	172
IV.8	BIBLIOGRAPHIE .....	173
<b>V.</b>	<b>TRAITEMENTS THERMIQUES DU 42CD4 BRUT DE LBM.....</b>	<b>175</b>
V.1	TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	176
V.1.1	Figures .....	176
V.1.2	Tableaux.....	177
V.2	DEFINITIONS.....	178
V.2.1	Abréviations utilisées.....	178
V.2.2	Symboles utilisés .....	178
V.3	INTRODUCTION .....	179
V.3.1	Quel est l'effet d'un traitement thermique ?.....	179
V.3.2	Quels sont les différents traitements thermiques ?.....	181
V.3.2.1	Recuits .....	182
V.3.2.2	Trempes.....	183
V.3.2.3	Revenus .....	187
V.4	DEROULEMENT DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR 42CD4 BRUT DE LBM .....	187
V.4.1	Rappels.....	187
V.4.2	Traitements thermiques effectués.....	189
V.5	RESULTATS .....	192
V.5.1	Austénitisation à 840°C suivie d'une trempe à l'huile et d'un revenu .....	192
V.5.1.1	Traitements d'austénitisation à temps variables.....	192
V.5.1.2	Traitements de revenu à temps variables .....	193
V.5.2	Recuit à 790°C .....	197
V.5.3	Recuit à 400°C .....	200
V.5.4	Traitement thermique sur démonstrateur .....	203
V.6	CONCLUSIONS.....	204
V.7	BIBLIOGRAPHIE .....	205
	<b>MATERIAUX INNOVANTS DES RESULTATS ENCOURAGEANTS .....</b>	<b>207</b>
<b>VI.</b>	<b>DESIGN DE POUDRES INNOVANTES POUR L'OBTENTION D'UN MATERIAU REpondant AU CAHIER DES CHARGES.....</b>	<b>209</b>
VI.1	TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	212
VI.1.1	Figures.....	212
VI.1.2	Tableaux.....	213
VI.2	DEFINITIONS.....	215
VI.2.1	Abréviations utilisées .....	215
VI.2.2	Symboles utilisés .....	215
VI.3	INTRODUCTION .....	217
VI.4	RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE DE MATERIAUX INNOVANTS REpondant AU CAHIER DES CHARGES .....	217
VI.4.1	Rappels.....	217
VI.4.2	Matériaux issus de la recherche bibliographique et de CES Selector .....	218
VI.5	« DESIGN » DES POUDRES .....	220

VI.5.1	<i>Matériaux de base : Matrice et renfort</i> .....	220
VI.5.2	<i>Identification des couples matrice/renfort : mouillabilité et compatibilité métallurgique</i> .....	220
VI.5.3	<i>Problèmes de mise en forme par LBM et limitations des modèles employés</i> .....	222
VI.6	MODELES ANALYTIQUES A BORNES DE MATERIAUX BIPHASES .....	223
VI.6.1	<i>Bornes supérieure et inférieure</i> .....	223
VI.6.1.1	Modèles de Voigt et de Reuss .....	223
VI.6.1.2	Cas particuliers .....	224
VI.6.2	<i>Autres modèles à bornes pour la conductivité thermique</i> .....	225
VI.6.2.1	Modèle de Hashin & Shtrikman .....	226
VI.6.2.2	Modèle de Bergman .....	226
VI.6.2.3	Modèles de Maxwell et de Rayleigh.....	227
VI.6.3	<i>Choix des fractions volumiques de renfort (bornes inf. et sup.)</i> .....	228
VI.7	MODELES A VARIABLES MULTIPLES .....	233
VI.7.1	<i>Modèle de Hasselman et Johnson pour la conductivité thermique</i> .....	233
VI.7.2	<i>Modèle de Hall–Petch pour la dureté (cas du cermet WC-Co)</i> .....	234
VI.8	CHOIX DES NUANCES POUR LES TROIS CERMETS.....	234
VI.8.1	<i>Limites des modèles avancés selon le cermet considéré</i> .....	234
VI.8.2	<i>Choix de la composition de la poudre</i> .....	237
VI.8.2.1	Cas du cermet Co-WC.....	237
VI.8.2.2	Cas des cermets Cu-WC et Si-SiC .....	239
VI.8.2.3	Equivalence fraction massique-fraction volumique .....	242
VI.9	SYNTHESE DE POUDRES COMPOSITES .....	243
VI.9.1	<i>Enrobage</i> .....	245
VI.9.1.1	Principe.....	245
VI.9.1.2	Limitations.....	245
VI.9.1.3	Configuration de la poudre.....	246
VI.9.2	<i>Incrustation</i> .....	247
VI.9.2.1	Principe.....	247
VI.9.2.2	Limitations.....	247
VI.9.2.3	Configuration de la poudre.....	248
VI.9.3	<i>Agglomération</i> .....	249
VI.9.3.1	Principe.....	249
VI.9.3.2	Limitations.....	250
VI.9.3.3	Configuration de la poudre.....	250
VI.9.4	<i>Conclusions sur les poudres innovantes</i> .....	252
VI.10	ETUDES DES POUDRES INNOVANTES.....	254
VI.10.1	<i>Poudres de base pour enrobage</i> .....	254
VI.10.1.1	Granulométrie .....	255
VI.10.1.2	Observations morphologiques .....	256
VI.10.2	<i>Poudres enrobées</i> .....	258
VI.10.2.1	Caractéristiques dimensionnelles.....	258
VI.10.2.2	Observations au MEB des poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co .....	259
VI.10.2.2.1	Poudres déposées sur ruban adhésif .....	259
VI.10.2.2.2	Poudres enrobées de résine puis polies.....	263
VI.10.2.3	Intervalles de fusion et de solidification.....	264
VI.10.2.4	Contrôle de la fraction massique de matrice et de la masse volumique .....	267
VI.10.2.4.1	Par Analyse Thermique Différentielle (ATD) .....	267
VI.10.2.4.2	Par pycnomètre à hélium.....	272
VI.10.2.5	Densités relatives tapée et versée.....	273
VI.10.3	<i>Poudre agglomérée</i> .....	274
VI.10.3.1	Granulométrie .....	274
VI.10.3.2	Observations au MEB de la poudre déposée sur un ruban adhésif.....	274
VI.10.3.3	Contrôle de la fraction massique de matrice et de la masse volumique .....	275

VI.10.3.3.1	Par pycnomètre à hélium.....	275
VI.10.3.3.2	Par Analyse Thermique Différentielle (ATD) .....	275
VI.10.3.4	Densités relatives tapée et versée.....	277
VI.10.4	<i>Conclusions de la caractérisation des poudres innovantes (enrobée et agglomérée)</i> .....	277
VI.11	CONCLUSIONS.....	278
VI.12	BIBLIOGRAPHIE .....	279
<b>VII.</b>	<b>MISE EN FORME DES POUDRES INNOVANTES (CERMETS) PAR LBM.....</b>	<b>283</b>
VII.1	TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	285
VII.1.1	<i>Figures</i> .....	285
VII.1.2	<i>Tableaux</i> .....	287
VII.2	DEFINITIONS.....	288
VII.2.1	<i>Abréviations utilisées</i> .....	288
VII.2.2	<i>Symboles utilisés</i> .....	288
VII.3	INTRODUCTION .....	289
VII.3.1	<i>Description du système ternaire W-C-Cu</i> .....	289
VII.3.2	<i>Description du système ternaire W-C-Co</i> .....	292
VII.4	ESSAIS LASER PRELIMINAIRES SUR LES POUDRES INNOVANTES.....	298
VII.4.1	<i>Substrats de différente nature</i> .....	298
VII.4.2	<i>Poudre de carbure de tungstène-cuivre sur substrat Cu-ETP</i> .....	298
VII.4.3	<i>Poudre de carbure de tungstène-cobalt sur substrat HA188</i> .....	302
VII.4.4	<i>Conclusion partielle</i> .....	303
VII.5	POUDRE ENROBEE WC-20Cu SUR SUBSTRAT WC-Cu .....	303
VII.5.1	<i>Essais laser sur plateau « coin »</i> .....	303
VII.5.1.1	Paramétries utilisées .....	303
VII.5.1.2	Morphologie des cordons.....	304
VII.5.1.3	Visualisation de la formation des cordons par caméra rapide .....	305
VII.5.1.3.1	Protocole d'observation.....	305
VII.5.1.3.2	Exploitation des films.....	308
VII.5.1.3.2.1	Comportement à vitesses lentes.....	308
VII.5.1.3.2.2	Comportement à vitesses élevées .....	311
VII.5.1.3.2.3	Conclusion partielle.....	311
VII.5.1.4	Essais laser complémentaires.....	313
VII.5.1.4.1	Comparaison de l'atmosphère de travail .....	313
VII.5.1.4.2	Observation des résidus.....	315
VII.5.1.4.3	Fenêtre de construction dans un domaine réduit de puissance et de vitesse .....	317
VII.5.2	<i>Conclusion partielle</i> .....	319
VII.6	POUDRE AGGLOMEREE WC-17Co SUR SUBSTRAT WC-Co.....	319
VII.6.1	<i>Essais Laser</i> .....	319
VII.6.1.1	Interaction laser/substrat dense WC-17Co .....	320
VII.6.1.2	Mono-cordons 1D.....	323
VII.6.1.2.1	« Manip plat » .....	323
VII.6.1.2.2	Sections transverses des bains.....	328
VII.6.1.2.3	Identification du domaine de stabilité par la « manip coin ».....	330
VII.6.1.2.4	Conclusions des essais mono-cordons 1D.....	332
VII.6.1.3	Cubes 3D.....	332
VII.6.2	<i>Conclusion partielle</i> .....	336
VII.7	COMPARAISON DES CERMETS WC-Cu ET WC-Co.....	336
VII.7.1	<i>Etude énergétique</i> .....	337
VII.7.1.1	Energie reçue par le lit de poudre .....	337
VII.7.1.2	Application au cermet WC-Cu .....	341
VII.7.1.3	Energie absorbée par le lit de poudre enrobée WC-20Cu .....	343

VII.7.1.4	Conclusion partielle .....	344
VII.8	CONCLUSIONS.....	345
VII.9	BIBLIOGRAPHIE .....	347
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>		<b>349</b>
<b>ANNEXES.....</b>		<b>355</b>
<b>A.</b>	<b>ESSAI DE DURETE .....</b>	<b>357</b>
A.1	ESSAI DE DURETE BRINELL .....	357
A.2	ESSAI DE DURETE VICKERS .....	358
A.3	ESSAI DE DURETE ROCKWELL.....	359
A.4	ESSAI DE DURETE KNOOP .....	360
A.5	BIBLIOGRAPHIE .....	361
<b>B.</b>	<b>CARTOGRAPHIES CES SELECTOR.....</b>	<b>363</b>
<b>C.</b>	<b>DIFFERENTS ATOMISEURS.....</b>	<b>367</b>
C.1	PRESSURE JET ATOMIZERS : ATOMISEURS A PRESSION .....	367
C.2	TWO-FLUIDS ATOMIZERS : ATOMISEURS A DEUX FLUIDES.....	368
C.3	ROTARY ATOMIZERS : ATOMISEURS ROTATIFS.....	368
C.4	ULTRASONIC ATOMIZERS : ATOMISEURS ULTRASONIQUES.....	369
C.5	BIBLIOGRAPHIE .....	370
<b>D.</b>	<b>IMAGES X DE PARTICULES DE 42CD4.....</b>	<b>371</b>
<b>E.</b>	<b>THERMOGRAMMES COMPLETS DES DIFFERENTS INNOVANTS.....</b>	<b>373</b>
<b>F.</b>	<b>FILM THERMIQUE DE LA FORMATION D'UN CORDON EN 42CD4 SOUS AIR.....</b>	<b>377</b>
<b>G.</b>	<b>ESSAIS DE FRITTAGE.....</b>	<b>381</b>
G.1	CERMET WC-CU .....	381
G.1.1	<i>Compactage par charge uniaxiale de la poudre enrobée WC-20Cu (<math>p_{dense}=13.604g.cm^{-3}</math>) .....</i>	<i>381</i>
G.1.2	<i>Compactage par charge uniaxiale de la poudre enrobée WC-20Cu avec cycles de frittage en phase liquide .....</i>	<i>381</i>
G.1.3	<i>Compactage isostatique à froid (CIP) suivi d'un frittage en phase liquide .....</i>	<i>382</i>
G.2	CERMET WC-CO .....	382

---

---

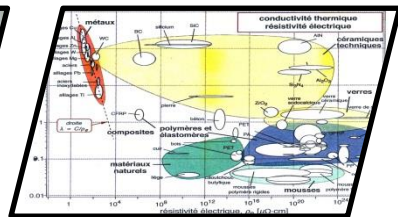
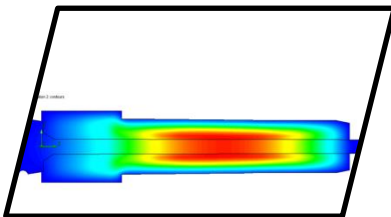
x |

---

# MOULINNOV

Un projet ambitieux, des propriétés antagonistes et des choix complexes

---





---

# I. Contexte de l'étude

*De par la concurrence et la mondialisation, les secteurs industriels sont amenés à évoluer. Afin de s'adapter à ces changements, les entreprises n'ont que deux possibilités, évoluer par l'innovation ou disparaître.*

*Le but de ce chapitre est de présenter l'environnement de l'étude dans lequel évolue cette thèse. Dans une première partie il sera fait état du contexte économique et technique pour le secteur de l'injection plastique. Cet environnement a poussé les industriels à innover afin de proposer des outillages nouveaux et plus performants dans le but de rester compétitif par une réduction notable du temps d'injection et une augmentation de la durée de vie des outillages.*

*Dans une seconde partie, le procédé utilisé dans cette thèse, issu de la fabrication additive, sera décrit succinctement afin de montrer les avantages qu'il procure dans le secteur de l'injection plastique.*

*Enfin une troisième et dernière partie exposera les attentes des industriels au travers du cahier des charges proposé pour la réalisation de nouveaux outillages ainsi que les attentes concernant le procédé. Dans cette partie, il sera donc décrit deux cahiers des charges : le cahier des charges industriels, relatif à l'outillage et le cahier des charges relatif aux poudres pour le Laser Beam Melting.*

<b>I. CONTEXTE DE L'ETUDE</b>	<b>3</b>
I.1 TABLE DES ILLUSTRATIONS	4
I.1.1 Figures	4
I.1.2 Tableaux	4
I.2 DEFINITIONS	5
I.2.1 Abréviations utilisées	5
I.2.2 Symboles utilisés	5
I.3 CONTEXTE ECONOMIQUE ET TECHNIQUE	6
I.3.1 Contexte économique	6
I.3.2 Contexte technique	7
I.3.2.1 Qu'est-ce qu'un moule d'injection plastique ?	7
I.3.2.2 En quoi la conductivité thermique est-elle importante ?	10
I.3.2.3 Comment se positionne le projet MOULINNOV ?	12
I.4 PROCEDE ET TECHNIQUES UTILISES DANS LE PROJET	12
I.4.1 Fabrication Additive	12
I.4.1.1 Laser Beam Melting (LBM)	14
I.4.2 Conformal cooling	16
I.5 CAHIERS DES CHARGES	17
I.5.1 Cahier des charges matériau de l'insert	17
I.5.2 Cahier des charges poudre	18
I.5.2.1 Granulométrie	18
I.5.2.2 Porosité intraparticulaire	19
I.5.2.3 Sphéricité, circularité et coulabilité	19
I.5.2.4 Cahier des charges de la poudre	20
I.6 CONCLUSIONS	20
I.7 BIBLIOGRAPHIE	21

## I.1 TABLE DES ILLUSTRATIONS

### I.1.1 FIGURES

Figure I.1: Répartition (a) des effectifs par région et (b) des établissements par taille, pour 2011 [1] .....	6
Figure I.2: (a) Presse à injecter horizontale, électrique BILLION Select 50 [5] et (b) moule multi-empreintes conçu, dessiné et breveté par CEMA Technologies .....	8
Figure I.3: Eléments constitutifs d'un moule d'injection plastique [4] .....	8
Figure I.4: Simulation d'un cycle d'injection avec CAT-1D pour un polymère PA [6] .....	10
Figure I.5: (a) Photo de la pièce réelle à injecter et (b) Positionnement sur l'insert de la pièce à injecter .....	11
Figure I.6: (a) Simulation thermique dans la pièce polymère et l'insert, à 8s du temps de cycle pour le M340 de Böhler et (b) courbe de refroidissement dans l'insert jusqu'à 8s pour le M340 de Böhler. Le temps nécessaire au refroidissement de la pièce polymère est de 20s .....	11
Figure I.7: (a) Simulation thermique dans la pièce polymère et l'insert, à 8s du temps de cycle pour un matériau de conductivité thermique égale à $105 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et (b) courbe de refroidissement dans l'insert jusqu'à 8s pour un matériau de conductivité thermique théorique à $105 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Le temps nécessaire au refroidissement de la pièce polymère est de 4.25s.....	11
Figure I.8 : Quelques exemples d'objets obtenus par fabrication additive. (a) Démonstrateur Airfoil en titane (devant) et support optimisé (milieu) ou non (arrière) en acier inoxydable réalisé pour l'A380 [7], (b) Démonstrateur réalisé en acrylonitrile – butadiène – styrène renforcé de fibres courtes de carbone [8], (c) pièce de démonstration en $\text{Al}_2\text{O}_3$ réalisée en LCM par l'Institut Fraunhofer [9] et (d) intérieur polymère de la Fractal, concept-car de PSA, réalisé en 3D Printing et présenté au salon de l'automobile de Paris en Octobre 2016 [10].....	12
Figure I.9: Utilisation de la fabrication additive par secteur industriel d'après le rapport Wohlers 2012 .....	13
Figure I.10: Différents procédés de Fabrication Additive classés par famille [11] .....	13
Figure I.11: Synoptique d'élaboration d'une pièce par fabrication additive .....	14
Figure I.12: Schématisation du procédé LBM.....	15
Figure I.13: Principe de fabrication d'un objet par procédé LBM. (1) montée du piston d'alimentation, (2) étalement de la poudre sur le haut de la pièce en construction, (3) fusion sélective du lit de poudre et (4) descente du piston de fabrication.....	15
Figure I.14: Exemples de différents systèmes de régulation thermique utilisés pour le refroidissement des moules [4].....	16
Figure I.15: (a) Coupe d'un insert de la société CEMA montrant les canaux de régulation et (b) modélisation des canaux de régulation par conformal cooling [15].....	16
Figure I.16: Porosité intraparticulaire dans une poudre métallique.....	19

### I.1.2 TABLEAUX

Tableau I-1: Paramètres d'injection de différents thermoplastiques avec $T_m$ , $T_i$ , $T_s$ les températures respectivement du moule, d'injection et de solidification [4] .....	9
Tableau I-2: Cahier des charges et priorités finalisées, pour les "Matériaux à Haute Conductivité Thermique" .....	18
Tableau I-3: Caractéristiques demandées à la poudre en vue d'une bonne utilisation pour une machine Phenix PM100T .....	20

## I.2 DEFINITIONS

### I.2.1 ABREVIATIONS UTILISEES

Abréviation	Définition
CMM	Composite à Matrice Métallique (le pourcentage volumique de renfort est inférieur ou égale à 25%).
FIMMEP	Fédération International des Moulistes, Moules Et Prototypes
Innovant	Matériau choisi pour atteindre les niveaux d'exigence demandé par le cahier des charges.
LBM	Procédé de fabrication d'une pièce, couche par couche, par fusion laser ou <b>L</b> aser <b>B</b> eam <b>M</b> elting.
LCM	Procédé de stéréolithographie à base céramique ou <b>L</b> ithography-based <b>C</b> eramic <b>M</b> anufacturing
Matrice	Liant d'un CMM ou d'un cermet.
PA 11	Polyamide 11
PA 12	Polyamide 12
PE	Polyéthylène
PEEK	Polyétheréthercétone
PEI	Poly(iminoéthylène)
PES	Polyéthersulfone
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)
PMMA	Polyméthacrylique, poly(méthacrylate de méthyle)
POM	Polyoxyméthylène
PP	Polypropylène
PPO	Poly(oxyde de phénylène), Polyéther aromatique
PS	Polystyrène
PVC	Poly(chlorure de vinyle)
R.E.A.C.H.	<b>R</b> egistration, <b>E</b> valuation, <b>A</b> uthorisation of <b>C</b> hemicals (Enregistrement de toutes les substances chimiques fabriquées ou importées sur le marché européen (tonnage >1t/an) d'ici 2018. Évaluation des propositions d'essais, des dossiers d'enregistrement et des substances, <b>A</b> utorisation pour les substances <b>C</b> himiques extrêmement préoccupantes).
Référent	Matériau choisi pour atteindre le niveau d'exigence demandé pour le projet (TRL5 : démonstrateur à l'échelle 1 en milieu industriel).
Renfort	Particule dure d'un CMM ou d'un cermet.
SB	Styrène butadiène

### I.2.2 SYMBOLES UTILISES

Symbole	Définition	Unité
$c_p$	Chaleur spécifique	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
$\alpha$	Diffusivité thermique	$[m^2.s^{-1}]$
$\lambda$	Conductivité thermique	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
$\rho$	Masse volumique	$[kg.m^{-3}]$

### I.3 CONTEXTE ECONOMIQUE ET TECHNIQUE

Pour l'industrie du moule, l'augmentation de la productivité demande un accroissement toujours plus grand des propriétés des moules d'injection, lesquels, d'une part présentent plusieurs empreintes à fortes cadences de remplissage et, d'autre part, mettent en forme des polymères toujours plus agressifs et abrasifs.

L'objectif de la thèse consiste à explorer un procédé innovant de fabrication directe d'inserts à haute dureté et haute conductivité thermique de moules d'injection de matières plastiques renforcées ou non. Il s'agit du procédé de fusion sélective par laser.

La fusion sélective par laser (Laser Beam Melting - LBM) est une technologie de fabrication additive couche par couche qui permet d'obtenir des pièces fonctionnelles 3D à architecture interne complexe, difficile voire impossible à reproduire par fabrication soustractive (usinage). La fusion laser permet alors d'appliquer avantageusement le principe du « conformal cooling » consistant à implanter des canaux de refroidissement au plus près des surfaces moulantes et ainsi accroître leur pouvoir dissipateur de calories.

Ce procédé additif constitue une alternative intéressante en termes de coût et de flexibilité géométrique par rapport aux procédés conventionnels de mise en forme (usinage dans la masse, coulée,...).

Dans la suite de ce chapitre, un constat économique et technique est établi sur l'industrie du moule afin de comprendre quels sont les enjeux pour les industriels français d'utiliser la fabrication additive avec de nouveaux matériaux répondant à leurs attentes.

#### I.3.1 CONTEXTE ECONOMIQUE

Depuis ces 20 dernières années, l'environnement des outillages d'injection plastique a été fortement perturbé. L'ouverture des marchés à la concurrence européenne puis à la concurrence asiatique, bénéficiant de coûts de main d'œuvre considérablement inférieurs, pousse les moulistes français au changement et à l'innovation. De ce contexte économique contraint, des impacts non négligeables ont pu se faire ressentir.

Le premier, en lien direct avec l'ouverture des marchés, a entraîné une perte d'effectif importante dans le secteur. De 2000 à 2010, les effectifs en France ont été diminués par 2, en passant de 15 000 personnes en 2000 à 7 500 en 2010. En 2011, 550 établissements sont recensés avec un emploi de 8 000 personnes, (Figure I.1) [1].

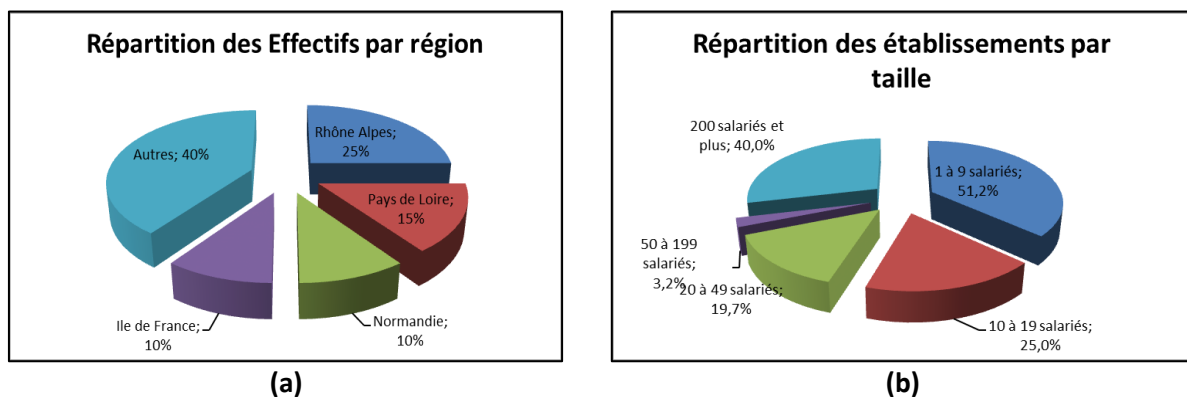


Figure I.1: Répartition (a) des effectifs par région et (b) des établissements par taille, pour 2011 [1]

Le second, pousse les entreprises restantes à évoluer et à se diversifier. En 2009, on estime que pour le secteur des moules et modèles (APE 2573A), le chiffre d'affaire s'élève à [2] :

- 20 000 M€ au niveau mondial avec une croissance moyenne de 3.7%
- 5 000 M€ pour l'Europe avec un marché stable
- 550 M€ pour la France avec une forte baisse depuis 5 ans

En 2011, un rapport adressé aux moulistes par la FIMMEP établit que les études économiques réalisées pour la profession (notamment celle réalisée par l'organisme NODAL en collaboration avec la DGE) indiquent qu'une croissance de la profession mouliste est possible à condition :

- de mener une stratégie de diversification des marchés
- d'apporter plus de valeur ajoutée et de nouveaux services
- de s'ouvrir à l'international
- d'avoir une meilleure communication sur les coûts cachés

En 2014, le bilan annuel des différents secteurs industriels est publié. Pour le secteur des moules, modèles, maquettes et outillages, les parts de marchés diminuent et on constate que pour le marché automobile, 90 % des moules sont réalisés en Chine. Le secteur automobile ne représente alors plus que 7% des débouchés. Les moulistes, tout comme les fabricants de prototypes, se tournent vers les marchés plus porteurs de l'emballage, de la cosmétique et du luxe [3].

L'enjeu économique pour les industriels est donc de taille. Affirmer leur position et récupérer des parts de marché. Le projet MOULINNOV s'inscrit dans ce contexte économique. Il a pour but l'amélioration des moules utilisés dans le secteur industriel de l'injection plastique, en vue d'augmenter la production et/ou la durée de vie pour diminuer les coûts de fabrication et donc regagner des parts sur le marché nationale et/ou mondiale.

### **I.3.2 CONTEXTE TECHNIQUE**

Le projet MOULINNOV s'inscrit donc dans une dynamique d'évolution et d'innovation des entreprises françaises par l'amélioration des moules d'injection plastique. Cette amélioration passe par la compréhension du fonctionnement d'un moule et des phénomènes physique et chimique qui interviennent au sein de la pièce injectée et qui sont responsables de la dégradation du moule. Afin de faciliter la compréhension de ce qu'est un moule, répondons aux quelques questions qui suivent : Qu'est-ce qu'un moule d'injection plastique ? En quoi la conductivité thermique est-elle importante ? Comment se positionne le projet MOULINNOV ?

#### ***I.3.2.1 Qu'est-ce qu'un moule d'injection plastique ?***

L'injection des matières plastiques utilise une presse à injecter (Figure I.2.a.) sur laquelle vient se fixer un moule d'injection (empreintes + inserts, Figure I.2.b. et Figure I.3). La presse permet, grâce à un piston d'injection où la matière est chauffée par conduction et par cisaillement (vis-piston), de plastifier le polymère qui se présente dans la trémie d'alimentation sous forme de granulés. La presse ferme le moule avant l'injection et le maintient clos pendant son remplissage en assurant la tenue de la pression [4]. La pièce est finalement éjectée après refroidissement.

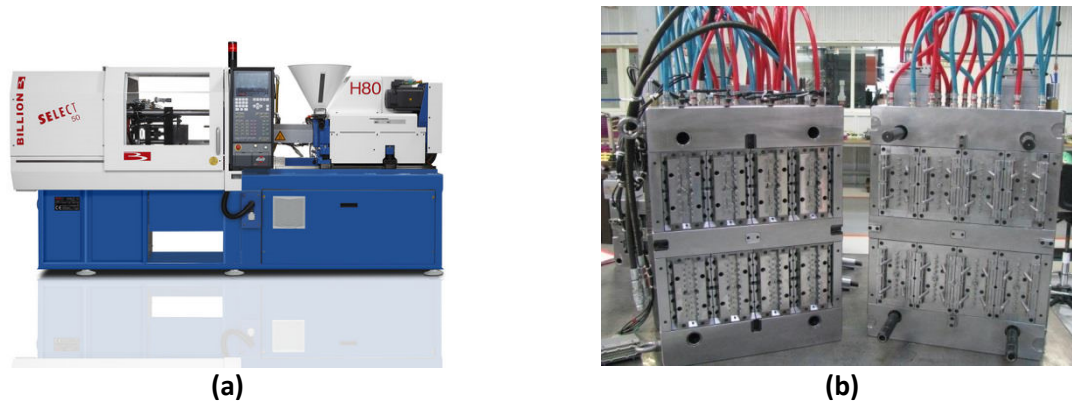


Figure I.2: (a) Presse à injecter horizontale, électrique BILLION Select 50 [5] et (b) moule multi-empreintes conçu, dessiné et breveté par CEMA Technologies

Néanmoins, si la description du procédé d'injection plastique est facile, il n'en reste pas moins que le moule dans sa globalité (empreintes + inserts) est un ensemble mécanique complexe de pièces et de canaux (régulation ou approvisionnement de matière polymère), comme le démontre l'exemple de la Figure I.3. De par cette complexité et la nécessité de refroidir rapidement les pièces injectées, il est nécessaire d'entreprendre de bonnes études thermiques ainsi qu'une sélection adéquate des matériaux constitutifs du moule. Les études thermiques permettent de positionner les canaux de régulation en fonction des points chauds du moule et des propriétés thermiques des matériaux utilisés.

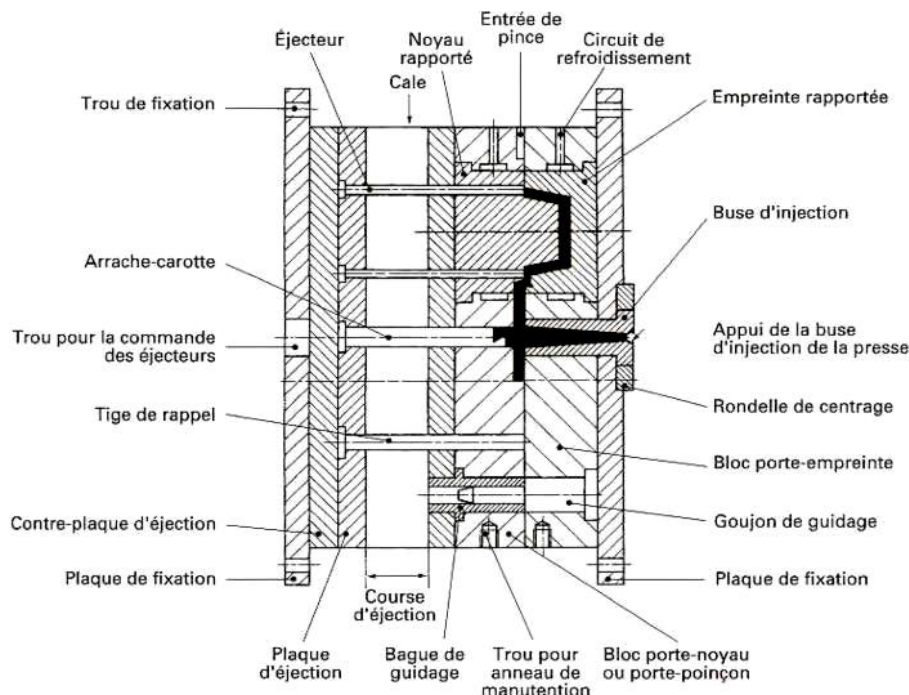


Figure I.3: Eléments constitutifs d'un moule d'injection plastique [4]

Le moule d'injection plastique est donc au croisement de différentes disciplines techniques alliant mécanique, thermique et matériaux. Du point de vue de la mécanique, le moule doit pouvoir supporter les pressions utilisées et les fortes cadences de fabrication. L'injection démarre sous une pression de quelques dizaines de méga-pascals, et est augmentée jusqu'à 150 MPa [4] afin de bien

remplir de polymère chacune des formes et ainsi obtenir une bonne précision géométrique des pièces injectées. Cette pression est maintenue durant tout le cycle puis est diminuée pour éjecter les pièces. Ce cycle d'injection, en plus d'être de courte durée (15 à 30s, Tableau I-1, Figure I.4, [4]), doit être répété plusieurs fois de l'ordre du million de cycles.

Tableau I-1: Paramètres d'injection de différents thermoplastiques avec  $T_m$ ,  $T_i$ ,  $T_s$  les températures respectivement du moule, d'injection et de solidification [4]

	Symbole	$T_m$ (°C)	$T_i$ (°C)	$T_s$ (°C)	$\Delta T = T_i - T_s$ (°C)
Polymères amorphes	PPO	80	300	120	180
	PEI	100	370	215	155
	PMMA	70	245	100	145
	PS	45	225	100	125
	SB	70	225	100	125
	PES	150	350	230	120
	PVC	35	195	100	95
Polymères cristallins	PE	25	250	140	110
	PP	35	255	165	90
	PA 11	60	230	175	55
	PA 12	60	230	175	55
	PET	140	285	245	40
	PEEK	160	370	334	36
	POM	100	200	181	19

Du point de vue de la thermique, le moule d'injection n'est en fait qu'un échangeur thermique qui permet d'extraire les calories de la pièce injectée afin de la refroidir dans un délai très court tout en préservant sa santé matière et sa précision dimensionnelle et géométrique. Au cours du cycle d'injection, la température vue par le moule peut varier de 70°C à 450°C [4]. Certes, cette température dépend fortement du polymère injecté (Tableau I-1, [4]), cependant pour maintenir des temps de cycle assez courts, il faut assurer une certaine performance thermique au moule. Pour cela le moule doit pouvoir évacuer les calories et donc avoir une bonne diffusivité thermique ( $a$ ). La diffusivité thermique dépend de la conductivité thermique ( $\lambda$ ), de la masse volumique ( $\rho$ ) et de la capacité calorifique ( $c_p$ ).

$$a = \frac{\lambda}{\rho * c_p} \quad \{I.1\}$$



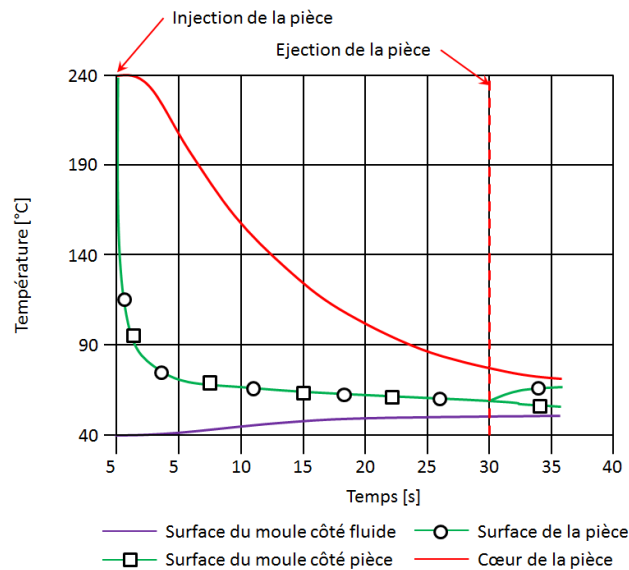


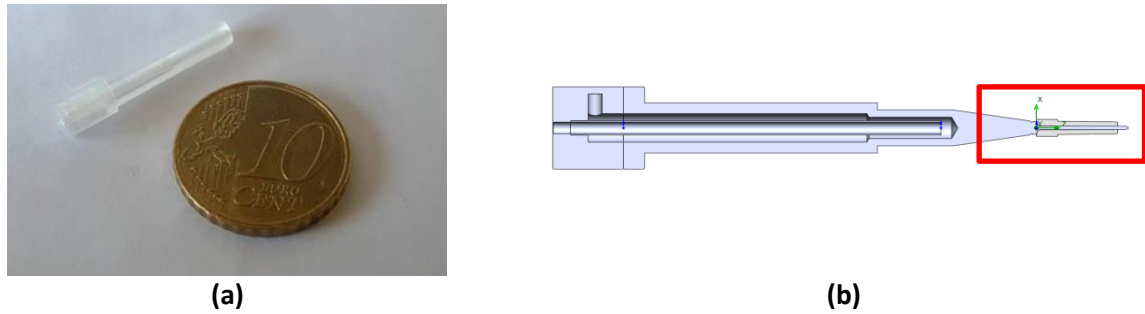
Figure I.4: Simulation d'un cycle d'injection avec CAT-1D pour un polymère PA [6]

Enfin, du point de vue du matériau, le moule doit combiner dureté (résistance mécanique) et conductivité thermique (écoulement de chaleur). Le choix du matériau dans la conception d'un moule est donc primordial et peu de matériaux combinent à la fois ces deux propriétés antagonistes (Chapitre II). A l'heure actuelle, le compromis fait par les industriels, et de préférer la résistance mécanique du matériau à sa capacité à transférer des calories pour assurer un nombre conséquent de cycles. L'aspect échange de chaleur est aujourd'hui compensé par un système de refroidissement assuré par un ensemble de canaux internes aux pièces appelé « *conformal cooling* ».

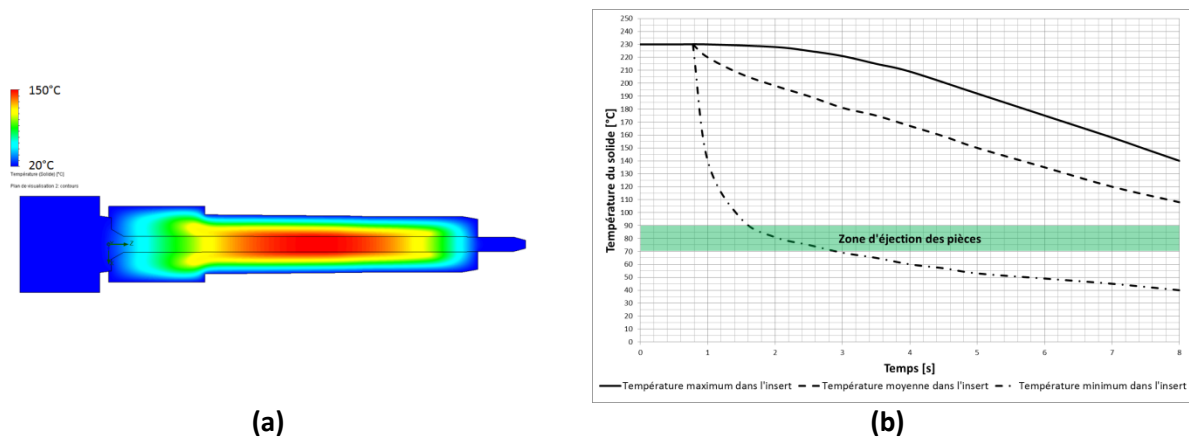
### I.3.2.2 En quoi la conductivité thermique est-elle importante ?

L'ensemble des pièces polymères sont actuellement refroidies par des canaux de régulation thermique implantés au cœur des formes moulantes. Comme il sera vu au paragraphe I.4.2, ces canaux assurent un bon refroidissement de la pièce polymère dans la majorité des cas. De ce fait, les matériaux qui sont utilisés dans l'industrie de l'injection plastique sont des matériaux à faible conductivité thermique mais à forte dureté comme l'acier outil Böhler M340 de dureté 55 HRC (trempé-revenu à 450°C) et dont la conductivité thermique à 20°C est de 15W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. La demande croissante des clients d'une diminution du temps de cycle pour augmenter leur productivité, force les moulistes à trouver de nouvelles solutions afin d'accroître la capacité de refroidissement des matériaux d'inserts. Dans le cas d'inserts de très petites dimensions, il est difficile de placer des canaux de refroidissement au plus proche de la surface moulante. Le cas présenté ci-après démontre la nécessité d'utiliser un matériau conducteur et résistant à la fois. Ces deux propriétés étant généralement antagonistes, le choix du matériau devient problématique puisqu'il doit être mis en forme par LBM.

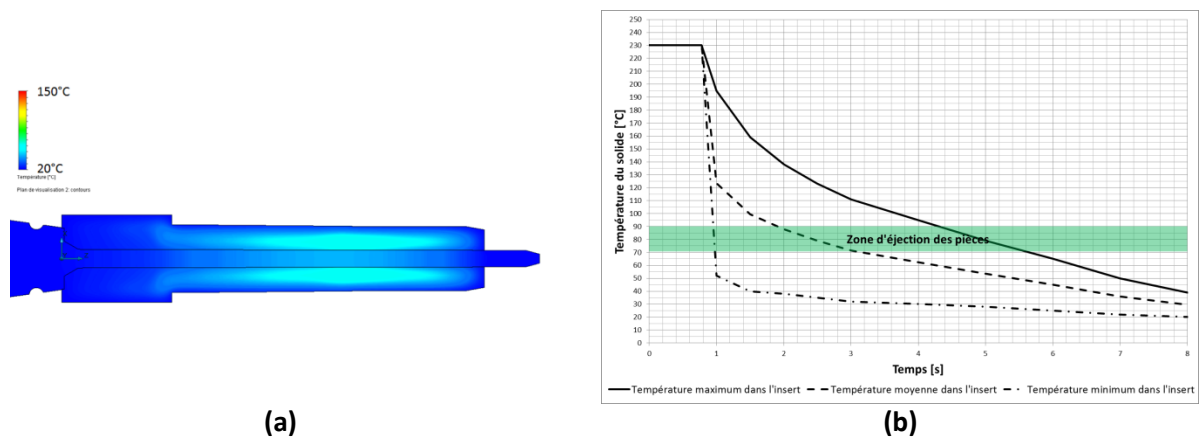
Pour illustrer nos propos, prenons le cas de la pièce polymère présentée en Figure I.5. Cette pièce est destinée à l'injection précise de morphine pour les malades atteints de cancer en phase terminale. Le diamètre interne de cette pièce est de 1 mm et son diamètre extérieur est de 3mm. La partie de la broche permettant la dissipation de chaleur est trop fine pour pouvoir y implanter des canaux de régulation.



Le matériau couramment utilisé dans l'injection de polymère est l'acier Böhler M340 dont la conductivité thermique est de  $15\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ . Les simulations thermiques (Figure I.6) et essais d'injection ont montré que pour atteindre la température d'éjection de la pièce polymère (entre  $70^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ ) il est nécessaire d'attendre 20s.



Des études, menées par CEMA Technologies, ont montré que le cycle de refroidissement était largement amélioré si le matériau utilisé est un conducteur thermique supérieur à  $100\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  (Figure I.7).



### I.3.2.3 Comment se positionne le projet MOULINNOV ?

Le projet MOULINNOV se décompose en deux parties menées conjointement par deux doctorants. La première partie concerne l'étude d'un matériau à haute dureté et haute durée de vie et tenue à la corrosion, permettant d'augmenter significativement le temps de fonctionnement d'un moule d'injection. Il s'agit des travaux de la thèse de Maxime LIMOUSIN intitulée « Moule à haute durée de vie ». La seconde partie du projet consiste à diminuer le temps de cycles d'injection, par l'emploi d'un matériau à haute conductivité thermique, tout en gardant la durée de vie du moule actuelle. Cette problématique fait l'objet des présents travaux de thèse, dénommée « Moule à haute conductivité thermique ».

Le but de ces deux thèses consiste, par le choix disjoint de nouveaux matériaux, à améliorer significativement certaines propriétés des moules, pour les rendre plus performants, regagner des parts de marchés, améliorer les temps d'injection et la qualité des pièces injectées.

## I.4 PROCÉDE ET TECHNIQUES UTILISÉS DANS LE PROJET.

### I.4.1 FABRICATION ADDITIVE

La fabrication additive regroupe un ensemble de techniques innovantes, en rupture avec les méthodes usuelles de mise en forme. Les machines de fabrication additive permettent de créer en une seule étape des pièces quasi-fonctionnelles à partir de matériaux à base de métal, céramique, composite ou encore polymère (Figure I.8).

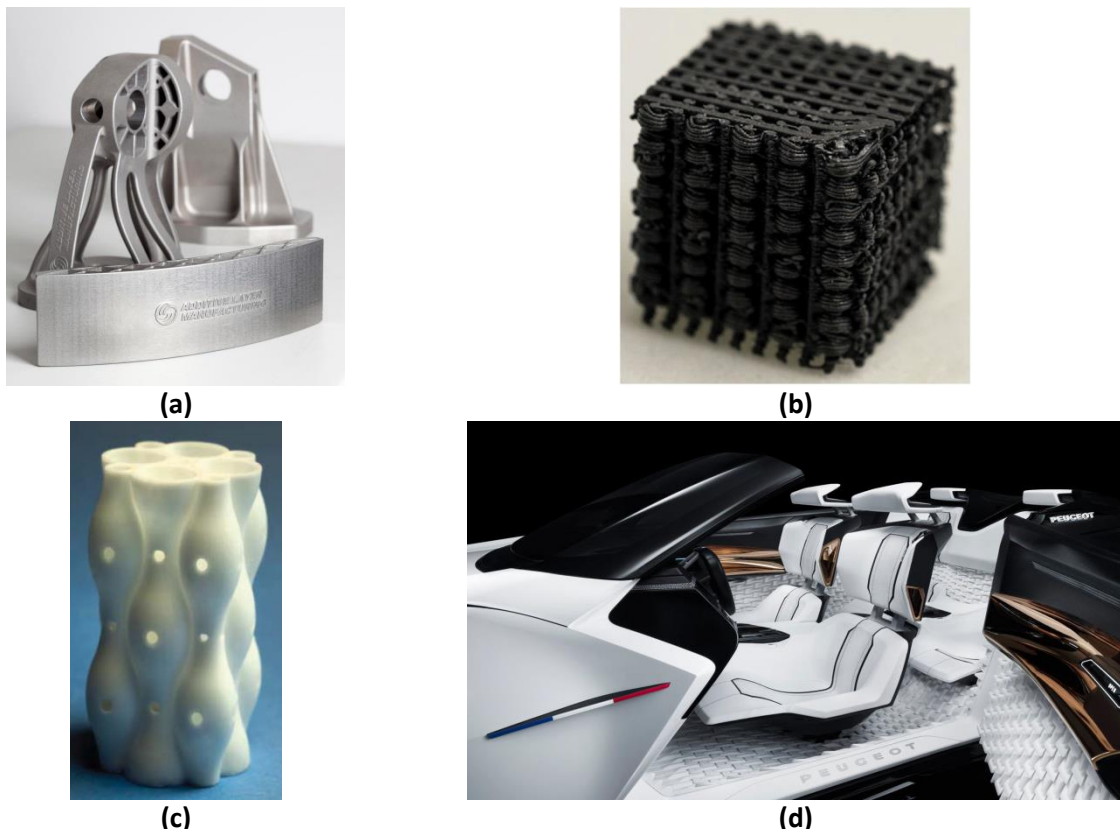


Figure I.8 : Quelques exemples d'objets obtenus par fabrication additive. (a) Démonstrateur Airfoil en titane (devant) et support optimisé (milieu) ou non (arrière) en acier inoxydable réalisé pour l'A380 [7], (b) Démonstrateur réalisé en acrylonitrile – butadiène – styrène renforcé de fibres courtes de carbone [8], (c) pièce de démonstration en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisée en LCM par l'Institut Fraunhofer [9] et (d) intérieur polymère de la Fractal, concept-car de PSA, réalisé en 3D Printing et présenté au salon de l'automobile de Paris en Octobre 2016 [10].

La fabrication additive est un ensemble de techniques, diverses et variées, utilisée dans de nombreux secteurs industriels (Figure I.9). Le but de ce type de fabrication est la réalisation d'objet en 3D par ajout de matière successive, couche par couche, pouvant aller de quelques dizaines de microns à quelques millimètres par couche. L'utilisation de telles techniques permet d'éviter l'usinage de blocs massifs et ainsi gaspiller la matière.

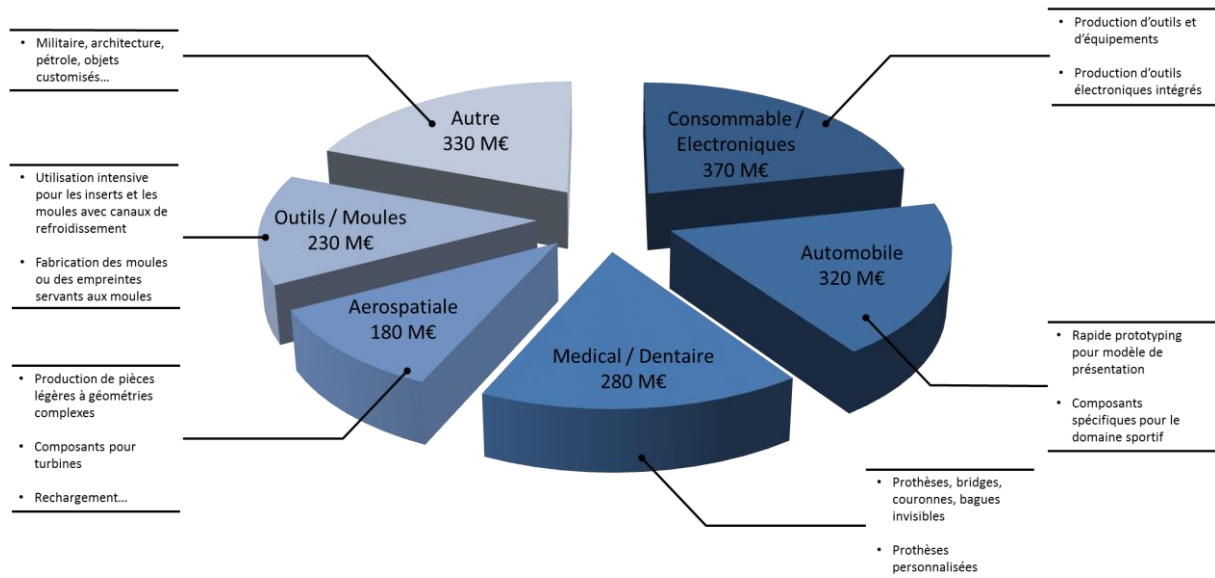


Figure I.9: Utilisation de la fabrication additive par secteur industriel d'après le rapport Wohlers 2012

D'après l'ASTM F42 ou l'ISO 17296-2 [11], il existe 7 familles regroupant différents procédés. Ces 7 familles sont les suivantes : *Photopolymerisation*, *Material Jetting*, *Binder Jetting*, *Material Extrusion*, *Powder Bed Fusion*, *Sheet Lamination* et *Directed Energy Deposition*. La Figure I.10 énumère par famille les différents procédés attachés à la famille concernée. Chacune d'elle traite d'une technique de fabrication additive particulière associée, soit à une catégorie de matériau, soit à un conditionnement particulier du matériau.

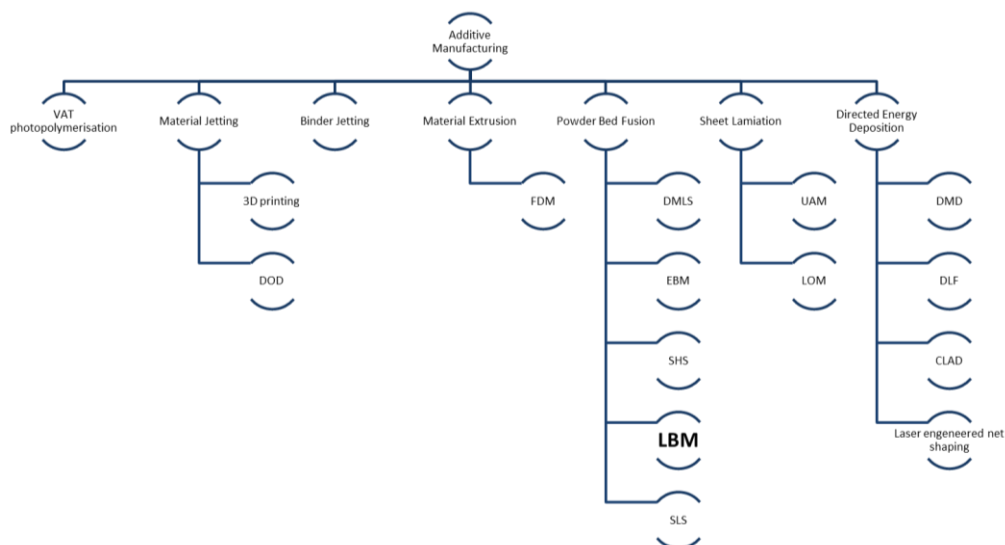


Figure I.10: Différents procédés de Fabrication Additive classés par famille [11]

Quel que soit le procédé de fabrication utilisé, les étapes relatives à la conception et au processus de fabrication, restent les mêmes (Figure I.11). Ainsi pour créer une pièce au moyen d'un procédé de fabrication additive, on part d'un objet réalisé en CAO, dont la forme est bien souvent optimisée par rapport aux propriétés souhaitées. Après cette étape d'optimisation topologique (TO), l'objet est traité par un logiciel de CFAO qui permet le « slicing » de la pièce à réaliser, autrement dit la découpe en couches successives de l'objet. Après un positionnement judicieux de la pièce dans le bac de fabrication, afin de réduire au mieux le nombre de surfaces en contre-dépouille, tout en évitant un temps de fabrication trop long (soit une hauteur de construction raisonnable), la mise en place de supports en dessous de certaines surfaces en contre-dépouille et de surfaces fines permet d'éviter une distorsion de la pièce et de garantir le respect de sa forme. Il s'agit là d'une étape primordiale qui concentre tout le savoir-faire du fabricant. Aussi, plus la hauteur de construction sera importante, plus le temps de fabrication sera long. Par ailleurs, le découpage en couches s'effectue perpendiculairement à l'axe de construction, la pièce comme les supports.

Une hauteur de construction de 10mm, dont les couches ont été programmées à 25 $\mu$ m sera découpée en 400 couches. Le modèle CFAO de l'objet est ensuite converti dans le langage informatique de la machine pour pouvoir fabriquer la pièce. A la fin du cycle de fabrication, la pièce est contrôlée d'un point de vue dimensionnel et présence de défauts, pour ensuite être envoyée en post-traitement (désolidarisation de la pièce des supports de fabrication, traitement thermique, traitement de surface, rectification...).

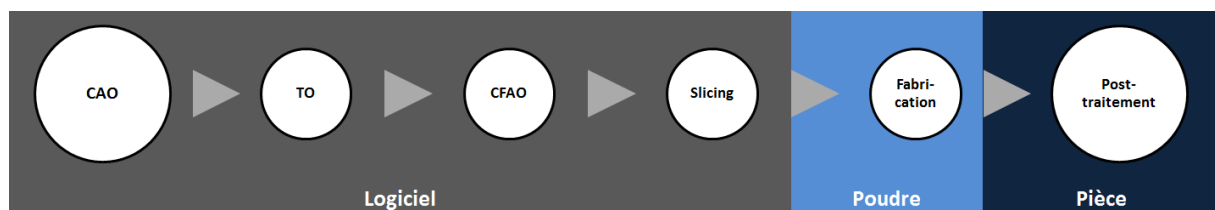


Figure I.11: Synoptique d'élaboration d'une pièce par fabrication additive

Parmi toutes les familles de procédés présentées en Figure I.10, celle qui concerne ce manuscrit est la famille intitulée Powder Bed Fusion et plus particulièrement le procédé Laser Beam Melting (LBM).

### *1.4.1.1 Laser Beam Melting (LBM)*

Ce procédé, reconnu de plus en plus par de nombreux secteurs de l'industrie (aéronautique, médicale, automobile...), a été ces dernières années tiré par l'aéronautique et le spatiale au Centre des Matériaux. Citons par exemple les thèses de T. Vilaro [12], F. Royer [13] et P. Vinson [14] qui traitent de la fabrication de pièces métalliques aux formes complexes ne pouvant être réalisées par coulée ou usinage conventionnelle.

Les études menées dans cette thèse ont été effectuées sur différentes machines : deux de la société Phénix (nouvellement 3D systems), la PM100T et la ProX200 qui diffère par les dimensions du plateau de fabrication ainsi que par leur date de mise en service et la troisième de la société EOS (M290) qui diffère par le système d'étalement de la poudre (lame) et par les dimensions et la forme du plateau de fabrication.

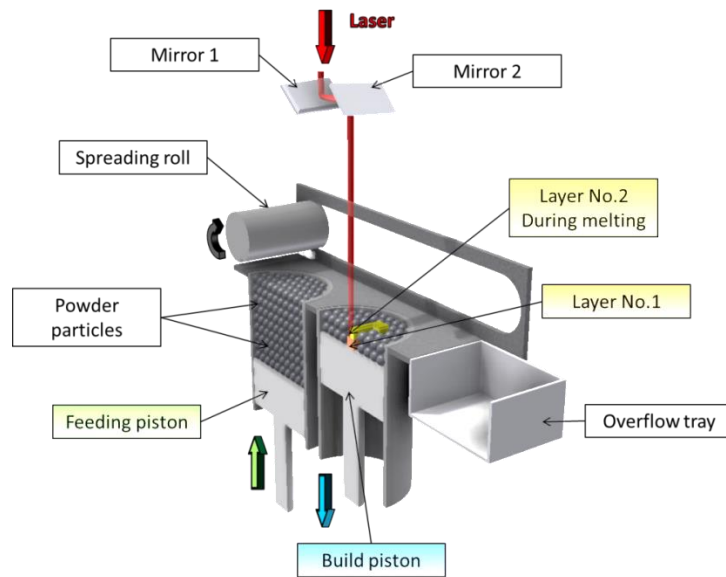


Figure I.12: Schématisation du procédé LBM

La machine (Figure I.12) est constituée de deux bacs, l'un d'alimentation et l'autre de fabrication, dans lesquels un piston se déplace vers le haut (alimentation) ou vers le bas (fabrication). Le bac d'alimentation, contient la réserve de poudre, quant au bac de fabrication, il reçoit la poudre du rouleau. Au cours de la fabrication, un rouleau (pouvant être aussi une lame ou un peigne) vient prendre de la poudre du bac d'alimentation (Figure I.13-1), après que le piston ait été relevé d'un incrément ( $\Delta Z$ ). Une fois la poudre étalée par le rouleau sur le haut de la pièce en construction (Figure I.13-2), le laser fond les zones correspondantes à la tranche de la pièce concernée (Figure I.13-3). Une fois le balayage laser terminé, le piston de fabrication descend d'un incrément  $\Delta Z$  (Figure I.13-4). Puis le processus se répète jusqu'à la dernière tranche de la pièce.

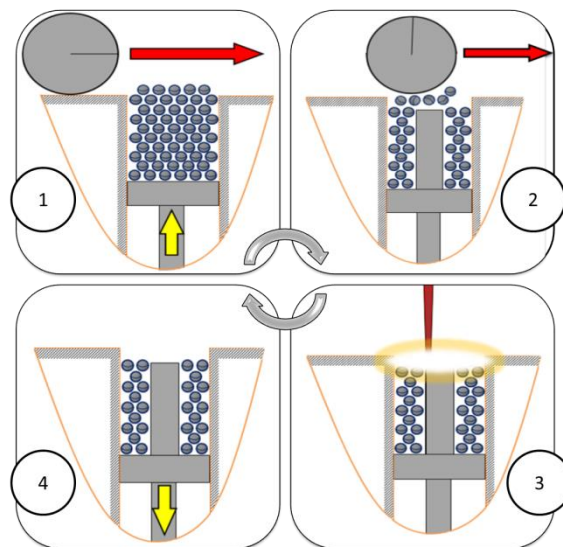


Figure I.13: Principe de fabrication d'un objet par procédé LBM. (1) montée du piston d'alimentation, (2) étalement de la poudre sur le haut de la pièce en construction, (3) fusion sélective du lit de poudre et (4) descente du piston de fabrication



### I.4.2 CONFORMAL COOLING

Les moules d'injection plastique utilisés à l'heure actuelle sont majoritairement constitués de pièces pleines avec des canaux de refroidissement rudimentaires (Figure I.14) et qui sont le plus souvent réalisés par usinage conventionnel (usinage de rainures à l'extérieur ou de canaux droits à l'intérieur de la pièce). Ainsi, le refroidissement des surfaces moulantes se fait de manière déportée et non au plus proche de l'interface insert/pièce injectée.

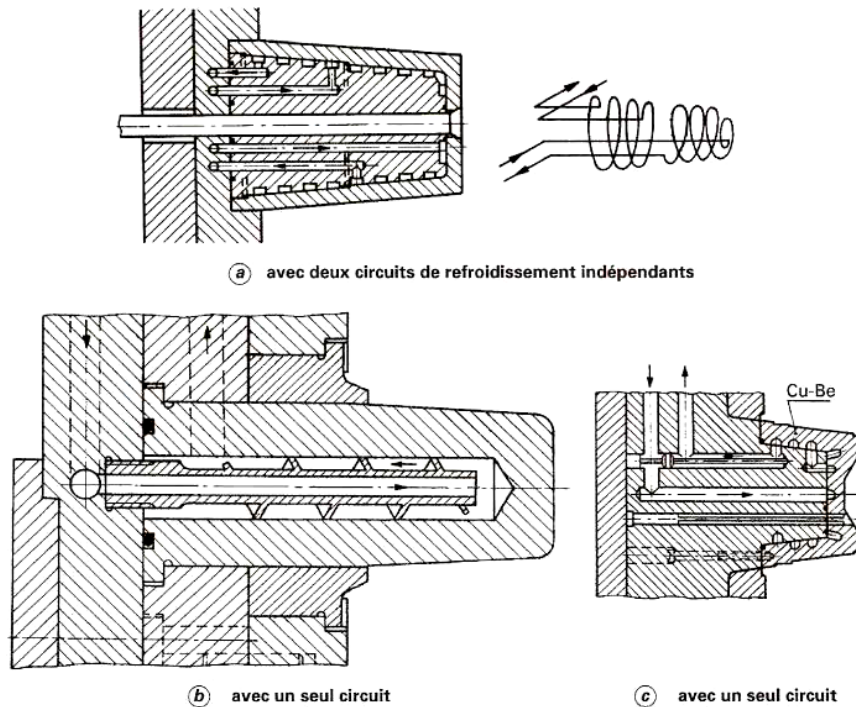


Figure I.14: Exemples de différents systèmes de régulation thermique utilisés pour le refroidissement des moules [4]

Le « conformal cooling » permet d'accroître l'efficacité du refroidissement ou de maintenir en température des parois et ainsi offre un meilleur contrôle des températures. Il s'agit en fait d'implanter un réseau complexe de canaux au plus près des surfaces à refroidir afin de réguler ou de diminuer rapidement la température des surfaces du moule ou de l'insert. Le « conformal cooling » prend tout son sens grâce à l'application du procédé LBM. La complexité souhaitée des canaux devient aujourd'hui accessible pour l'industrie du moule (Figure I.15).



Figure I.15: (a) Coupe d'un insert de la société CEMA montrant les canaux de régulation et (b) modélisation des canaux de régulation par conformal cooling [15]

L'utilisation du « conformal cooling » est alors un atout majeur pour l'injection plastique. D'un point de vue conception, l'utilisation de cette technique permet de diminuer considérablement le nombre d'éléments constitutifs d'un moule, seule parade pour l'accessibilité des canaux réalisés par usinage, et ainsi diminuer les problèmes d'hyperstatisme liés au nombre de degrés de liberté comme par exemple l'étanchéité des canaux. D'un point de vue thermique, des canaux de régulation au plus proche de la surface moulante, permettent une extraction plus rapide des calories et ainsi une diminution du temps de cycle. Enfin, d'un point de vue économique, l'utilisation du « conformal cooling » permet des gains très importants. Un « cas d'école » est proposé par Beard [16], qui démontre l'avantage économique de l'utilisation d'un tel refroidissement. Un moule conventionnel placé dans une presse 100% du temps, génère 600 000\$ de ventes par an et son résultat d'exploitation est de 46 800\$. Dans le cas d'un moule utilisant le « conformal cooling » il est espéré une réduction du temps de cycle de 20 à 40%, soit respectivement un résultat d'exploitation de 59 400\$ à 72 600\$, d'où une augmentation de profit de 27 à 55%.

Ainsi le « conformal cooling » est une technique prometteuse permettant une meilleure régulation des moules mais qui demande des connaissances en thermique, mécanique et matériaux ainsi que dans le procédé LBM.

## **I.5 CAHIERS DES CHARGES**

### **I.5.1 CAHIER DES CHARGES MATERIAU DE L'INSERT**

Le cahier des charges (CdC) fourni par les moulistes demande à ce que le matériau possède une conductivité thermique supérieure à  $100\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour plus facilement évacuer les calories et être moins sensible aux cycles et gradients thermiques. Le moule devant supporter une pression allant jusqu'à 150MPa et certaines surfaces devant résister à l'usure par frottement, il doit posséder des propriétés mécaniques suffisantes. Il est alors demandé par les moulistes une dureté au moins égale à 50HRC et une résistance à la compression ( $R_{mc}$ ) supérieure à 1 000MPa. En assurant une telle dureté dans la masse du matériau, la résistance à la compression est automatiquement validée suite aux conversions dureté-résistance [17]. Pour une dureté de 50HRC, la résistance maximale est de 1 755MPa.

De plus le ou les matériaux sélectionnés doivent posséder des propriétés de biocompatibilité, en raison des produits injectés par CEMA et qui sont destinés à l'industrie pharmaceutique. En effet, suite à la réglementation R.E.A.C.H (entrée en vigueur en 2007) [18], les éléments toxiques, tel que le béryllium, sont à proscrire dans le choix du matériau. Pour permettre un état de surface optimale de la pièce injectée et la démouler plus facilement après refroidissement, un état de surface proche du poli-miroir est demandé ( $R_a < 0.2\mu\text{m}$ ). On entend par température maximale d'utilisation, la température extrême qui peut être atteinte dans le moule d'injection et sous laquelle le matériau doit pouvoir opérer sans aucune modification de ses propriétés thermiques et mécaniques. Cette dernière est fixée à 350 °C par CEMA. De même pour éviter toutes modifications métallurgiques pouvant intervenir lors d'un maintien en température, la température de traitement thermique (revenu) ne peut être inférieure à la température maximale d'utilisation, soit 350 °C.



Tableau I-2: Cahier des charges et priorités finalisées, pour les "Matériaux à Haute Conductivité Thermique"

Contraintes	Valeurs	Priorités
Eléments toxiques	Aucuns	Non négociable
Bonne résistance à l'usure	Dureté $\geq 50\text{HRC}$	P0
Haute conductivité thermique	$\lambda \geq 100\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	P0
Bonne aptitude au polissage	Poli miroir ( $R_a < 0,2\mu\text{m}$ )	P0
Température max d'utilisation	$T \leq 350^\circ\text{C}$	P0
Aptitude aux TThs	$T_{\text{Revenu}} \geq 350^\circ\text{C}$	P0
Aptitude à la mise en forme par SLM	Bonne	P0
Porosité	$P_t \leq 0,2 \%$	P0
Fatigue thermique (limite d'endurance)	$360\text{MPa}$ ( $\Delta T = 150^\circ\text{C}$ )	P0
Fatigue en flexion (limite d'endurance)	$400\text{MPa}$	P0
Usinabilité par électroérosion	$\sigma_e \geq 15.10^6 \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$	P0
Résistance à la compression	$R_{mc} \geq 1\,000\text{MPa}$	P1
Usinabilité par outils coupants	Usinable par rectification	P1
Limite d'élasticité à 0,2%	$R_{p0.2} \geq 1\,300\text{MPa}$	P1
Aptitude au rechargement	Rechargeable	P2

### I.5.2 CAHIER DES CHARGES POWDRE

En plus de répondre au CdC des moulistes (Tableau I-2), le matériau doit pouvoir être utilisé sous la forme de poudre avec le procédé LBM (Voir paragraphe I.4.1.1). En effet, pour une bonne construction et santé matière, la poudre utilisée doit posséder des propriétés compatibles avec le procédé. Ces propriétés concernent la granulométrie de la poudre, la porosité intraparticulaire, la capacité de la poudre à s'écouler, la sphéricité et la circularité, ou en d'autres termes la morphologie de la poudre.

#### I.5.2.1 Granulométrie

Une poudre est constituée d'un ensemble de particules en quantité importante. Ces particules ont généralement des tailles différentes. Ainsi, une poudre est caractérisée par une forme de distribution des tailles, un diamètre moyen et un span (largeur de la distribution par rapport au diamètre moyen). Ces caractéristiques vont définir la granulométrie, autrement dit la répartition en tailles des particules d'une poudre.

Les tailles des particules étant nombreuses, on définit par ordre croissant des classes de tailles qui caractérisent la poudre. Pour chaque classe de tailles, un comptage des particules est effectué et leur proportion volumique est mesurée. Le comptage et le volume des particules s'effectuent grâce à des appareils spéciaux appelés granulomètres laser (Chapitre III). La répartition volumique de ces classes se met généralement sous forme d'une gaussienne, dont on déduit la distribution cumulée. Les 3 valeurs de taille généralement données pour caractériser conventionnellement une poudre sont les diamètres  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$ . La valeur  $d_{10}$  exprime que 10% du volume cumulée des particules ont un diamètre inférieur ou égal à  $d_{10}$ , il en est de même pour  $d_{50}$  et  $d_{90}$ .

Dans le cas du procédé LBM, il est généralement admis que le diamètre moyen ( $d_{50}$ ) d'une poudre avoisine les  $20\mu\text{m}$ , permettant ainsi la fabrication de pièces ouvragées comportant des parois fines et

des formes complexes [19]. Les deux autres diamètres,  $d_{10}$  et  $d_{90}$  permettant d'apprécier la largeur de la gaussienne, sont fixés respectivement à 10 et 35 $\mu\text{m}$  (Tableau I-3).

### *1.5.2.2 Porosité intraparticulaire*

La porosité intraparticulaire caractérise la porosité interne d'une poudre (Figure I.16). Il s'agit de pores fermés, non communicants avec l'environnement extérieur. Si de tels pores sont en trop grand nombre, ils auront pour effet d'introduire une porosité initiale dans les pièces produites par LBM.

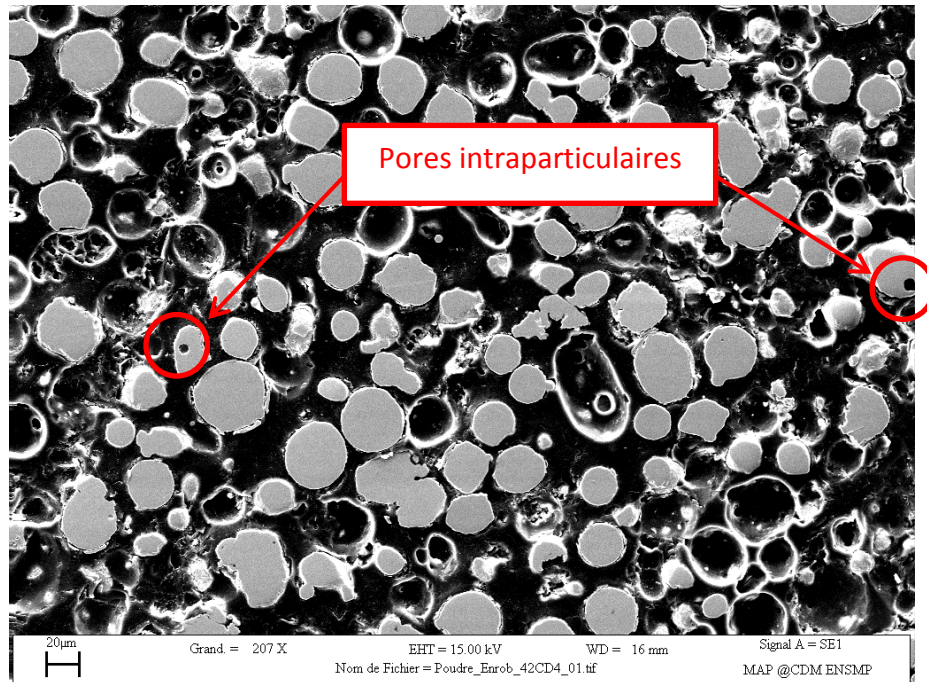


Figure I.16: Porosité intraparticulaire dans une poudre métallique

Ainsi, une poudre trop poreuse interviendra sur la qualité matière du matériau et rendra difficile l'obtention de pièces totalement denses. Il est donc nécessaire de limiter cette porosité intraparticulaire à 0,2%.

La quantification de cette donnée s'effectue par le client à réception de la poudre, tandis que son contrôle peut se faire par le fournisseur lors de l'étape de fabrication de la poudre. Toutefois, il s'agit d'une donnée que le fournisseur n'a pas obligation de transmettre au client.

### *1.5.2.3 Sphéricité, circularité et coulabilité*

La sphéricité, la circularité et la coulabilité d'une poudre sont trois données importantes. En effet, pour le procédé LBM, il est préférable d'avoir un bon étalement (homogène) du lit de poudre avec un minimum de porosité afin d'assurer une meilleure densité de la pièce fabriquée [14], [19]. La sphéricité de la poudre permet de favoriser le réarrangement des particules et ainsi diminuer la porosité interparticulaire du lit de poudre qui est bien souvent de 50% [12], [13]. Cette recherche d'une meilleure compacité du lit de poudre permet de gagner en épaisseur consolidée et donc en temps de fabrication. Dans le Chapitre IV, il sera étudié plus en détail l'importance de la sphéricité des particules sur la compacité d'un lit de poudre. Il existe plusieurs paramètres de l'analyse d'images pour caractériser la sphéricité. On peut citer l'indice de circularité 1D, 2D ou 3D et l'indice de sphéricité.

La coulabilité est directement liée à la taille et à la forme des particules. Une bonne coulabilité permet un meilleur étalement de la poudre et donc favorise l'homogénéité de la compacité du lit de poudre.

La coulabilité « intrinsèque » sera appréciée par la méthode du cône de Hall (Chapitre III), qui mesure le temps d'écoulement de 50g de poudre (au travers d'un orifice calibré) sous l'effet de la gravité. Ce temps doit être inférieur à 30s pour qu'une poudre soit dite « coulable ». Qui plus est, la capacité d'écoulement « extrinsèque » d'une poudre peut être caractérisée par plusieurs autres paramètres, à savoir : l'angle de talus, l'indice de Carr  $I_c$  et le rapport d'Hausner  $R_H$  (Chapitre III).

### 1.5.2.4 Cahier des charges de la poudre

Le Tableau I-3 résume les caractéristiques demandées pour la poudre de LBM et constitue le cahier des charges fourni à l'élaborateur.

Tableau I-3: Caractéristiques demandées à la poudre en vue d'une bonne utilisation pour une machine Phenix PM100T

Distribution granulométrique souhaitée				Porosité intraparticulaire [%]	Ecoulement Hall Flowmeter pour 50g [s]	Sphéricité	Circularité
d10 [μm]	d50 [μm]	d90 [μm]	$\frac{d90 - d10}{d50}$	0.2	<30	0.6 - 1	0.8 - 1
10 (±5 μm)	20 (±5 μm)	35 (±5 μm)	1.25				

## 1.6 CONCLUSIONS

Le projet MOULINNOV s'inscrit dans un contexte économique et technique difficile, rendant incontournable l'innovation dans l'industrie du moule. Dans le but de se démarquer des concurrents, des nouvelles solutions sont proposées. Cela demande d'allier savoir-faire des moulistes et nouvelles technologies. L'utilisation de la fabrication additive par LBM permet d'envisager de nouvelles voies comme le « conformal cooling » donnant lieu à des gains de productivité non-négligeables pour les industriels.

L'emploi de nouveaux matériaux bien plus conducteurs que les matériaux conventionnels permet de démontrer par simulation thermique un fort gain de temps du cycle d'injection. Ce concept intéressant reposera essentiellement sur l'identification de matériaux fortement conducteurs au-delà de  $100W.m^{-1}.K^{-1}$ , tout en conservant au mieux la haute dureté des aciers traités ( $\geq 50HRC$ ). C'est la concomitance de ces deux propriétés antagonistes qui rendra difficile la recherche du matériau, d'autant plus qu'il devra répondre aux contraintes de la mise en forme par LBM.

La suite de ce manuscrit montrera les différents choix et réflexions, qui ont permis de répondre aux demandes des industriels. Les difficultés surmontées, qu'elles soient techniques ou humaines, ont permis d'orienter les industriels vers de nouvelles voies en proposant d'une part des solutions à court terme et d'autre part des perspectives d'avenir.

## I.7 BIBLIOGRAPHIE

- [1] "Etude, FIM moules et prototypes." FIM Moules et Prototypes, 2012.
- [2] "Contexte économique, dossier du projet MOULINNOV" .
- [3] F. Parisot, "Le baromètre de l'industrie 2014 : secteur par secteur, l'état de santé des sous-traitants," no. 3396, Apr. 2014.
- [4] M. Chatain and A. Dobraczynski, *Injection Thermoplastiques: Moules*. Ed. Techniques Ingénieur, 1995.
- [5] FIM, "Transformation de plastiques – caoutchoucs." [Online]. Available: <http://www.bienplusqu1industrie.com/bienvenue-sur-la-phototheque-de-la-fim/transformation-de-plastique-caoutchoucs/>.
- [6] P. Mousseau, A. Sarda, and R. Deterre, *Thermique de l'injection des Thermoplastiques. Fondements*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [7] AIRBUS, *Démonstrateurs titane et acier inoxydable*.
- [8] Z. Quan *et al.*, "Microstructural design and additive manufacturing and characterization of 3D orthogonal short carbon fiber/acrylonitrile-butadiene-styrene preform and composite," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 126, pp. 139–148, Apr. 2016.
- [9] T. Moritz and al, "Additive manufacturing of ceramic components," *Fraunhofer ILT Annu. Rep. Fraunhofer ILT Aachen Ger.*
- [10] J. Dubois, "Polymers in additive manufacturing at PSA - Current use and perspectives," Colloque SFIP-SIA INSA Lyon, 23-Mar-2016.
- [11] AFNOR, "NF EN ISO 17296-1 Additive manufacturing - General principles - Part 2: Overview of the process categories and raw materials."
- [12] T. Vilaro, "Fabrication directe de pièces aéronautiques et spatiales en Nimonic 263 et A360 par le procédé de fusion sélective par laser : approche thermique, microstructurale et mécanique," Mines Paristech, 2011.
- [13] F. Royer, "Fonctionnement et singularités du procédé de fusion laser sélective : Illustration par application à deux superalliages à base nickel et considérations énergétiques," Mines ParisTech, 2014.
- [14] P. Vinson, "Fabrication rapide et directe de pièces aéronautiques et spatiales au moyen d'un procédé additif et innovant : la fusion sélective par laser de lits de poudre métallique," Mines Paristech, 2015.
- [15] Centre de formation de la plasturgie, "Fusion laser: application de la fusion laser au refroidissement des outillages (Conformal Cooling)."
- [16] R. Beard, "Why conformal cooling makes sense," *Plastic Technology*, Juin-2014.
- [17] AFNOR, "NF EN ISO 18265 Matériaux métalliques - Conversion des valeurs de dureté." 20-Dec-2013.
- [18] "Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the council of 18 December 2006," *Off. J. Counc. Decis. Of*, 2006.
- [19] S. Kumar, "Selective Laser Sintering/Melting," in *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, 2014, pp. 93–134.

---

## II. Matériaux conventionnels : réponse partielle au cahier des charges

*Ce deuxième chapitre a pour but de montrer les travaux effectués sur les données bibliographiques et fournisseurs des alliages à base de Cu, afin d'obtenir un maximum de données pour proposer un alliage référent puis un alliage innovant répondant au cahier des charges des moulistes.*

*Une première partie aura pour but de rappeler comment se définissent la dureté et la conductivité thermique d'un matériau.*

*Une seconde partie se concentrera sur la recherche des matériaux conventionnels s'approchant au mieux des propriétés imposées par le cahier des charges matériau.*

*Une troisième partie montrera pourquoi a été fait le choix du 42CD4, acier faiblement allié, comme matériau référent bien moins conducteur que les alliages de cuivre.*

*Enfin, en conclusion, nous montrerons quelles sont les voies qui ont été retenues afin de satisfaire pleinement le cahier des charges.*

<b>II.</b>	<b>MATERIAUX CONVENTIONNELS : REPONSE PARTIELLE AU CAHIER DES CHARGES.....</b>	<b>23</b>
II.1	TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	25
II.1.1	Figures .....	25
II.1.2	Tableaux .....	26
II.2	DEFINITIONS .....	27
II.2.1	Abréviations utilisées.....	27
II.2.2	Symboles utilisés .....	27
II.3	INTRODUCTION .....	28
II.4	DURETE D'UN MATERIAU.....	29
II.4.1	Genèse de la dureté.....	29
II.4.2	Moyens de mesure .....	29
II.4.2.1	Déplacement du corps dur parallèlement à la surface du matériau .....	30
II.4.2.2	Déplacement du corps dur perpendiculairement à la surface du matériau .....	30
II.4.3	Dureté d'un point de vue microstructurale .....	30
II.4.4	Dureté des matériaux.....	32
II.5	CONDUCTIVITE THERMIQUE D'UN MATERIAU.....	34
II.5.1	Notions de thermique.....	34
II.5.1.1	Rayonnement .....	34
II.5.1.2	Convection.....	35
II.5.1.3	Conduction .....	35
II.5.2	Aspect métallurgique de la conductivité thermique.....	35
II.6	RECHERCHE DE MATERIAUX CONVENTIONNELS REPONDANT AU CAHIER DES CHARGES .....	38
II.6.1	Démarche : relation entre dureté et résistance mécanique puis entre conductivité thermique et conductivité électrique .....	40
II.6.2	Cartographies dureté – conductivité thermique.....	43
II.7	SELECTION DE CANDIDATS .....	46

## II. Matériaux conventionnels : réponse partielle au cahier des charges

---

II.7.1	Proposition de matériaux cuivreux pour le référent .....	46
II.7.2	Choix du référent .....	47
II.8	PRESENTATION DES RECHERCHES SUR L'ACIER REFERENT FORTEMENT CONDUCTEUR.....	48
II.8.1	Caractéristiques des matériaux sélectionnés .....	50
II.8.1.1	Acier C45U, (1.1730).....	50
II.8.1.2	Acier 21MnCr5 (1.2162) .....	51
II.8.1.3	Acier 90MnCrV8 (1.2842) .....	52
II.8.1.4	Acier 34CrMo4 (1.7220) .....	52
II.8.1.5	Acier 42CrMo4 (1.7225) .....	53
II.8.2	Récapitulatif et choix du référent acier .....	54
II.9	RECHERCHE DE MATERIAUX ATYPIQUES POUVANT REpondre AU CAHIER DES CHARGES .....	55
II.10	CONCLUSIONS.....	56
II.11	BIBLIOGRAPHIE .....	57

## II.1 TABLE DES ILLUSTRATIONS

### II.1.1 FIGURES

Figure II.1: Niveaux et exigences des différents TRL pouvant être rencontrés dans un projet de recherche ...	28
Figure II.2: Les 10 minéraux servants de références aux tests de dureté de Mohs.....	29
Figure II.3: Principe de mesure de dureté avec un déplacement (a) parallèle et (b) perpendiculaire à la surface du matériau .....	29
Figure II.4: Principaux indenteurs [4].....	30
Figure II.5: Différents types de dislocations et leurs effets sur la déformation du réseau cristallin : (a) dislocation coin et (c) dislocation hélicoïdale ou vis. Les figures (b) et (d) représentent les conséquences de ces dislocations en termes de déplacement [5].....	31
Figure II.6: Représentation des forces répulsives entre deux dislocations de même signe et des forces attractives entre deux dislocations de signe opposé [6].....	31
Figure II.7: Illustration du blocage des dislocations de même signe par un obstacle (impuretés, précipités...) [6] .....	32
Figure II.8: Les 3 types de précipitation permettant un durcissement structural plus ou moins marqué: (a) Précipité cohérent sans effet de taille, (b) Précipité cohérent avec effet de taille (zone de Guinier-Preston), (c) Précipité incohérent [6] .....	32
Figure II.9: (a) Relations entre HB -HV et HRC-HV et (b) relations entre HV-Rm et HRC-Rm.....	33
Figure II.10 : Différents modes de transfert de chaleur : (a) Transfert par rayonnement, (b) transfert par convection et (c) transfert par conduction [8].....	34
Figure II.11: Cartographie de la conductivité thermique de l'ensemble des matériaux en fonction de leur résistivité électrique [12] .....	37
Figure II.12: Cartographie de différentes familles de matériaux suivant les critères d'Ashby [12] .....	40
Figure II.13: Relation entre la conductivité thermique ( $\lambda$ ) et la conductivité électrique ( $\sigma_e$ ) pour les alliages de cuivre.....	42
Figure II.14: Vérification de la relation entre la dureté HV et la dureté HB des alliages de cuivre par rapport à la norme ASTM E140-07 .....	42
Figure II.15: Equivalence entre la résistance mécanique (Rm) et la dureté Vickers (HV) pour les alliages de cuivre.....	43
Figure II.16: Comparaison dureté - conductivité thermique des alliages de cuivre disponibles chez les fournisseurs .....	44
Figure II.17: Représentation de la résistance mécanique de différentes familles d'alliage de cuivre en fonction de la conductivité thermique .....	44
Figure II.18: Dureté - Conductivité thermique déduite de la base de données des alliages cuivreux du logiciel CES.....	45
Figure II.19: Dureté (HV) - Conductivité thermique ( $\lambda$ ) déduite de la base de données des aciers du logiciel CES .....	48
Figure II.20: Dureté (HV) - Conductivité thermique ( $\lambda$ ) déduite de la base de données des aciers à 12% min de Cr du logiciel CES.....	49
Figure II.21: Dureté (HV) - Conductivité thermique ( $\lambda$ ) déduite de la base de données des aciers à 40 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> minimum de conductivité thermique du logiciel CES .....	49
Figure II.22: Dureté HRC - Température de revenu pour le C45U de diamètre 30mm et de hauteur 40mm trempé à l'eau à 810°C d'après Dörrenberg Edelstahl .....	50
Figure II.23: (a) Dureté HRC - Température de revenu pour le 21MnCr5 de diamètre 30mm et de hauteur 40mm trempé à l'huile à 820°C d'après Dörrenberg Edelstahl et (b) courbe Jominy: dureté HRC - distance Jominy pour les alliages 20M5, 35M5, 40M6, 20MC5 et 16MC5 .....	51



Figure II.24: Dureté HRC - Température de revenu pour le 90MnCrV8 de diamètre 25mm et de hauteur 50mm trempé à l'huile à 780°C d'après Dörrenberg Edelstahl .....	52
Figure II.25: (a) Limite d'élasticité $R_{p0.2}$ , résistance à la traction $R_m$ , allongement A et striction à la rupture Z du 34CrMo4 en fonction de la température de revenu d'après Thyssen Krupp et (b) courbe Jominy: dureté HRC - distance Jominy pour les alliages 18CD4, 25CD4, 30CD4, 34CD4, 38CD4, 42CD4 et 30CD12 .....	53
Figure II.26: Limite d'élasticité $R_{p0.2}$ , résistance à la traction $R_m$ , allongement A et striction à la rupture Z du 42CrMo4 en fonction de la température de revenu d'après Thyssen Krupp .....	53
Figure II.27: Dureté (HV) - Conductivité thermique ( $\lambda$ ) déduite de la base de données de tous les matériaux hors cuivreux, susceptibles de respecter le cahier des charges .....	55

### II.1.2 TABLEAUX

Tableau II-1: Extrait de la table de conversion des duretés HV, HB et HRC dans le cas des aciers [7] .....	33
Tableau II-2: Propriétés physiques du cuivre [10] .....	36
Tableau II-3: Comparaisons entre les différentes classes de matériaux [12] .....	39
Tableau II-4: Propriétés mécaniques et électriques d'alliages de cuivre sans Be [14] .....	46
Tableau II-5: Propositions pour l'alliage référent à base de cuivre .....	46
Tableau II-6: Récapitulatif et compléments sur les alliages sélectionnés .....	54

## II.2 DEFINITIONS

### II.2.1 ABREVIATIONS UTILISEES

Abréviation	Définition
<i>CMM</i>	Composite à Matrice Métallique
<i>DHP</i>	Desoxidised High Residual Phosphorus
<i>DLP</i>	Desoxidised Low Residual Phosphorus
<i>ETP</i>	Electrolytic Tough Pitch
<i>FUI</i>	Fonds Unique Interministériel
<i>IACS</i>	International Annealed Copper Standard
<i>LBM</i>	Laser Beam Melting
<i>OF</i>	Oxygen Free
<i>OFE</i>	Oxygen Free Electronic Grade
<i>TER</i>	Trempé – Ecroui – Revenu
<i>TR</i>	Trempé – Revenu
<i>TRL</i>	Technology Readiness Level

### II.2.2 SYMBOLES UTILISES

Symbole	Définition	Unité
$D_G$	Taille moyenne des grains	[m]
HB	Dureté du matériau sur l'échelle Brinell	-
HRC	Dureté du matériau sur l'échelle Rockwell C	-
HV	Dureté du matériau sur l'échelle Vickers	-
K	Constante	[MPa.m <sup>1/2</sup> ]
L	Nombre de Lorenz	[ $\Omega \cdot W \cdot K^{-2}$ ]
$L_0$	Longueur du barreau	[m]
q	Densité de flux thermique ou flux surfacique	[W.m <sup>-2</sup> ]
Rm	Résistance mécanique du matériau	MPa
Rp <sub>0,2</sub>	Limite élastique du polycristal	[MPa]
$S_0$	Section du barreau	[m <sup>2</sup> ]
T	Température	[K]
$\lambda$	Conductivité thermique du matériau	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\lambda_{\text{él}}$	Conductivité thermique par électron libre	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\lambda_{\text{rés}}$	Conductivité thermique par vibrations des atomes (phonons)	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\rho_e$	Résistivité électrique	[ $\Omega \cdot m$ ]
$\sigma_0$	Limite d'élasticité du monocristal	[MPa]
$\sigma_e$	Conductivité électrique	[ $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ]
$\Phi$	Flux thermique	[W]

### II.3 INTRODUCTION

Le cahier des charges matériau exposé au Chapitre I, pose les différents prérequis nécessaires au choix du matériau. Bien que conscient des différents niveaux d'exigences demandés dans le cahier des charges, à savoir une dureté HRC supérieure ou égale à 50HRC, une conductivité thermique ( $\lambda$ ) supérieure ou égale à  $100\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ , ainsi que l'absence de tout élément nocif pour l'organisme et/ou pour sa mise en forme [1], le choix d'une famille de matériaux n'est pas chose aisée. En effet, il existe de nombreuses familles de matériaux pouvant répondre partiellement mais peu totalement, aux exigences du cahier des charges. On peut citer les alliages métalliques, les céramiques et les cermets qui combinent les deux premières familles. On a l'habitude de dire qu'en deçà d'une fraction volumique de 25% de renforts particuliers, le terme « composites à matrice métallique » (CMM) est plus approprié.

Aussi, pour sélectionner les matériaux, une stratégie a dû être mise en place. Le projet MOULINNOV est un projet FUI de niveau TRL5 et à ce titre, il est nécessaire de répondre au cahier des charges mais également de produire des démonstrateurs à l'échelle 1. Certains matériaux seront même validés en environnement réel par un client de CEMA dépassant le cadre TRL5 et amenant le projet au niveau TRL6 (Figure II.1). Dans un second temps, le comportement sous faisceau laser Yb :YAG des matériaux retenus ainsi que leur aptitude au polissage et au rechargement constitueront d'autres critères sélectifs tout aussi importants que le choix final des matériaux.

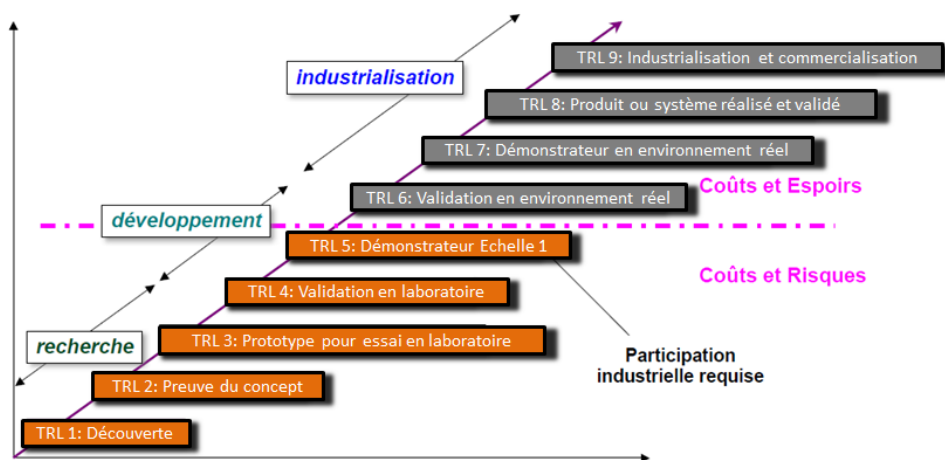


Figure II.1: Niveaux et exigences des différents TRL pouvant être rencontrés dans un projet de recherche

Néanmoins, afin d'entamer les recherches, il a été décidé de prendre comme premiers critères la dureté et la conductivité thermique, qui sont deux propriétés difficiles à satisfaire en même temps.

Afin de mieux comprendre à quoi correspondent la dureté et la conductivité thermique, nous nous intéresserons à leur définition pour mieux appréhender les phénomènes physico-chimiques, cristallographiques et microstructuraux à l'origine de ces deux grandeurs.

## II.4 DURETE D'UN MATERIAU

### II.4.1 GENESE DE LA DURETE

La notion de dureté est très ancienne. Le premier à avoir établi une échelle de dureté fut le minéralogiste allemand Friedrich Mohs [Gernrode, Harz, 1773 - Agordo, Tyrol, 1839], qui en 1812 développa une échelle pour comparer la dureté des minéraux [2]. La définition qu'il fit de la dureté était qu'un corps est plus dur qu'un autre, s'il peut le rayer. Cette échelle, toujours utilisée en minéralogie, contient 10 matériaux de référence (Figure II.2) classés du moins dur au plus dur : le Talc (1), le Gypse (2), la Calcite (3), la Fluorite (4), l'Apatite (5), l'Orthose (6), le Quartz (7), la Topaze (8), le Corindon (9) et le Diamant (10).



Figure II.2: Les 10 minéraux servant de références aux tests de dureté de Mohs

### II.4.2 MOYENS DE MESURE

Depuis les travaux de Mohs, toujours en considérant cette notion de rayage d'un matériau par un corps dur, d'autres moyens de mesure ont vu le jour pour caractériser les minéraux et les matériaux en général. Ces nouveaux moyens de mesure sont basés sur deux types de déplacement du corps dur :

1. le corps dur se déplace parallèlement à la surface du matériau pour le rayer (Figure II.3.a),
2. le corps dur se déplace perpendiculairement à la surface du matériau pour venir le pénétrer et former une empreinte (Figure II.3.b.).

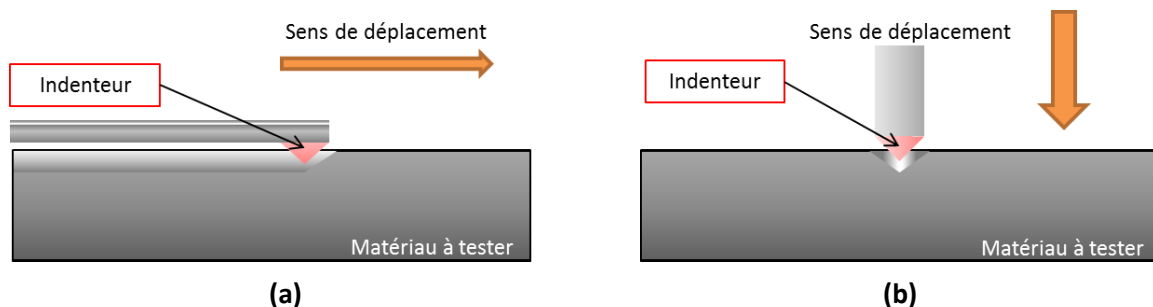


Figure II.3: Principe de mesure de dureté avec un déplacement (a) parallèle et (b) perpendiculaire à la surface du matériau

#### **II.4.2.1 Déplacement du corps dur parallèlement à la surface du matériau**

Reprenant le principe de la mesure de dureté empirique de Mohs, le déplacement d'un corps dur parallèlement à la surface d'un matériau (Figure II.3.a.) permet d'évaluer l'effort nécessaire pour produire une rayure afin de caractériser notamment l'adhésion d'un revêtement sur un support. Pour un même corps dur, la mesure de l'effort nécessaire au rayage, puis celle de la profondeur de la rayure et de sa largeur permettent de comparer ces grandeurs sur une même échelle. Un exemple reprenant l'échelle de Mohs, le scléromètre à rayure [3] permet de déterminer l'effort mécanique nécessaire pour produire une rayure dans les minéraux et le béton [2]. D'autres méthodes telles que les essais de dureté au crayon (Wolff-Wilborn) et le duromètre Clemen sont utilisés.

#### **II.4.2.2 Déplacement du corps dur perpendiculairement à la surface du matériau**

La mesure de la dureté par déplacement d'un corps dur perpendiculairement à la surface du matériau (Figure II.3.b.) est une notion assez récente datant du début du XX<sup>ème</sup> siècle. Cette méthode engendre la formation d'une empreinte dans le matériau à tester. Cette indentation normalisée par sa forme, sa taille, le type de pénétrateur utilisé et la charge appliquée permettent de classer les différents matériaux entre eux. Actuellement, 4 types d'essais de dureté sont couramment utilisés dans l'industrie (Figure II.4). Ces essais seront présentés en Annexe A.

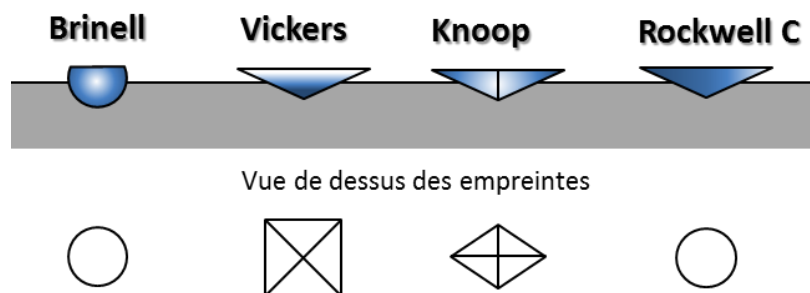


Figure II.4: Principaux indenteurs [4]

#### **II.4.3 DURETE D'UN POINT DE VUE MICROSTRUCTURALE**

A l'échelle microscopique, les caractéristiques mécaniques d'un matériau ont pour origine l'interaction entre dislocations et structure du matériau. Rappelons qu'une dislocation induit une déformation locale de la structure cristalline d'un matériau. La Figure II.5 montre les différents types de dislocations existantes et leurs impacts équivalents en termes de déplacement du réseau cristallin. Ainsi lorsqu'un matériau se déforme sous l'effet d'un indenteur, ce sont ses grains qui se déforment élastiquement ou plastiquement.

Lorsque le matériau passe dans le domaine plastique, on constate qu'il est nécessaire d'appliquer une force de plus en plus élevée pour continuer à le déformer, en raison de la consolidation qui intervient en son sein. Cette consolidation résulte de l'interaction entre dislocations qui se gênent mutuellement ou entre une dislocation et un précipité ou un joint de grains [5].

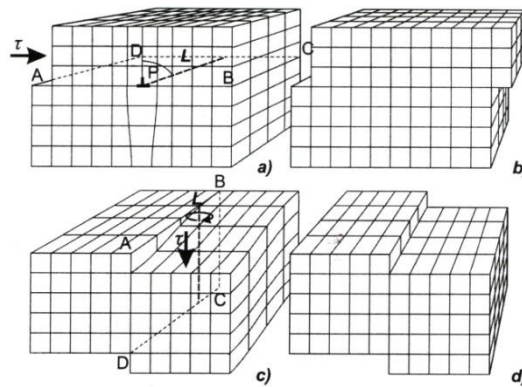


Figure II.5: Différents types de dislocations et leurs effets sur la déformation du réseau cristallin : (a) dislocation coin et (c) dislocation hélicoïdale ou vis. Les figures (b) et (d) représentent les conséquences de ces dislocations en termes de déplacement [5]

En termes de propriétés mécaniques, durcissement signifie augmentation de la limite d'élasticité d'un matériau. Ainsi pour augmenter sa résistance mécanique, son durcissement est incontournable et conduit à 3 changements microstructuraux. Le premier de ces changements est de créer des cristaux sans dislocations. C'est notamment le cas de monocristaux filiformes et très fins (whiskers, barbes ou trichites), dans lesquels il est difficile d'induire des dislocations [5].

Le deuxième mécanisme permettant de durcir un matériau est de multiplier les dislocations dans ce dernier par écrouissage, afin qu'elles interagissent entre elles. En effet, lorsque des dislocations sont de même signe et évoluent dans le même plan de glissement, des forces répulsives s'exercent entre elles et tendent à les écarter. En revanche, des dislocations de signe opposé s'attirent et s'annulent (Figure II.6).

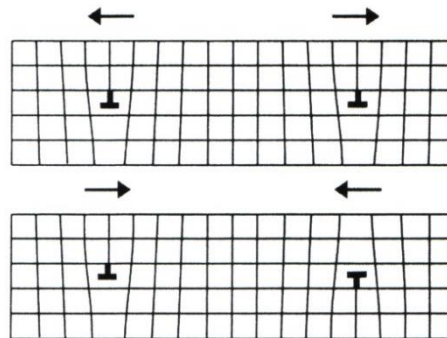


Figure II.6: Représentation des forces répulsives entre deux dislocations de même signe et des forces attractives entre deux dislocations de signe opposé [6]

Si une dislocation se trouve entravée par un obstacle (précipité, inclusion étrangère, joint de grains...), les dislocations suivantes se propageant dans un même plan sont arrêtées par les forces répulsives s'exerçant entre elles et s'entassent (Figure II.7). Il s'agit là du troisième mécanisme permettant d'obtenir un durcissement du matériau. Par l'introduction de précipités finement dispersés, le durcissement est dit « structural ». Ces précipités vont gêner le mouvement des dislocations et ainsi augmenter la résistance mécanique du matériau et donc sa dureté.

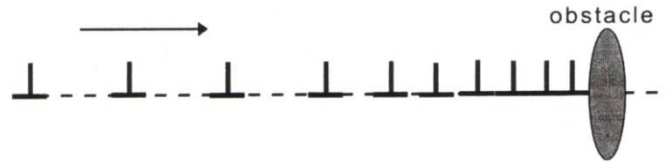


Figure II.7: Illustration du blocage des dislocations de même signe par un obstacle (impuretés, précipités...) [6]

Les mécanismes (2) et (3) sont les plus courants car il s'agit des plus faciles à mettre en œuvre. Néanmoins, le mécanisme de durcissement structural (Figure II.8) est le seul qui peut être utilisé dans le cas présent, car après fusion de la matière par LBM seul le traitement thermique de durcissement structural peut être réalisé, si la composition du matériau s'y prête.

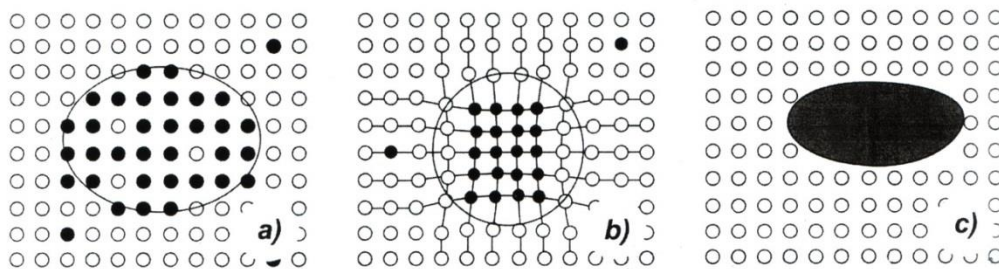


Figure II.8: Les 3 types de précipitation permettant un durcissement structural plus ou moins marqué: (a) Précipité cohérent sans effet de taille, (b) Précipité cohérent avec effet de taille (zone de Guinier-Preston), (c) Précipité incohérent [6]

L'amplitude du durcissement structural dépend de la taille et de la structure cristallographique des précipités. On distingue en général des précipités cohérents (Figure II.8.a. et b.) pour lesquels, il y a continuité du réseau cristallin entre matrice et précipités et des précipités incohérents (Figure II.8.c.) qui n'ont aucune relation cristallographique avec la matrice.

Ainsi d'un point de vue microstructurale, la dureté est due à la gêne du déplacement des dislocations. Cette entrave de déplacement des dislocations peut être due à la présence de précipités, de phases durcissantes, d'inclusions étrangères (ou impuretés) ou des joints de grains. Notons que dans le dernier cas, il est aisé de comprendre que plus les grains d'un matériau polycristallin seront petits, plus le matériau sera dur et sa limite d'élasticité sera importante (effet de Hall-Petch, relation {II.1}). L'état structural du matériau jouera donc un rôle prépondérant sur sa dureté.

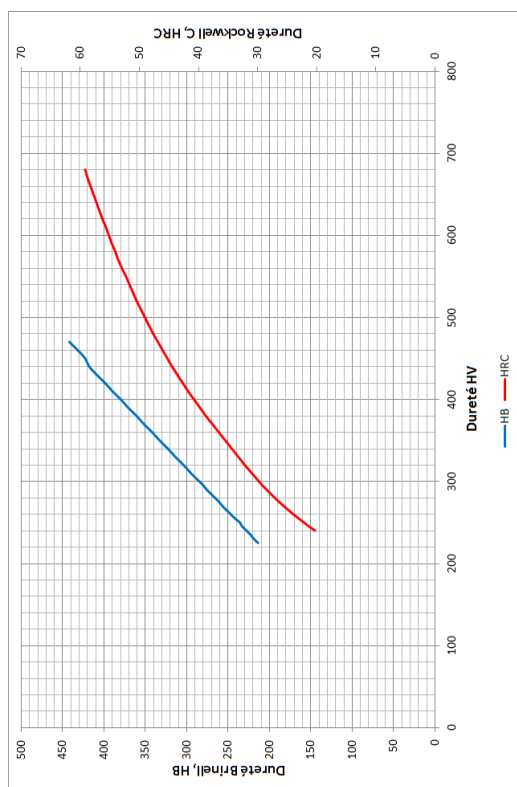
$$Rp_{0,2} = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{D_G}} \quad \text{{II.1}}$$

### II.4.4 DURETE DES MATERIAUX

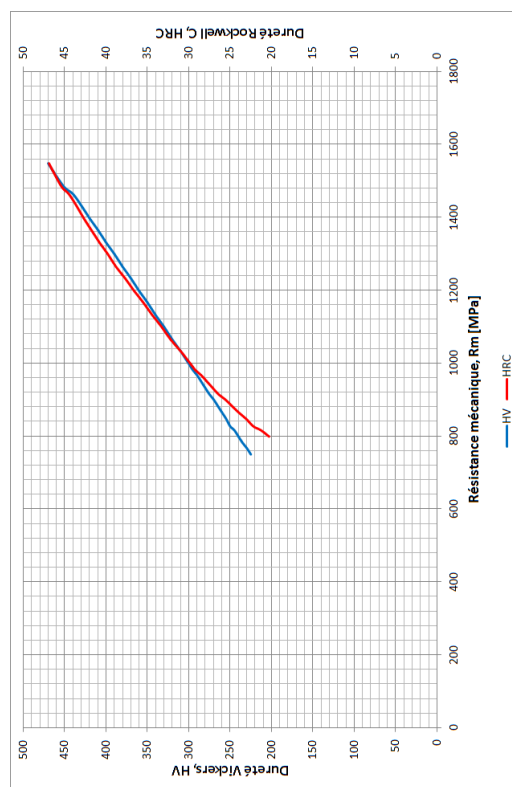
L'évaluation de la dureté d'un matériau se fait donc au travers de différents essais qui mettent en évidence, suivant la taille de l'empreinte, les propriétés macroscopiques et microscopiques du matériau. Certains essais de dureté sont préférentiellement utilisés par certains pays et sont dépendants du matériau, de son état microstructural et du domaine industriel. Aussi, il n'est pas rare de trouver pour une famille de matériaux donnée des duretés exprimées dans différentes échelles. Ces particularités complexifient grandement la recherche de matériaux répondant au cahier des charges. Comme précédemment indiqué, il est possible, en fonction de la dureté du matériau, de trouver une équivalence entre les différentes échelles (Tableau II-1). Ces équivalences vont alors permettre de comparer les différentes données des matériaux sélectionnés (Figure II.9).

Tableau II-1: Extrait de la table de conversion des duretés HV, HB et HRC dans le cas des aciers [7]

VICKERS HV	BRINELL HB	ROCKWELL HRC	VICKERS HV	BRINELL HB	ROCKWELL HRC	VICKERS HV	BRINELL HB	ROCKWELL HRC
225	214	-	330	314	33,3	510	-	49,8
230	219	-	340	323	34,4	520	-	50,5
235	223	-	350	333	35,5	530	-	51,1
240	228	20,3	360	342	36,6	540	-	51,7
245	233	21,3	370	352	37,7	550	-	52,3
250	236	22,2	380	361	38,8	560	-	53,0
255	242	23,1	390	371	39,8	570	-	53,6
260	247	24,0	400	380	40,8	580	-	54,1
265	252	24,8	410	390	41,8	590	-	54,7
270	257	25,6	420	399	42,7	600	-	55,2
275	261	26,4	430	409	43,6	610	-	55,7
280	266	27,1	440	418	44,5	620	-	56,3
285	271	27,8	450	423	45,3	630	-	56,8
290	276	28,5	460	432	46,1	640	-	57,3
295	280	29,2	470	442	46,9	650	-	57,8
300	285	29,8	480	-	47,7	660	-	58,3
310	295	31,0	490	-	48,4	670	-	58,8
320	304	32,2	500	-	49,1	680	-	59,2



(a)



(b)

Figure II.9: (a) Relations entre HB -HV et HRC-HV et (b) relations entre HV-Rm et HRC-Rm



## II.5 CONDUCTIVITE THERMIQUE D'UN MATERIAU

La conductivité thermique d'un matériau est une donnée difficile à évaluer. Les prochains paragraphes vont tenter de mettre en avant cette complexité.

### II.5.1 NOTIONS DE THERMIQUE

Le transfert ou flux de chaleur à travers un matériau s'effectue à la suite d'une différence de température. Ce transfert thermique est assuré par 3 modes de transmission (Figure II.10) : le rayonnement (Figure II.10.a.), la convection (Figure II.10.b.) et la conduction thermique (Figure II.10.c.)

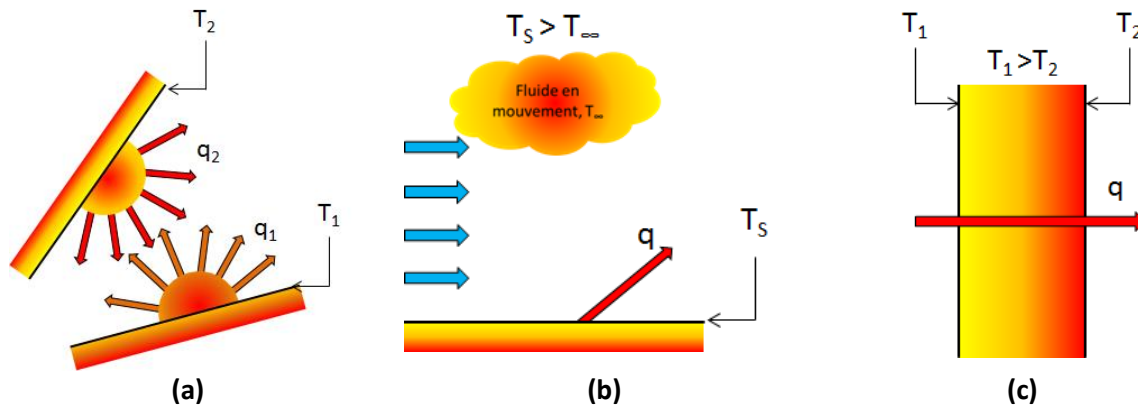


Figure II.10 : Différents modes de transfert de chaleur : (a) Transfert par rayonnement, (b) transfert par convection et (c) transfert par conduction [8]

De ces 3 modes de transfert de chaleur, celui qui nous intéresse dans le cas présent pour l'injection d'un polymère dans une cavité moulante est la conductivité thermique. Après une brève définition des 3 modes de transfert thermique, la conductivité thermique sera détaillée un peu plus loin.

#### II.5.1.1 Rayonnement

Le rayonnement est un échange d'énergie à distance entre deux corps par ondes électromagnétiques, se propageant en ligne droite sans aucun support de matière. Ces ondes électromagnétiques ont une longueur d'onde couvrant de l'ultraviolet à l'infrarouge (de 0,01 à 100 $\mu$ m) en passant par le visible (0,38 à 0,76 $\mu$ m). Le rayonnement peut être décomposé en radiations monochromatiques.

Lorsqu'un flux d'énergie rayonnée par un corps rencontre un autre corps, une partie de l'énergie est absorbée, une seconde partie est réfléchiée et une troisième partie est transmise si elle peut éventuellement traverser le corps.

Deux cas particuliers sont à remettre en mémoire. Le cas d'un corps « noir » qui correspond à un corps absorbant toute l'énergie incidente et le cas d'un corps « gris » où la partie absorbée de l'énergie incidente reste constante quelle que soit la longueur d'onde de l'énergie incidente.

### II.5.1.2 Convection

La convection est un mode de transfert thermique par un fluide, gaz ou liquide, dont les molécules sont en mouvement. La convection est donc un mode de transmission associant la conduction et le transfert de matière. Les particules fluides jouent le rôle de porteuses d'énergie.

Dans le cas d'un solide plongé dans un fluide, si le solide et le fluide ne sont pas à la même température, un échange de chaleur par conduction s'effectue entre le solide et les particules du fluide qui sont à son contact. Ces particules du fluide, dès qu'elles ont échangé de la chaleur au contact du solide, se déplacent et sont remplacées par d'autres particules. Au cours de leur déplacement, les particules du fluide rencontrent d'autres particules avec lesquelles de la chaleur est échangée par conduction. Le mécanisme élémentaire de transfert de chaleur est donc la conductivité thermique, mais le phénomène global est bien la convection thermique, qui résulte de la combinaison de la conduction avec les mouvements du fluide qui obéissent à des lois spécifiques.

On distingue deux types de convection : la convection dite « naturelle » ou libre et la convection dite « forcée ». Dans la convection dite « naturelle », les particules du fluide vont se mettre en mouvement par la seule différence de température dans le fluide. Dans la convection dite « forcée », les particules du fluide vont être mises en mouvement par une cause extérieure (mélangeur, ventilateur,...). La transmission de chaleur par convection est donc étroitement liée à celle de l'écoulement des fluides.

### II.5.1.3 Conduction

La conduction thermique est un phénomène au moyen duquel la chaleur s'écoule à l'intérieur d'un milieu (solide, liquide ou gaz) d'une région à haute température vers une région à basse température. Cela se traduit, pour le milieu, par une élévation de proche en proche de sa température qui, pour un solide, correspond à un accroissement de l'énergie de vibration de ses atomes et pour les fluides (gaz ou liquide) à une transmission d'énergie cinétique par les chocs entre les molécules.

Dans le cas d'un barreau de section  $S_0$  et de longueur  $L_0$ , dont l'une de ses extrémités est à la température  $T_1$  et l'autre à  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ), on constate qu'un flux thermique ( $\Phi$ ) s'écoule de  $T_1$  vers  $T_2$ , et qu'en régime stationnaire la densité de flux thermique ( $\Phi/S_0$ ), et le gradient de température  $(T_1 - T_2)/L_0$  sont proportionnels selon la loi de Fourier (relation {II.2}).

$$q = \frac{\Phi}{S_0} = \lambda * \frac{T_1 - T_2}{L_0} \quad \{\text{II.2}\}$$

## II.5.2 ASPECT METALLURGIQUE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

La conductivité thermique est une grandeur variant sensiblement suivant la composition chimique et l'état physique du matériau (Tableau II-2). Selon que le solide est amorphe ou monocristallin, sa conductivité thermique peut varier dans une proportion considérable. Si au lieu d'être monocristallin, le solide est polycristallin, sa conductivité thermique est intermédiaire entre celle du monocristal et celle du matériau amorphe, et est d'autant plus proche de ce dernier que les grains sont plus petits. La taille des grains est donc un facteur capital, comme du reste les impuretés qui ont une influence marquée sur la conductivité thermique [9].

Tableau II-2: Propriétés physiques du cuivre [10]

Désignation (Désignation ISO)	Cu-a1 (Cu-ETP)	Cu-b1 (Cu-DHP)	Cu-b2 (Cu-DLP)	Cu-c1 (Cu-OF)	Cu-c2 (Cu-OFE)
Etat	Recuit	-	-	-	-
Teneur en Cu [%]	99,90	>99,90	>99,90	Min 99,95	99,99
Température de fusion $T_f$ [°C]	1 065 à 1 083	1 083	1 083	1 084	1 084
Masse volumique à 20°C [g.cm <sup>-3</sup> ]	8,89 à 8,92	8,94	8,94	8,94	8,94
Conductivité thermique à 20°C [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	389	272 à 350	331 à 381	389	392
Conductivité électrique à 20°C [%IACS]	100	70 à 90	85 à 98	100	101

Nota : Il est admis que pour le Cu pur,  $\lambda=385\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $\rho_e=1.7241*10^{-8}\Omega.m$  (soit  $\sigma_e=\rho_e^{-1}=0.580*10^8\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$ ) conduisant à un nombre de Lorenz  $L=2.265*10^{-8}\Omega.W.K^{-2}$  pour le Cu pur à 20°C. Ceci étant le %IACS est défini par la relation suivante :  
 $\%IACS = \frac{1.7241}{\rho_e[\mu\Omega.cm]} * 100$  où  $\rho_e$  est la résistivité électrique

Les premières études sur l'électricité ont montré que les métaux connus pour leurs bonnes conductivités thermiques étaient également de bons conducteurs électriques. Il émergea alors très tôt l'idée selon laquelle le mécanisme de transport de la chaleur était similaire à celui de l'électricité. Il y a toutefois certains matériaux qui dérogent à cette règle, comme par exemple le diamant qui a une conductivité thermique élevée alors que sa conductivité électrique est basse.

En 1859, Wiedemann et Franz obtinrent de manière empirique [11], une loi couplant la conductivité thermique ( $\lambda$ ) à la conductivité électrique ( $\sigma_e$ ) et démontrèrent que le rapport des deux était proportionnel à la température T pour un matériau donné. La constante de proportionnalité est égale au nombre de Lorenz qui varie peu d'un métal à l'autre (relation {II.3}).

$$\frac{\lambda}{\sigma_e * T} = Constante = L \quad \{II.3\}$$

Rappelons qu'en toute rigueur, le nombre de Lorenz varie avec le métal considéré mais que dans le cas des alliages, il sera considéré comme une constante et s'écrira selon la relation {II.4} :

$$L = \frac{\pi^2}{3} * \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2,45 * 10^{-8}\Omega.W.K^{-2} \quad \{II.4\}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $1.381*10^{-23} \text{J.K}^{-1}$ ) et  $e$ , la charge de l'électron ( $=1.602*10^{-19}\text{C}$ ). Aussi, l'ensemble des alliages métalliques pris à 20°C ont leur conductivité thermique ( $\lambda$ ) et leur résistivité électrique ( $\rho_e$ ) qui sont liées par la relation {II.5} :

$$\lambda * \rho_e = L * T = 2,45 * 10^{-8} * 293 = 717,85 * 10^{-8}\Omega.W.K^{-1}$$

$$\text{Soit } \lambda[W.m^{-1}.K^{-1}] = \frac{718}{\rho_e[\mu\Omega.cm]} \quad \{II.5\}$$

La conductivité thermique de l'ensemble des matériaux en fonction de leur résistivité électrique est représentée en (Figure II.11). Elle confirme que la conductivité thermique est inversement proportionnelle à la résistivité électrique pour les alliages métalliques, en accord avec la relation {II.5}. Cela confirme bien que les conductivités thermiques et électriques dépendent essentiellement du mouvement des électrons libres.

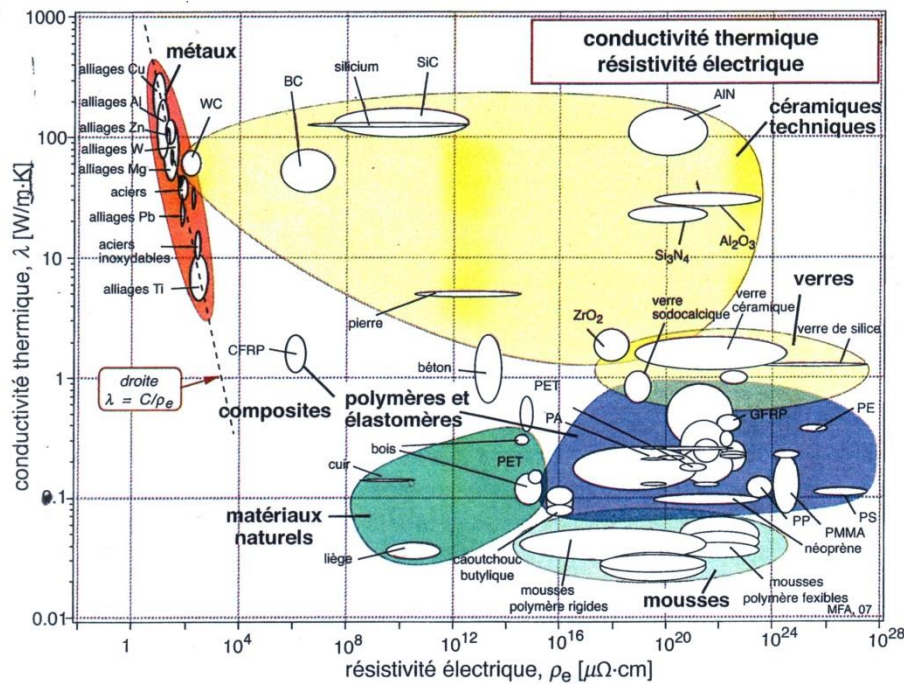


Figure II.11: Cartographie de la conductivité thermique de l'ensemble des matériaux en fonction de leur résistivité électrique [12]

Il a été démontré par la suite que comme les métaux sont de bons conducteurs électriques et sont polycristallins, le transfert de chaleur peut se faire de deux manières. La chaleur est transportée par les électrons libres (conduction par électrons,  $\lambda_{el}$ ) et par le réseau cristallin (transport qualifié de phonon-gaz,  $\lambda_{rés}$ ). La conductivité thermique d'un matériau est donc la somme de ces deux conductivités (relation {II.6}, [11]).

$$\lambda = \lambda_{el} + \lambda_{rés} \quad \{II.6\}$$

Ces deux valeurs sont interdépendantes de par l'interaction existante entre les phonons (vibrations des atomes) et les électrons (mouvements des porteurs de charge). Néanmoins, pour les métaux et sous certaines conditions de température, (en particulier au-delà de 273K), la conduction se fera majoritairement par les électrons libres, l'importance de la conduction thermique par phonons étant fortement diminuée et ne représentant qu'une faible fraction de la conductivité thermique totale [11]. En revanche, dans les matériaux covalents ou ioniques, la conduction thermique est assurée par les vibrations du réseau. Dans les matériaux polymères, le transfert d'énergie s'effectue de molécule à molécule par excitation des groupements adjacents (translation, rotation, vibration). Ces processus étant très lents, les polymères amorphes ont des conductivités thermiques très faibles.

La conduction thermique par les électrons libres sera néanmoins perturbée par différents paramètres [11]. Les principaux facteurs de perturbation de la conductivité thermique étant :

- 1- Perturbation électrons-vibrations du réseau : les vibrations du réseau cristallin perturbent la conduction par les électrons et cette perturbation augmente avec la température.
- 2- Perturbation par les impuretés : elle dépend de la densité des impuretés et peut être considérée comme indépendante de la température.
- 3- Perturbation par les imperfections à grande échelle : ces imperfections (joints de grains, grains ou dislocations) vont diminuer la conductivité thermique dans le matériau, un

changement de la taille des grains occasionnant une diminution ou un accroissement de la conductivité thermique.

Ainsi la conductivité thermique sera, pour un même matériau, variable suivant les impuretés, les phases constitutives et la taille des grains du matériau. Le traitement thermique subi par le matériau influencera donc sa conductivité thermique.

### **II.6 RECHERCHE DE MATERIAUX CONVENTIONNELS REpondant AU CAHIER DES CHARGES**

La sélection d'un matériau, pour une application et un procédé, n'est pas une tâche aisée. Comme le font remarquer Ashby et al [12], avant toute analyse fonctionnelle ou tout calcul mécanique, il est nécessaire de poser quelques questions simples qui permettent d'orienter le choix des matériaux vers la bonne classe de matériaux.

1. Veut-on une pièce rigide ?
2. Veut-on une pièce solide ?
3. Doit-elle être légère ?
4. Doit-elle être bon marché ?
5. Est-elle susceptible de subir des chocs thermiques ou des agressions chimiques ?
6. Doit-elle fonctionner à haute température ?
7. Doit-elle conduire la chaleur ou l'électricité ou doit-elle être isolante ?

#### **Veut-on une pièce rigide et/ou solide ?**

Le cahier des charges révisé et finalisé (Chapitre I) indique qu'il est nécessaire d'avoir une pièce ayant une résistance mécanique supérieure à 1 755MPa et une dureté supérieure à 50 HRC.

#### **Doit-elle être légère et bon marché ?**

Aucune directive n'a été donnée concernant ces 2 critères. Néanmoins, le coût ne doit pas être trop élevé car le but est d'utiliser le matériau retenu dans l'industrie de l'injection plastique.

#### **Est-elle susceptible de subir des chocs thermiques ou des agressions chimiques ?**

La pièce est amenée à subir de faibles chocs thermiques au vue de son utilisation. En effet, l'injection de polymères se fait au maximum à 350°C. En début de cycle, il peut donc y avoir un  $\Delta T$  de 330°C maximum. Les agressions chimiques vont dépendre des polymères injectés. A l'heure actuelle, il n'est pas fait état de l'utilisation de polymères corrosifs pour le secteur visé.

#### **Doit-elle fonctionner à haute température ?**

Comme indiqué précédemment la température d'injection maximum est de 350°C, il est donc exclu d'utiliser ce matériau à haute température ( $>1\ 000^{\circ}\text{C}$ ).

#### **Doit-elle conduire la chaleur ou l'électricité ou doit-elle être isolante ?**

Le matériau au vue du sujet, doit effectivement conduire la chaleur avec une conductivité thermique supérieure à  $100\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Ainsi les différentes réponses à ces quelques questions permettent, grâce au Tableau II-3, de sélectionner une famille de matériaux pouvant répondre au cahier des charges.

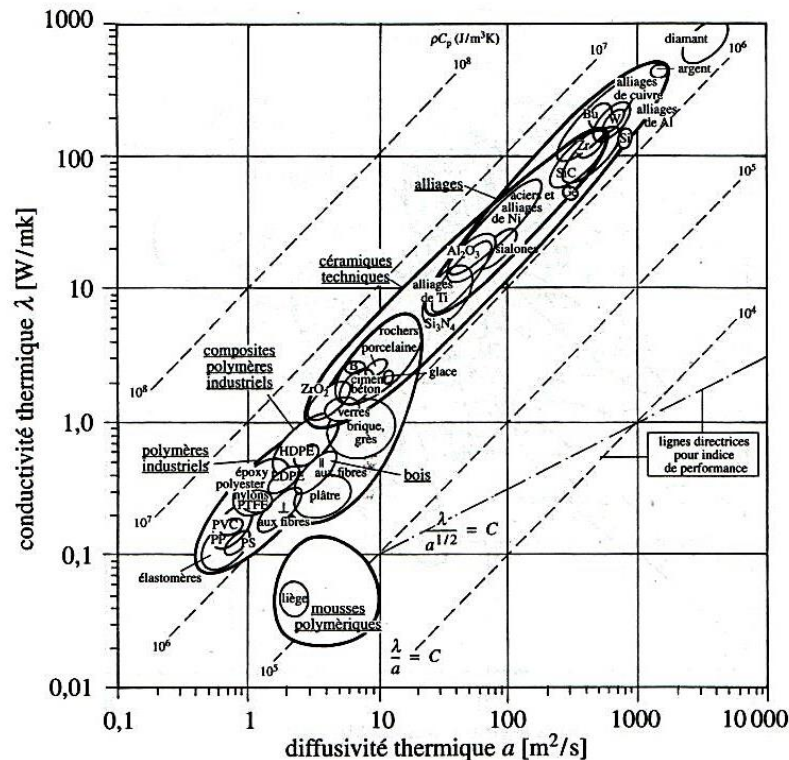
Tableau II-3: Comparaisons entre les différentes classes de matériaux [12]

	Métaux	Céramiques	Polymères	Composites
Densité	Moyenne à élevée	Moyenne	Faible à très faible	Moyenne faible
Prix	Faible à élevé	Elevé (techniques) à faible (à grande diffusion)	Faible à élevé	Elevé
Elasticité	Elevée	Très élevée	Moyenne faible	Elevée
Résistance mécanique	Elevée	Très élevée	Moyenne faible	Elevée
Tolérance aux défauts et aux chocs	Très tenace	Très fragile	Peu tenace, mais grande énergie absorbée	Très tenace
Température d'utilisation	Moyenne à haute	Haute à très haute	Moyenne à faible	Moyenne
Tenue aux agressions chimiques	Moyenne à mauvaise	Bonne à très bonne	Moyenne	Moyenne
Conduction de la chaleur	Bonne à très bonne	Moyenne faible	Faible à très faible	Faible
Conduction de l'électricité	Bonne à très bonne	Faible à très faible	-	-
Facilité de mise en forme	Facile	Difficile (techniques) à facile (à grande diffusion)	Très facile	Moyenne, dépendant de la forme
Facilité d'assemblage	Facile	Moyenne	Facile	Difficile

Les familles des métaux et des composites sont donc susceptibles de répondre au cahier des charges. Comme indiqué dans l'introduction de ce chapitre, la dureté et la conductivité sont les deux critères de choix pour démarrer la recherche d'un matériau répondant au cahier des charges.

Ashby et al. [13] proposent des cartographies présentant des critères de sélection encore appelés indices de performances pour les différentes familles de matériaux. L'une de ces cartographies (Figure II.12) montre la relation entre conductivité thermique  $\lambda$  ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et diffusivité thermique  $a$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) d'un grand nombre de matériaux qui est très intéressante dans le cas présent.

En considérant une conductivité thermique d'au moins  $100 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , on observe que seules subsistent 8 familles de matériaux : le diamant, l'argent, les alliages de cuivre, les alliages d'aluminium, le tungstène, le zirconium, le silicium et le carbure de silicium.



**Figure II.12: Cartographie de différentes familles de matériaux suivant les critères d'Ashby [12]**

Le diamant et l'argent sont exclus de cette recherche en raison du coût exorbitant de ces matériaux. Les alliages d'aluminium, largement utilisés dans l'industrie agro-alimentaire, ont démontré des risques pour la santé publique. Au vue du cadre dans lequel les pièces injectées sont susceptibles d'évoluer, les alliages d'aluminium seront exclus de notre recherche.

Le tungstène et le carbure de silicium sont des matériaux très difficiles à mettre en œuvre et en particulier par fusion en raison de leur haut point de fusion ou de décomposition. Qui plus est, ces matériaux sont peu tenaces. Ils ne peuvent donc répondre au cahier des charges des moulistes.

Le zirconium et le silicium sont eux aussi des matériaux fragiles et peu tenaces.

Ainsi, seuls les alliages de cuivre sont susceptibles de répondre partiellement au cahier des charges avec la conductivité thermique validée comme critère de choix.

## II.6.1 DEMARCHE : RELATION ENTRE DURETE ET RESISTANCE MECANIQUE PUIS ENTRE CONDUCTIVITE THERMIQUE ET CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Comme démontré par la cartographie conductivité thermique – diffusivité thermique (Figure II.12), les alliages de Cu présentent une conductivité thermique d'au moins  $100\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , imposée par le cahier des charges. Au paragraphe II.4.3, les métaux et alliages métalliques peuvent être durcis par un phénomène de durcissement structural ou par le raffinement de la taille des grains à la suite d'un traitement thermomécanique. Les alliages de Cu ont comme avantage de posséder en plus un autre mécanisme de durcissement, le durcissement par décomposition spinodale.

La décomposition spinodale est un mécanisme peu courant dans les alliages. Il s'agit d'un processus qui diffère de la germination en ce que la transformation d'une phase  $\alpha$  en deux phases  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , se produit sans changement cristallographique à travers tout le matériau et non uniquement au niveau

de sites de nucléation. Il s'agit donc d'une transformation de phases sans germination, demandant une diffusion à l'état solide sur de longues distances. Ce processus de durcissement courant pour les alliages de Cu, a fait l'objet des travaux de thèse de Lebreton [14], dont l'objectif était de rechercher un alliage de Cu à décomposition spinodale dont les propriétés mécaniques étaient voisines du CuBe<sub>2</sub>.

La recherche de données bibliographiques et fournisseurs sur les alliages base Cu a pour but de répertorier le plus grand nombre de cuivreux, afin de proposer un alliage référent vendu par les fournisseurs et un alliage innovant répondant au cahier des charges. Cette recherche de données vis-à-vis des matériaux présents sur le marché s'est complexifiée par le manque de données utiles sur certains alliages, par l'utilisation de différentes échelles de mesure de dureté HV, HRC, HB... ou encore par des unités de mesures différentes selon les pays.

La liste des fournisseurs d'alliages de Cu est donnée ci-dessous. Bien qu'il s'agisse d'une liste non-exhaustive, elle constitue une bonne base pour la recherche de matériaux commercialisés répondant au cahier des charges.

- Ampco Metal [15]
- Swissmetal [16]
- Griset [17]
- Schmelzmetall [18]
- CLAL-MSX [19]
- Le Bronze Industriel [20]
- Delta Metal [21]
- LUGAND Aciers [22]
- Bolton Aerospace [23]

Pour une meilleure comparaison entre alliages, il a fallu transposer certaines données trouvées auprès des fournisseurs, dans une même échelle et unité. En effet, la littérature étant d'une part très versatile en termes d'unité selon les us et coutumes des pays, cela a demandé de convertir les valeurs des différentes propriétés dans le Système International. D'autre part, la littérature étant limitée en terme de propriétés selon l'application visée, cela nous a obligé à établir des relations pour passer d'une échelle de dureté à l'autre ou d'une propriété à une autre. Ainsi, un travail a été mené pour trouver les expressions reliant la conductivité électrique ( $\sigma_e$ ) à la conductivité thermique ( $\lambda$ ), les différentes duretés entre elles et enfin la dureté à la résistance mécanique.

L'utilisation de la loi de Wiedemann-Franz (relation {II.3}) permet de retranscrire les conductivités électriques exprimées en  $S.m^{-1}$ , en conductivités thermiques exprimées en  $W.m^{-1}.K^{-1}$  pour des alliages dont le nombre de Lorenz est connu (relation {II.5}). Dans le cas où le nombre de Lorenz n'est pas connu, il est possible d'établir une fonction linéaire de la conductivité thermique en fonction de la conductivité électrique. Grâce à cette approximation, il a été possible de comparer l'ensemble des alliages de cuivre trouvés dans la littérature et chez les fournisseurs (Figure II.13).



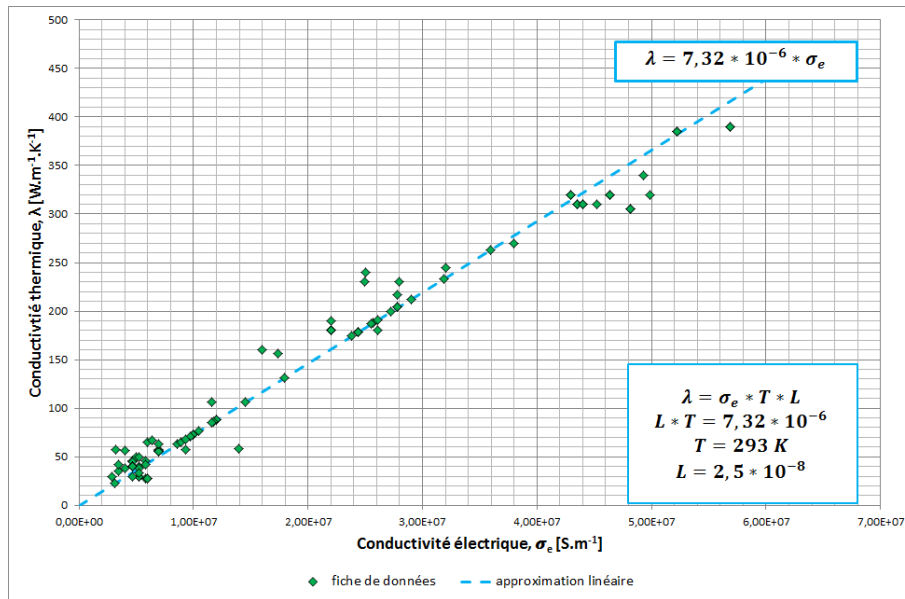


Figure II.13: Relation entre la conductivité thermique ( $\lambda$ ) et la conductivité électrique ( $\sigma_e$ ) pour les alliages de cuivre

Comme décrit dans le paragraphe II.4, la relation entre les différentes échelles de dureté est valable pour tous les matériaux existants et il est donc aisé de passer d'une dureté HV à une dureté HRC. Néanmoins, une telle opération nécessite le respect de l'application de la norme pour la mesure de la dureté. Il n'est donc pas rare de voir des écarts entre la relation proposée par la norme (uniquement valable pour les aciers) et la relation de conversion de la dureté déduite de la Figure II.14, laquelle concerne les alliages de cuivre.

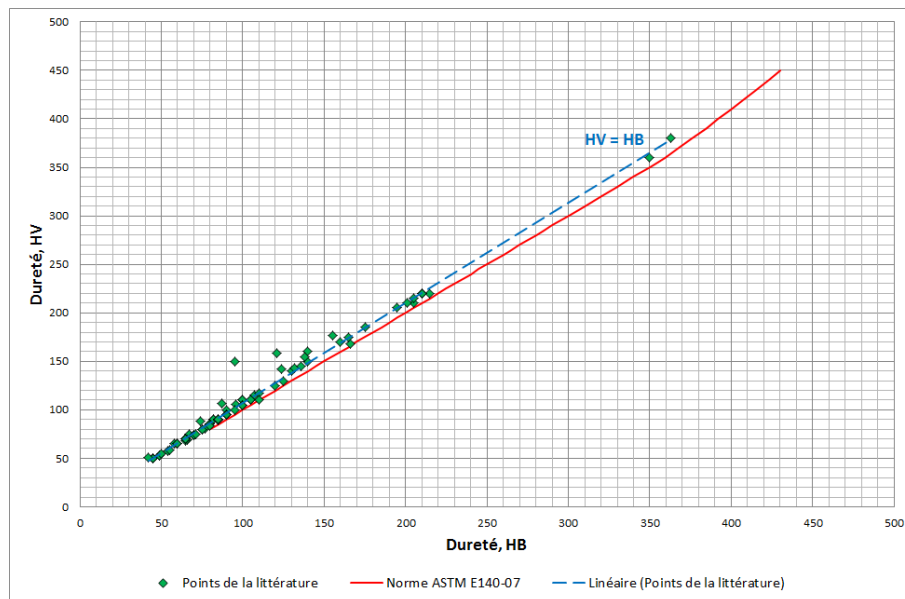


Figure II.14: Vérification de la relation entre la dureté HV et la dureté HB des alliages de cuivre par rapport à la norme ASTM E140-07

La vérification des données issues de la littérature et des fournisseurs consiste à les confronter à la norme et à identifier celles qui pourraient être erronées. Aussi, en appliquant cette méthode pour toutes les échelles de dureté, il est possible d'établir les relations entre les différentes échelles de dureté pour les cuivreux (équations {II.7} et {II.8}).

$$HV \cong HB, \quad HB \in [0; 400] \quad \{II.7\}$$

$$HRC = 36,115 * \ln(HB) - 176,09 \quad \{II.8\}$$

L'étude s'est aussi portée sur l'obtention d'une relation entre la résistance mécanique et la dureté Vickers du matériau (Figure II.15 et équation {II.9}).

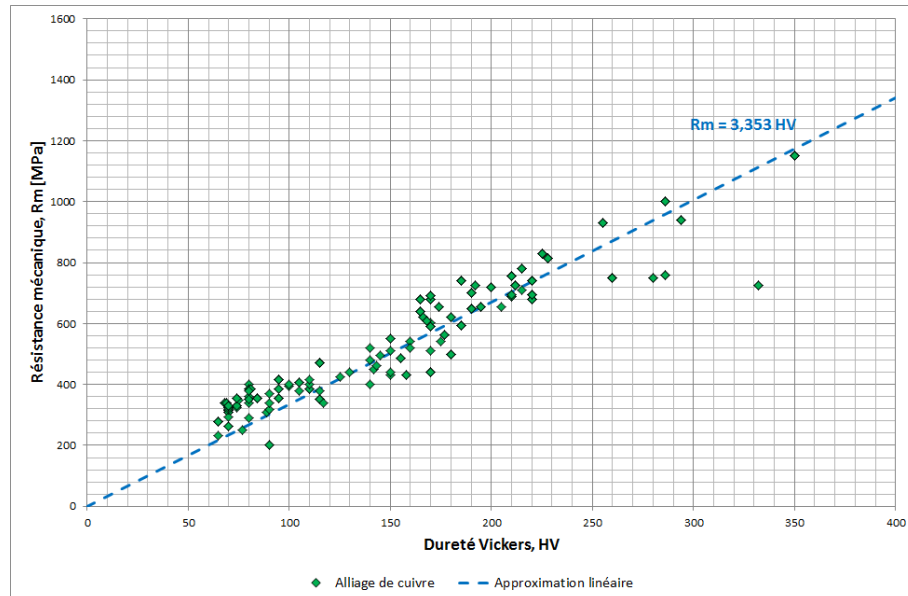


Figure II.15: Equivalence entre la résistance mécanique ( $R_m$ ) et la dureté Vickers (HV) pour les alliages de cuivre

$$R_m = 3.353 * HV \quad \{II.9\}$$

La combinaison des trois relations {II.7}, {II.8} et {II.9} permet de remonter à la relation {II.10} liant la résistance mécanique ( $R_m$ ) à la dureté Vickers (HV). Ainsi, cette relation permettra de vérifier si le niveau de résistance mécanique du matériau respecte le cahier des charges.

$$R_m = 3,353 * \exp\left(\frac{HRC + 176,09}{36,115}\right) \quad \{II.10\}$$

L'utilisation de la relation {II.10} permet de montrer que pour une dureté de 50HRC, la résistance mécanique équivalente sera de 1 755MPa soit une valeur bien supérieure à celle demandée dans le cahier des charges (1 000 MPa). Ainsi, l'utilisation des relations entre la résistance mécanique et les différentes duretés permet d'avoir une donnée connaissant l'autre.

Grâce à ces différentes relations, des cartographies de sélection des matériaux cuivreux ont pu être établies, notamment la cartographie donnant la dureté (HV) en fonction de la conductivité thermique ( $\lambda$ ).

## II.6.2 CARTOGRAPHIES DURETE – CONDUCTIVITE THERMIQUE

La recherche sur les alliages cuivreux permet d'établir que le couple dureté (HV) – conductivité thermique ( $\lambda$ ) est très difficile à satisfaire et qu'aucun des alliages disponibles sur le marché ne peut satisfaire pleinement le cahier des charges (Figure II.16), à savoir : une dureté supérieure à 523HV équivalent à 50HRC (relation {II.8}) et une conductivité thermique supérieure à 100 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

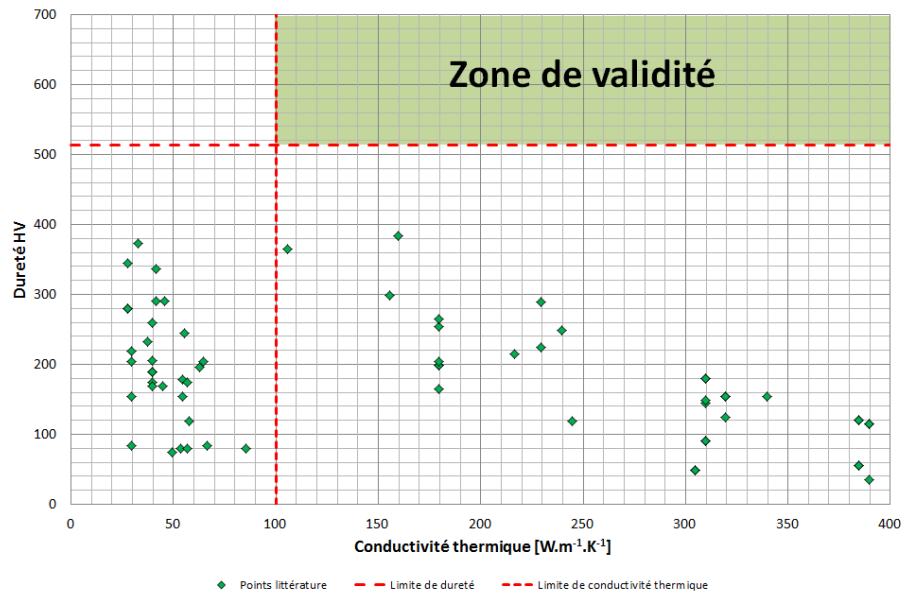


Figure II.16: Comparaison dureté - conductivité thermique des alliages de cuivre disponibles chez les fournisseurs

Aucun des matériaux rencontrés dans la littérature ou chez les fournisseurs ne répond entièrement au cahier des charges (Figure II.16 et Figure II.17). Le critère de dureté, indispensable à la durée de vie demandée au moule, ne peut être validé avec les matériaux existants.

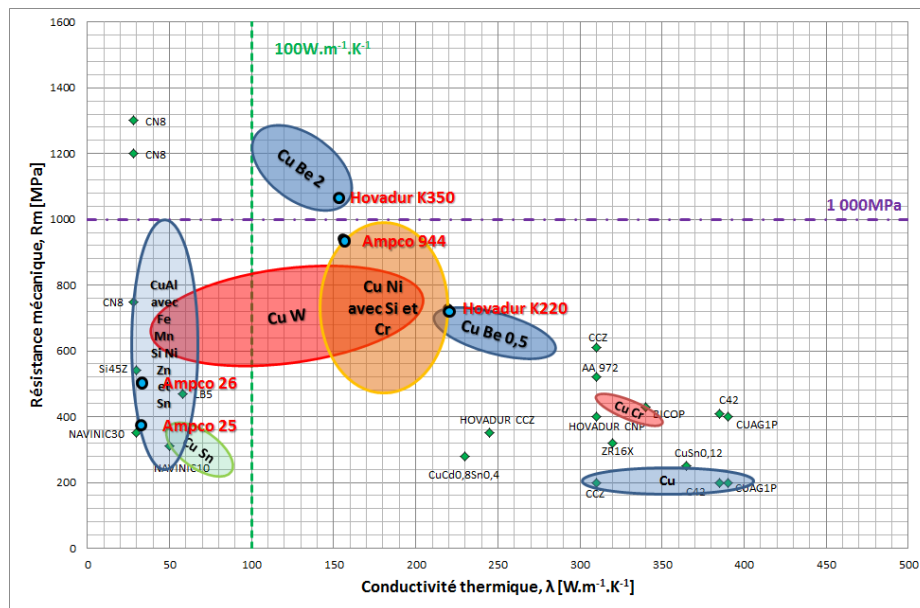


Figure II.17: Représentation de la résistance mécanique de différentes familles d'alliage de cuivre en fonction de la conductivité thermique

Afin de préciser et valider la recherche effectuée avec les matériaux commerciaux, il a été fait usage d'un logiciel de choix des matériaux (CES Selector), muni d'une base de données disponible au Centre des Matériaux.

Ce logiciel utilise la méthode de recherche d'Ashby sur les critères de sélection des matériaux [13]. La recherche s'est concentrée sur tous les alliages à base de cuivre disponibles dans la base de données (Figure II.18, Annexe B).

Cela a permis de confirmer la cartographie présentée en Figure II.17, mettant en avant le fait que seul les alliages CuBe, à 2% de Béryllium, sont les plus durs ( $\approx 43\text{HRC}$  maximum) et qu'il est difficile de dépasser 40 HRC avec des alliages à durcissement structural (Figure II.18).

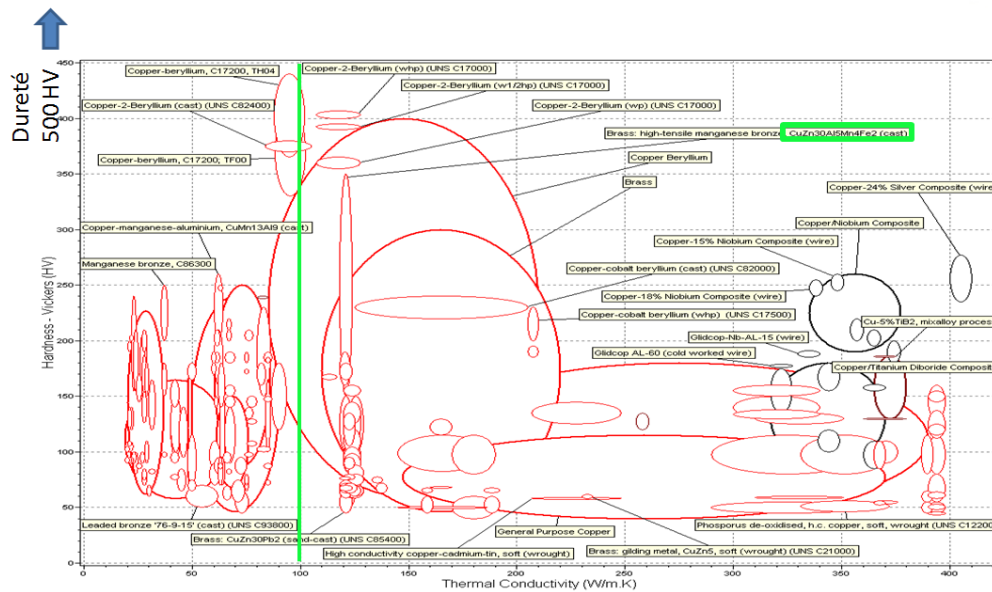


Figure II.18: Dureté - Conductivité thermique déduite de la base de données des alliages cuivreux du logiciel CES

Cette recherche est confirmée par les études menées depuis quelques années sur la substitution des alliages de cuivre au béryllium par des alliages sans Be, plus résistants mais aussi bons conducteurs que l'alliage CuBe2. La thèse de Lebreton [14], avait pour objectif d'identifier de tels alliages de substitution et ses travaux se sont concentrés sur 4 types d'alliages, à savoir : le CuNi15Sn8, le CuNi6Si1.8Cr, le CuTi3Al2 et le CuTi3Sn2.75, où les teneurs de chaque élément sont données en pourcentage massique. Les propriétés mécaniques et thermiques de ces différents alliages sont récapitulées dans le Tableau II-4 ci-dessous.

Tableau II-4: Propriétés mécaniques et électriques d'alliages de cuivre sans Be [14]

Propriétés	CuNi15Sn8		CuTi3Al2	CuTi3Sn2.75	CuBe2
Traitement thermique	TER	TR	Filage à chaud + H870°C – 1h + R450°C – 4h	Filage à chaud + H900°C – 1h + R450°C – 3h	TR
Dureté HV	330	310	230	225	375
Rm calculé [MPa]	1 106	1 039	771	754	1 257
Conductivité électrique [%IACS]	X	8	15,8	8,34	22
Conductivité thermique [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	38	31	61,5	32	85.5

## II.7 SELECTION DE CANDIDATS

### II.7.1 PROPOSITION DE MATERIAUX CUIVREUX POUR LE REFERENT

Malgré l'absence de candidats répondant entièrement au cahier des charges, quatre propositions ont été soumises (Tableau II-5), et classées dans deux groupes, dont le premier est dénommé « Compromis sur la dureté » et le second « Compromis sur la conductivité thermique ».

Le groupe « Compromis sur la dureté » rassemble les deux alliages ayant une conductivité thermique satisfaisante mais une dureté bien inférieure à 50 HRC. De plus, ces matériaux ne possèdent pas un durcissement thermomécanique suffisant pour dépasser les 50 HRC et ainsi répondre au cahier des charges.

Le groupe « Compromis sur la conductivité thermique » est composé de deux alliages ayant une dureté élevée (de 38 à 43 HRC) mais encore insuffisante et une conductivité thermique bien trop faible (33W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). De plus, il est à noter que de tels alliages possèdent peu de ductilité et sont donc difficilement usinables.

Tableau II-5: Propositions pour l'alliage référent à base de cuivre

	Compromis sur la dureté		Compromis sur la conductivité thermique	
Nom	Ampco 944 (TER) Cu, Ni, Si, Cr	CuZn30Al5Mn4Fe2 (TTh)	Ampco 25 (coulé) Cu, Al	Ampco 26 (coulé) Cu, Al
Dureté HRC	31	< 35	38	43
Conductivité thermique [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	156	<130	33	33

### II.7.2 CHOIX DU REFERENT

Après discussion, aucun des alliages de cuivre proposés n'a été retenu comme référent pour les essais laser. Il est ressorti que de tels matériaux n'auraient que peu ou pas d'utilité de par leur dureté insuffisante (fabrication en petite série). Il a donc été fait le choix de ne pas prendre un matériau cuivreux comme référent, mais plutôt un acier aussi conducteur que possible afin de satisfaire les conditions TRL 5 du projet tout en s'assurant qu'il peut atteindre une dureté d'au moins 50HRC par traitement thermique. Par ailleurs, il a été souhaité par CEMA de conserver l'Ampco 944 pour la réalisation d'inserts par usinage ne nécessitant pas de résistance mécanique élevée. C'est notamment avec cet alliage que CEMA a démontré un gain important en temps de cycles d'injection avec une forte conductivité ( $\lambda > 100 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Pour un acier faiblement allié, on ne peut garantir qu'une conductivité thermique moitié moins importante que celle demandée initialement, ce qui engendrerait nécessairement une décroissance de sa résistance à la corrosion. Cette faible résistance à la corrosion devra être résolue par l'application d'un revêtement protecteur. Ainsi, le projet MOULINNOV comportera deux aciers référents : l'un devra être résistant à la corrosion et sera alors doté d'une faible conductivité thermique (de l'ordre de  $15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) alors que l'autre moins résistant à la corrosion devra posséder une plus haute conductivité thermique (de l'ordre de  $50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Ces deux aciers devront posséder une très bonne dureté, au-delà de 50HRC.

Signalons qu'une étude réalisée par l'ILT (Institute Laser Technology de Fraunhofer) sur la mise en œuvre par LBM d'un alliage de cuivre à durcissement structural (HOVADUR K220, Cu-Ni-Si, dureté de 190 à 240HB et conductivité thermique de  $190 \text{ à } 240 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) [24] soulève une interrogation sur les modifications machines des partenaires qu'il faudra très certainement entreprendre pour garantir des inserts denses d'alliages de Cu avec une rugosité satisfaisante. En effet, l'ILT relate la nécessité d'un accroissement de la puissance laser de 400 à 1 000W, une modification de la forme du faisceau et une amélioration de la qualité de l'atmosphère pour assurer une bonne santé matière du matériau considéré. Néanmoins, à la lecture d'autres articles [25], il est possible de fabriquer des pièces quasi denses (97.9%) avec un laser de 400W dans le cas d'un alliage Cu-Cr-Zr-Ti. Ainsi, certains partenaires du projet souhaitent procéder à des premiers essais laser par l'intermédiaire d'une sous-traitance afin de vérifier la viabilité de cette voie et permettre ainsi une levée de risques.

### II.8 PRESENTATION DES RECHERCHES SUR L'ACIER REFERENT FORTEMENT CONDUCTEUR

Les matériaux à base de fer présentant une moins grande réflectivité au laser Yb : YAG et une moins grande conductivité que les alliages de Cu, une empreinte en acier est envisageable sans modification des machines LBM du consortium. En effet, le besoin en puissance laser sera bien plus faible pour les ferreux ( $\approx 200W$ ) que pour les cuivreux ( $\approx 1\,000W$ ).

La recherche d'un acier référent doit donc répondre à de nouveaux objectifs. En priorité, il doit posséder une dureté de 50HRC et une conductivité thermique comprise entre 40 et 50  $W.m^{-1}.K^{-1}$ . Afin d'identifier un tel acier, la même démarche que pour la recherche d'un cuivreux a été utilisée.

Néanmoins, cette recherche est grandement facilitée par le type de matériaux recherchés. En effet, les aciers sont de loin les matériaux les plus répandus et étudiés. La relation liant dureté et résistance mécanique est bien connue des aciéristes. Pour les aciers, le critère de conductivité thermique sera donc le critère discriminant. En effet, si il est aisé de trouver un acier avec une dureté dépassant les 50HRC après un traitement thermique adéquat, il est plus difficile de trouver un acier avec une conductivité thermique supérieure à 40  $W.m^{-1}.K^{-1}$ , voire un acier combinant les deux propriétés.

Cette recherche s'est en partie appuyée sur les résultats de Maxime LIMOUSIN [26] lors de l'identification d'un acier devant satisfaire le cahier des charges de Schneider Electric. Aussi, son travail sur les aciers à outils inoxydables a été complété par l'utilisation de CES Selector (Figure II.19)

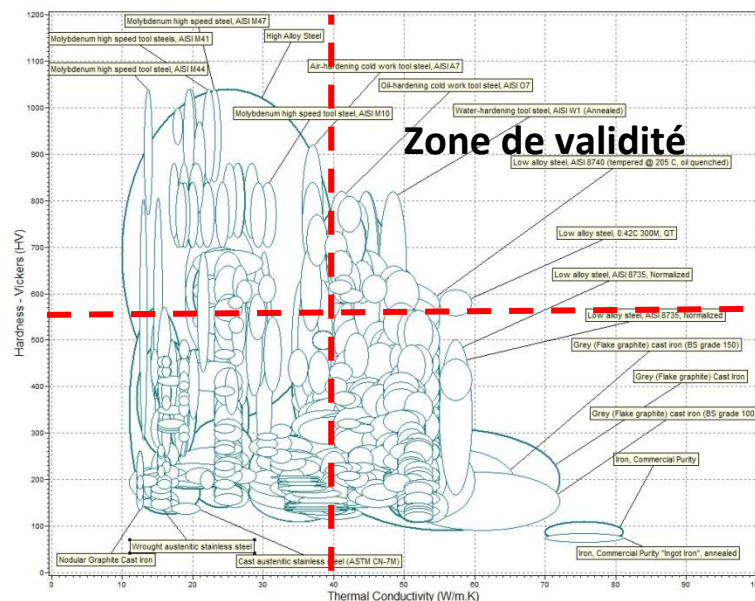


Figure II.19: Dureté (HV) - Conductivité thermique ( $\lambda$ ) déduite de la base de données des aciers du logiciel CES

Dans le cas où le premier critère de sélection est que l'acier référent doit posséder 12% minimum de Cr pour tenir à la corrosion et à l'oxydation, sa cartographie dureté-conductivité thermique se résume à celle donnée en Figure II.20. Les résultats obtenus montrent qu'aucun des aciers inoxydables ne répond au critère d'une conductivité thermique supérieure à 40  $W.m^{-1}.K^{-1}$ . Leur conductivité est au plus de 32  $W.m^{-1}.K^{-1}$ .





En effet, mis à part la conductivité thermique de cet acier faiblement allié qui ne peut être inférieure à  $40\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (limite minimum du cahier des charges) et supérieure à  $80\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (fer pur), sa dureté doit être au moins de 50 HRC à la température de fonctionnement de l'empreinte. Cette dureté pourra être assurée par un traitement thermique adapté, en évitant si possible, l'emploi d'un traitement thermochimique (cémentation ou nitruration). En effet, un tel traitement ne permettrait pas de garantir une dureté de 50 HRC dans la masse mais uniquement en surface à moins que l'empreinte ne possède que des parois de faibles épaisseurs. Par ailleurs, ce traitement demande de porter la pièce à une température relativement haute, aussi il convient de faire attention qu'elle ne se déforme pas. Par contre, la tenue à la corrosion de tels aciers faiblement alliés devrait être limitée voire insuffisante pour l'application visée. L'implantation ionique pourrait alors remédier à cet inconvénient.

### II.8.1 CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX SELECTIONNES

Afin de savoir quels aciers permettent de répondre au cahier des charges du nouveau référent, les paragraphes suivant vont montrer les risques potentiels à leur utilisation pour des moules d'injection.

Pour un fonctionnement optimum de l'empreinte, la température de revenu retenue pour satisfaire le cahier des charges (dureté  $\geq 50\text{HRC}$ ) doit être supérieure à la température de fonctionnement du moule y compris les pics de température. En effet, une exposition répétée de l'empreinte aux pics de température peut provoquer une diminution des propriétés mécaniques et donc une perte de dureté.

#### II.8.1.1 Acier C45U, (1.1730)

##### II.8.1.1.1 Description

Le matériau C45U (1.1730), très proche d'un XC48, est un acier composé de 0,45% en masse de carbone, 0,30% en masse de silicium, 0,70% en masse de manganèse et une teneur en soufre et phosphore inférieure à 0,035% en masse. Sa conductivité thermique est de  $44,9\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  et de  $41,6\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $350^\circ\text{C}$  (température maximale de fonctionnement de l'insert). La dureté de ce matériau varie sensiblement en fonction de la vitesse de refroidissement à partir du domaine austénitique et de la température de revenu (Figure II.22). Sa dureté passe de 58 HRC à 42,5 HRC après un revenu à  $350^\circ\text{C}$ .

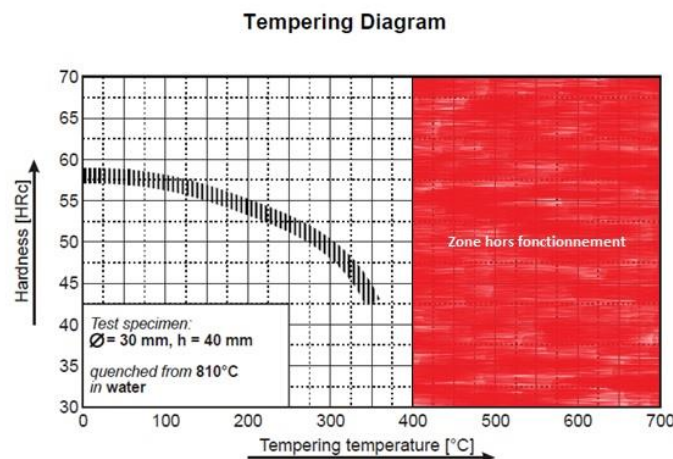


Figure II.22: Dureté HRC - Température de revenu pour le C45U de diamètre 30mm et de hauteur 40mm trempé à l'eau à  $810^\circ\text{C}$  d'après Dörrenberg Edelstahl

### II.8.1.1.2 Risques

Le C45U possède un fort risque de voir sa dureté diminuer (<50HRC) pour une température de fonctionnement supérieure à 300 °C (Figure II.22).

Une augmentation du taux de carbone ainsi que l'ajout d'éléments d'addition font que pour le même temps de refroidissement la dureté est plus élevée. Il est bien connu que l'ajout d'éléments d'addition pour les aciers faiblement alliés permet de refroidir moins vite sans pour autant diminuer la dureté.

### II.8.1.2 Acier 21MnCr5 (1.2162)

#### II.8.1.2.1 Description

Le matériau 21MnCr5 (1.2162) est un acier composé de 0,21% en masse de carbone, 1,30% en masse de manganèse et 1,20% en masse de chrome. Sa conductivité thermique est de  $40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 20°C et de  $37,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 350°C. Il s'agit d'un acier de cémentation (ajout de carbone en phase gazeuse pour durcir superficiellement le matériau). La dureté de ce matériau cémenté ne varie pas sensiblement en fonction de la température de revenu, tant qu'elle reste en dessous de 150°C, mais dépend très certainement des conditions de cémentation (Figure II.23.a.).

Le 20MC5, acier proche du 21MnCr5 (21MC5), présente une courbe Jominy moyenne (Figure II.23.b.) dont la dureté en surface ne dépasse pas les 45HRC et chute à 35HRC après une distance Jominy de 10mm. Une cémentation est nécessaire pour le 20MC5, tout comme le 21MnCr5, puisque les alliages au manganèse 35M5 (0,35% en masse de carbone) et 40M6 (0,40% en masse de carbone) bien plus riches en carbone atteignent en surface près de 55 et 57HRC, respectivement.

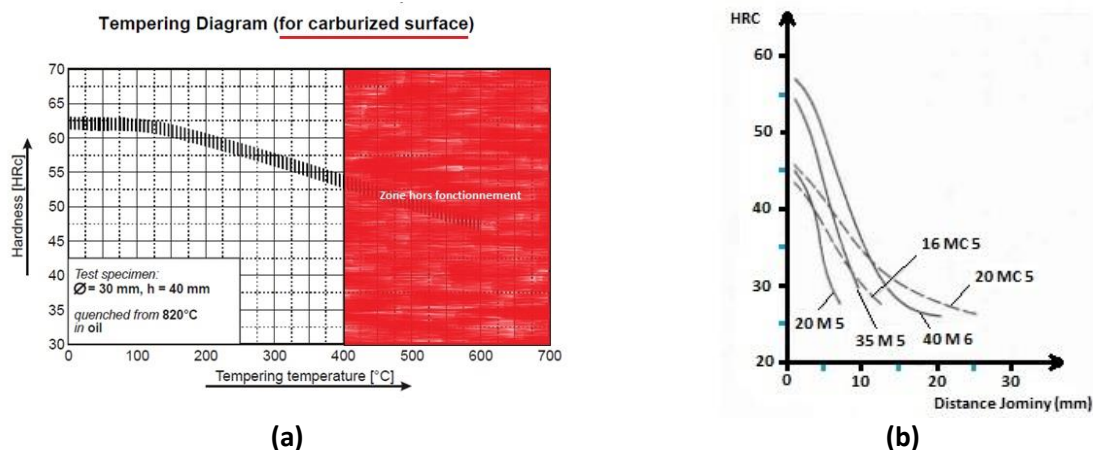


Figure II.23: (a) Dureté HRC - Température de revenu pour le 21MnCr5 de diamètre 30mm et de hauteur 40mm trempé à l'huile à 820°C d'après Dörrenberg Edelstahl et (b) courbe Jominy: dureté HRC - distance Jominy pour les alliages 20M5, 35M5, 40M6, 20MC5 et 16MC5

### II.8.1.2.2 Risques

Cet acier cémenté a donc pour avantage de posséder à sa surface des contraintes résiduelles de compression. Toutefois, les risques liés à la cémentation sont importants. Lors de la cémentation, la pièce risque de se déformer. La cémentation se faisant sur des pièces finies, les côtes finales sont difficiles à garantir. Enfin, en cas de cémentation profonde (>1mm), le risque de fragilisation de la pièce est non négligeable. Pour une température de fonctionnement de 400°C maximum, la dureté du matériau ne diminuera pas en dessous de 52,5 HRC (Figure II.23.a.).

### II.8.1.3 Acier 90MnCrV8 (1.2842)

#### II.8.1.3.1 Description

Le matériau 90MnCrV8 (1.2842) est un acier autotrempeant contenant 0,90% en masse de carbone, 2% en masse de manganèse, 0,40% en masse de chrome et 0,10% en masse de vanadium. La conductivité thermique de cet alliage est de  $32,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  et de  $32 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $350^\circ\text{C}$ . Après un revenu, la dureté de l'acier passe de 65 à 45HRC après un revenu à  $400^\circ\text{C}$  (Figure II.24)

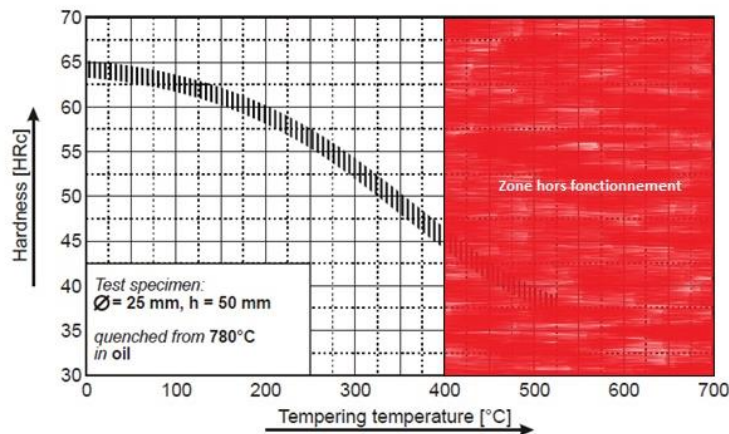


Figure II.24: Dureté HRC - Température de revenu pour le 90MnCrV8 de diamètre 25mm et de hauteur 50mm trempé à l'huile à  $780^\circ\text{C}$  d'après Dörrenberg Edelstahl

#### II.8.1.3.2 Risques

Le haut taux de carbone contenu dans cet acier (0,90%) peut provoquer une fissuration de la pièce après LBM de par la forte vitesse de refroidissement engendrée. Un revenu à une température supérieure à  $325^\circ\text{C}$  ferait chuter la dureté en dessous des 50HRC recherchés (Figure II.24).

### II.8.1.4 Acier 34CrMo4 (1.7220)

#### II.8.1.4.1 Description

Le matériau 34CrMo4 (1.7220) ou 34CD4 est un acier faiblement allié dont la composition massique est de 0.30% à 0.37% de carbone, 0.40% max de silicium, de 0.60% à 0.90% de manganèse, 0.025% max de phosphore et 0.035% max de soufre, de 0.9% à 1.20% de chrome et de 0.15% à 0.30% de molybdène. Suivant le revenu effectué après trempe, l'alliage voit sa dureté passée de 56HRC (630HV) à 45HRC (460HV) pour un revenu à  $400^\circ\text{C}$  (Figure II.25.a.). La conductivité thermique du 34CrMo4 est estimée à  $45.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , (24CrMo4 à  $49 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et 42CrMo4 à  $42,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

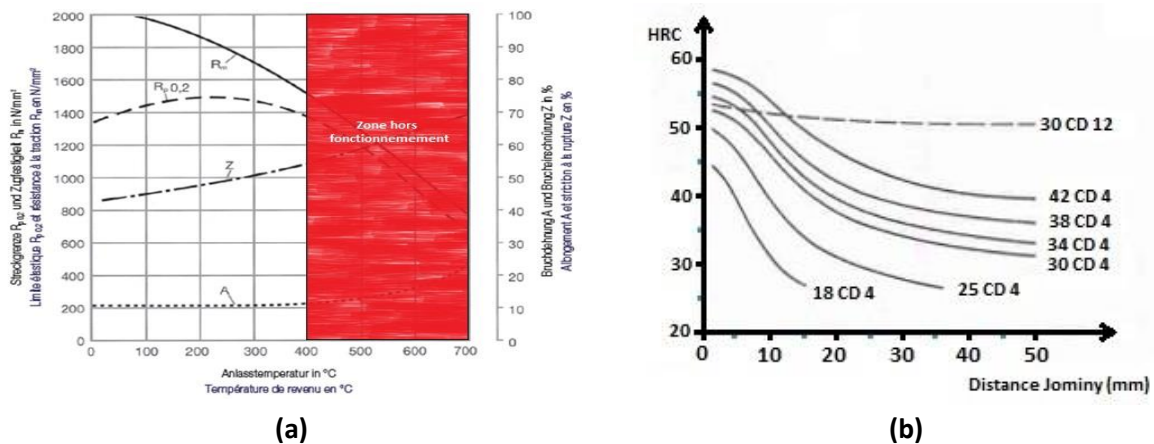


Figure II.25: (a) Limite d'élasticité  $R_{p0.2}$ , résistance à la traction  $R_m$ , allongement A et striction à la rupture Z du 34CrMo4 en fonction de la température de revenu d'après Thyssen Krupp et (b) courbe Jominy: dureté HRC - distance Jominy pour les alliages 18CD4, 25CD4, 30CD4, 34CD4, 38CD4, 42CD4 et 30CD12

#### II.8.1.4.2 Risques

Utiliser un tel matériau entrainerait la possibilité d'avoir un alliage dont la dureté serait inférieure à 50HRC pour une température supérieure de fonctionnement à 300°C.

#### II.8.1.5 Acier 42CrMo4 (1.7225)

##### II.8.1.5.1 Description

Le matériau 42CrMo4 (1.7225) ou 42CD4 est acier faiblement allié avec une résistance à la rupture élevée, une bonne résistance au fluage, à la fatigue et à l'usure. Sa composition massique est la suivante : 0.38% à 0.45% de carbone, 0.40% max de silicium, de 0.60% à 0.90% de manganèse, 0.025% max de phosphore et 0.035% max de soufre, de 0.9% à 1.20% de chrome, et de 0.15% à 0.30% de molybdène. La conductivité de ce matériau est de  $42.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à 20°C.

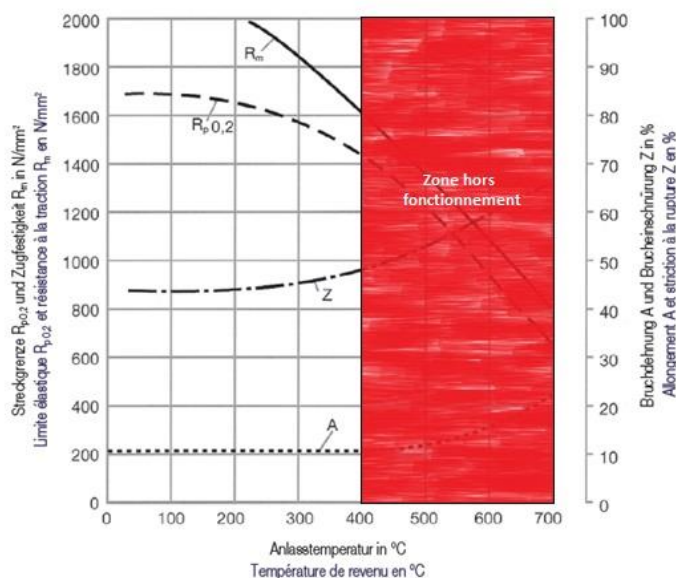


Figure II.26: Limite d'élasticité  $R_{p0.2}$ , résistance à la traction  $R_m$ , allongement A et striction à la rupture Z du 42CrMo4 en fonction de la température de revenu d'après Thyssen Krupp

### II.8.1.5.2 Risques

Utiliser un tel matériau entrainerait la possibilité d'avoir une pièce dont la dureté serait inférieure à 50HRC pour une température d'utilisation de 400°C mais serait supérieure à 50HRC pour une température de fonctionnement inférieure à 300°C (Figure II.26).

### II.8.2 RECAPITULATIF ET CHOIX DU REFERENT ACIER

De tous les aciers présentés (Tableau II-6), deux alliages se distinguent par leur conductivité thermique et leur dureté (34CrMo4 et 42CrMo4) à la température de fonctionnement de 350°C. Leurs utilisations dans le projet en tant que matériau référent pour la partie du moule à haute conductivité constituent un avantage et une avancée par rapport à l'existant pour l'ensemble des moulistes du projet MOULINNOV. Leur conductivité thermique est jusqu'à 3 fois supérieure par rapport à un acier inoxydable martensitique (Z54CD17). Après trempe, à partir du domaine austénitique, leur dureté est de 50HRC pour des températures de fonctionnement variant entre 0°C et 300°C.

Tableau II-6: Récapitulatif et compléments sur les alliages sélectionnés

		C45U (1.1730)	21MnCr5 (1.2162)	90MnCrV8 (1.2842)	34CrMo4 (1.7220)	42CrMo4 (1.7225)
Conductivité thermique [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]  Usinabilité par outils coupants  Résistance à la corrosion par vapeurs acides  Aptitude au polissage  Aptitude aux traitements de surface (anticorrosion et mise en compression)  Aptitude au traitement thermique  Aptitude à atteindre la dureté de 50HRC après TR (T <sub>revenu</sub> >350°C)  Température de fonctionnement admissible assurant 50 HRC dans la masse [°C]		44,9	40	32,8	45,8	42,6
		Bonne	Moyenne*	Bonne	Bonne	Bonne
		Mauvaise	Mauvaise	Mauvaise	Mauvaise	Mauvaise
		Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
		Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
		Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
		Mauvaise	Bonne*	Moyenne	Mauvaise	Bonne
		300	500	325	280	350
Aptitude à la mise en forme par LBM	Aptitude au soudage	Moyenne	Moyenne*	Mauvaise	Bonne	Moyenne
	Aptitude à la trempe	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
	Dureté (HRC) à l'issue d'une trempe rapide	58	62	65	56	58
	Aptitude à absorber le rayonnement laser	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne

\* Cémentation

Le choix se porte donc sur l'alliage 42CD4 ( $42.6W.m^{-1}.K^{-1}$ ). En effet, l'utilisation de cet acier permet de conserver la dureté de 50HRC, tout au long du cycle thermique d'injection. Cet acier se différencie de l'autre acier référent (X15TN,  $30W.m^{-1}.K^{-1}$ ), devant résister à la corrosion et à l'oxydation tout en garantissant une haute dureté dans la masse ( $\geq 55HRC$ ).

## II.9 RECHERCHE DE MATERIAUX ATYPIQUES POUVANT REpondre AU CAHIER DES CHARGES

Afin de trouver un matériau répondant au cahier des charges, une dernière recherche avec CES Selector s'est focalisée sur les matériaux autres que les cuivreux et les ferreux (Figure II.27). Il en ressort que les matériaux, répondant au cahier des charges, sont issus d'une part des éléments lourds, réfractaires, durs et conducteurs (W) et d'autre part de carbures (WC et SiC), de nitrures (AlN) et d'oxydes (BeO), voire d'éléments légers, réfractaires, durs et conducteurs (Be, Si et Diamant).

De cette analyse, une recherche dans les matériaux à renforts particuliers durs et conducteurs permettra de faire ressortir plusieurs composites à matrice métallique (CMM) qui seront susceptibles de répondre au cahier des charges. Il faudra porter toutefois une attention toute particulière, vis-à-vis de leur compatibilité avec le procédé LBM basé sur la fusion de la matrice de ces matériaux CMM et vis-à-vis de différentes post-opérations qu'ils devront subir pour leur utilisation comme insert de moules de plasturgie.

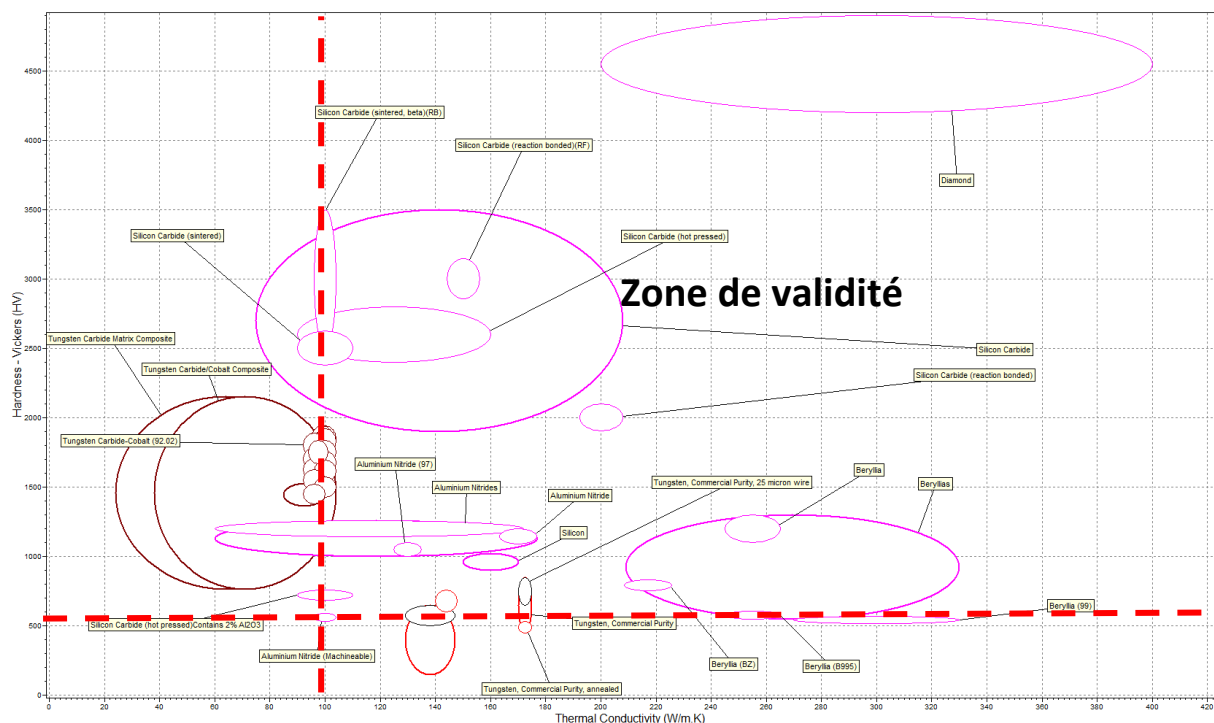


Figure II.27: Dureté (HV) - Conductivité thermique ( $\lambda$ ) déduite de la base de données de tous les matériaux hors cuivreux, susceptibles de respecter le cahier des charges

Les matrices métalliques conductrices additionnées de diamant, ont été exclues des recherches à la suite du seul critère économique. L'addition de diamant, à une matrice à base de Cu, augmente fortement les coûts d'élaboration de ce matériau.

Même si les CMM tels que diamant/Cu, WC-Co ou SiC-Si répondent aux différentes propriétés du cahier des charges, ils ne peuvent être utilisés facilement car ils sont difficilement soudables de par leur renfort à haut point de fusion ou de décomposition et leur haute conductivité thermique, rendant leur élaboration délicate par LBM. Ils sont difficilement usinables de par la dureté et la haute fraction volumique de leur renfort.



Le choix du matériau et le « design » des poudres répondant aux deux cahiers des charges exposés au Chapitre I, relèvent clairement de la Métallurgie des Poudres (MdP) et des CMM. Il sera montré dans le Chapitre VI, que pour effectuer au mieux le choix du CMM, le travail s'engagera selon deux axes. Le premier axe se basera sur la sélection de renforts durs, réfractaires et conducteurs thermiques (céramiques et métaux), entourés d'une matrice ductile peu réfractaire à partir de handbooks et d'articles scientifiques. Quant au second axe, il aura pour but d'appliquer des modèles analytiques issus des matériaux composites à renforts particuliers aux propriétés adéquates et permettant de prédire certaines propriétés mécaniques et thermiques en fonction de la fraction volumique de phase liante (matrice ductile) et de la taille des renforts. Cela sous-entend bien évidemment l'existence d'une parfaite compatibilité chimique entre renfort et matrice.

### **II.10 CONCLUSIONS**

Pour les alliages de cuivre à durcissement structural, le critère de dureté ( $\geq 50\text{HRC}$ ) est difficilement atteignable puisque les alliages de cuivre au béryllium, les plus résistants, ont une dureté ne dépassant pas  $40\text{HRC}$ . Qui plus est, la toxicité du béryllium les condamne définitivement.

L'alliage commercial à durcissement structural AA 944 de la société Ampco est intéressant pour sa conductivité thermique ( $\lambda > 100\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) car, parmi les alliages de Cu sans Be, il s'agit d'un des plus durs (dureté au voisinage de  $30\text{HRC}$ ). Cependant, le paramètre décisif étant le respect de la dureté de  $50\text{HRC}$ , le choix de l'AA944 comme référent pour le moule à haute conductivité thermique est impossible, d'autant que cette dureté de  $30\text{HRC}$  demande à pratiquer après LBM un traitement d'écrouissage avant revenu. L'insuffisance de dureté limiterait la durée de vie de ce matériau et ne serait adapté qu'à une petite série de pièces injectées. Toutefois, cet alliage a été retenu pour la réalisation d'inserts par usinage afin de vérifier le gain important en temps de cycle, en considérant un matériau avec une conductivité thermique dépassant les  $100\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ . Signalons enfin, qu'en règle générale les alliages cuivreux se prêtent mal à leur mise en forme par LBM car il s'agit de matériaux très réfléchissants à la longueur d'onde du Yb :YAG.

Après révision du cahier des charges par diminution de la conductivité thermique (au minimum  $40\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ), le choix du référent s'est effectué dans la famille des aciers faiblement alliés. L'acier 42CD4 sélectionné, est un acier conducteur ( $42,6\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) et dur (au-delà de  $50\text{HRC}$ ), qui devrait accroître la durée de vie des inserts de moules d'injection, si il peut bénéficier d'un revêtement anticorrosion efficace. Comparativement, aux aciers inoxydables martensitiques utilisés traditionnellement dans l'industrie du moule, les aciers faiblement alliés ont une conductivité thermique 2 à 3 fois plus grande, permettant plus facilement l'évacuation des calories. Enfin, bien qu'un acier présente une plus grande aptitude qu'un cuivreux à être mis en forme par LBM, ce type d'acier peu allié présente la faculté d'être autotrempant, comparés aux aciers alliés. Aussi, le 42CD4 brut de fabrication par LBM peut être susceptible de se fissurer.

## II.11 BIBLIOGRAPHIE

- [1] "Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the council of 18 December 2006," *Off. J. Coun. Decis. Of*, 2006.
- [2] A. De Lapparent, *Cours de minéralogie*, Deuxième. F. SAVY, 1890.
- [3] D. Francois, "Essais mécaniques des métaux," *Essais Dureté Tech. L'ingénieur Matér. Métalliques MB2 M123 M*, vol. 123, 2004.
- [4] A. Cornet and F. Hlawka, "Chapitre XII - Essais mécaniques," in *Propriétés et comportement des matériaux - Du microscopique au macroscopique*, ellipses, 2003, pp. 217–226.
- [5] A. Cornet and F. Hlawka, "Chapitre III - Solides cristallins," in *Propriétés et comportement des matériaux - Du microscopique au macroscopique*, ellipses, 2003, pp. 37–66.
- [6] A. Cornet and F. Hlawka, "Chapitre V - Propriétés élasto-plastiques microscopiques," in *Propriétés et comportement des matériaux - Du microscopique au macroscopique*, ellipses, 2003, pp. 83–106.
- [7] AFNOR, "NF EN ISO 18265 Matériaux métalliques - Conversion des valeurs de dureté." 20-Dec-2013.
- [8] F. P. Incropera, D. P. DeWitt, T. L. Bergman, and A. S. Lavine, "Chapter 1 - Introduction," in *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 6th ed., Wiley, 2005, pp. 1–56.
- [9] A. Missenard, "Chapitre 1. I. - Généralités sur la conductivité thermique des solides diélectriques," in *Conductivité thermique des solides, liquides, gaz et de leurs mélanges.*, Eyrolles, 1965, pp. 19–39.
- [10] "Copper Alliance - Institut Européen du Cuivre." [Online]. Available: <http://copperalliance.fr/copper-alliance>.
- [11] A. Missenard, "Chapitre 1. III. - Considérations théoriques et expérimentales sur la conductivité thermique des métaux," in *Conductivité thermique des solides, liquides, gaz et de leurs mélanges.*, Eyrolles, 1965, pp. 68–88.
- [12] M. Ashby, Y. Brechet, and L. Salvo, "Chapitre 2 - Les matériaux et leurs propriétés," in *Sélection des matériaux et des procédés de mise en oeuvre*, Presses polytechniques et universitaires romandes., vol. 20, 2001, pp. 15–35.
- [13] M. Ashby, Y. Brechet, and L. Salvo, *Sélection des matériaux et des procédés de mise en oeuvre*, Presses polytechniques et universitaires romandes., vol. 20. 2001.
- [14] V. Lebreton, "Etude métallurgique et optimisation de fabrication d'alliages à base de cuivre coulés en continu," Mines Paristech, 2007.
- [15] "Ampco Metal," *Ampco Metal*, Oct-2013. [Online]. Available: <http://www.ampcometal.com/fr/>.
- [16] "Swissmetal," *Baoshida Swissmetal*, Oct-2013. [Online]. Available: <http://www.baoshida-swissmetal.net/en>.
- [17] "Griset," Oct-2013. [Online]. Available: <http://www.griset.com/>.
- [18] "Schmelzmetall," Oct-2013. [Online]. Available: <http://www.schmelzmetall.com/>.
- [19] "CLAL MSX," Oct-2013. [Online]. Available: <http://www.clal-msx.com/>.
- [20] "Le Bronze Industriel," Oct-2013. [Online]. Available: <http://www.lebronzeindustriel.com/>.
- [21] "Delta Metal," Oct-2013. [Online]. Available: <http://www.deltametal.fr/>.
- [22] "LUGAND Aciers," Oct-2013. [Online]. Available: <http://www.lugand-aciers.fr/societe-fr.html>.
- [23] "Bolton Aerospace Ltd." [Online]. Available: <http://www.boltonmetals.com/>.
- [24] D. Becker and K. Wissenbach, "Additive Manufacturing of copper components," *Fraunhofer ILT Annu. Rep. Fraunhofer ILT Aachen Ger.*, 2009.
- [25] A. Popovich, V. Sufiiarov, I. Polozov, E. Borisov, D. Masaylo, and A. Orlov, "Microstructure and mechanical properties of additive manufactured copper alloy," *Mater. Lett.*, vol. 179, pp. 38–41, Sep. 2016.
- [26] M. Limousin, "Développement d'inserts de moule pour l'injection plastique en acier inoxydable martensitique et en verre métallique massif produits par Laser Beam Melting (LBM)," ENISE, 2018.



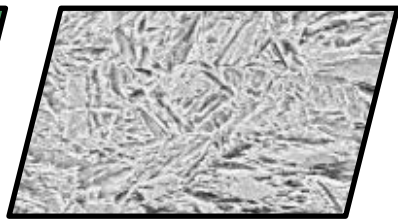
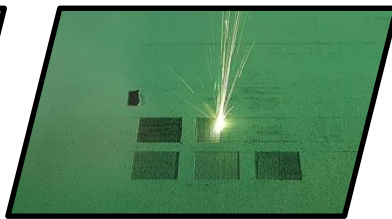
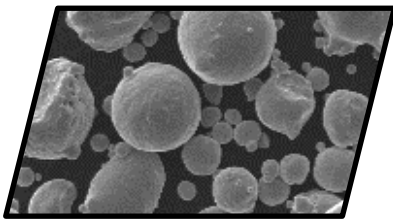


---

## 42CrMo4

Un acier faiblement allié répondant partiellement au cahier des charges

---



---

# III. Atomisation et analyse de la poudre

## 42CD4

*Ce chapitre donne une succincte description des principales techniques d'atomisation des matériaux métalliques et expose très brièvement d'autres techniques d'obtention de poudres basées sur des processus chimiques et électrochimiques.*

*Dans une première partie, il sera fait état, au travers d'une série d'exemples, des avantages et des inconvénients de l'utilisation d'un tel procédé pour l'élaboration de poudres métalliques destinées à la fabrication additive. Notamment, la typologie des poudres sera discutée selon les différents atomiseurs en service.*

*Dans une seconde partie, les grandes généralités des aciers faiblement alliés dont fait partie l'acier référent 42CD4, seront décrites. En particulier, la composition et microstructure du barreau avant son atomisation seront présentées. Une description des techniques d'analyse de poudre élaborée par ERAMET sera faite. En particulier, sera évaluée la mise en couche caractérisée par la coulabilité, la distribution granulométrique et la compacité du lit de poudre. La composition chimique, la morphologie des particules, leur porosité intraparticulaire, leur intervalle de solidification et leur point de transformation à l'état solide permettront de rendre compte du comportement à la fusion des particules sous la forme d'un bain et d'appréhender sa solidification. Derrière ces caractérisations, on cherchera à discuter l'absorptivité des particules, le risque de changement de composition après fusion des particules, la microstructure et l'éventuelle présence de défauts dans le bain solidifié.*

<b>III. ATOMISATION ET ANALYSE DE LA POUDRE 42CD4 .....</b>	<b>61</b>
III.1 TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	63
III.1.1 Figures.....	63
III.1.2 Tableaux.....	64
III.2 DEFINITIONS.....	65
III.2.1 Abréviations utilisées .....	65
III.2.2 Symboles utilisés .....	65
III.3 INTRODUCTION .....	66
III.4 ATOMISATION D'UN MATERIAU METALLIQUE.....	66
III.4.1 Principe .....	66
III.4.1.1 Autres techniques d'obtention de poudres.....	71
III.4.2 Typologies de poudres obtenues.....	74
III.4.3 Avantages et inconvénients de l'atomisation par rapport aux autres procédés.....	76
III.5 ACIER REFERENT .....	78
III.5.1 Généralités sur les aciers faiblement alliés .....	78
III.5.2 Acier 42CrMo4 .....	81
III.5.2.1 Présentation générale : Composition et courbes TTT et TRC .....	81
III.5.2.2 Barreau pour atomisation : Composition chimique et microstructure.....	82
III.6 POUDRE.....	83
III.6.1 Composition chimique du lingot à la poudre (analyses fournisseur) .....	83
III.6.2 Coulabilité « intrinsèque » (Hall Flowmeter).....	84

III.6.3	<i>Granulométrie laser</i> .....	84
III.6.4	<i>Compacité, compressibilité et coulabilité « extrinsèque »</i> .....	88
III.6.5	<i>Morphologie / topographie de surface et porosité intraparticulaire</i> .....	90
III.6.5.1	Observations au MEB .....	90
III.6.6	<i>Composition chimique et structure cristallographique de la poudre (analyses CdM)</i> .....	93
III.6.6.1	Analyse EDS .....	93
III.6.6.2	Images X .....	94
III.6.6.3	Analyse DRX .....	95
III.6.7	<i>Transformations métallurgiques par analyse thermique différentielle (ATD)</i> .....	96
III.7	CONCLUSIONS .....	98
III.8	BIBLIOGRAPHIE .....	99

### III.1 TABLE DES ILLUSTRATIONS

#### III.1.1 FIGURES

Figure III.1: Différents modes de rupture d'un filet ou film liquide : (a) jet liquide en chute libre émergent d'un orifice (b) fin film liquide perturbé par un flux gazeux, fin film liquide dont la surface libre est mis en mouvement par un flux ou jet gazeux sous haute pression et dont la surface opposée prend appui sur un solide (c) ou sur un liquide (d) [2].....	67
Figure III.2: Diamètre de la goutte de liquide en fonction du diamètre du jet liquide en sortie de buse : $\rho_l=7.03 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ , $\gamma_{lg}=1.872 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ , $\mu_l=5.5 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-2} \cdot \text{s}$ et $g=9.81 \text{ m.s}^{-2}$ .....	69
Figure III.3: Exemples de l'effet de la vitesse du liquide ( $V_L$ ) sur la formation de gouttelettes, dans le cas d'un écoulement de jet liquide au travers d'un orifice de $50 \mu\text{m}$ , soumis à la vitesse du gaz ( $V_G$ ) dans la chambre d'atomisation [2].....	70
Figure III.4: Schématisation de l'atomisation d'une poudre par action dynamique d'un fluide : (a) atomisation à l'eau et (b) atomisation au gaz [4] .....	71
Figure III.5: Exemple d'un schéma de principe de la préparation d'une poudre de titane pur par voie électrochimique, réduction de $\text{TiO}_2$ par un sel fondu de strontium $\text{SrCl}_2$ [5] .....	72
Figure III.6: Poudre électrolytique de Cu (a) spongieuse et (b) dendritique [6], poudre de ZrN (c) après nitruration et (d) après calcination et dissolution à l'acide HCl pendant 72h [12], poudre de Mo obtenue par spray drying (e) granule constituée de nanoparticules et (f) bonne sphéricité des granules [11] .....	73
Figure III.7: Nomenclature des différentes poudres pouvant être obtenues après élaboration [8].....	74
Figure III.8: Poudre d'acier 316L obtenue par atomisation à l'eau (a) et par atomisation au gaz (b) [16], poudre d'étain obtenue par projection sous forme liquide puis trempé à l'eau (c) ou à l'azote (d) [15], poudre de cuivre obtenue par atomisation à l'eau (e) et par broyage (f) [17], (g) poudre d'étain obtenue par pressure Swirl Atomizer sous azote [18], (h) aiguilles ou ligaments d'aluminium produites par Rotary Atomizer [19] .....	75
Figure III.9: Représentation schématique de la fabrication d'une pièce, (a) par usinage conventionnel, (b) par métallurgie des poudres .....	77
Figure III.10: Production annuelle d'acier, toutes familles confondues, entre 1967 et 2015 [21], [22], [23], [24] et [25] .....	78
Figure III.11: Familles d'aciers avec les dates approximatives d'utilisation [20].....	79
Figure III.12: Diagramme "fer - carbone" [26].....	79
Figure III.13: Courbes des transformations du 42CD4 en (a) anisotherme après un temps d'austénisation de 10min à $850^\circ\text{C}$ et (b) isotherme après un temps d'austénisation de 5min à $860^\circ\text{C}$ [31] .....	81
Figure III.14: Matériau 42CD4, après attaque chimique au Nital 2%, pour l'atomisation et pour le substrat de fabrication .....	82
Figure III.15: Granulomètre laser Mastersizer 3000 avec les deux modules de caractérisation par voie sèche (à gauche) et par voie humide (à droite).....	85
Figure III.16: Histogramme de la répartition granulométrique en volume et en nombre de particules, obtenue (a) en voie sèche pour le lot A et (b) en voie sèche pour le lot B .....	87
Figure III.17: Densité relative de la poudre 42CD4 (lot A) .....	89
Figure III.18: Echantillon d'une poudre (a) déposée sur ruban adhésif pour une observation morphologique au MEB et (b) enrobée de résine puis polie pour une observation microstructurale des particules au MEB (dépôt Au-Pd + laque d'Ag).....	90
Figure III.19: Clichés MEB en mode SE de la poudre (a) déposée, (b) enrobée pour le lot A, (c) déposée, (d) enrobée pour le lot B et (e), (f) et (g) exemple des différentes étapes pour l'évaluation de la porosité par analyse d'images.....	92
Figure III.20: Spectre EDS sur une particule de la poudre 42CD4 .....	93
Figure III.21: Images X d'une particule isolée de la poudre 42CD4 : (a) image BSE (b) images X du Fer, (c) du Silicium, (d) du Chrome, (e) du Manganèse, (f) du Molybdène, (g) du Cuivre et (h) du Nickel .....	94

Figure III.22: Spectre DRX de la poudre d'acier 42CD4 (lot A) .....	95
Figure III.23: Analyse ATD de la poudre 42CD4 .....	97

### III.1.2 TABLEAUX

Tableau III-1 : Comparaison entre différentes techniques de production de pièces en acier [2] .....	76
Tableau III-2: Composition d'aciers du début du XXème siècle [20] .....	78
Tableau III-3: Teneurs limites des divers éléments (wt%) [27] .....	80
Tableau III-4: Composition massique de l'acier 42CD4 [30] .....	81
Tableau III-5: Composition massique du matériau brut de livraison (Thyssen Krupp) .....	82
Tableau III-6: Composition massique du matériau brut livré par Thyssen et de la poudre atomisée par ERAMET (lot A) .....	83
Tableau III-7: Différences de composition de l'acier 42CD4 après la transformation du lingot en poudre .....	84
Tableau III-8: Temps d'écoulement au Hall-Flowmeter pour 50g de 42CD4 à travers un cône de Hall .....	84
Tableau III-9: Répartition granulométrique du 42CD4 en voie sèche et humide pour les lots A et B .....	86
Tableau III-10: Valeurs limites des indices d'Hausner et de Carr .....	89
Tableau III-11: Récapitulatif des valeurs de densité relative, de porosité et d'indices de la poudre 42CD4 pour les lots A et B .....	89
Tableau III-12: Récapitulatif des observations au MEB de la poudre déposée (Lots A et B) .....	91
Tableau III-13: Récapitulatif des observations au MEB de la poudre enrobée .....	91
Tableau III-14: Microdureté sous 50g de la poudre 42CD4 brute d'atomisation (Lots A et B) .....	93
Tableau III-15: Analyse qualitative par EDS de la poudre 42CD4 .....	94
Tableau III-16: Paramètre de maille moyen pour les phases martensitique et austénitique .....	95
Tableau III-17: Distance réticulaire associée à chaque pic présent sur le spectre de DRX .....	96

## III.2 DEFINITIONS

### III.2.1 ABREVIATIONS UTILISEES

Abréviation	Définition
TRL	Technology Readiness Level
LBM	Laser Beam Melting

### III.2.2 SYMBOLES UTILISES

Symbole	Définition	Unité
$p_{lit}^{tassée}$	Porosité tassée du lit de poudre	[%]
$p_{lit}^{versée}$	Porosité versée du lit de poudre	[%]
$\rho_{relative}^{tassée}$	Densité relative tassée de la poudre	[%]
$\rho_{relative}^{versée}$	Densité relative versée de la poudre	[%]
$D_g$	Diamètre de la goutte de liquide	[ $\mu\text{m}$ ]
$d_L$	Diamètre en sortie de buse du jet liquide	[ $\mu\text{m}$ ]
$g$	Accélération due à la pesanteur	[ $\text{kg.m.s}^{-2}$ ]
$I_C$	Indice de Carr	[%]
$I_H$	Indice d'Hausner	-
$k$	Nombre d'onde	[ $\text{m}^{-1}$ ]
$P_{lit}$	Porosité du lit de poudre	[%]
$Re$	Nombre de Reynolds	-
$V_g$	Volume de la goutte de liquide	[ $\text{m}^3$ ]
$V_G$	Vitesse du gaz environnant	[ $\text{m.s}^{-1}$ ]
$V_L$	Vitesse du liquide en sortie de buse	[ $\text{m.s}^{-1}$ ]
$We$	Nombre de Weber	-
$Z^{-1}$ (ou Oh)	Nombre d'Ohnesorge ou nombre de viscosité	-
$\lambda_{opt}$	Longueur d'onde optimale à partir de laquelle il y a rupture du jet liquide	[ $\mu\text{m}$ ]
$\mu_L$	Viscosité dynamique du liquide	[ $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
$\rho_l$	Masse volumique du liquide	[ $\text{kg.m}^{-3}$ ]
$\rho_{tassée}$	Masse volumique de la poudre tassée à la fin du cycle de tassement	[ $\text{g.cm}^{-3}$ ]
$\rho_{théorique}$	Masse volumique du matériau dense	[ $\text{g.cm}^{-3}$ ]
$\rho_{versée}$	Masse volumique de la poudre versée avant l'opération de tassement	[ $\text{g.cm}^{-3}$ ]
$\gamma_{lg}$	Tension de surface du liquide	[ $\text{N.m}^{-1}$ ]



#### **III.3 INTRODUCTION**

Suite au remaniement du cahier des charges, dans le but d'obtenir un démonstrateur testé dans des conditions réelles de fonctionnement (TRL5), il a été choisi comme référent un acier plutôt qu'un cuivreux pour sa plus haute dureté. L'acier retenu pour sa relativement bonne conductivité thermique est l'acier faiblement allié 42CrMo4, disponible auprès de la société Thyssen Krupp.

La fabrication additive LBM, comme indiqué dans le Chapitre I, est un procédé utilisant comme matériau de base de la poudre métallique ou céramique. La poudre utilisée est en général spécifique à la machine et en particulier à son système de mise en couche. La granulométrie (autrement dit la répartition de la taille) et la morphologie des particules vont fortement influencer l'étalement, l'épaisseur et la compacité du lit de poudre.

Il est alors nécessaire de se procurer une poudre, en accord avec le cahier des charges poudre introduit au Chapitre I. L'acier référent qui a été retenu n'est cependant pas disponible sous la forme de poudre et n'existe que sous la forme de lingot ou de barreau. Aussi, il a été nécessaire, pour le projet, de produire de la poudre de 42CD4 au moyen d'un procédé d'atomisation.

Dans la suite de ce chapitre, il sera entrepris une brève description des divers procédés d'atomisation d'un matériau métallique. Il sera montré que, suivant le procédé, la morphologie de la poudre ainsi que sa granulométrie peuvent être fortement affectées et que le choix de la technique doit satisfaire le cahier des charges poudre défini au préalable.

#### **III.4 ATOMISATION D'UN MATERIAU METALLIQUE**

##### **III.4.1 PRINCIPE**

L'atomisation est la pulvérisation ou la rupture d'un film liquide en de fines gouttelettes en vue de son séchage [1]. Pour obtenir ces gouttelettes, différentes techniques peuvent être utilisées comme la pulvérisation d'un liquide à travers une buse ou bien la pulvérisation d'un liquide par un disque rotatif. La plupart des procédés d'atomisation, que ce soit dans la vie de tous les jours, (pulvérisateurs pour combattre les incendies ou les « sprays » aérosols), ou dans le milieu industriel, demande à ce que le matériau à projeter soit liquide [2].

La connaissance de la viscosité du liquide à température et pression données est nécessaire afin de contrôler l'atomisation. Le cas qui nous intéresse ici, est l'atomisation de matériaux métalliques qui, suivant les spécificités recherchées, va demander plusieurs opérations. Contrairement à l'atomisation de céramiques, les métaux offrent un large domaine de faible viscosité, permettant d'obtenir une bonne fenêtre d'atomisation [2].

Néanmoins, l'obtention de la poudre peut prendre un certain temps, notamment pour la calibration des paramètres d'atomisation en vue d'obtenir la granulométrie et morphologie souhaitées et un bon rendement pour une technique d'atomisation donnée [2].

En effet, l'atomisation d'un matériau métallique liquide peut être réalisée par plusieurs procédés, qui diffèrent par le mode de rupture du film liquide. En simplifiant, il est possible d'observer 4 modes de rupture d'un film liquide suivant sa forme, son environnement, sa vitesse, sa viscosité et les forces en présence (dues à la pesanteur, au flux gazeux et aux tensions de surface liquide/gaz).

Ces 4 modes, représentés en Figure III.1, permettent d'obtenir des gouttelettes à partir d'un jet liquide en chute libre émergent d'un orifice de buse de diamètre  $d_L$  (Figure III.1.a), d'un fin film liquide perturbé par un jet gazeux (Figure III.1.b), d'un fin film liquide en appui d'un côté sur une surface solide (Figure III.1.c) ou liquide (Figure III.1.d) puis mis, de l'autre côté, en mouvement par un flux gazeux.

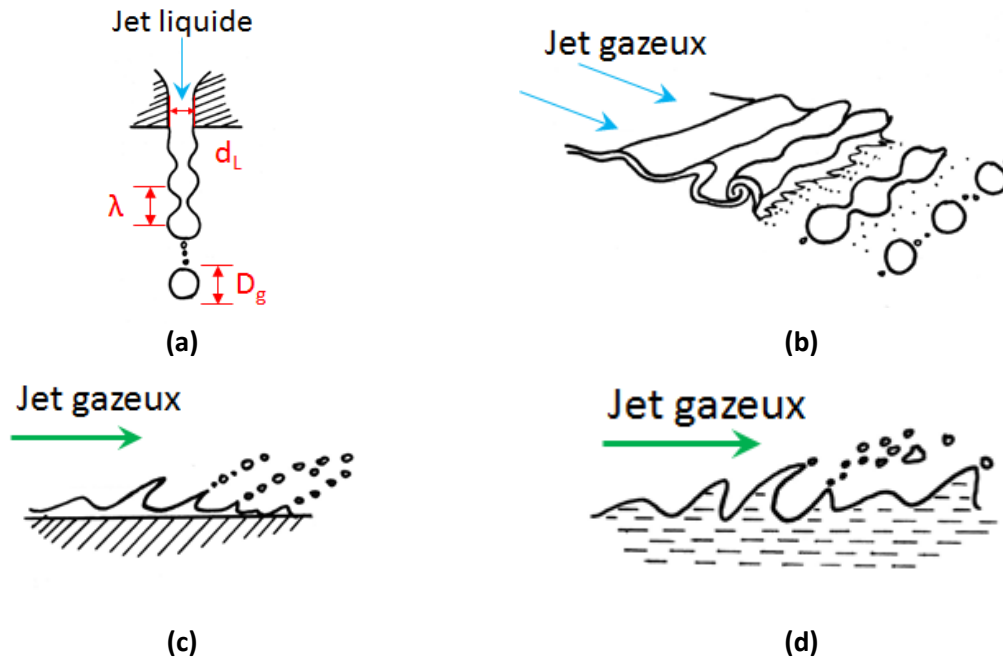


Figure III.1: Différents modes de rupture d'un filet ou film liquide : (a) jet liquide en chute libre émergent d'un orifice (b) fin film liquide perturbé par un flux gazeux, fin film liquide dont la surface libre est mis en mouvement par un flux ou jet gazeux sous haute pression et dont la surface opposée prend appui sur un solide (c) ou sur un liquide (d) [2]

Dans le cas de la Figure III.1.a, il est considéré l'écoulement d'un liquide parfait (non visqueux) au travers d'un orifice de diamètre  $d_L$ , dont la vitesse d'écoulement est faible et le milieu gazeux est supposé au repos (régime stationnaire). Dans le cas où l'écoulement est laminaire avec un nombre de Reynolds ( $Re$ ) inférieur à 1 000, et des forces visqueuse et aérodynamique négligeables, Rayleigh [2] a démontré l'existence d'une perturbation (ou d'une ondulation) de faible amplitude produisant à terme des gouttes de diamètre  $D_g$ . En effet, la rupture du jet liquide s'explique par des instabilités créées par les seules forces capillaires (c'est-à-dire les forces de tension de surface,  $\gamma_{lg}$ ). Ces forces produisent des oscillations à la surface libre du liquide caractérisées par une longueur d'onde ( $\lambda$ ) et un nombre d'onde ( $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ). Une fois cette sinusoïde formée, son amplitude s'accroît sous l'effet des forces capillaires entraînant un déplacement du liquide entre les deux zones de rétrécissement (Figure III.1.a). Le poids du liquide accumulé devenant supérieur aux forces de tension de surface, la rupture du jet liquide intervient pour une longueur d'onde optimale  $\lambda_{opt}$  supérieure au diamètre  $d_L$  du jet liquide en sortie de buse (relation {III.1}).

En supposant que l'amplification de la perturbation conduit au détachement d'un ligament, ou d'un fragment cylindrique de longueur  $\lambda_{opt}$  et de diamètre  $d_L$  se transformant ensuite en une goutte sphérique, il est possible d'estimer son diamètre  $D_g$ . En effet, par conservation de la masse, ou du volume, on obtient la relation {III.2} qui conduit à une goutte dont le diamètre  $D_g$  peut être exprimé

par la relation {III.3}. En d'autres termes, le diamètre des gouttes est presque le double de celui du jet liquide non perturbé.

$$\lambda_{opt} = 4,51 * d_L \quad \{III.1\}$$

$$V_g = \frac{\pi * D_g^3}{6} = \frac{\pi * d_L^2}{4} * \lambda_{opt} \quad \{III.2\}$$

Soit,  $D_g \approx 1,89 * d_L \quad \{III.3\}$

Dans le cas d'une rupture quasi-statique, le bilan des forces en présence conduit à la taille des gouttes  $D_g$  qui s'écrit comme suit :

$$D_g = \left( \frac{6 * d_L * \gamma_{lg}}{\rho_l * g} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \{III.4\}$$

Cependant Weber [2], a élargi le champ d'application de l'analyse de Rayleigh aux liquides visqueux. Il a de ce fait démontré que la longueur d'onde optimale était dépendante de la viscosité du liquide, de sa masse volumique, de sa tension de surface et enfin du diamètre en sortie de buse (relations {III.5}, {III.6} et {III.7}).

En pratique, même en se plaçant dans un cas idéal où toutes les conditions d'atomisation sont contrôlées, la formation de gouttes ne se fait pas selon une atomisation mono-dispersée et il apparaît souvent, entre les grosses gouttes, des plus petites (Figure III.1.a) dont le diamètre est bien inférieur à  $D_g$ .

$$\lambda_{opt} = \sqrt{2} * \pi * d_L * \left(1 + \frac{3}{Z}\right) \quad \{III.5\}$$

avec  $Oh = Z^{-1} = \frac{\mu_l}{\sqrt{\rho_l * \gamma_{lg} * d_L}} = \frac{\sqrt{We}}{Re} \quad \{III.6\}$

avec  $Re = \frac{\rho_l * V_L * d_L}{\mu_l}$  et  $We = \frac{\rho_l * V_L^2 * d_L}{\gamma_{lg}}$

où  $\mu_l$  et  $V_L$  représentent respectivement la viscosité dynamique et la vitesse du liquide en sortie de buse.

$$D_g = (1,5)^{\frac{1}{3}} * (\lambda_{opt})^{\frac{1}{3}} * (d_L)^{\frac{2}{3}} = 1,88 * d_L * \left[ 1 + \frac{3 * \mu_l}{(\rho_l * \gamma_{lg} * d_L)^{\frac{1}{2}}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \{III.7\}$$

Les relations {III.3}, {III.4} et {III.7} peuvent être comparées dans un même graphe pour le fer liquide à sa température de fusion (Figure III.2).



Figure III.2: Diamètre de la goutte de liquide en fonction du diamètre du jet liquide en sortie de buse :  $\rho_l = 7.03 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $\gamma_{lg} = 1.872 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ ,  $\mu_l = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-2} \cdot \text{s}$  et  $g = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$

Les modèles présentés précédemment sont des modèles ne prenant en compte qu'une faible vitesse d'écoulement du liquide ( $V_L$ ), conduisant à une rupture goutte à goutte à la suite d'une instabilité capillaire. La pulvérisation du jet liquide en fines gouttelettes, demande l'augmentation de la vitesse (ou débit) du liquide pour laquelle interviennent d'autres mécanismes prépondérants où des turbulences et des perturbations d'origine hydrodynamique apparaissent.

Ainsi plus la vitesse du liquide sera grande, plus le modèle s'écartera du modèle à faible vitesse de Rayleigh, entraînant la formation d'une multitude de fines gouttelettes en passant par la formation d'une nappe et de ligaments (Figure III.3).

Différents régimes d'atomisation peuvent être observés en augmentant progressivement la vitesse du liquide  $V_L$ . Ces différents régimes sont caractérisés par des nombres adimensionnels (nombre de Reynolds  $Re$ , nombre de Weber  $We$  et nombre d'Ohnesorge  $Oh$  ou encore  $Z$ ) qui peuvent être introduits pour délimiter les différents régimes de rupture du jet liquide. Le nombre de Reynolds représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Le nombre de Weber représente, quant à lui, le rapport entre les forces aérodynamiques et les forces capillaires. Enfin, le nombre d'Ohnesorge représente le rapport entre les forces de viscosité interne de la goutte et les forces capillaires.

Ces nombres adimensionnels permettent de séparer les différents régimes de rupture d'un jet liquide. Plusieurs auteurs ont proposé une classification des régimes de pulvérisation en quatre domaines :

- 1- **Régime de Rayleigh ou régime de goutte à goutte** (Figure III.3.a. et b.) : Il s'agit du régime décrit précédemment qui conduit à la formation de gouttes iso-dimensionnelles ayant un diamètre  $D_g$  d'environ deux fois celui du jet liquide  $d_L$  qui est lui-même égal à celui de l'orifice de sortie de buse. Ce régime a lieu pour de faibles vitesses relatives du jet liquide par rapport au gaz environnant. La rupture du jet liquide est ici causée par l'amplification d'ondes superficielles provoquées par une instabilité capillaire.

- 2- **Premier régime hydrodynamique** (Figure III.3.c.) : En augmentant progressivement la vitesse relative du liquide ( $V_L - V_G$ ), la longueur d'onde de l'instabilité à l'interface liquide/gaz diminue. L'instabilité capillaire gouverne encore la rupture du jet mais les frottements aérodynamiques sont à l'origine des ondulations de surface. La rupture du jet liquide aboutit à la formation de gouttes dont le diamètre est de l'ordre de celui du jet.
- 3- **Second régime hydrodynamique** (Figure III.3.d.) : L'accroissement de la vitesse relative entre le jet liquide et le gaz environnant fait que des instabilités de petite longueur d'onde se développent à la surface du jet liquide. Les forces aérodynamiques prennent alors le pas sur les forces capillaires dans les mécanismes de rupture du jet. Les gouttes ainsi formées deviennent plus dispersées avec une taille moyenne inférieure au diamètre du jet.
- 4- **Régime d'atomisation** (Figure III.3.e.) : Pour de plus fortes vitesses relatives du jet liquide, le régime de pulvérisation est atteint. La longueur d'onde de rupture devient très faible et le jet liquide se désintègre en un nuage de gouttelettes dont le diamètre est bien inférieur à celui de l'orifice de sortie de buse. Ce phénomène résulte de la combinaison des forces aérodynamiques, de la turbulence, de la cavitation et de l'effet de l'éclatement.

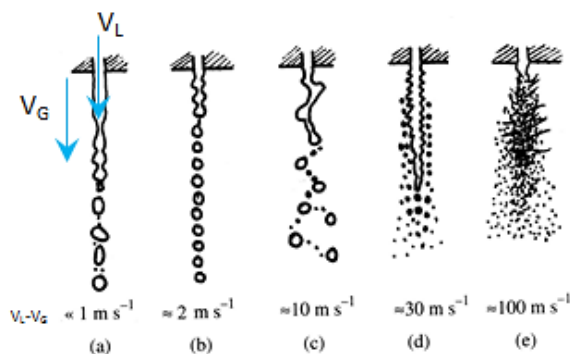


Figure III.3: Exemples de l'effet de la vitesse du liquide ( $V_L$ ) sur la formation de gouttelettes, dans le cas d'un écoulement de jet liquide au travers d'un orifice de  $50\mu\text{m}$ , soumis à la vitesse du gaz ( $V_G$ ) dans la chambre d'atomisation [2]

Les procédés d'atomisation demandent de tenir des raisonnements complexes quant à la formation de gouttes et la prédiction de leurs tailles. Cependant, il s'agit de procédés industriels et maîtrisés. Les quantités de poudres métalliques produites par atomisation peuvent être conséquentes et varier de quelques kilogrammes, pour des productions expérimentales, à des milliers de tonnes, pour une production industrielle. En 2002, la production de poudre métallique de fer dépassait les 500 kT par an [3].

Actuellement, en termes de tonnage, le procédé d'atomisation à l'eau (Figure III.4.a.) est le plus utilisé (voir Annexe C pour les autres procédés d'atomisation). Ce procédé est particulièrement adapté pour les matériaux ferreux et tous matériaux métalliques n'ayant aucune réactivité avec l'eau. Il existe néanmoins des problèmes avec les matériaux dont le point de fusion est proche des  $500^\circ\text{C}$ . Le refroidissement se faisant trop rapidement, on aboutit à des particules de forme irrégulière [3].

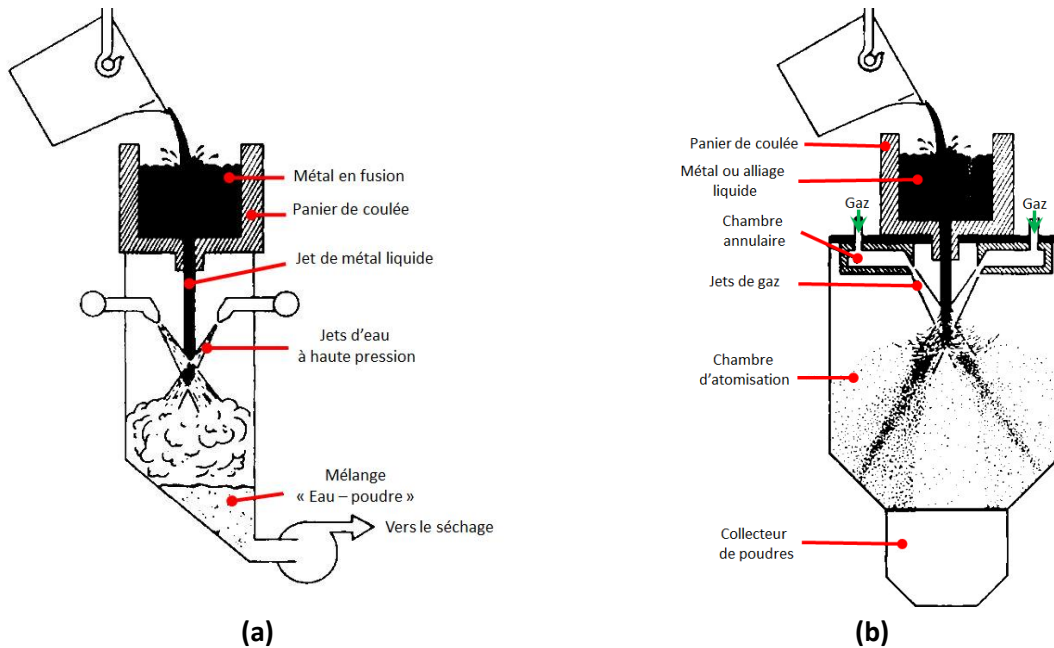
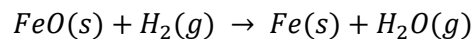


Figure III.4: Schématisation de l'atomisation d'une poudre par action dynamique d'un fluide : (a) atomisation à l'eau et (b) atomisation au gaz [4]

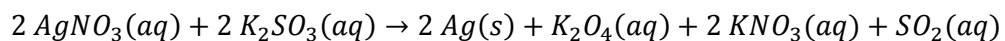
#### III.4.1.1 Autres techniques d'obtention de poudres

L'atomisation n'est pas le seul procédé permettant de transformer un matériau en solide divisé. Les voies chimique et électrochimique permettent aussi l'obtention de poudres primaires constituées de matériaux purs. Par exemple, certaines poudres métalliques peuvent être obtenues :

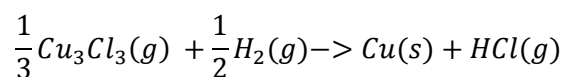
- 1- par réduction de leurs oxydes :



- 2- par précipitation de solides à partir de solutions liquides :



- 3- ou à partir de gaz :



D'autres poudres en métal pur sont obtenues par le biais d'une cellule électrolytique (Figure III.5). Par exemple du cuivre spongieux ou de forme dendritique de haute pureté précipite à la cathode d'une cellule d'électrolyse sous certaines conditions opératoires. A l'anode s'opère une dissolution et les ions métalliques ( $Cu^{++}$ ) voyagent dans l'électrolyte à base de sulfate et se neutralisent à la cathode selon la réaction :  $Cu^{++} + 2 e^- \rightarrow Cu$ .

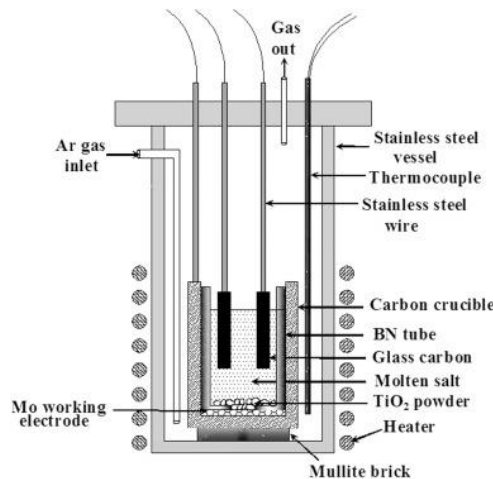


Figure III.5: Exemple d'un schéma de principe de la préparation d'une poudre de titane pur par voie électrochimique, réduction de TiO<sub>2</sub> par un sel fondu de strontium SrCl<sub>2</sub>[5]

Un grand nombre de ces méthodes permettent l'obtention, après broyage, de poudres de forme spongieuse et irrégulière (Figure III.6.a. et b.) [6] caractérisées par une forte porosité. De telles caractéristiques permettent une bonne aptitude au compactage et au frittage [7] mais une mauvaise aptitude à l'écoulement et à l'empilement [8], [9]. Si les méthodes électrolytiques se prêtent bien à l'obtention de poudres métalliques élémentaires de haute pureté tout comme les méthodes par réduction d'oxydes préalablement purifiés, il est également possible de former des poudres de carbures, borures ou nitrures par réaction chimique de poudres métalliques pures avec du graphite, du bore ou de l'azote (Figure III.6.c. et d.) [10].

Enfin, il existe d'autres grandes familles de procédés d'élaboration de poudres qui consiste, à appliquer un effort mécanique (impact, attrition, cisaillement et compression) afin de transformer le matériau en un solide divisé ou à le broyer à sec, sous vide ou atmosphère protectrice ou en milieu humide. Le broyage mécanique a une grande importance dans l'industrie des poudres de métaux durs et fragiles. Il est également employé pour la production de paillettes de certains métaux ductiles. Le broyage ne se limite pas à la réduction de la taille des particules. En fonction des conditions de broyage et des matériaux, il peut également permettre d'augmenter la taille des particules, de modifier leur morphologie ou de provoquer leur agglomération.

Le broyage permet également de réaliser le mélange de plusieurs matériaux à une échelle grossière, comme très fine, voire la constitution d'alliages à l'état solide (mécano-synthèse). Il peut ainsi permettre la fabrication de poudres hors équilibre telles que des alliages amorphes, des solutions solides étendues et des structures nanocristallines. Il existe plusieurs types de broyeurs et les plus courants sont : le broyeur tournant ou broyeur à boulets, le broyeur vibrant, le broyeur attriteur, le broyeur à marteaux et le broyeur planétaire.

La réalisation de poudre alliée peut aussi se faire par revêtement grâce à un procédé par voie chimique (CVD) ou physique (PVD). Les poudres ainsi obtenues sont dites enrobées.

Il est également possible d'obtenir des particules agglomérées de taille micrométrique constituées de nanoparticules liées au moyen d'un liant organique. Ces particules agglomérées peuvent être ensuite déliantées par calcination, puis consolidées par frittage et concernent bien souvent les matériaux

céramiques et les matériaux lourds à haut point de fusion. Ces granules sont obtenues par atomisation/séchage (spray drying) qui consiste à pulvériser une suspension ou barbotine sous forme de gouttelettes dans un courant d'air (ou de gaz inerte) chaud. La majorité des suspensions d'atomisation sont préparées en milieu aqueux, toutefois des solvants organiques sont parfois utilisés pour éviter des réactions entre l'eau et des céramiques non-oxydes. La granulation des poudres par atomisation implique l'utilisation de plusieurs constituants organiques assurant chacun une fonction spécifique (dispersant, liant, plastifiant, lubrifiant, agent mouillant, antimosse,...) (Figure III.6.e. et f.) [11].

Ces deux dernières méthodes (enrobage et granulation) seront vues plus en détails dans le Chapitre VI de ce manuscrit qui seront à la base des poudres innovantes.

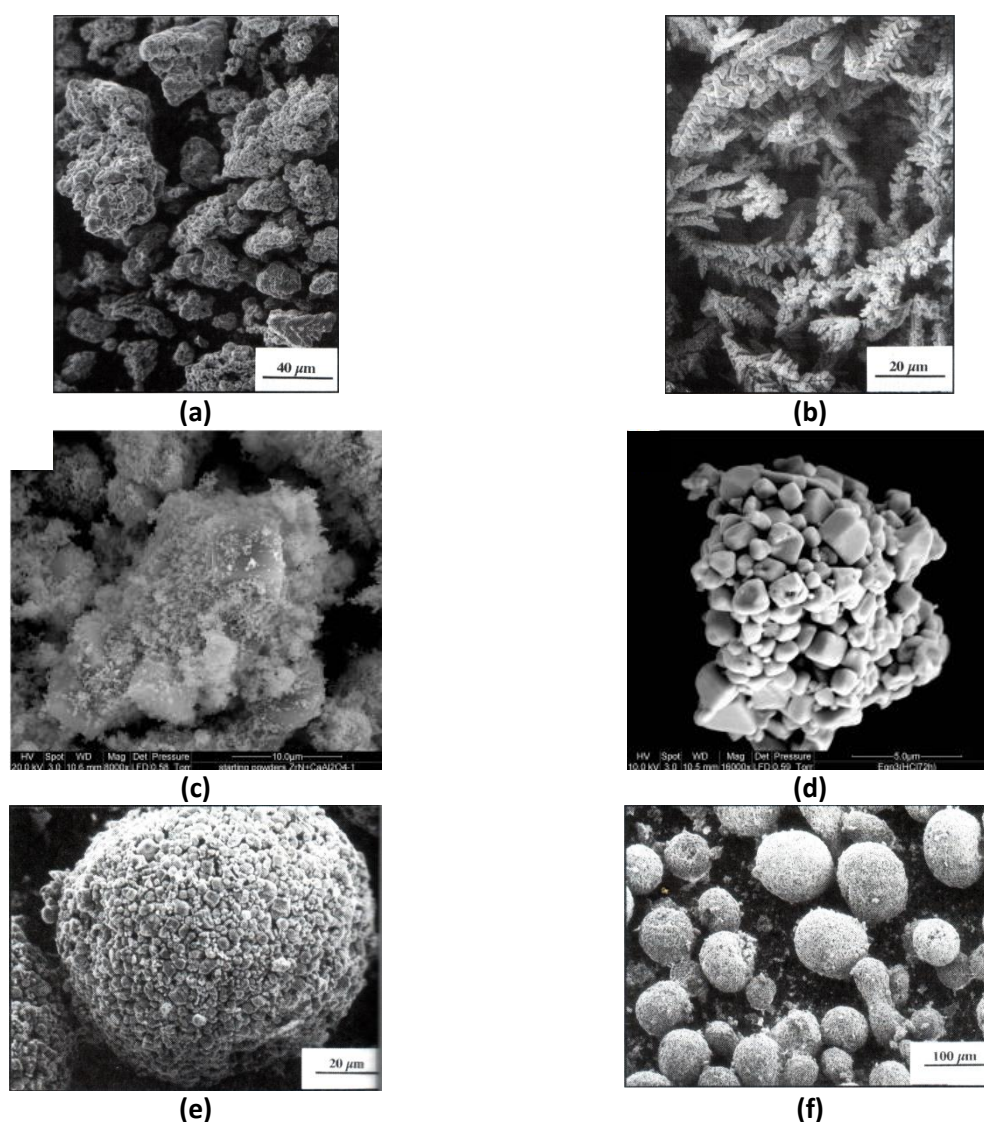


Figure III.6: Poudre électrolytique de Cu (a) spongieuse et (b) dendritique [6], poudre de ZrN (c) après nitruration et (d) après calcination et dissolution à l'acide HCl pendant 72h [12], poudre de Mo obtenue par spray drying (e) granule constituée de nanoparticules et (f) bonne sphéricité des granules [11]



#### III.4.2 TYPOLOGIES DE POUDRES OBTENUES

L'élaboration de poudres, par voie mécanique, physique et chimique fait appel à un grand nombre de procédés qui selon les paramètres opératoires et la dureté des matériaux utilisés permet l'obtention de particules de formes diverses et variées. La nomenclature présentée en Figure III.7, montre les différentes formes de particules pouvant être obtenues après élaboration [8], en conformité avec la norme NF EN ISO 3252 [13].

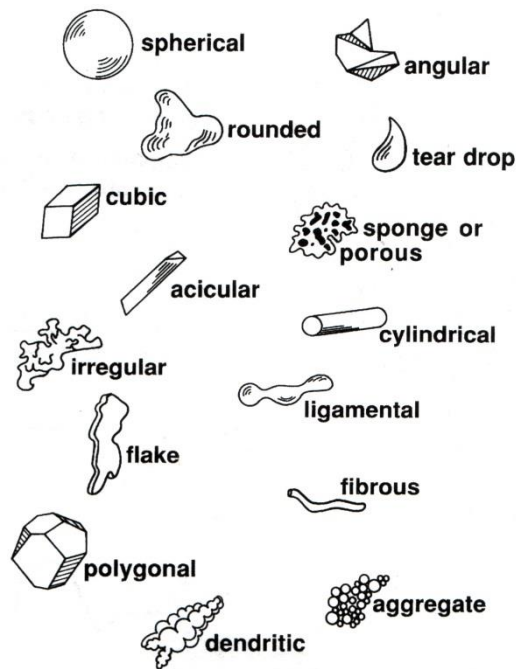


Figure III.7: Nomenclature des différentes poudres pouvant être obtenues après élaboration [8]

De l'ensemble des formes de poudres présentées en Figure III.8, seules quelques-unes trouvent leurs applications en fabrication additive et plus particulièrement avec le procédé Laser Beam Melting. Idéalement, et comme démontré dans le Chapitre I, la morphologie des particules permettant d'obtenir les meilleurs résultats en LBM est une poudre sphérique [14].

Toutefois, l'élaboration par atomisation de telles poudres est relativement complexe dès qu'il s'agit de matériaux réfractaires et avides d'oxygène. Bien que simple dans son principe, l'atomisation n'en reste pas moins complexe à maîtriser, pour obtenir une poudre parfaitement sphérique et dense avec la granulométrie désirée et un rendement correct [15].

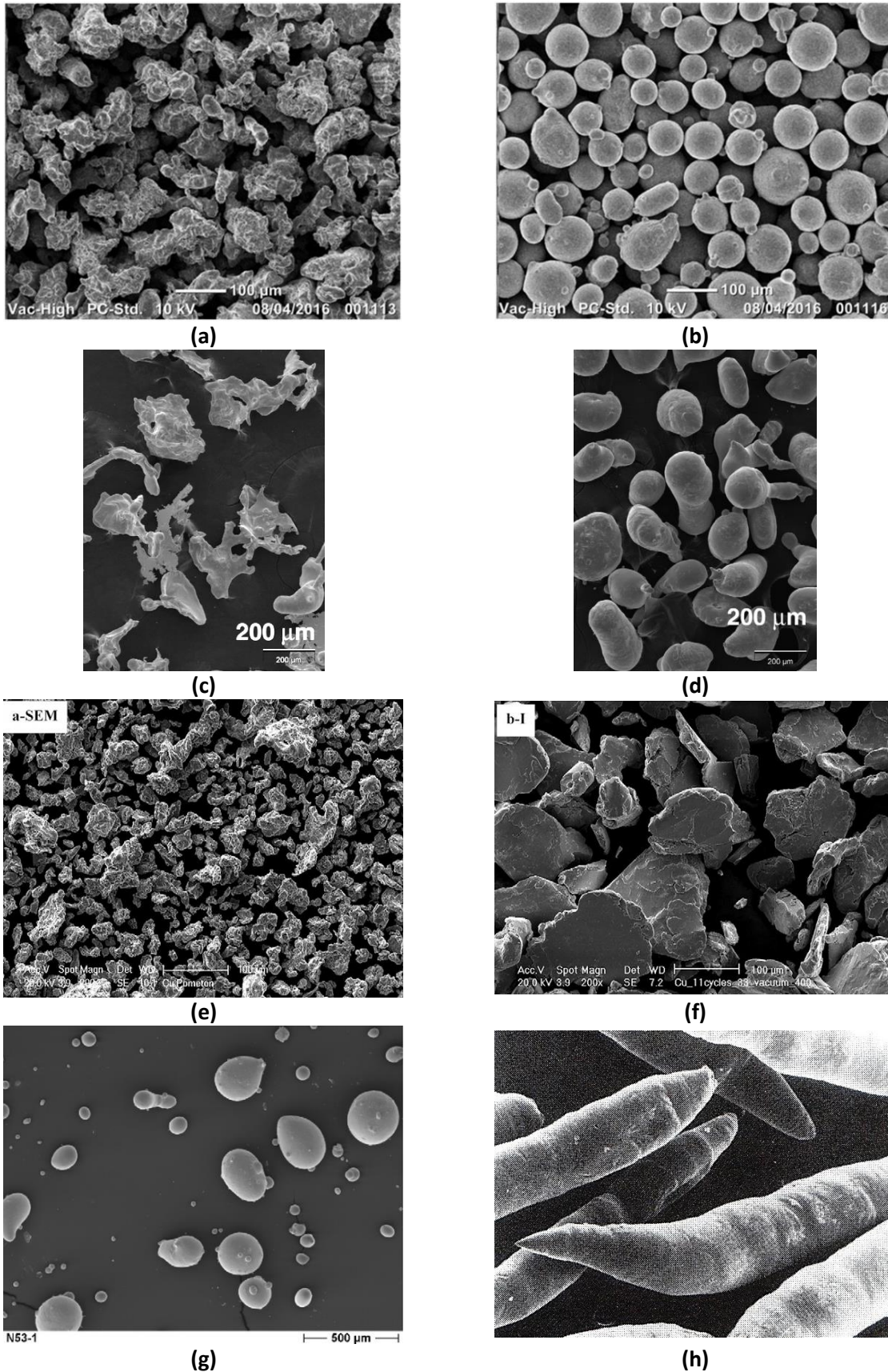


Figure III.8: Poudre d'acier 316L obtenue par atomisation à l'eau (a) et par atomisation au gaz (b) [16], poudre d'étain obtenue par projection sous forme liquide puis trempé à l'eau (c) ou à l'azote (d) [15], poudre de cuivre obtenue par atomisation à l'eau (e) et par broyage (f) [17], (g) poudre d'étain obtenue par pression Swirl Atomizer sous azote [18], (h) aiguilles ou ligaments d'aluminium produites par Rotary Atomizer [19]

#### III.4.3 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE L'ATOMISATION PAR RAPPORT AUX AUTRES PROCÉDES

Comme tout procédé, l'atomisation possède des avantages et des inconvénients. Tout d'abord, l'utilisation d'un tel procédé permet une certaine flexibilité dans les caractéristiques de la poudre. En effet, grâce à cette technique, il est possible de produire de la poudre en grande quantité majoritairement sphérique (si atomisation au gaz) et de différentes granulométries. La production de poudre peut aller de 1 à 100 000 T par an. La taille des particules peut être aisément contrôlée, allant du micron à quelques centaines de microns, le tamisage et l'élutriation étant nécessaires pour sélectionner une distribution de taille désirée (5 à 15µm par exemple). Rappelons que l'élutriation est une technique de sélection de taille des particules basée sur la loi de Stokes.

De plus l'utilisation de l'atomisation au gaz ou d'une autre technique de pulvérisation, permet d'éliminer les macro-ségrégations et les hétérogénéités présentes bien souvent dans le lingot de coulée. En effet, la solidification rapide qui intervient dans les procédés de pulvérisation est bénéfique à l'obtention d'une certaine homogénéité métallurgique de la poudre, le lingot de coulée repassant à l'état liquide lors de la formation de gouttelettes. En revanche, les poudres obtenues par broyage ou par un autre procédé ne faisant pas intervenir le matériau de base sous sa forme liquide, conservent, en grande partie, les défauts du lingot initial [2].

Enfin, l'utilisation de poudres procure de nets avantages, par rapport aux procédés conventionnels de production de pièces. En effet, en comparant les techniques conventionnelles d'obtention de barreaux avec des techniques relevant de la métallurgie des poudres (par exemple le HIP ou CIC), le Tableau III-1 démontre qu'il est possible de réaliser des gains significatifs en termes de consommation d'énergie et de matière.

Tableau III-1 : Comparaison entre différentes techniques de production de pièces en acier [2]

Méthode	Energie spécifique [MJ.kg <sup>-1</sup> ]	Matière perdue [%]
MdP/CIC	29	5
Coulée	30 – 38	10
Forgeage à froid	41	15
Forgeage à chaud	46 – 49	20 – 25
Usinage	66 – 82	50 – 60

Malgré l'engouement actuel pour les procédés de fabrication additive utilisant la métallurgie des poudres (MdP), les industriels restent indécis quant à l'utilisation systématique de l'atomisation au gaz pour les poudres métalliques et la granulation-séchage pour les poudres réfractaires (métaux lourds et céramiques). Bien que ces deux techniques conduisent majoritairement à des poudres sphériques, il est nécessaire de mener des essais préliminaires pour obtenir une poudre répondant aux critères d'une bonne mise en couche.

L'autre frein à l'utilisation des procédés basés sur la métallurgie des poudres, est le coût de production d'une pièce. En prenant comme exemple le matériau servant de référent dans cette thèse (acier 42CD4) et en limitant le cas d'étude à 100kg de ce matériau, il est possible d'effectuer une analyse économique (Figure III.9).

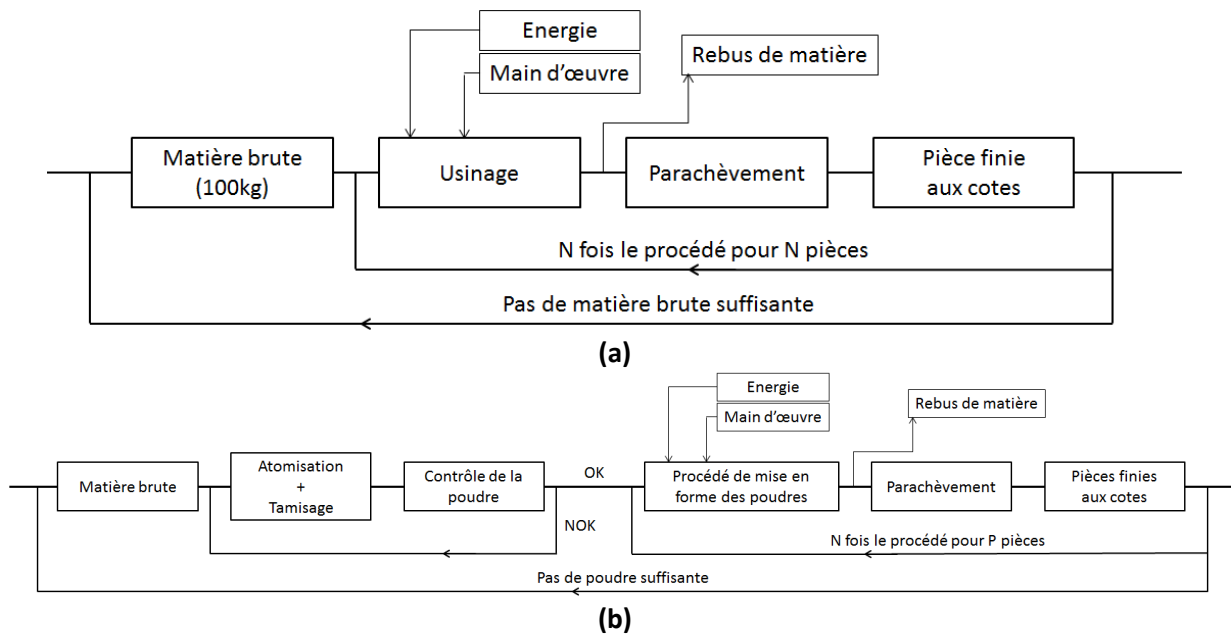


Figure III.9: Représentation schématique de la fabrication d'une pièce, (a) par usinage conventionnel, (b) par métallurgie des poudres

Dans le cas de la Figure III.9.a, le coût induit par les 3 étapes (achat de la matière première, usinage et parachèvement) est approximativement de 19 000 €. En revanche dans le cas de la Figure III.9.b les 5 étapes (achat de la matière première, atomisation, analyse de la poudre, procédé de mise en forme des poudres et parachèvement) représentent un coût minimum de 35 690 €.

Le bilan économique de la même pièce (composition, géométrie) obtenue par 2 procédés différents, l'un faisant intervenir l'usinage conventionnel et l'autre un procédé de la métallurgie des poudres, montre clairement qu'à la production la pièce MdP coûtera plus chère et n'apportera que très peu d'avantages. Cela n'est vrai que si le « design » de la pièce reste simple et est autant faisable par usinage que par MdP et en l'occurrence par fabrication additive.

Si à cette pièce, sont rajoutées des fonctions difficilement réalisables par usinage (« conformal cooling » pour le contrôle de la température ou de la vitesse de refroidissement, structure lattice ou treillis pour un gain en masse,...), la conclusion sera différente. Seule la pièce réalisée en utilisant la fabrication additive sera faisable.

L'atomisation est donc un procédé incontournable pour l'utilisation de nouveaux procédés de la MdP tels que ceux issus de la fabrication additive (LBM et DMD), du fait qu'elle procure majoritairement des particules sphériques à partir de nuances très variées.

### III.5 ACIER REFERENT

#### III.5.1 GENERALITES SUR LES ACIERS FAIBLEMENT ALLIES

La fin du XIX<sup>ème</sup> siècle a vu s'opérer une diversification dans l'utilisation de l'acier, notamment avec la découverte du ciment armé et par certaines applications dans le domaine militaire (exemple : blindage des navires). Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, la production et la consommation d'acier ont énormément progressé que ce soit dans le domaine civil ou militaire, pour atteindre un plateau fin du XX<sup>ème</sup> siècle et progresser de nouveau au début du XXI<sup>ème</sup> siècle (Figure III.10) [20].

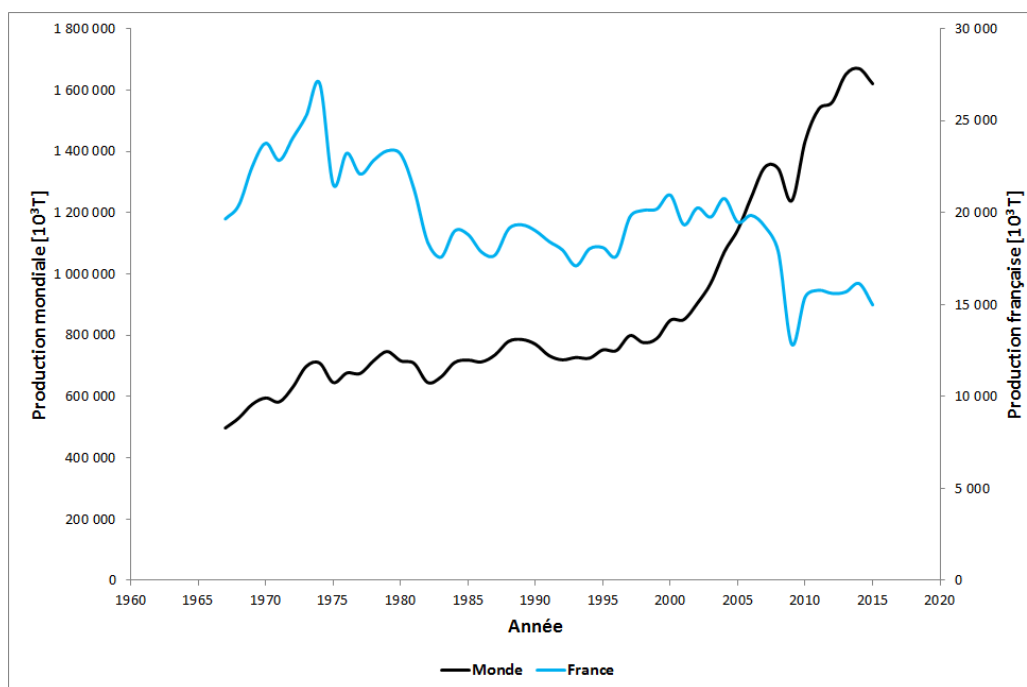


Figure III.10: Production annuelle d'acier, toutes familles confondues, entre 1967 et 2015 [21], [22], [23], [24] et [25]

Au début de l'ère des aciers, le choix se faisait sur une bonne résistance à la traction sans se préoccuper de leur ténacité et soudabilité. Lors de l'essor des aciers, la majorité des assemblages étaient réalisés par rivetage avec des aciers composés d'une grande teneur en carbone (de l'ordre de 0,3%wt), le carbone ayant longtemps été considéré comme un excellent agent trempant et durcissant.

Au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, le rivetage des éléments mécaniques disparaît et est remplacé par le soudage. Cette nouvelle méthode d'assemblage des aciers contraint les métallurgistes à se focaliser sur des aciers plus performants possédant une meilleure ductilité, ténacité, soudabilité et formabilité (Figure III.11). La première évolution des aciers Fe-C s'est faite par l'introduction de manganèse au sein du matériau (Tableau III-2).

Tableau III-2: Composition d'aciers du début du XX<sup>ème</sup> siècle [20]

Acier	C	Si	Mn	S	P	Cu	N	O	Mn/S
1907 Mauritania	0,27	1,2	0,7	-	-	-	-	-	-
1912 Titanic	0,21	0,017	0,47	0,069	0,045	0,24	0,0035	0,013	6,8/1
1932 Harbour Bridge (Sydney)	0,30	0,15	1,2	-	-	-	-	-	-



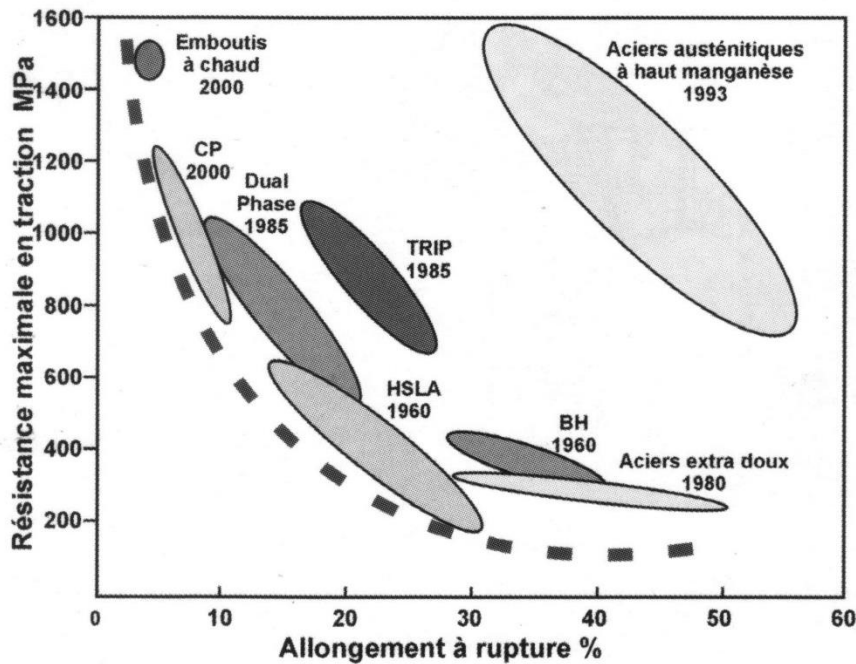


Figure III.11: Familles d'aciers avec les dates approximatives d'utilisation [20]

De l'ensemble des éléments métalliques, le fer représente l'élément le plus utilisé au monde. Il n'est pas utilisé à l'état pur mais est l'élément de base de nombreux aciers et alliages (Invar, Kovar, FeCrAl). En règle générale, les aciers dérivent du système « fer-carbone » et leurs phases constitutives sont données par le diagramme présenté en Figure III.12. Ce diagramme d'équilibre peut être divisé en deux diagrammes car ce binaire peut se présenter à l'équilibre sous deux formes : « fer-graphite » ou « fer-cémentite » selon que le carbone est à l'état libre ou combiné avec le fer [26].

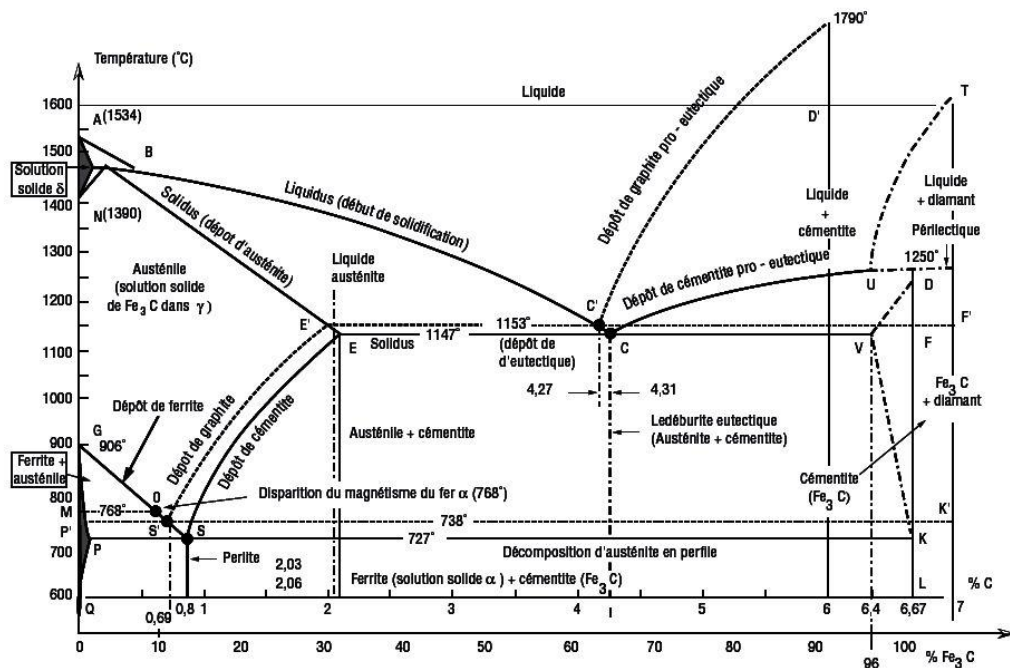


Figure III.12: Diagramme "fer - carbone" [26]

Il existe nombre de désignations pour les aciers référencés dans la norme NF EN 10020 [27]. Cependant, l'ensemble des aciers peuvent être regroupés selon deux classes : aciers non alliés et alliés. Les aciers non alliés ont des teneurs limites pour les différents éléments, inférieures à celles présentées en Tableau III-3. Les aciers alliés concernent les aciers pour lesquels au moins une des limites, présentées en Tableau III-3, est atteinte. Un acier allié sera considéré comme inoxydable s'il contient au moins 10,5% en masse de Cr et une teneur en C inférieure à 1,2% en masse.

Tableau III-3: Teneurs limites des divers éléments (wt%) [27]

Limite (%)					
Al	0,30	Cu	0,40	Pb	0,40
B	0,0008	Mn	1,65	Se	0,10
Bi	0,10	Mo	0,08	Si	0,60
Co	0,30	Nb	0,06	Te	0,10
Cr	0,30	Ni	0,30	Ti	0,05
				V	0,10
				W	0,30
				Zr	0,05
				Autres sauf C, N, S, P	
				0,10	

Les aciers faiblement alliés, dont fait partie l'acier 42CD4, sont des aciers dont la teneur de chaque élément d'addition n'excède pas 5% en masse et dont la teneur en manganèse ne dépasse pas 1% en masse. De ce fait, les aciers faiblement alliés ne peuvent posséder suffisamment de chrome pour les rendre résistants à la corrosion. Toutefois, la présence d'éléments d'alliage et en particulier le carbone favorisent la trempabilité et permettent d'avoir des structures martensitiques ou bainitiques, soient des aciers à haute dureté et haute limite élastique.

Néanmoins, les aciers sont des alliages possédant, un nombre assez conséquent d'éléments d'addition, autre que le carbone, tels que le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le silicium (Si), le cuivre (Cu), le phosphore (P), le soufre (S), l'azote (N), l'oxygène (O)... De ces éléments, certains sont dits carburigènes, c'est-à-dire qu'ils ont la capacité de former des carbures. Ces éléments sont les suivants : Mn, Cr, Mo (molybdène), W (tungstène), V (vanadium), Ti (titane) et Nb (niobium). Les carbures seront de deux types suivant la teneur et la nature de l'élément d'addition. Il s'agit de :

- cémentites alliées du type  $(Fe, X)_3C$  avec une structure cristalline orthorhombique,
- carbures spéciaux du type  $(Fe, X)_mC_n$ .

Les principaux types de carbures spéciaux peuvent s'écrire sous la forme suivante :  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$ ,  $M_2C$ ,  $M_7C_3$  ou encore MC avec M désignant un ou plusieurs éléments métalliques [28], [29].

Pour les éléments d'addition cités précédemment et présents dans le 42CD4, il est à noter que le manganèse ne forme que des cémentites alliées. Le chrome présente, quant à lui, une forte tendance à former des cémentites alliées bien qu'il puisse former aussi des carbures spéciaux et enfin le molybdène ne forme que des carbures [29].

III.5.2 ACIER 42CrMo4

III.5.2.1 Présentation générale : Composition et courbes TTT et TRC

Comme montré dans le Chapitre II, le matériau choisi comme référent est un acier 42CrMo4 ou plus communément appelé selon l’ancienne norme, 42CD4. Il a été choisi pour sa conductivité thermique élevée ( $42,5\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ ) comparé à l’acier standard habituellement utilisé dans l’industrie de l’injection plastique (Böhler M340,  $14,5\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ ). La composition massique du matériau référent, suivant la norme, est donnée dans le Tableau III-4.

Tableau III-4: Composition massique de l'acier 42CD4 [30]

Elément	C	Si	Mn	Cr	Mo	P	S	Fe
(wt%)	0,38 - 0,45	max 0,40	0,60 - 0,90	0,90 - 1,20	0,15 - 0,30	<0,025	<0,035	Balance

L’acier 42CD4 est donc un acier de construction faiblement allié au chrome-molybdène pour un usage après trempe et revenu. Le liquide de trempe généralement employé est l’huile. Cet acier est habituellement utilisé en mécanique pour des pièces de moyennes à fortes sections (arbres, essieux, crémaillères, vilebrequins, bielles, engrenages...) et des pièces d’usure par frottement.

La Figure III.13 présente les diagrammes TTT (Taux de transformation – Temps – Température) et TRC (Taux de transformation en Refroidissement Continu) de l’acier 42CD4. La description ainsi que les traitements thermiques relatifs à ce matériau seront abordés au Chapitre V de ce manuscrit.

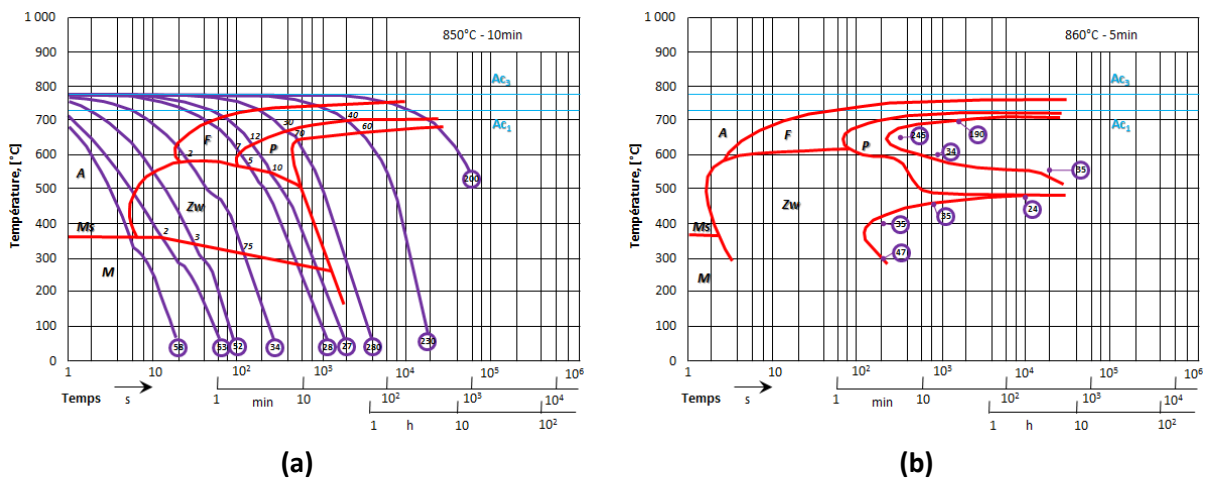


Figure III.13: Courbes des transformations du 42CD4 en (a) anisotherme après un temps d’austénisation de 10min à  $850^{\circ}\text{C}$  et (b) isotherme après un temps d’austénisation de 5min à  $860^{\circ}\text{C}$  [31]

La contrepartie de la haute conductivité thermique, de cet acier, est son faible taux de chrome et donc sa faible résistance à la corrosion.



#### III.5.2.2 Barreau pour atomisation : Composition chimique et microstructure

Le matériau étant industriellement indisponible sous forme de poudre mais disponible sous forme de barreau, il est possible de procéder à une atomisation afin d'obtenir une poudre métallique répondant au cahier des charges « poudre » introduit au Chapitre I.

L'atomisation est entreprise sur un barreau cylindrique de diamètre 100mm. La Figure III.14 montre le substrat après une attaque au Nital 2%. Cette attaque chimique permet de mettre en évidence la structure martensitique ainsi que des micro-inclusions au sein du substrat.

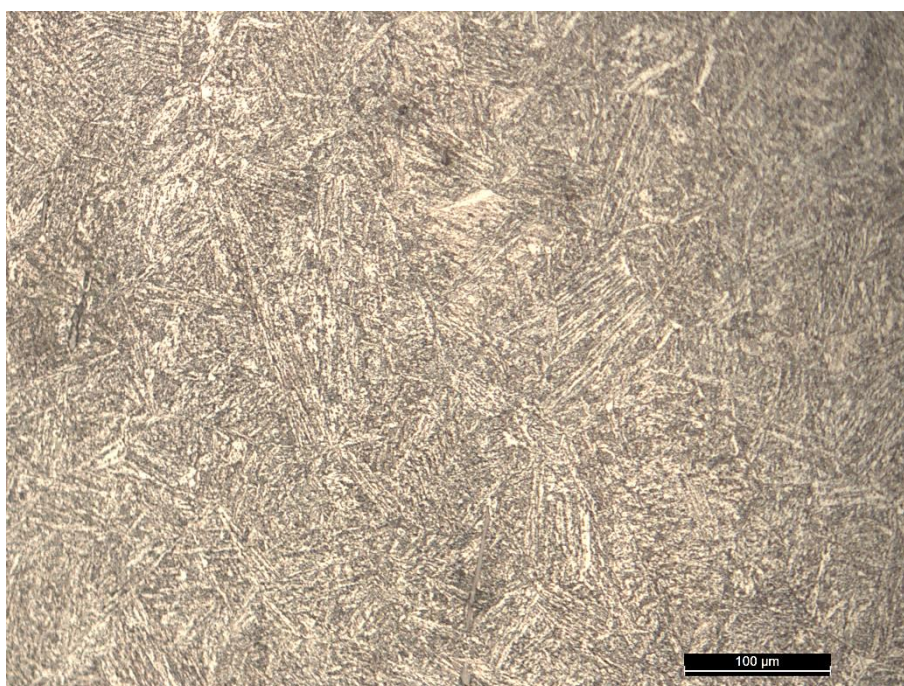


Figure III.14: Matériau 42CD4, après attaque chimique au Nital 2%, pour l'atomisation et pour le substrat de fabrication

Afin de faire un suivi du matériau lors de ses différentes transformations (atomisation, lasage...), un certificat matière des barreaux livrés a été demandé à Thyssen Krupp. Le Tableau III-5 récapitule la composition massique du barreau livré et les valeurs min et max de la norme.

Tableau III-5: Composition massique du matériau brut de livraison (Thyssen Krupp)

Élément	C	Si	Mn	Cr	Mo	P	S	Ni	Cu	Al
Min.	0,380	-	0,600	0,900	0,150	-	0,020	-	-	0,020
Max.	0,450	0,400	0,900	1,200	0,300	0,025	0,035	0,300	0,250	0,050
Lingot (Thyssen)	0,420	0,320	0,760	1,100	0,195	0,012	0,021	0,130	0,130	0,025

Les essais de macro et micro-dureté effectués sur le substrat de fabrication, respectivement sous 10kg et 200g, permettent de mettre en évidence une dureté aux alentours de 210HV. Cette dureté est donc conforme à un barreau coulé puis homogénéisé dans le domaine austénitique suivi d'un refroidissement lent.

### III.6 POUDRE

Afin de pouvoir effectuer des essais avec la machine LBM, la poudre doit répondre à un cahier des charges. Ce cahier des charges de la « poudre » a été défini au Chapitre I. Le contrôle de la poudre est donc un passage clé avant les essais de fusion laser. Il permet de vérifier les caractéristiques dimensionnelles, morphologiques et physico-chimiques de la poudre. Cela demande donc à effectuer plusieurs contrôles :

1. un contrôle de la coulabilité au cône de Hall
2. un contrôle dimensionnel (ou de la taille) par granulométrie laser
3. un contrôle de la densité versée et tapée (ou tassée) de la poudre
4. un contrôle de la compacité et de la compressibilité de la poudre
5. un contrôle de la taille et de la morphologie des particules individuelles par MEB
6. un contrôle de la composition chimique des particules individuelle par EDS et WDS
7. un contrôle de la structure cristallographique par DRX
8. un contrôle de l'intervalle de solidification (liquidus-solidus) et des transformations de phases par ATD (analyse thermique différentielle)

Deux lots de poudre de l'acier 42CD4 ont été contrôlés : un premier lot A, de 15kg, ayant servi pour les premiers essais de fusion laser et la recherche paramétrique puis un second lot B, de 100kg, ayant servi au portage de la paramétrie et à la fabrication des inserts (démonstrateurs du projet MOULINNOV). Le lot A a été dirigé sur deux machines de Phénix Systems (la PM100T du Centre des Matériaux et la XPro DMP200 de l'ENISE). Quant au lot B, il a approvisionné la machine EOS (M290) qui se trouvait à l'IPC (anciennement le PEP).

#### III.6.1 COMPOSITION CHIMIQUE DU LINGOT A LA POUDRE (ANALYSES FOURNISSEUR)

Avant de débiter le contrôle de la poudre, grâce à la méthodologie mise en place au Centre des Matériaux, il est intéressant de comparer les analyses chimiques effectuées par ERAMET (selon la norme ISO 17025) sur le lingot, le bain fondu avant atomisation et la poudre du lot A. Les résultats de ces analyses sont disponibles dans le Tableau III-6.

Tableau III-6: Composition massique du matériau brut livré par Thyssen et de la poudre atomisée par ERAMET (lot A)

Eléments		C	Si	Mn	Cr	Mo	P	S	Fe
Norme	Min	0,38	-	0,60	0,90	0,15	-	-	Balance
	Max	0,45	0,40	0,90	1,20	0,30	<0,025	<0,035	
Lingot (ERAMET)		0,42	0,21	0,69	1,08	0,19	0,014	0,017	Balance
Bain		-	0,20	0,56	1,09	0,18	0,013	-	Balance
Poudre		0,41	-	-	-	-	-	0,020	

En comparant à l'analyse effectuée par Thyssen Krupp (Tableau III-5), il est constaté dans le Tableau III-7 une différence pour certains éléments d'addition (manganèse et silicium). Néanmoins, les valeurs mesurées par Thyssen et ERAMET restent acceptables puisqu'elles se situent dans les limites de composition du matériau 42CD4.

Tableau III-7: Différences de composition de l'acier 42CD4 après la transformation du lingot en poudre

Eléments		Mn	Si
ERAMET	Lingot Thyssen	0,76	0,32
	Lingot	0,69	0,21
	Bain	0,56	0,20
Ecart (Thyssen – Eramet)		+0,07 à +0,2	+0,11 à +0,12
Conformité		OK	OK

#### III.6.2 COULABILITE « INTRINSEQUE » (HALL FLOWMETER)

Le Hall Flowmeter permet de mesurer la coulabilité intrinsèque d'une poudre. Cela consiste à faire passer 50g de poudre à travers le trou calibré d'un cône dont les dimensions sont normalisées (NF EN ISO 4490 [32]). On comptabilise le temps pour récupérer 50g, dans le réceptacle placé en dessous de l'entonnoir. Dans la mesure où la poudre s'écoule sur un plan horizontal, un cône de poudre se forme dont l'angle de talus peut être mesuré une fois l'écoulement terminé.

La mesure de l'écoulement dépend fortement de l'angle du cône et de sa rugosité interne fixés par la norme mais aussi des conditions atmosphériques et en particulier du taux d'hygrométrie de l'atmosphère ambiante. Les particules métalliques de taille micrométrique ayant un fort potentiel d'absorption de l'humidité, elles peuvent présenter une coulabilité fortement impactée et il se peut que la poudre ne passe pas le test du cône de Hall. Aussi, il convient bien souvent d'étuver la poudre pour que le temps d'écoulement devienne inférieur à 30s.

Tableau III-8: Temps d'écoulement au Hall-Flowmeter pour 50g de 42CD4 à travers un cône de Hall

Donnée	Temps d'écoulement pour 50g [s]			
Demandée	30			
	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne
Lot A	26	25	26	25.7
Conformité	OK			
Lot B	29	-	-	-
Conformité	NOK sans étuvage			

Le Tableau III-8 indique que l'écoulement du lot A est conforme aux attentes du cahier des charges. Concernant le lot B, la poudre ne pouvait s'écouler au-delà de la 2<sup>ème</sup> mesure, en raison vraisemblablement des conditions atmosphériques. Aussi, par précaution, mieux vaudra étuver la poudre avant de laser.

#### III.6.3 GRANULOMETRIE LASER

Afin de vérifier la répartition granulométrique de la poudre, il est utilisé un granulomètre laser dont le principe physique est basé sur la diffraction et la diffusion d'un rayonnement monochromatique (lumière rouge, He-Ne  $\lambda_{\text{laser}} = 632,8\text{nm}$  et lumière bleue, LED  $\lambda_{\text{laser}} = 470\text{nm}$ ) par des particules solides. La norme ISO 13320 de 2009 ou ASTM B822 décrit les principes généraux d'une telle technique.

Le granulomètre utilisé est un granulomètre Malvern Mastersizer 3000 (Figure III.15). La granulométrie laser est une des techniques les mieux adaptées au contrôle de la granulométrie des poudres pour la fabrication additive. Cette technique peut être comparée au tamisage, à la microscopie, à l'analyse d'images aux techniques de sédimentation, gravitation et centrifugation et enfin à l'absorption de gaz (azote) par la surface des particules (BET, Brunauer-Emmett-Teller)[8].

Pour contrôler la granulométrie de la poudre, deux voies complémentaires sont utilisées. La voie sèche utilise l'aspiration de l'air pour véhiculer la poudre à travers une trémie, un plateau vibrant, un venturi et une cellule d'analyse. Elle permet de caractériser la poudre sans toutefois briser tous les agglomérats. Cette méthode permet de mesurer des tailles de particules individuelles, comme agglomérées, allant de  $0,1\mu\text{m}$  à  $3\text{mm}$ .

Quant à la voie humide elle utilise un solvant (eau) additionné d'un surfactant qui facilitera la fragmentation des agglomérats pour ensuite transporter les particules individuelles jusqu'à la cellule d'analyse. Contrairement à la voie sèche, la poudre analysée est récupérée et permet ainsi un second cycle de mesure avec le même lot de poudre. La plage de mesure des tailles de particules s'étend de  $0,01\mu\text{m}$  à  $3\text{mm}$ .



Figure III.15: Granulomètre laser Mastersizer 3000 avec les deux modules de caractérisation par voie sèche (à gauche) et par voie humide (à droite)

Il est important de noter que pour la voie humide, le solvant ne doit pas réagir avec la poudre étudiée. Plusieurs diamètres sont déduits à partir de la courbe de répartition des tailles de particules. Bien souvent, on représente la fraction de particules en fonction des classes de taille. Ces classes de taille de particules sont réparties en général selon une échelle logarithmique et les fractions peuvent être exprimées soit en nombre, ou soit en volume (Figure III.16).

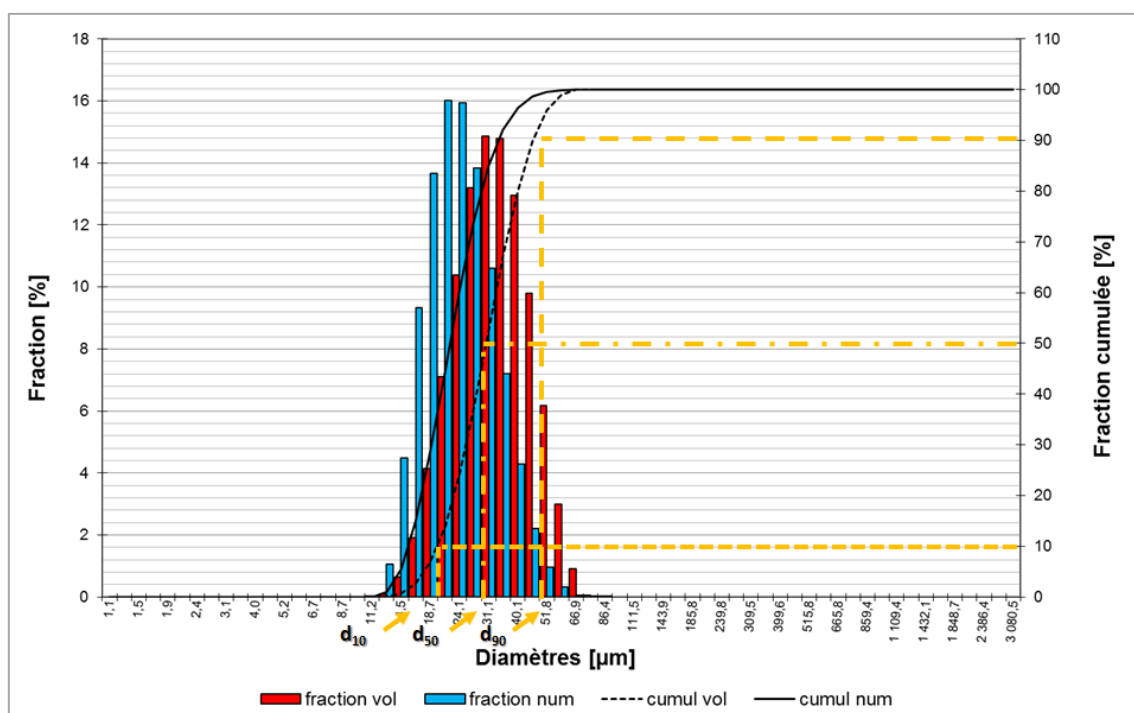
Il est également habituel de représenter sur le même graphe, à la fois la courbe cumulative et la distribution qui est en fait la courbe dérivée de la première. Classiquement, des distributions log-normales ou encore dites gaussiennes sont observées, comme montré en Figure III.16.a. Il s'agit dans ce cas-là de répartitions gaussiennes parfaitement centrées, aussi bien en volume qu'en nombre, dont les courbes cumulatives sont de parfaites sigmoïdes, contrairement à celles observées en Figure III.16.b. sur le lot B. Cette différence marquée entre ces deux lots (voie sèche) peut être quantifiée par les différentes valeurs caractéristiques déduites de ces courbes qui sont récapitulées dans le Tableau III-9.

### III. Atomisation et analyse de la poudre 42CD4

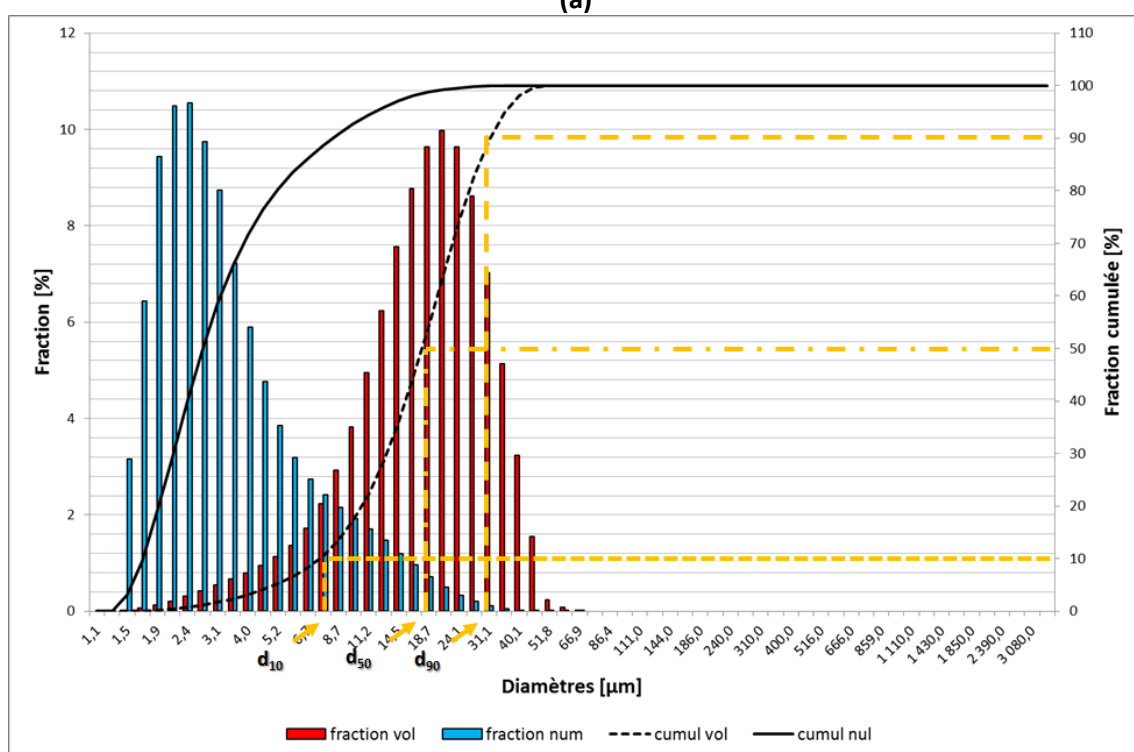
Ce Tableau III-9 décrit les diamètres caractéristiques des lots A et B, obtenus en voie sèche et du lot A en voie humide. La norme ASTM822 définit le diamètre médian ( $d_{50}$ ), diamètre correspondant à 50% de particules de la courbe cumulative en volume et les diamètres  $d_{10}$  et  $d_{90}$  qui sont respectivement les diamètres correspondants à 10% et 90% de la courbe cumulative. Dans le Tableau III-9 figure également la largeur de la distribution exprimée par le span ou encore l'écart type de la distribution.

Tableau III-9: Répartition granulométrique du 42CD4 en voie sèche et humide pour les lots A et B

Données	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$
Niveaux requis	10 ( $\pm 5$ )	20 ( $\pm 5$ )	35 ( $\pm 5$ )	1,25
Lot A (voie sèche)	23,2	35,5	54,2	0,873
Conformité	NOK	NOK	NOK	NOK
Lot A (voie humide)	22,1	38,5	62,9	1,06
Conformité	NOK	NOK	NOK	NOK
Lot B (voie sèche)	8,4	20	35,6	1,35
Conformité	OK	OK	OK	OK



(a)



(b)

Figure III.16: Histogramme de la répartition granulométrique en volume et en nombre de particules, obtenue (a) en voie sèche pour le lot A et (b) en voie sèche pour le lot B

#### III.6.4 COMPACITE, COMPRESSIBILITE ET COULABILITE « EXTRINSEQUE »

Un appareil de tassement, normalisé selon la norme NF EN ISO 3953 [33], permet d'obtenir la densité relative tassée {III.9}, en partant de la densité relative versée {III.8}. De ces deux densités relatives, on peut déduire l'indice d'Hausner {III.13} et l'indice de Carr {III.14}. Ces deux indices  $I_H$  et  $I_C$  permettent respectivement de caractériser la compressibilité et la coulabilité extrinsèque de la poudre [34], [35]. A partir de la densité relative versée et tassée parfois appelée tapée, on peut calculer la porosité versée et tassée de la poudre.

Les porosités versée et tassée permettent d'encadrer la porosité du lit de poudre. La porosité versée représente la porosité maximale du lit de poudre, tandis que la porosité tassée représente la porosité minimale du lit de poudre. En pratique, la porosité du lit de poudre est considérée comme la valeur moyenne entre la porosité versée et tassée [36], [37].

Afin d'avoir une valeur encore plus précise de la porosité du lit de poudre, des essais d'étalement de plusieurs couches peuvent être réalisés sur le plateau de fabrication de la machine LBM. Une fois la mise en couche terminée, le plateau est délicatement extrait de la machine puis pesé. La masse du plateau et le volume de poudre déposée (diamètre du plateau, hauteur du piston déplacé) étant connus, la densité relative de la poudre déposée peut être calculée [37], [38]. La connaissance de la porosité du lit de poudre permet d'en déduire la hauteur de couche consolidée par laser après l'établissement d'un régime stable, soit après une dizaine de couches consolidées (Chapitre IV).

La mesure de la densité versée puis tassée consiste à verser 50g de poudre, étuvée ou non étuvée, dans une éprouvette de verre graduée afin d'en connaître le volume occupé par cette masse de 50g. La poudre versée dans l'éprouvette graduée est ensuite soumise à des vibrations ou coups pour la tasser du mieux possible. A chaque série de coups est notée la valeur du volume correspondant, la masse de poudre ne changeant pas. La mesure prend fin lorsque le volume ne varie plus (Figure III.17). Les différentes valeurs utiles pour caractériser un lit de poudre sont calculées de la manière suivante :

Densité relative versée	$\rho_{relative}^{versée} = \frac{\rho_{versée}}{\rho_{théorique}}$	{III.8}
-------------------------	---	---------

Densité relative tassée	$\rho_{relative}^{tassée} = \frac{\rho_{tassée}}{\rho_{théorique}}$	{III.9}
-------------------------	---	---------

Porosité versée du lit de poudre	$P_{lit}^{versée} = 1 - \rho_{relative}^{versée}$	{III.10}
----------------------------------	---	----------

Porosité tassée du lit de poudre	$P_{lit}^{tassée} = 1 - \rho_{relative}^{tassée}$	{III.11}
----------------------------------	---	----------

Porosité du lit de poudre	$P_{lit} = 1 - \rho_{relative}^{lit} = \frac{P_{lit}^{versée} + P_{lit}^{tassée}}{2}$	{III.12}
---------------------------	---	----------

Indice d'Hausner	$I_H = \frac{\rho_{tassée}}{\rho_{versée}} \geq 1$	{III.13}
------------------	--	----------

Indice de Carr	$I_C = \frac{\rho_{tassée} - \rho_{versée}}{\rho_{tassée}} = 1 - \frac{1}{I_H} \leq 1$	{III.14}
----------------	--	----------



L'indice d'Hausner caractérise la compressibilité et la friction entre particules de la poudre. Quant à l'indice de Carr, il caractérise sa coulabilité. Les valeurs limites de ces indices et leurs significations sont présentées Tableau III-10.

Tableau III-10: Valeurs limites des indices d'Hausner et de Carr

Indices	Valeurs limites	Significations
Hausner	$1 < I_H < 1.2$	Légèrement compressible et cohésive
	$1.2 < I_H < 1.4$	Compressible et cohésive
Carr	$I_C < 15\%$	Bonne coulabilité
	$15\% < I_C < 25\%$	Moyenne coulabilité
	$I_C > 25\%$	Mauvaise coulabilité

Les indices d'Hausner et de Carr qualifient la capacité d'une poudre à se densifier par vibration ou par réarrangement extrinsèque (compressibilité) et rendent ainsi compte de l'état de friction entre les particules de poudre. Il est admis en MdP qu'un indice d'Hausner proche de 1 ou tout au moins inférieur à 1,19 (équivalent à  $I_C < 16\%$ ) indique une bonne coulabilité, une légère compressibilité et une faible friction interparticulaires [8]. Cela sous-entend que des particules lisses, de forme régulière et sphérique pourraient certainement convenir au procédé LBM.

L'ensemble des mesures citées ci-avant ont été effectuées sur les lots A et B de la poudre 42CD4 et sont présentées en Tableau III-11. Les poudres des lots A et B sont tout juste compressibles et cohésives et leurs coulabilités sont moyennes et sensiblement égales pour les deux lots. Ces résultats confirment les mesures effectuées au Hall Flowmeter (cf. paragraphe III.6.2).

Tableau III-11: Récapitulatif des valeurs de densité relative, de porosité et d'indices de la poudre 42CD4 pour les lots A et B

Poudre 42CD4	Densité relative [%]			Porosité [%]			Indice	
	versée	tassée	lit de poudre	poudre versée	poudre tassée	lit de poudre	Hausner	Carr [%]
Lot A	48	59	53,5	52	41	46,5	1,23	18,64
Lot B	52	64	58,0	48	36	42,0	1,23	18,75

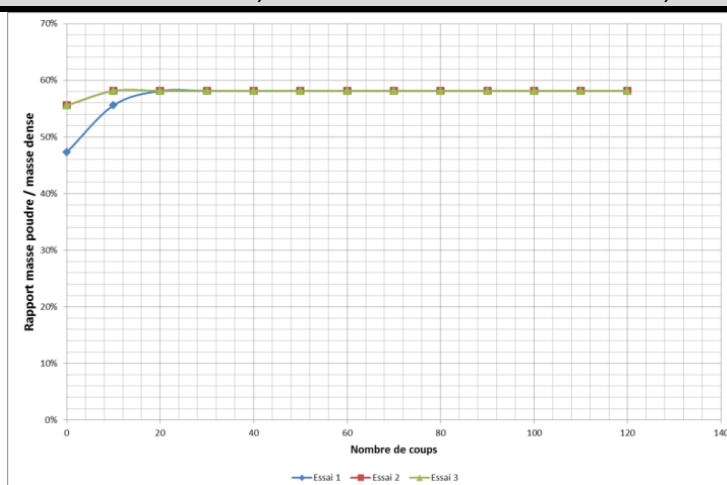


Figure III.17: Densité relative de la poudre 42CD4 (lot A)



#### III.6.5 MORPHOLOGIE / TOPOGRAPHIE DE SURFACE ET POROSITE INTRAPARTICULAIRE

Le granulomètre laser est un bon moyen pour obtenir la taille des particules de poudre. Néanmoins, cette technique ne permet pas de distinguer s'il s'agit de particules individuelles ou d'agglomérats. Qui plus est, cette même technique ne permet pas de renseigner sur la morphologie des particules de poudre, qui est très importante (Chapitre I). Ainsi, afin de visualiser la morphologie des particules individuelles, un microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé.

##### III.6.5.1 Observations au MEB

Les observations au MEB s'effectuent sur deux types d'échantillon préparé différemment, permettant d'obtenir des informations complémentaires sur la poudre.

La première préparation dite « Poudre déposée » (Figure III.18.a.), consiste à déposer délicatement la poudre sur un ruban adhésif double face, puis à souffler dessus pour éliminer les particules non adhérentes.

La seconde préparation dite « Poudre enrobée » (Figure III.18.b.), consiste à enrober la poudre dans de la résine puis à polir mécaniquement l'ensemble jusqu'à l'obtention d'un poli-miroir afin de permettre l'observation de pores intra-particulaires aussi bien en microscopie électronique à balayage qu'en microscopie optique. Toutefois, l'observation au MEB de la poudre enrobée demande un dépôt d'Or-Palladium d'épaisseur nanométrique sur la surface de l'échantillon poli ainsi que des ponts et une connexion en laque d'argent avec la platine du MEB. La laque d'argent a pour rôle l'évacuation des électrons à la masse pour éviter les effets de charge.



Figure III.18: Echantillon d'une poudre (a) déposée sur ruban adhésif pour une observation morphologique au MEB et (b) enrobée de résine puis polie pour une observation microstructurale des particules au MEB (dépôt Au-Pd + laque d'Ag)

### III.6.5.1.1 Poudre déposée sur ruban adhésif

L'observation au MEB de la poudre déposée fait ressortir les défauts présents en périphérie des particules. On peut constater que les particules des lots A et B ne sont pas parfaitement sphériques et présentent parfois des satellites à leur périphérie (Figure III.19.a. et c.). De plus, des particules élançées de forme ellipsoïdale sont plus présentes dans le lot A que dans le lot B. Ces particules difformes peuvent atteindre 80µm de long et 45µm de large (Figure III.19.a. et c.). Des particules très allongées parviennent à se retrouver dans la poudre après tamisage dès lors que leur largeur est inférieure à la maille du tamis. Le Tableau III-12 synthétise les observations morphologiques réalisées au MEB pour les lots A et B de la poudre 42CD4.

Tableau III-12: Récapitulatif des observations au MEB de la poudre déposée (Lots A et B)

Poudre 42CD4	Apparence	Taille	Conformité
Valeurs imposées par le CdC	Sphérique	5µm à 45µm	NOK/OK
Lot A	Particules sphériques Particules élançées Présence de satellites	Présence de particules élançées (grand axe supérieur à 70µm)	NOK
Lot B	Particules sphériques Présence de satellites	Conforme	OK

### III.6.5.1.2 Poudre enrobée de résine puis polie

La poudre enrobée permet l'observation des défauts intra-particulaires et en particulier la porosité de gaz occlus. Egalement, elle permet de révéler la microstructure des particules après attaque chimique.

Les analyses d'images de la poudre enrobée mettent en évidence une très faible porosité intra-particulaire avec un taux inférieur à 0,1% pour les lots A et B (Figure III.19.b. et d.). Certaines particules présentent une enveloppe externe due à la technique d'atomisation de la poudre (gangue, Figure III.19.b.). Le Tableau III-13 récapitule les observations issues du traitement d'images (stack de 540 clichés).

Tableau III-13: Récapitulatif des observations au MEB de la poudre enrobée

Poudre 42CD4	Porosité intra-particulaire	Conformité
Valeur imposée par le CdC	< 0,2%	NOK/OK
Lot A	< 0,1% (analyse d'images)	OK
Lot B	< 0,1% (analyse d'images)	OK

D'autres techniques permettent d'apprécier la porosité intra-particulaire, elles diffèrent selon la quantité à mesurer. Si la porosité fermée est inférieure à 1%, seul le pycnomètre à He se prête bien à la mesure. Au-delà de cette valeur de 1%, le pycnomètre liquide devient alors le moyen le plus approprié.

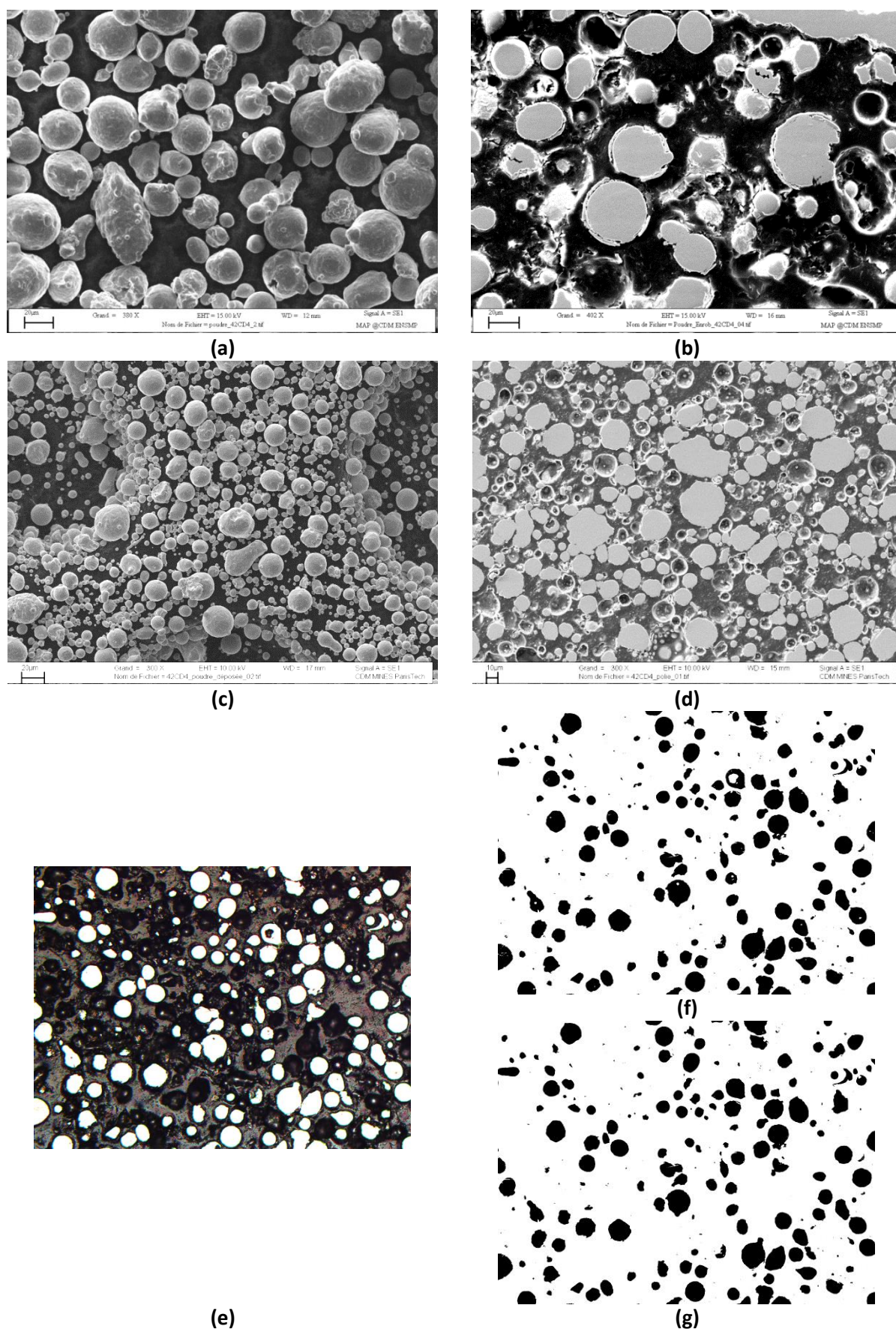


Figure III.19: Clichés MEB en mode SE de la poudre (a) déposée, (b) enrobée pour le lot A, (c) déposée, (d) enrobée pour le lot B et (e), (f) et (g) exemple des différentes étapes pour l'évaluation de la porosité par analyse d'images

L'échantillon de poudre enrobée permet également d'évaluer sa dureté au moyen d'un microduromètre. Cette dureté devrait être comparable à celle du matériau brut de LBM car son caractère trempé et métastable doit être proche de celui induit après atomisation. Des précautions sont toutefois nécessaires pour la mesure de la dureté. La particule de poudre pouvant pivoter sur elle-même, la mesure sera faussée si l'indentation n'est pas effectuée au centre de la particule. De plus, afin de limiter l'enfoncement de la particule dans la résine, les essais de microdureté doivent être effectués sous faible charge (50g) sur plusieurs particules (Tableau III-14).

Tableau III-14: Microdureté sous 50g de la poudre 42CD4 brute d'atomisation (Lots A et B)

Valeur	Moyenne	Ecart type
HV <sub>0,05</sub>	481	±51

### III.6.6 COMPOSITION CHIMIQUE ET STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA POUDRE (ANALYSES CDM)

#### III.6.6.1 Analyse EDS

L'analyse EDS s'effectue sur l'échantillon de poudre enrobée (Figure III.20 et Tableau III-15). Elle permet de contrôler la présence des éléments de la poudre de manière qualitative, permettant de vérifier qu'il s'agit bien de la matière commandée. Une analyse à la sonde de Castaing (WDS) permet, quant à elle, une quantification plus précise des éléments.

Il est d'usage de réaliser plusieurs pointés d'analyse EDS (1 pointé par particule, Figure III.20) et d'en calculer une moyenne et un écart type (Tableau III-15). En comparant avec la norme (Tableau III-4), on montre que seule la teneur en Mo est un peu trop élevée.

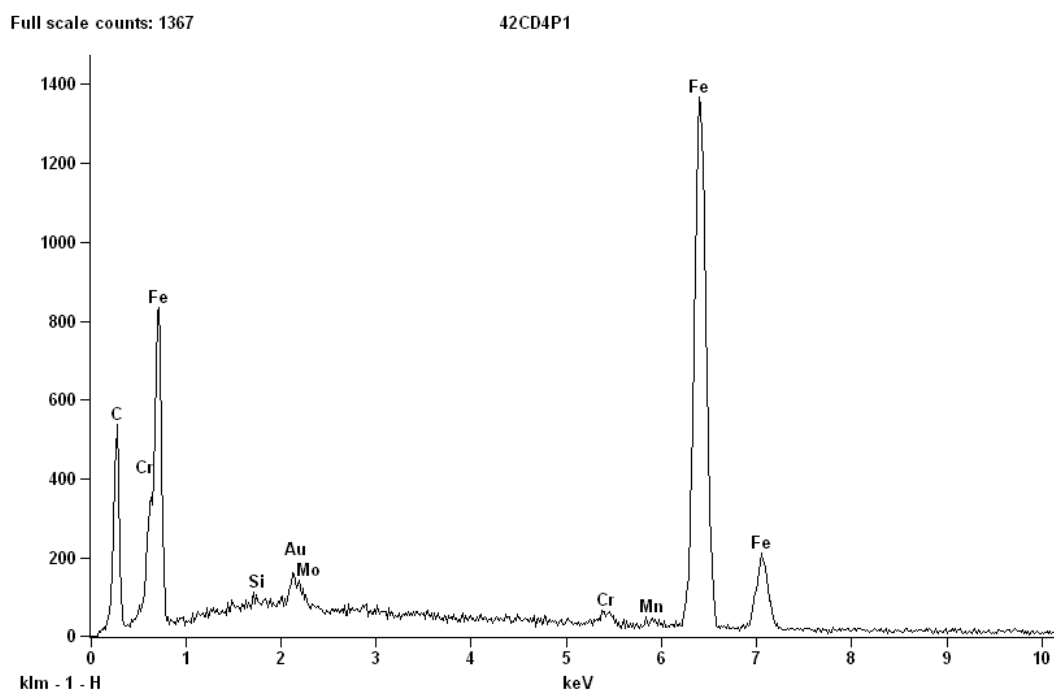


Figure III.20: Spectre EDS sur une particule de la poudre 42CD4



Tableau III-15: Analyse qualitative par EDS de la poudre 42CD4

Eléments	Weight %	Weight % (Error)	Atom %	Atom % (Error)
Si	0,20	+/- 0,06	0,40	+/- 0,13
Cr	0,95	+/- 0,13	1,02	+/- 0,14
Mn	0,88	+/- 0,21	0,89	+/- 0,22
Fe	97,57	+/- 1,10	97,46	+/- 1,10
Mo	0,40	+/- 0,27	0,23	+/- 0,16
Total	100,00		100,00	

#### III.6.6.2 Images X

La Figure III.21 (et l'Annexe D), montre les images X obtenues à la sonde de Castaing d'une particule individuelle de la poudre 42CD4. Ces images X indiquent la répartition spatiale et la concentration des éléments d'alliage dans la particule de poudre. Seuls, les éléments majeurs ont été ici considérés.

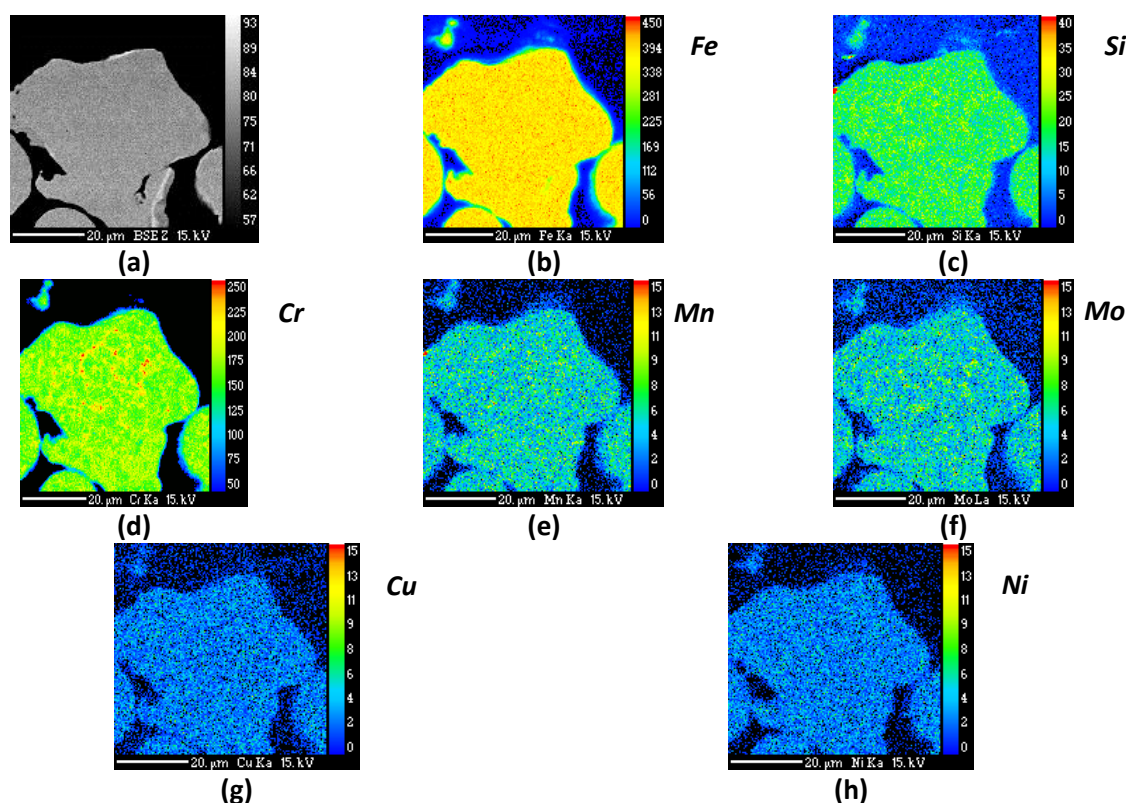


Figure III.21: Images X d'une particule isolée de la poudre 42CD4 : (a) image BSE (b) images X du Fer, (c) du Silicium, (d) du Chrome, (e) du Manganèse, (f) du Molybdène, (g) du Cuivre et (h) du Nickel

A la vue des images X de chaque élément, il est constaté une ségrégation chimique en Cr, Mo et Si. Le chrome et le molybdène étant deux éléments carburigènes, il se peut que dans ces zones ségrégées se soient formés des carbures. Cependant, les attaques chimiques n'ont pas permis de les révéler. Quoiqu'il en soit, cette ségrégation chimique démontre le caractère trempant du procédé d'atomisation et de l'alliage à haut taux de carbone. Ceci se trouve confirmé par la haute dureté mesurée (481HV pour la poudre comparé à 210HV pour le lingot), suggérant la formation de martensite.

### III.6.6.3 Analyse DRX

L'analyse de la poudre par diffraction des rayons X (DRX) permet la détermination de la structure cristallographique des phases formées et éventuellement de la présence d'une texture et de contraintes résiduelles [39]. On s'attend à ce que le spectre de DRX montre la présence de martensite (de structure quadratique ou tétragonale centrée) et d'austénite résiduelle (de structure CFC) non transformée à la trempe. Le Tableau III-16 répertorie le paramètre de maille ( $a$ ) pour les phases austénitique ( $\gamma$ ) et martensitique ( $\alpha'$ ). En DRX, la structure martensitique est associée à une structure cristalline CC de la ferrite car ( $\alpha$ ) et la martensite ( $\alpha'$ ) sont proches.

Tableau III-16: Paramètre de maille moyen pour les phases martensitique et austénitique

Phase martensitique (CC)			Phase austénitique (CFC)		
$d_{hkl}$ [Å]	Plan	$a$ [Å]	$d_{hkl}$ [Å]	Plan	$a$ [Å]
2,03128	110	2,8727	2,07391	111	3,5921
1,43535	200	2,8707	1,79734	200	3,5947
1,17176	211	2,8702	Moyenne de $a$		3,5934
1,01477	220	2,8702			
Moyenne de $a$		2,8709			

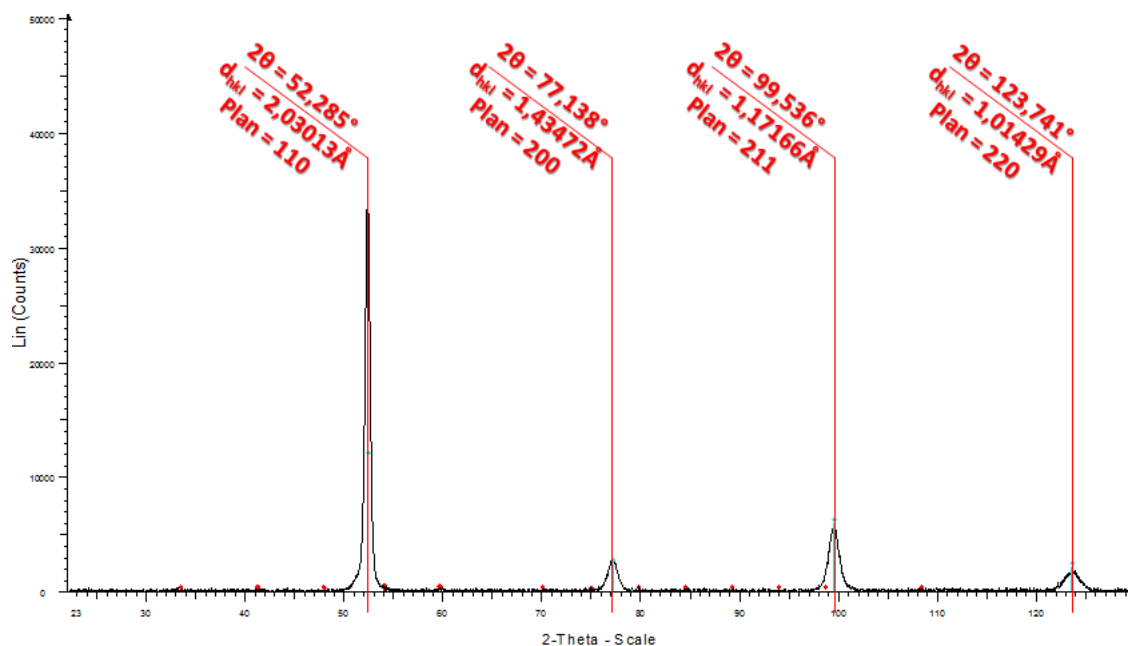


Figure III.22: Spectre DRX de la poudre d'acier 42CD4 (lot A)

Le spectre de DRX présenté en Figure III.22, montre quatre pics associés à un angle de diffraction  $2\theta$ . La connaissance de ces angles de diffraction et de la longueur d'onde associée à l'anode (cobalt,  $\lambda_{Co}=1,78897\text{Å}$ ) permet, par la relation de Bragg (relation {III.15}), de calculer les distances réticulaires ( $d_{hkl}$ ) associées à chaque pic (Tableau III-17).

$$2 * d_{hkl} * \sin(\theta_{hkl}) = n * \lambda_{anode} \quad \{\text{III.15}\}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \{\text{III.16}\}$$

Tableau III-17: Distance réticulaire associée à chaque pic présent sur le spectre de DRX

Angle 2θ [°]	d <sub>hkl</sub> [Å]	Plan	a [Å]
52,285	2,03013	110	2,8710
77,138	1,43472	200	2,8694
99,536	1,17166	211	2,8699
123,741	1,01429	220	2,8688

Le calcul des distances réticulaires permet donc de déduire que l'unique phase présente dans la poudre est la phase martensitique.

### III.6.7 TRANSFORMATIONS METALLURGIQUES PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE (ATD)

Une analyse thermique différentielle (ATD) a été menée sur la poudre d'acier 42CD4. Elle se compose de deux cycles l'un en deçà du solidus, de 25°C à 1 000°C à 10°C.min<sup>-1</sup> (Cycle 1) et l'autre au-delà du liquidus, de 25°C à 1 555°C à 10°C.min<sup>-1</sup> (Cycle 2) sous un balayage d'argon à 3L.h<sup>-1</sup> (Figure III.23).

Grâce à la comparaison des accidents thermiques de ces deux cycles, il est possible de distinguer les phénomènes liés au procédé d'atomisation et ceux liés au matériau lui-même et à sa composition chimique.

Trois pics exothermiques (marqués d'une flèche dans la zone orange) sont observables à la chauffe sur une plage de température de 200 à 700°C du cycle 1, et sont absents du cycle 2 (Figure III.23). Il s'agit donc de pics métastables liés au retour à l'équilibre de la poudre 42CD4. En effet, on peut supposer qu'entre 200 et 700°C, la ségrégation chimique et les contraintes résiduelles s'amenuisent. D'autres ATD sur d'autres poudres atomisées ont aussi mis en évidence ce phénomène : il s'agit des poudres C263 [36] et Inconel 718 [40].

Au-dessus de 700°C, trois séries de pics endothermiques sont observés à la chauffe. Ces mêmes séries de pics deviennent exothermiques au refroidissement. Ces pics peuvent être simples ou doubles (Figure III.23).

Le pic qui apparaît à la chauffe à 760°C (bande bleue) rend compte de la transformation eutectoïde (Pearlite → Austénite i.e.  $(\alpha + Fe_3C) \rightarrow \gamma$ ). Passé 1 000°C (Cycle 1), le refroidissement s'opère en deux événements successifs, l'un de faible amplitude se produisant à 850°C à la suite de la transformation  $\gamma' \rightarrow \alpha$  (c'est-à-dire au passage du transus  $\gamma$ ), l'autre, en deux pics de plus grande amplitude, le premier à 720°C et le second à 670°C suggérant respectivement une transformation perlitique  $\gamma' \rightarrow (\alpha + Fe_3C)$  et une transformation bainitique suite à une diffusion plus difficile des éléments d'alliage en substitution dans  $\gamma$  lors de l'abaissement de la température. La ferrite de la transformation bainitique se forme par cisaillement du réseau de l'austénite et germination selon les plans octaédriques de  $\gamma$  de sorte qu'il existe des relations cristallographiques entre  $\gamma$  et  $\alpha$ . Les carbures formés sont essentiellement des carbures de fer, le carbone étant le seul élément ayant un coefficient de diffusion suffisamment élevé dans ce domaine de température bainitique.

Au second cycle, l'évènement thermique qui apparaît à la chauffe vers 1 400°C et qui réapparaît vers 1 370°C au refroidissement (bande violette), souligne le passage au solidus de la poudre 42CD4 ( $\gamma \leftrightarrow L + \gamma$ ). Le dernier évènement thermique se produisant à la chauffe s'effectue en deux étapes : traversée de la ligne péritectique vers 1 490°C ( $\gamma \rightarrow L + \delta$ ) et passage au liquidus (bande verte) vers 1 520°C ( $\delta \rightarrow L$ ). Au refroidissement, la réaction péritectique n'est pas observée.

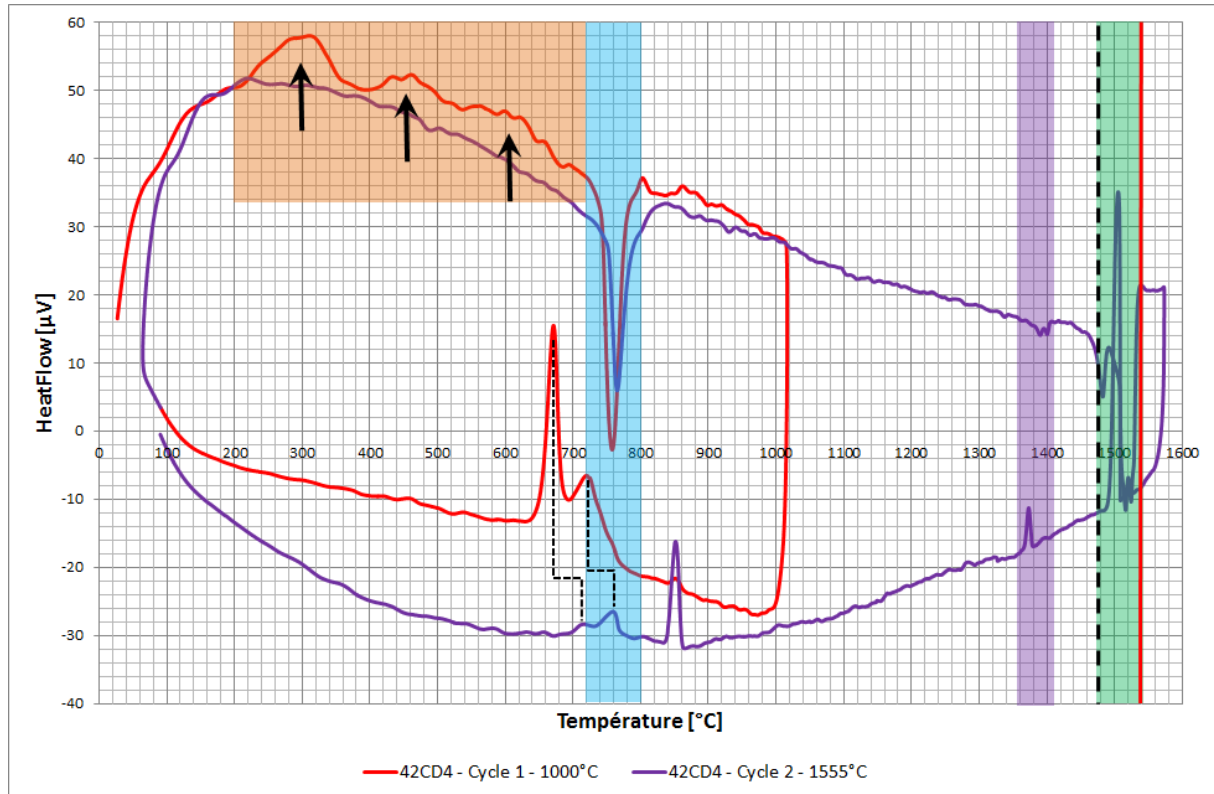


Figure III.23: Analyse ATD de la poudre 42CD4



#### **III.7 CONCLUSIONS**

L'atomisation au gaz d'un métal liquide est un procédé relativement complexe, permettant d'obtenir une poudre (matériau divisé). Lorsque ce procédé est parfaitement maîtrisé, la poudre obtenue est proche du cahier des charges imposé. La pulvérisation d'un jet liquide en fines gouttelettes fait appel à des phénomènes hydrodynamiques qui ne sont pas s'en rappeler les phénomènes intervenant lors de l'étude de la stabilité des bains liquides formés par LBM.

La poudre d'acier faiblement allié au chrome-molybdène désigné 42CD4 a été obtenue à partir d'un lingot fourni par Thyssen Krupp, lequel a été atomisé par Eramet. Le contrôle de la poudre a permis de montrer que les spécificités demandées ont quasiment été toutes remplies.

Après atomisation au gaz, la composition des particules de poudre, contrôlée par EDS et WDS, reste dans la fourchette de l'acier 42CD4, soulignant la faible contamination et évaporation lors du procédé de pulvérisation. De plus, en raison de sévères conditions de refroidissement associées à l'atomisation au gaz, les analyses DRX montrent que la poudre obtenue est presque totalement martensitique ce que confirme la dureté.

Pour rappel, le lot A est le lot de poudre ayant servi pour les essais paramétriques sur la Phénix PM100T du CdM. Le lot B est le lot de poudre ayant servi à la recherche paramétrique sur l'EOS M290 de l'IPC et à la fabrication d'inserts (démonstrateurs), répondant au niveau TRL5 du projet.

Les poudres du lot A et B présentent très peu de gaz occlus (porosité <0.1%) et sont relativement sphériques. Toutefois, ces 2 lots de poudre comportent des satellites. La poudre du lot A présente certaines particules ayant un rapport d'élancement assez important. De telles particules influencent les mesures effectuées par granulomètre laser, donnant une répartition de taille bien plus importante que celle espérée.

Les différentes études de coulabilité et de compacité montrent que pour assurer le bon écoulement de la poudre, il est nécessaire d'effectuer un étuvage des différents lots. Toutefois, la porosité moyenne du lit de poudre pour les 2 lots reste proche de 45% (46,5% pour le lot A et 42% pour le lot B). Cette porosité du lit de poudre permet de définir la hauteur de couche stable, nécessaire à l'étude paramétrique 1D (Chapitre IV)

Ces deux lots vont donc servir aux essais laser dans le but d'obtenir un matériau dense répondant au cahier des charges des démonstrateurs industriels pour un acier de plus haute conductivité thermique que l'acier Böhrer utilisé habituellement.

### III.8 BIBLIOGRAPHIE

- [1] Larousse, "Atomisation," *Dictionnaire de français*, Larousse, 2016. [Online]. Available: <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/atomisation/6136?q=atomisation#6114>.
- [2] A. J. Yule and J. J. Dunkley, *Atomization of melts for powder production and spray deposition*. 1994.
- [3] J. Dunkley, "Blown to atoms: how to make metal powders," *Met. Powder Rep.*, vol. 57, no. 11, pp. 18–19, 2002.
- [4] J. Masounave, F. G. Hamel, and C. Bathias, *Nouveaux matériaux métalliques et nouveaux procédés de fabrication*. Canada, 1987.
- [5] C. Tang, X. Yu, J. Chen, Q. Han, and K. Liu, "Preparation of titanium by electrochemical reduction of titanium dioxide powder in molten  $\text{SrCl}_2\text{--KCl}$ ," *J. Alloys Compd.*, vol. 684, pp. 699–706, Nov. 2016.
- [6] R. M. German, "Chapter three - Powder Fabrication," in *Powder metallurgy science*, Second Edition., Metal Powder Industries Federation, 1994, pp. 83–126.
- [7] P. Taubenblatt, "Chemical and Electrolytic Methods of Powder Production," in *ASM Handbook - Powder metal technologies and applications*, ASM International., vol. 7, 1998, pp. 67–71.
- [8] R. M. German, "Chapter two - Powder Characterization," in *Powder metallurgy science*, Second Edition., Metal Powder Industries Federation, 1994, pp. 28–81.
- [9] R. M. German, "Chapter ten - Compact Characterization," in *Powder metallurgy science*, Second Edition., Metal Powder Industries Federation, 1994, pp. 367–398.
- [10] J. Barralis and G. Maeder, "Poudres métalliques," in *Précis de métallurgie Elaboration, Structure-Propriétés, Normalisation*, Nathan, 2005, pp. 151–153.
- [11] R. M. German, "Chapter five - Tailoring Powders for Shaping and Consolidation," in *Powder metallurgy science*, Second Edition., Metal Powder Industries Federation, 1994, pp. 157–190.
- [12] L. Yin and M. I. Jones, "Synthesis of ZrN powders by aluminum-reduction nitridation of  $\text{ZrO}_2$  powders with  $\text{CaCO}_3$  additive," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 3, pp. 3183–3189, Feb. 2017.
- [13] AFNOR, "NF EN ISO 3252 Métallurgie des poudres - Vocabulaire," 2000.
- [14] S. Kumar, "Selective Laser Sintering/Melting," in *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, 2014, pp. 93–134.
- [15] R. Metz *et al.*, "Nitrogen spray atomization of molten tin metal: Powder morphology characteristics," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 189, no. 1–3, pp. 132–137, Jul. 2007.
- [16] M. J. Tobar, J. M. Amado, J. Montero, and A. Yáñez, "A Study on the Effects of the Use of Gas or Water Atomized AISI 316L Steel Powder on the Corrosion Resistance of Laser Deposited Material," *Phys. Procedia*, vol. 83, pp. 606–612, 2016.
- [17] G. Cipolloni, M. Pellizzari, A. Molinari, M. Hebda, and M. Zadra, "Contamination during the high-energy milling of atomized copper powder and its effects on spark plasma sintering," *Powder Technol.*, vol. 275, pp. 51–59, May 2015.
- [18] L. Achelis and V. Uhlenwinkel, "Characterisation of metal powders generated by a pressure-gas-atomiser," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 477, no. 1–2, pp. 15–20, Mar. 2008.
- [19] W. J. Huppmann and K. Dalal, *Metallographic atlas of powder metallurgy*. Freiburg, Germany, 1986.
- [20] M. Durand-Charre, "Chapitre 17 - Les aciers peu alliés," EDP sciences., 2012, pp. 299–310.
- [21] Worldsteel Association, "Steel statistical Yearbook." 1978.
- [22] Worldsteel Association, "Steel statistical Yearbook." 1989.
- [23] Worldsteel Association, "Steel statistical Yearbook." 1999.
- [24] Worldsteel Association, "Steel statistical Yearbook." 2016.
- [25] T. Harada and H. Tanaka, "Future steelmaking model by direct reduction technologies," *ISIJ Int.*, vol. 51, no. 8, pp. 1301–1307, 2011.
- [26] "Les aciers non alliés," *Tech. L'ingénieur*, no. TBA1048.
- [27] AFNOR, "NF EN ISO 10200 Définition et classification des nuances d'acier," 2000.

- [28] J. Barralis and G. Maeder, "Aciers non alliés et aciers alliés," in *Précis de métallurgie Elaboration, Structure-Propriétés, Normalisation*, Nathan, 2005, pp. 50–58.
- [29] M. Durand-Charre, "Chapitre 3 - Les phases importantes dans les aciers," EDP sciences., 2012, pp. 35–44.
- [30] AFNOR, "NF EN 10083-1 Aciers pour trempe et revenu - Partie 1 : conditions techniques générales de livraison," 2006.
- [31] A. Schrader and A. Rose, *De ferri metallographia - II Structure des aciers*, vol. 2. Verlag Stahleisen M.B.H, 1966.
- [32] AFNOR, "NF EN ISO 4490 Poudres métalliques - Détermination du temps d'écoulement au moyen d'un entonnoir calibré (appareil de Hall)," 2014.
- [33] AFNOR, "NF EN ISO 3953 Poudres métalliques - Détermination de la masse volumique après tassement," Mai 2011.
- [34] R. J. Carr, "Evaluating Flow Properties of Solids," *Chem. Eng.*, pp. 163–168, Jan. 1965.
- [35] H. H. Hausner, "Friction Conditions in a Mass of Metal Powder," *Int J Powder Met*, vol. 3, no. 4, pp. 7–13, Oct. 1967.
- [36] T. Vilaro, "Fabrication directe de pièces aéronautiques et spatiales en Nimonic 263 et A360 par le procédé de fusion sélective par laser: approche thermique, microstructurale et mécanique," Mines Paristech, 2011.
- [37] E. Shaker, "Discussion privée."
- [38] L. Moniz, "Fabrication additive de pièces céramiques à haute performance (fusion laser sélective SLM)," Mines Paristech, 2019.
- [39] J. Barralis and G. Maeder, "Structure cristalline des métaux et alliages," in *Précis de métallurgie Elaboration, Structure-Propriétés, Normalisation*, Nathan, 2005, pp. 16–26.
- [40] J. Maisonneuve, "Fabrication directe de pièces aéronautiques en TA6V et IN718: projection et fusion sélective par laser," Mines Paristech, 2008.

## IV. Essais laser sur lit de poudre 42CD4

*La production par LBM de formes géométriques complexes, nécessite la connaissance d'une paramétrie « stable » produisant des pièces saines. Autrement dit, il est nécessaire d'optimiser un ensemble de paramètres dont la puissance laser ( $P$ ), la vitesse de balayage du scanner ( $V$ ), la hauteur de couche consolidée désirée ( $\Delta Z_{\text{piston}}$ ) ainsi que la stratégie de balayage.*

*Pour les matériaux disponibles auprès des fabricants de machines, ces paramètres sont fournis avec leur poudre prête à l'emploi. Dans le cas d'une poudre non fournie par eux (matériau ou granulométrie spécifique), la paramétrie de fabrication n'est pas disponible. L'obtention de pièces denses à partir d'une poudre d'un matériau non usuel (42CD4) en vue de son utilisation industrielle, passe donc par une étude paramétrique. Cette recherche paramétrique se divise en 3 étapes : monocordons 1D, objets 2D (draps et murs) et objets 3D (cubes). Elle permet à chaque étape de mettre en avant la stabilité géométrique d'un V.E.R. de la pièce en fonction des différents paramètres du procédé.*

*La première étape consiste en une recherche de paramétries ( $P$ - $V$ - $\Delta Z_{\text{piston}}$ ) stables via l'étude dimensionnelle et morphologique des mono-cordons (1D), éléments fondamentaux de toute construction par LBM. Durant cette étape, deux types d'expériences ont été menés. La première expérimentation, appelée « manip plat », correspond à une recherche paramétrique classique permettant la variation de la puissance et de la vitesse suivant une hauteur de poudre fixée et égale à  $\Delta Z_{\text{piston}}$ . La seconde, appelée « manip coin », permet en une fois de faire varier la hauteur de poudre pour différents couples ( $P$ ,  $V$ ). Au cours de l'étude, deux machines LBM ont été utilisées. Leur comparaison passera par la confrontation des résultats de la « manip plat ». Ces différentes expériences permettent d'obtenir des zones de validité paramétrique, servant à la construction de formes 2D.*

*La seconde étape consiste en l'étude de surfaces (2D) horizontales (draps) et verticales (murs), grâce aux paramétries révélées par l'étude 1D. Dans le cas des draps, il est recherché le taux de recouvrement à appliquer pour fusionner une surface sans défaut. Dans le cas des murs, l'étude porte sur la capacité à produire une paroi la plus fine et la plus rectiligne possible.*

*Enfin, la troisième et dernière étape consiste en la réalisation de cubes 3D, par superposition de surfaces 2D. Le but étant de connaître la stratégie de fabrication pour des zones volumineuses, en vue de l'obtention d'objets denses aux formes géométriques complexes.*

<b>IV.</b>	<b>ESSAIS LASER SUR LIT DE POUDRE 42CD4 .....</b>	<b>101</b>
IV.1	TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	103
IV.1.1	Figures.....	103
IV.1.2	Tableaux.....	105
IV.2	DEFINITIONS.....	107
IV.2.1	Abréviations utilisées .....	107
IV.2.2	Symboles utilisés .....	107

IV.3	PROCÉDÉ DE FUSION LASER, (LASER BEAM MELTING) .....	109
IV.3.1	<i>Précisions sur le procédé et les moyens utilisés</i> .....	109
IV.3.1.1	Paramètres du 1 <sup>er</sup> ordre .....	112
IV.3.1.2	Paramètres du 2 <sup>ème</sup> ordre.....	114
IV.4	MONO-CORDONS 1D.....	115
IV.4.1	<i>Analyse morphologique et dimensionnelle des cordons</i> .....	116
IV.4.1.1	Méthodologie et critères de stabilité .....	116
IV.4.1.2	Continuité .....	118
IV.4.1.3	Rectitude .....	118
IV.4.1.4	Erasage ou meulage du cordon .....	119
IV.4.1.5	Projection de billes fondues et éjections de particules .....	120
IV.4.1.6	Mesure des hauteurs de cordons et du lit de poudre .....	121
IV.4.2	<i>Essais laser à hauteur de poudre constante sur plateau horizontal, « manip plat »</i> .....	122
IV.4.2.1	Méthode expérimentale.....	122
IV.4.2.2	Paramétries retenues selon le critère de continuité .....	123
IV.4.3	<i>Analyse des sections transversales des cordons et bains : typologie des bains</i> .....	126
IV.4.4	<i>Interaction laser – lit de poudre</i> .....	131
IV.4.4.1	Multi-réflexions et volume d'interaction.....	131
IV.4.4.2	Phénomène de dénudation .....	131
IV.4.4.3	Anisotropie de retrait .....	132
IV.4.4.4	Stabilité de mise en couche et de construction : modèle de consolidation du cordon .....	134
IV.4.4.5	Morphologie du bain liquide .....	137
IV.4.4.6	Conclusion .....	143
IV.4.5	<i>Essais laser à hauteur de poudre variable sur plateau incliné, « manip coin »</i> .....	145
IV.4.5.1	Méthode expérimentale.....	145
IV.4.5.2	Essais laser.....	148
IV.4.5.3	Conclusion .....	155
IV.4.6	<i>Essais laser sur machine EOS M290</i> .....	157
IV.4.6.1	Comparaison du domaine de stabilité entre machine Phénix PM100T et machine EOS M290 .....	157
IV.4.6.2	Conclusion .....	159
IV.5	DRAPS ET MURS 2D .....	162
IV.6	GEOMETRIES 3D .....	166
IV.6.1	<i>Recherche paramétrique : cubes 3D</i> .....	166
IV.6.2	<i>Contrôle de la porosité des cubes</i> .....	167
IV.6.3	<i>Cubes en 42CD4 obtenus par LBM</i> .....	169
IV.6.4	<i>Démonstrateurs finaux : inserts</i> .....	170
IV.7	CONCLUSIONS.....	172
IV.8	BIBLIOGRAPHIE .....	173

## IV.1 TABLE DES ILLUSTRATIONS

### IV.1.1 FIGURES

Figure IV.1: Systèmes d'étalement de la poudre : (a) système à rouleau disponible sur la machine PM100T de Phenix Systems, (b) système à lame disponible sur la machine M290 de la société EOS .....	109
Figure IV.2: (a) Défaut d'irisation constaté avec la machine Phénix PM100T du Centre des Matériaux et (b) défauts de sillons observés avec la machine EOS M290 de IPC .....	110
Figure IV.3: Etapes de fabrication couche après couche par procédé LBM : (1) descente du piston de fabrication, (2) montée du piston d'alimentation, (3) étalement de la poudre par le rouleau et (4) lasage de la poudre étalée .....	110
Figure IV.4: Iso-porosités moyennes de pièces cylindriques (à gauche) et iso-flux de gaz protecteur (à droite) pour différentes entrées de gaz [1] .....	111
Figure IV.5: Formes cylindriques réalisées avec 4 paramétries différentes notées (1, 2, 3 et 4) et une même stratégie d'empilement $[0^\circ-90^\circ]$ avec aller – retour du faisceau laser : Impact de la direction du gaz protecteur sur la fabrication de cylindres positionnés (a) parallèlement et (b) perpendiculairement au sens d'écoulement du gaz protecteur [2] .....	111
Figure IV.6: Impact de la position des surfaces à laser sur la qualité de la matière lasée en fonction de la stratégie de balayage, de l'entrée et du flux d'argon : (a) Particules projetées, non refusionnées par laser, n'altérant en rien la qualité du lasage, (b) particules projetées refusionnées par laser modifiant la qualité du lasage.....	112
Figure IV.7: Caustique du laser : (a) profil Gaussien ou $TEM_{00}$ , (b) passage d'un $TEM_{00}$ à un $TEM_{10}$ faisant apparaître un point de plus forte intensité, visible sur l'analyse du faisceau [11] .....	114
Figure IV.8: (a) Observation de l'aspect extérieur du cordon au microscope optique (poudre 42CD4 sur substrat en 42CD4) et (b) cotation de la section transversale d'un mono-cordon 1D.....	116
Figure IV.9: Défaut de rectitude, vaguelette ou épi de matière sur substrat sablé en 42CD4 : (a) observation au microscope optique en mode "Dark Field", (b) observation du cordon à $60^\circ$ par rapport à la normale au substrat sablé avec une loupe binoculaire (phénomène de « humping »).....	118
Figure IV.10: Exemple d'un cordon continu en 42CD4 lasé sur un substrat de même nature.....	119
Figure IV.11: Défaut de rectitude, vaguelette ou épi de matière sur substrat sablé en 42CD4 : (a) observation au microscope optique en mode "Dark Field", (b) observation du cordon à $60^\circ$ avec une loupe binoculaire.....	119
Figure IV.12: Meulage du cordon en 42CD4 après passage du rouleau de mise en couche : (a) observation au microscope optique en mode "Dark Field", (b) observation du cordon à $60^\circ$ avec une loupe binoculaire .....	119
Figure IV.13: Défaut de projection de billes fondues à partir du bain et d'éjection de particules de poudre à partir du lit de poudre : (a) observation au microscope optique en mode "Dark Field", (b) observation du cordon à $60^\circ$ avec une loupe binoculaire et (c) éjections de particules de la taille de la poudre observées au MEB.....	120
Figure IV.14: (a) Photo du profilomètre du Centre des Matériaux, AltiSurf 500, (b) profil transversal du cordon et (c) profil longitudinal du cordon (Puissance= 50W, Vitesse = 50 mm/s, incrément du piston = $30\mu\text{m}$ ) .....	121
Figure IV.15: Principe des essais lasers à trois valeurs distinctes de $\Delta Z_{\text{poudre}}$ ( $\Delta Z_1$ , $\Delta Z_2$ et $\Delta Z_3$ ) à partir du même plateau plat : $\Delta Z_1=1*\Delta Z_{\text{piston}}$ , $\Delta Z_2=2*\Delta Z_{\text{piston}}$ et $\Delta Z_3=3*\Delta Z_{\text{piston}}$ .....	122
Figure IV.16: Continuité des mono-cordons réalisés avec un plateau plan pour une épaisseur de poudre de : (a) $30\mu\text{m}$ , (b) $60\mu\text{m}$ (c) $90\mu\text{m}$ et (d) zones de validité après superposition des domaines de continuité pour plusieurs $\Delta Z_{\text{poudre}}$ .....	125
Figure IV.17: Présence de pores de gaz occlus dans un bain en 42CD4 réalisé à $P=150\text{W}$ , $V=150\text{mm.s}^{-1}$ et $\Delta Z_{\text{poudre}}=30\mu\text{m}$ (phénomène de « keyhole ») .....	126
Figure IV.18: Différentes formes de bain pour la typologie T $\psi$ .....	128

Figure IV.19: Différentes formes de bain pour la typologie TY.....	128
Figure IV.20: Typologie de la section de bain pour chaque paramétrie en fonction de la hauteur de couche demandée : (a) 30 $\mu$ m et (b) 60 $\mu$ m .....	129
Figure IV.21: Largeur de cordon en fonction de la vitesse de balayage pour une épaisseur de poudre de (a) 30 $\mu$ m et (b) 60 $\mu$ m .....	130
Figure IV.22: Multi-réflexions du faisceau laser dans un lit de poudre [13] .....	131
Figure IV.23 : (a) Schématisation du lasage d'un lit de poudre par Gusarov et al. [14] fonction de la cinétique de consolidation du bain et (b) formation d'un cordon en 42CD4 après lasage d'un lit de poudre ( $P=50W$ , $V=50mm.s^{-1}$ et $\Delta Z_{poudre}=30\mu m$ ) .....	132
Figure IV.24: Schématisation des différents retraits possibles que peut prendre un cordon où $\Delta Z$ et $\Delta X$ désignent des valeurs négatives ou positives [12].....	133
Figure IV.25: Hauteur de poudre réellement lasée après une seconde mise en couche.....	134
Figure IV.26: Estimation des hauteurs de poudre lasée et des hauteurs de cordon pour différents retraits axiaux ( $\Delta Z_{piston}=30\mu m$ ) : (a) et (c) cas du retrait positif (densification axiale), (b) et (d) cas du retrait négatif (gonflement axial).....	136
Figure IV.27: Angles de mouillage ( $\theta$ ) et de dilution ( $\alpha$ ) pour une section de bain approximée par deux arcs de cercle : (a) mesure de $\theta$ et (b) mesure de $\alpha$ .....	137
Figure IV.28: Schématisation de la section d'un bain constitué (a) d'une calotte supérieure d'angle de mouillage, $\theta$ et (b) d'une calotte inférieure d'angle de dilution, $\alpha$ . ....	138
Figure IV.29: Schématisation de la section de la zone refondue d'un bain de type TY .....	140
Figure IV.30: Evolution de l'angle (a) de dilution $\alpha$ en fonction de $Re_{ZR}$ , (b) de mouillage $\theta$ en fonction de $Re_{cordon}$ et (c) approximation de la valeur de K pour l'évolution de $\alpha$ de la typologie TY .....	141
Figure IV.31: Abaque présentant l'évolution de $Re_{ZR}$ en fonction de (a) $Re_{cordon}$ et (b) $Re_{bain}$ (cas de la manip plat) .....	142
Figure IV.32: Schéma de principe de la « manip coin » .....	145
Figure IV.33: (a) Plateau incliné avec poudre, en cours de mesure au profilomètre optique, (b) relevé de la hauteur du lit de poudre et de celle du cordon par rapport au substrat (ligne de base).....	146
Figure IV.34: Observations de cordons (a, c) avec et (b, d) sans poudre afin de contrôler la qualité du cordon et comprendre quels sont les défauts présents sur et de part et d'autre du cordon .....	147
Figure IV.35: Continuité des mono-cordons réalisés sur plateau incliné comparé à ceux réalisés sur plateau plan pour une puissance de (a) 50W, (b) 100W, (c) 150W et (d) 165W.....	149
Figure IV.36: Domaines de continuité des cordons réalisés sur plateau incliné et définis par la hauteur de poudre en fonction de (a) la vitesse de balayage, (b) l'énergie linéique (c) le temps d'interaction et (d) la puissance du laser.....	150
Figure IV.37: Superposition des domaines de continuité des cordons obtenus à la fois sur plateaux incliné et plan pour des puissances laser allant de 100 à 165W, les limites entre domaines étant définies par une hauteur de poudre en fonction de (a) la vitesse de balayage, (b) l'énergie linéique et (c) le temps d'interaction .....	152
Figure IV.38: Largeur d'interaction en fonction de la hauteur de poudre .....	153
Figure IV.39: (a) Schématisation des mouvements de Marangoni pour différents cas de tensions de surface, 1 représente le centre du bain de fusion et 2 le bord [3], (b) modélisation des mouvements de Marangoni le long de l'axe de déplacement du laser [21] .....	154
Figure IV.40: Evolution de la section du bain ( $P=100W$ , $V=100mm.s^{-1}$ ) dans le cas d'une « manip coin » pour une hauteur de poudre de (a) 35 $\mu$ m, (b) 62 $\mu$ m et (c) 101 $\mu$ m .....	155
Figure IV.41: Comparaison entre « manip coin » et « manip plat » pour (a) $H_{app}$ , (b) $e_{app}$ et (c) $H_{ZR}$ , en fonction de l'énergie volumique $E_{v1}$ (d) abaque des rapports d'élancement pour les bains des cordons réalisés avec la « manip coin ».....	156
Figure IV.42: Résultats comparatifs sur plateau plan entre une machine Phenix PM100T et EOS M290 pour une hauteur de poudre de (a) 30 $\mu$ m et (b) 60 $\mu$ m .....	158

Figure IV.43: Cartographies Puissance – Vitesse de balayage dans lesquelles sont représentées les différentes typologies des bains pour une épaisseur de poudre de (a) 30 $\mu$ m et (b) 60 $\mu$ m. puis (c) abaque des rapports d'élancement pour les bains réalisés sur la machine EOS M290 .....	160
Figure IV.44: Comparaison entre Phenix PM100T et EOS M290 de la largeur apparente du cordon en fonction de la vitesse de balayage pour une épaisseur de poudre de (a) 30 $\mu$ m et (b) 60 $\mu$ m et de la largeur (c) et hauteur (d) du bain en fonction de l'énergie volumique .....	161
Figure IV.45: Surfaces 2D en 42CD4 réalisées par LBM : (a) « draps », (b) « murs » .....	162
Figure IV.46: Définition de l'écart vecteur entre 2 cordons juxtaposés .....	162
Figure IV.47: Stratégies de balayage pour la réalisation de surface 2D : (a) balayage unidirectionnel (aller simple) (b) balayage bidirectionnel (aller – retour) .....	163
Figure IV.48: Bordures des surfaces suivant les différentes stratégies employées : (a) unidirectionnelle et (b) bidirectionnelle.....	164
Figure IV.49: (a) Surface lisse ne présentant aucune brûlure, (b) Surface présentant une zone brûlée, parsemée d'escarbilles, (c) lasage normal, (d) rencontre d'un défaut (étincelles plus brillantes) et (e) lasage normal .....	165
Figure IV.50: Différentes stratégies d'empilement de couches avec une rotation de (a) 90° et de (b) 180° par rapport à la couche précédente et (c) principe d'un empilement en quinconce .....	166
Figure IV.51: Cubes en 42CD4 réalisés avec 4 paramétries (PV1, PV2, PV3, PV4) et 3 stratégies (S1, S2, S3) .	167
Figure IV.52: (a) Section transverse d'un cube au microscope optique dont la porosité est estimée par analyse d'images à 2,5% et (b) effet de la stratégie de balayage sur la porosité totale ( $\leq 0,5\%$ ) évaluée par méthode des 3 pesées .....	168
Figure IV.53: Observation au MEB après attaque au Nital 2%, pendant 1s, de plusieurs bains (a) et d'un bain (b) d'un cube en 42CD4 lasée avec une stratégie bidirectionnelle et une rotation de 90° d'une couche à l'autre puis observation de plusieurs bains (c) et d'un bain (d) d'un cube en 42CD4 lasée avec une stratégie bidirectionnelle et une rotation de 67° d'une couche à l'autre.....	169
Figure IV.54: Inserts de démonstration réalisés en poudre de 42CD4 sur machine EOS M290 .....	170
Figure IV.55: Exemples de supports utilisés dans le cas de la fabrication de pièces complexes et élancées, [22] .....	170
Figure IV.56: (a) Evaluation de l'angle minimal de contre-dépouille, (b) supports treillis et angle de contre-dépouille acceptable et (c) modification de la géométrie de la pièce afin de surmonter la faible contre-dépouille.....	171

#### IV.1.2 TABLEAUX

Tableau IV-1: Récapitulatif des différents critères de stabilité appliqués au choix des paramétries (P,V) .....	117
Tableau IV-2: Ensemble des paramétries laser (P, V) utilisées pour les mono-cordons (machine Phénix PM100T) .....	123
Tableau IV-3: Paramétries (P, V) retenues selon le critère de continuité pour un $\Delta Z$ poudre allant de 30 à 90 $\mu$ m .....	124
Tableau IV-4: Typologie des cordons et des bains réalisés à partir d'un substrat dense surmonté d'un lit de poudre .....	127
Tableau IV-5: Nombre de couches minimum obtenues avec un retrait axial de 50% .....	135
Tableau IV-6: Typologie en fonction de $\theta$ et $Re_{\text{cordon}}$ .....	143
Tableau IV-7: Typologie en fonction de $\alpha$ et $Re_{\text{ZR}}$ .....	143
Tableau IV-8: Typologie et dilution associée .....	143
Tableau IV-9: Caractéristiques et évolutions de la typologie des bains.....	144
Tableau IV-10: Paramétries laser (P, V) utilisées pour la « manip coin ».....	148
Tableau IV-11: Paramétries utilisées pour les essais sur machine EOS M290.....	157
Tableau IV-12: Paramétries utilisées pour les essais 2D (cas d'un $\Delta Z_{\text{piston}}=30\mu\text{m}$ ) .....	159



Tableau IV-13: Paramétries utilisées pour les surfaces 2D dans le cas d'un déplacement de piston de 30µm .....	164
Tableau IV-14: Paramétries retenues pour la réalisation des essais 3D .....	165
Tableau IV-15: Stratégies de balayage retenues pour l'étude des traitements thermiques et la réalisation d'inserts.....	168

## IV.2 DEFINITIONS

### IV.2.1 ABREVIATIONS UTILISEES

Abréviation	Définition
CFAO	Conception et Fabrication Assistées par Ordinateur
LBM	Laser Beam Melting
SLM	Selective Laser Melting (LBM)
$T\alpha$	Typologie $\alpha$
$T\vartheta$	Typologie $\theta$
$T\Upsilon$	Typologie $\Upsilon$
$T\psi$	Typologie $\psi$
$T\Omega$	Typologie $\Omega$
ZAT	Zone Affectée Thermiquement

### IV.2.2 SYMBOLES UTILISES

Symbole	Désignation	Unité
$Dil$	Dilution du cordon dans le substrat	-
$e_{app}$	Largeur apparente du cordon	$[\mu m]$
$e_{int}$	Largeur d'interaction	$[\mu m]$
$E_l$	Energie linéique	$[J.mm^{-1}]$
$E_s$	Energie surfacique	$[J.mm^{-2}]$
$E_v$	Energie volumique	$[J.mm^{-3}]$
$E_{vect}$	Ecart vecteur	$[\mu m]$
$H_{app}$	Hauteur apparente du cordon	$[\mu m]$
$H_{ZAT}$	Hauteur de la zone affectée thermiquement	$[\mu m]$
$H_{ZR}$	Hauteur de la zone refondue	$[\mu m]$
$I$	Intensité laser	$[W.mm^{-2}]$
$m_1$	Masse à sec dans l'air de l'échantillon	$[g]$
$m_2$	Masse humide de l'échantillon	$[g]$
$m_3$	Masse de l'échantillon immergé	$[g]$
$P$	Puissance	$[W]$
$P_f$	Porosité fermée dans l'échantillon	-
$P_o$	Porosité ouverte dans l'échantillon	-
$P_t$	Porosité totale dans l'échantillon	-
$RA$	Retrait axial	-
$R_{app}$	Rayon du cercle circonscrit à la zone apparente	$[\mu m]$
$Re_{bain}$	Facteur de forme du bain	-
$Re_{cordon}$	Rapport d'élanement du cordon	-
$Re_{ZR}$	Rapport d'élanement de la zone refondue	-
$RR$	Retrait radial	-
$R_{ZR}$	Rayon du cercle circonscrit à la zone refondue	$[\mu m]$
$V$	Vitesse de balayage du laser	$[mm.s^{-1}]$
$\alpha$	Angle de dilution	$[^\circ]$
$\Delta Z_{piston}$	Pas de déplacement du piston	$[\mu m]$

#### IV. Essais laser sur lit de poudre 42CD4

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
$\Delta Z_{poudre}$	Hauteur de poudre	[ $\mu\text{m}$ ]
$\theta$	Angle de mouillage ou de contact	[°]
$\rho_{liquide}(\vartheta)$	Masse volumique du liquide à température $\theta$ de la pièce plongée dans le liquide	[ $\text{g.cm}^{-3}$ ]
$\rho_{th}$	Masse volumique théorique du matériau	[ $\text{g.cm}^{-3}$ ]
$\tau_R$	Taux de recouvrement	-
$\Phi_L$	Diamètre du laser	[ $\mu\text{m}$ ]
$\psi$	Facteur d'anisotropie de retrait ou de consolidation	-

### IV.3 PROCÉDÉ DE FUSION LASER, (LASER BEAM MELTING)

#### IV.3.1 PRECISIONS SUR LE PROCÉDÉ ET LES MOYENS UTILISÉS

Au cours du projet, les essais lasers ont pu être menés sur plusieurs machines utilisant le procédé Laser Beam Melting. Les différentes machines (Phénix PM100T et EOS M290) possèdent un laser Yb :YAG dont la longueur d'onde d'émission du rayonnement est de  $1,07\mu\text{m}$ . Elles diffèrent par le système d'étalement de la poudre et le diamètre du laser. La machine Phenix PM100T utilise un rouleau (Figure IV.1.a.), tandis que la machine EOS M290 utilise un système à lame pour niveler le dépôt de poudre (Figure IV.1.b.).



(a)



(b)

Figure IV.1: Systèmes d'étalement de la poudre : (a) système à rouleau disponible sur la machine PM100T de Phenix Systems, (b) système à lame disponible sur la machine M290 de la société EOS

Ces systèmes de mise en couche peuvent s'user et ainsi dégrader le lit de poudre avec un impact plus ou moins fort sur la qualité de la fabrication. Dans le cas d'une usure du rouleau, il est possible de voir apparaître une irisation (Figure IV.2.a.) à la surface du lit de poudre dû aux champs électromagnétiques générés par le contact entre le rouleau de carbure cémenté et la poudre.

Ce problème d'irisation a été rencontré lors des essais lasers sur le 42CD4 et le WC-Co. Afin de contourner ce problème, il a été nécessaire de pratiquer d'une part un changement du sens de rotation afin que l'irisation intervienne sur une zone non lasée, et d'autre part un blocage de la rotation afin que l'étalement de la poudre soit assuré par l'arête de la rainure du rouleau (Figure IV.1.a.).

Pour le système d'étalement à lame, il est possible que la poudre s'y agglomère ou qu'elle s'use, créant des sillons sur le lit de poudre, néfastes pour le bon déroulement du procédé (Figure IV.2.b.). En effet, ces sillons induisent soit un manque ou un surplus de poudre, pouvant entraîner un défaut localisé sur la surface lasée.

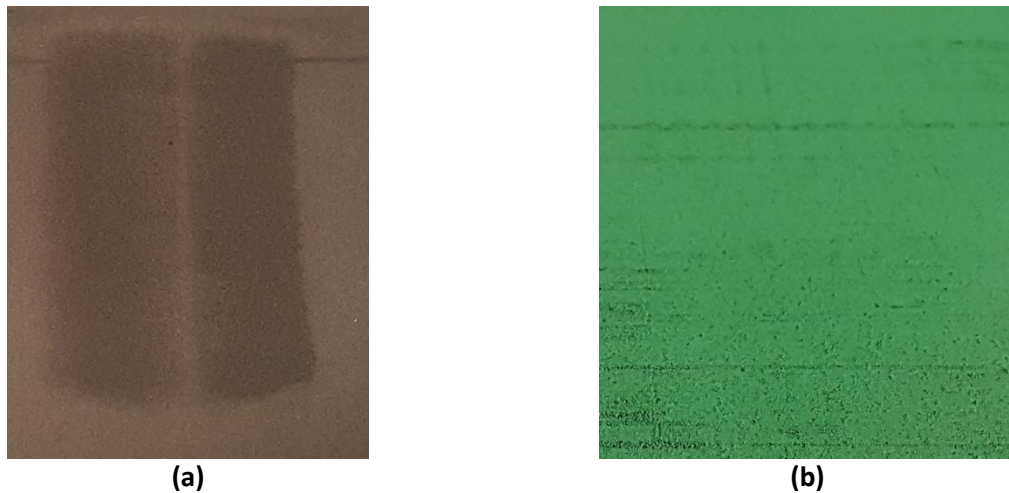


Figure IV.2: (a) Défaut d'irisation constaté avec la machine Phénix PM100T du Centre des Matériaux et (b) défauts de sillons observés avec la machine EOS M290 de IPC

Bien que le système de mise en couche varie en fonction de la machine, le cycle de fabrication reste le même (Figure IV.3). Après avoir lasé un premier lit de poudre, le piston d'alimentation est monté d'une certaine hauteur et le piston de fabrication est abaissé de l'épaisseur de couche désirée ( $\Delta Z_{\text{piston}}$ ). Une nouvelle couche de poudre est alors déposée puis étalée, soit par le passage du rouleau, soit par le passage de la lame. Cette couche déposée est ensuite fusionnée par le laser, de diamètre  $\phi_L$  (au niveau de la surface de travail), dont la puissance ( $P$ ) et la vitesse de balayage ( $V$ ) ont été préalablement réglées lors de l'étape de CFAO. Le procédé se répète ainsi jusqu'à la fin du cycle de fabrication.

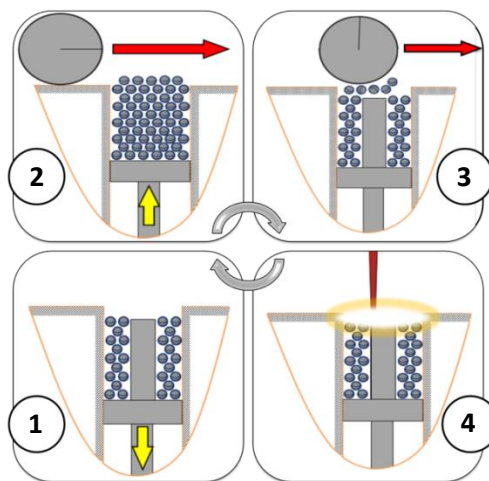


Figure IV.3: Etapes de fabrication couche après couche par procédé LBM : (1) descente du piston de fabrication, (2) montée du piston d'alimentation, (3) étalement de la poudre par le rouleau et (4) lasage de la poudre étalée

Afin de prévenir de toute oxydation, la chambre de fabrication est placée en surpression sous atmosphère protectrice. Dans notre cas, il s'agit de l'argon. Le débit du gaz est constant et son orientation d'écoulement sur le plateau a une influence sur la fabrication des pièces LBM [1], [2] (Figure IV.4).

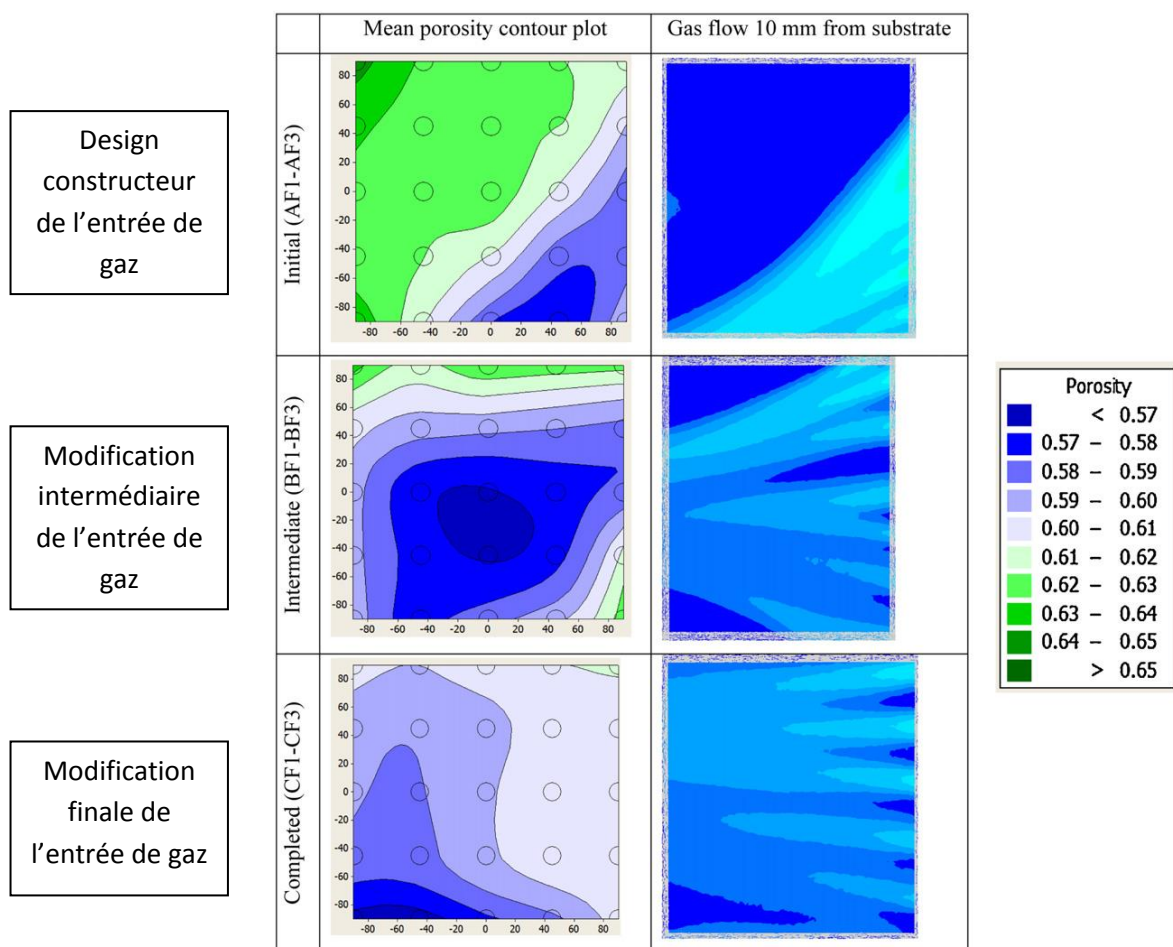


Figure IV.4: Iso-porosités moyennes de pièces cylindriques (à gauche) et iso-flux de gaz protecteur (à droite) pour différentes entrées de gaz [1]

Le flux de gaz protecteur favorise l'évacuation des fumées (vapeurs métalliques) et le déplacement des particules éjectées du bain liquide, aidés par un système d'extraction activé lors de la fabrication. Cependant, il est possible que les particules les plus lourdes et donc les plus grosses retombent sur la couche de poudre à laser, pouvant occasionner des défauts de fabrication, si l'objet à construire est mal placé. Ainsi, la connaissance des entrées de gaz, de leurs débits et de leurs orientations est incontournable lors de la création des modèles de lasage (Figure IV.5 et Figure IV.6).

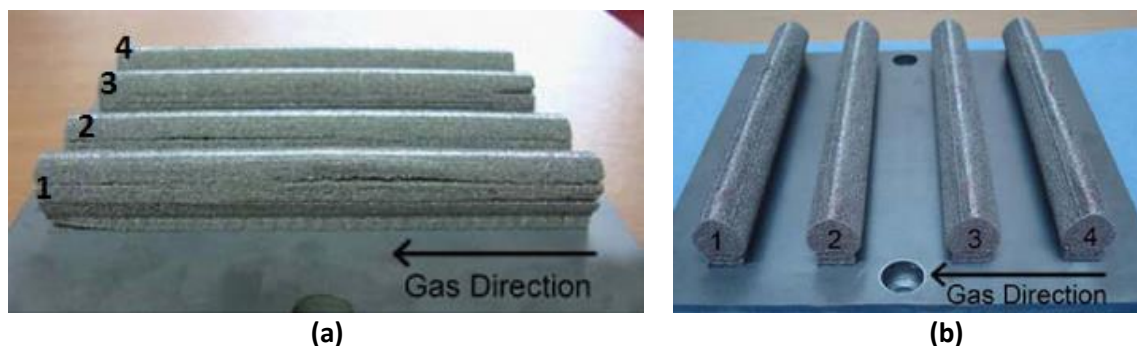


Figure IV.5: Formes cylindriques réalisées avec 4 paramètres différents notées (1, 2, 3 et 4) et une même stratégie d'empilement  $[0^{\circ}\text{-}90^{\circ}]$  avec aller – retour du faisceau laser : Impact de la direction du gaz protecteur sur la fabrication de cylindres positionnés (a) parallèlement et (b) perpendiculairement au sens d'écoulement du gaz protecteur [2]

En conclusion, le sens de balayage du faisceau laser doit être perpendiculaire à la direction du flux de gaz et les premières parties à laser de la pièce doivent se trouver le plus éloignées de l'entrée du gaz.

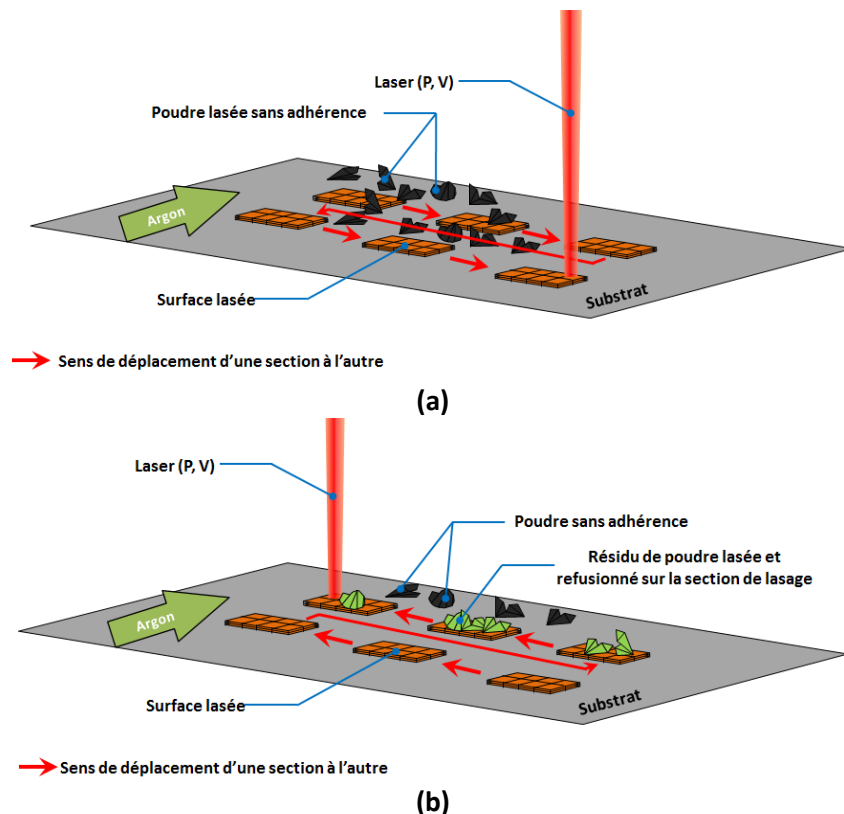


Figure IV.6: Impact de la position des surfaces à laser sur la qualité de la matière lasée en fonction de la stratégie de balayage, de l'entrée et du flux d'argon : (a) Particules projetées, non refusionnées par laser, n'altérant en rien la qualité du lasage, (b) particules projetées refusionnées par laser modifiant la qualité du lasage

Les essais lasers sont l'occasion de comprendre le comportement du matériau divisé sous faisceau laser. Les différents paramètres du procédé ont une influence sur la qualité des pièces fabriquées, notamment sur la morphologie et les dimensions du cordon, la microstructure générée, la fissuration, les défauts engendrés et les contraintes résiduelles [3], [4], [5].

Ainsi, ces paramètres opératoires ont pu être classés suivant l'importance de leurs effets, en deux groupes distincts. Les plus influents sont appelés paramètres du « 1<sup>er</sup> ordre » tandis que les autres sont appelés paramètres du « 2<sup>ème</sup> ordre ». La connaissance de l'effet de ces paramètres sur la qualité métallurgique, dimensionnelle et géométrique des pièces fabriquées est fondamentale afin d'assurer le cahier des charges.

##### IV.3.1.1 Paramètres du 1<sup>er</sup> ordre

Il s'agit bien souvent de paramètres facilement réglables tels que la puissance du laser (P), la vitesse de balayage (V), le diamètre du faisceau laser ( $\Phi_L$ ), dont certaines machines ne permettent pas de le faire varier, l'incrément de descente du piston de fabrication ( $\Delta Z_{\text{piston}}$ ) et l'écart vecteur ( $E_{\text{vect}}$ ).

Le taux de recouvrement correspond au taux de matière refondue lors de la réalisation d'une surface lasée. L'écart vecteur, quant à lui, correspond au décalage (en  $\mu\text{m}$ ) du faisceau laser pour obtenir le taux de recouvrement souhaité. La combinaison des différents paramètres du 1<sup>er</sup> ordre, permet d'obtenir des grandeurs servant à décrire (I) la stabilité de la construction, (II) l'évolution de la forme

et des dimensions du bain, comme il sera vu dans la suite de ce chapitre. Ces paramètres combinés s'écrivent de la manière suivante :

- Le temps d'interaction du laser avec le lit de poudre  $t_{int}$  [s] est le rapport du diamètre laser sur la vitesse de balayage (équation {IV.1})
- L'intensité laser  $I$  [W.mm<sup>-2</sup>] est le rapport de la puissance laser sur l'aire éclairée par le faisceau (équation {IV.2}) [6]
- L'énergie linéique  $E_l$  [J.mm<sup>-1</sup>] est le rapport de la puissance laser sur la vitesse de balayage (équation {IV.3}) [7], [8]
- L'énergie surfacique  $E_s$  [J.mm<sup>-2</sup>] combine à la fois la puissance laser, la vitesse de balayage et le diamètre du faisceau laser (équation {IV.4}) [7], [8]
- L'énergie volumique  $E_{v1}$  [J.mm<sup>-3</sup>] associe la puissance laser, la vitesse de balayage, le diamètre du faisceau laser et l'incrément de descente du piston (équation {IV.5}) [5], [9]
- L'énergie volumique  $E_{v2}$  [J.mm<sup>-3</sup>] est associée à l'écart vecteur et non plus au diamètre du faisceau laser (équation {IV.6}) [6]
- Enfin, le taux de recouvrement  $\tau_r$  associe écart vecteur ( $E_{vect}$ ) et largeur apparente du cordon ( $e_{app}$ ) (équation {IV.7}).

$$\text{Temps d'interaction} \quad t_{int} = \frac{\Phi_L}{V} \quad \{IV.1\}$$

$$\text{Intensité laser} \quad I = \frac{4 * P}{\pi * \Phi_L^2} \quad \{IV.2\}$$

$$\text{Energie linéique} \quad E_l = \frac{P}{V} \quad \{IV.3\}$$

$$\text{Energie surfacique} \quad E_s = \frac{4 * P}{\pi * \Phi_L * V} = \frac{4}{\pi * \Phi_L} * E_l \quad \{IV.4\}$$

$$\text{Energies volumiques} \quad E_{v1} = \frac{P}{\Phi_L * V * \Delta Z_{piston}} = \frac{P}{\Phi_L * V * \Delta Z_{poudre} * (1 - P_t)} \quad \{IV.5\}$$

$$E_{v2} = \frac{P}{E_{vect} * V * \Delta Z_{piston}} = \frac{P}{E_{vect} * V * \Delta Z_{poudre} * (1 - P_t)} \quad \{IV.6\}$$

$$\text{Taux de recouvrement} \quad \tau_r = 1 - \left( \frac{E_{vect}}{e_{app}} \right) \quad \{IV.7\}$$

Signalons que l'ensemble de ces paramètres ne prennent pas en compte l'absorption du matériau (lit de poudre solide ou bain liquide) vis-à-vis du rayonnement laser utilisé.



### IV.3.1.2 Paramètres du 2<sup>ème</sup> ordre

Les paramètres du 2<sup>ème</sup> ordre sont difficilement modifiables au cours des essais laser. En effet, contrairement aux paramètres du 1<sup>er</sup> ordre, ces paramètres opératoires sont généralement imposés avant les essais laser. Ils sont regroupés autour de 3 domaines : le laser, la poudre et l'environnement (substrat + atmosphère).

Le laser prend une part importante vis-à-vis de la qualité des pièces fabriquées. Néanmoins, sa technologie est fixée dès l'achat. Ainsi, le rayon photonique du faisceau laser, dont la longueur d'onde est imposée par le milieu actif (Nd:YAG, Yb:YAG, CO<sub>2</sub>), sera plus ou moins absorbée par le matériau divisé en fonction de ses propriétés d'absorptivité [4], [10].

De même, la distribution énergétique du laser est fixée lors de l'achat de ce dernier. Dans certains cas, sa modification permet de solutionner des problèmes liés directement à l'interaction laser-matière et à l'absorptivité du matériau divisé. Le profil généralement utilisé est un profil Gaussien appelé aussi TEM<sub>00</sub> (Figure IV.7.a.). Le profil du faisceau laser peut être modifié via un système d'optique dit « Beam Shaper » ou par l'augmentation de la puissance du système de pompage [11]. Néanmoins, cela reste un système lourd à mettre en place, pouvant affecter les performances du laser, voire sa répartition (Figure IV.7.b.).

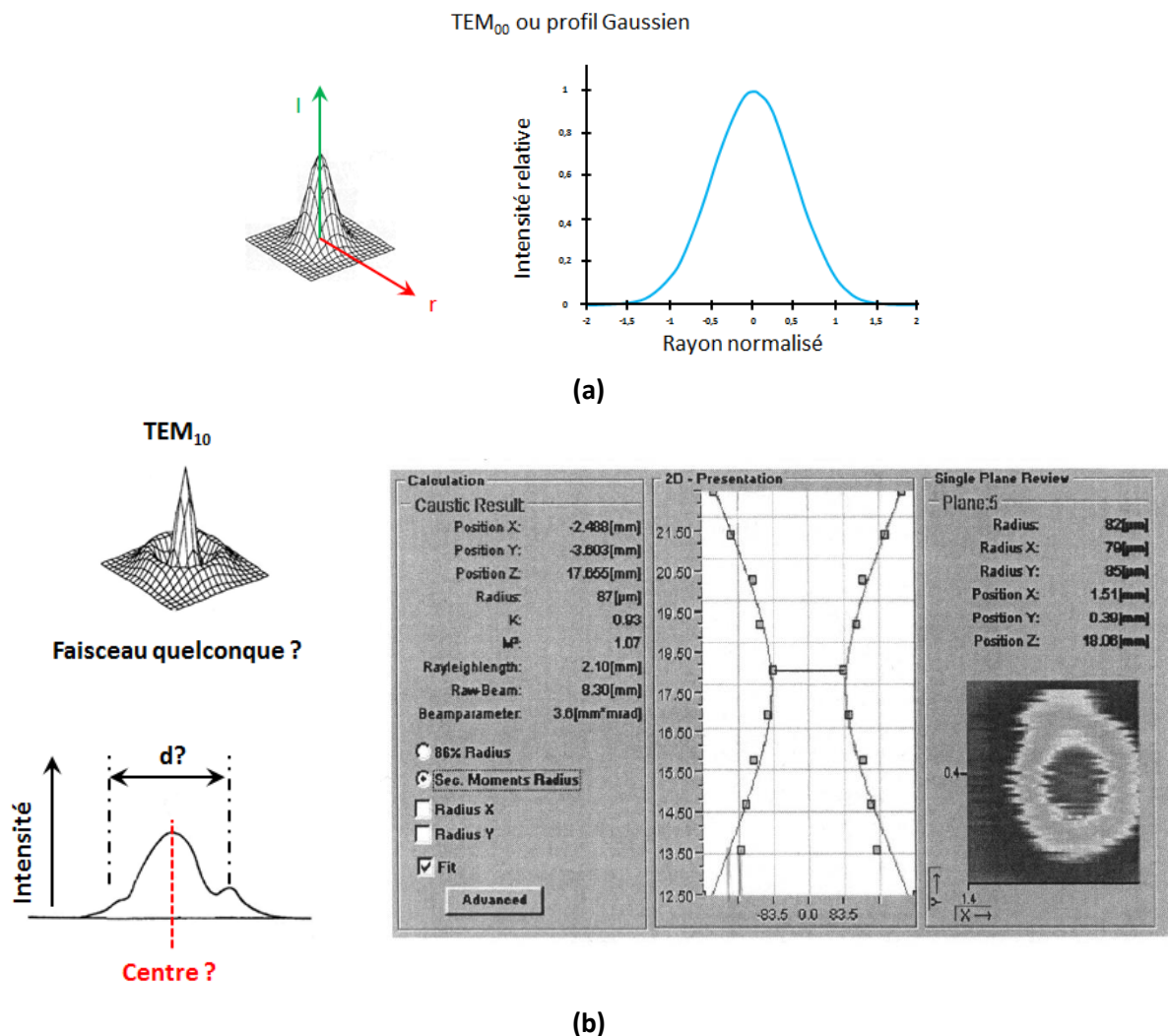


Figure IV.7: Caustique du laser : (a) profil Gaussien ou TEM<sub>00</sub>, (b) passage d'un TEM<sub>00</sub> à un TEM<sub>10</sub> faisant apparaître un point de plus forte intensité, visible sur l'analyse du faisceau [11]

Les caractéristiques de la poudre ont une influence certaine sur la qualité de la fabrication. Celles qui ressortent des études menées au CdM et dans la littérature sont : la granulométrie, la morphologie, la compacité, le type de matériau et son taux d'humidité. Quant au substrat (ou plateau de fabrication), les caractéristiques les plus importantes sont : sa composition, sa rugosité, son épaisseur, sa dureté, sa porosité, sa raideur et son préchauffage.

Enfin, comme montré précédemment, la nature, le débit, l'entrée et la direction du gaz protecteur, ainsi que le taux d'oxygène et d'humidité dans l'atmosphère de travail peuvent aussi avoir un impact non négligeable sur la qualité de la pièce fabriquée. Prenons l'exemple du matériau 42CD4, qui est sensible à l'oxygène et à l'humidité pouvant nuire à la résistance mécanique.

#### **IV.4 MONO-CORDONS 1D**

Le mono-cordon, ou trait de fusion laser, est l'élément de base de toute construction en fabrication additive. L'étude paramétrique consiste, dans un premier temps, à réaliser des mono-cordons 1D sur un lit de poudre du matériau considéré, pour différents triplets de paramètres du 1<sup>er</sup> ordre ( $P$ ,  $V$ ,  $\Delta Z_{\text{piston}}$ ).

Cette étape est primordiale, étant donné qu'elle sert de base aux étapes 2D (draps et murs) et 3D (cubes) et qu'elle définit la fenêtre de construction.

Ainsi, lors de cette étude paramétrique, il est important d'effectuer une observation de l'aspect extérieur du cordon (Figure IV.8.a) tout comme l'observation de sa section transverse et de sa zone affectée thermiquement (ZAT) (Figure IV.8.b). La ZAT représente une zone non fondue mais dont la microstructure a été modifiée par le transfert de chaleur entre la zone liquide du bain et la partie solide du substrat.

L'observation de l'aspect extérieur du cordon permet déjà de faire un choix des paramètres dits stables à partir de critères pré-établis (paragraphe IV.4.1). Quant à l'observation de la section du bain, elle permet de connaître la zone refondue servant d'accroche au cordon sur le substrat (ou sur la couche précédemment consolidée).

Ainsi, pour une puissance ( $P$ ), une vitesse de balayage ( $V$ ) et un déplacement du piston ( $\Delta Z_{\text{piston}}$ ), on caractérise la forme du bain au travers de plusieurs grandeurs. La hauteur ( $H_{\text{app}}$ ) et la largeur apparente ( $e_{\text{app}}$ ) caractérisent la partie émergée du bain (cordon). Cette partie forme un angle de contact avec le substrat appelé « angle de mouillage » et noté  $\theta$ . La partie immergée du bain est caractérisée par la hauteur de la zone refondue ( $H_{\text{ZR}}$ ), la hauteur ( $H_{\text{ZAT}}$ ) et la largeur ( $e_{\text{ZAT}}$ ) de la zone affectée thermiquement. L'angle formée par la zone refondue avec le substrat est appelée « angle de dilution » et noté  $\alpha$ .

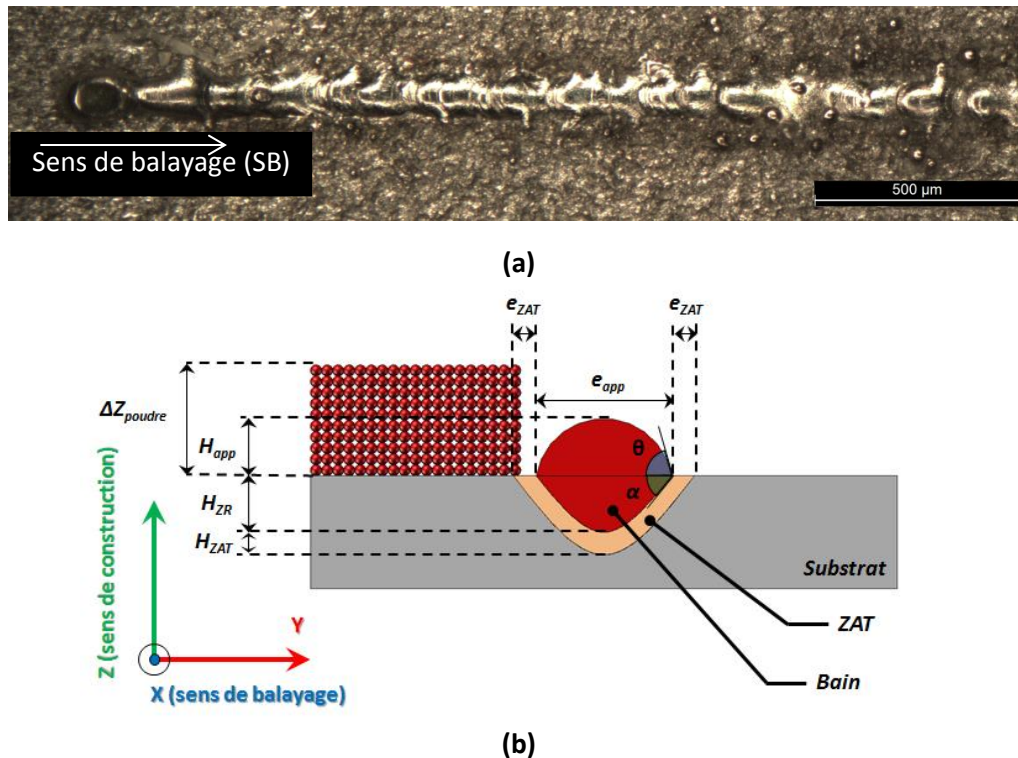


Figure IV.8: (a) Observation de l'aspect extérieur du cordon au microscope optique (poudre 42CD4 sur substrat en 42CD4) et (b) cotation de la section transverse d'un mono-cordon 1D

#### IV.4.1 ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET DIMENSIONNELLE DES CORDONS

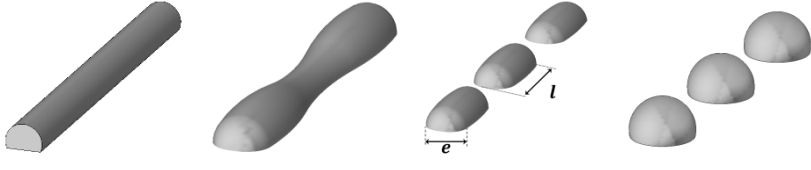
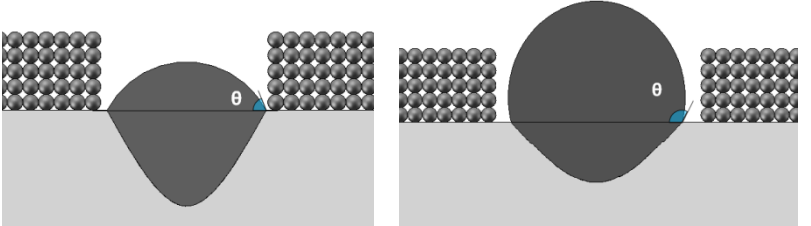
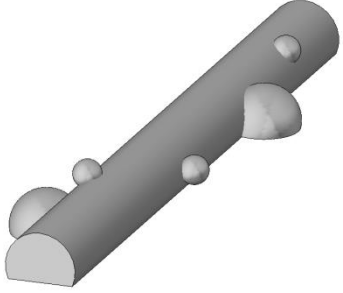
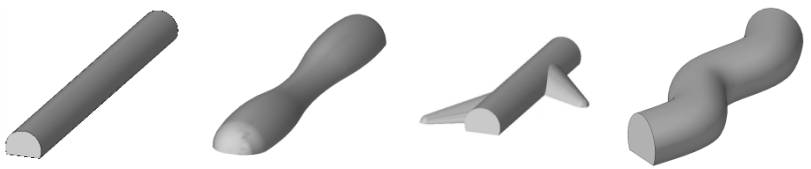
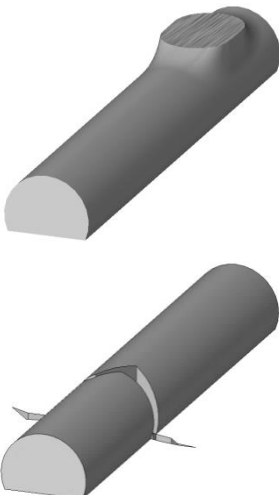
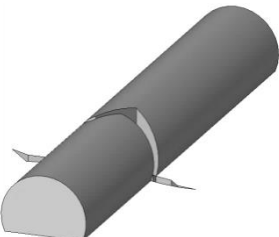
##### IV.4.1.1 Méthodologie et critères de stabilité

Afin de vérifier la stabilité géométrique ou morphologique d'un cordon 1D obtenu après fusion laser d'un lit de poudre, il est défini un ensemble de 6 critères dont certains sont relatifs à la **stabilité du bain**, aux **défauts de construction** ou à la **santé matière** (Tableau IV-1). Ces critères sont les suivants :

- 1- Discontinuité du cordon (**stabilité du bain** en X, sens de balayage)
- 2- Non-rectitude du cordon (**stabilité du bain** en Y et Z, **défait de construction**)
- 3- Erasage ou meulage du cordon (**défait de construction**)
- 4- Projection de billes fondues à partir du bain (**stabilité du bain** et **défait de construction**)
- 5- Fissures (**santé matière**)
- 6- Manque de mouillabilité du cordon (**stabilité du bain**)

Plusieurs défauts présentés en Tableau IV-1 peuvent être présents simultanément sur un même cordon. Ainsi, il sera possible d'observer un cordon présentant un pincement latéral, parsemé de projections, dont la hauteur apparente est supérieure à la hauteur de poudre à fusionner présentant des parties érasées (Figure IV.8.a).

Tableau IV-1: Récapitulatif des différents critères de stabilité appliqués au choix des paramètres (P,V)

Critère	Domaine	Représentation
Continuité	Stabilité du bain	 <p>Continuité      Pincement (radial et/ou axial)      Discontinuité      « Balling »</p>
Mouillabilité	Stabilité du bain	 <p><math>H_{app} &lt; \Delta Z_{poudre}</math> (<math>\theta &lt; 90^\circ</math>)      <math>H_{app} &gt; \Delta Z_{poudre}</math> (<math>\theta &gt; 90^\circ</math>)</p>
Projection de matière (ou éjectas)	Stabilité du bain et défaut de construction	
Rectitude	Stabilité du bain et Défaut de construction	 <p>Rectiligne      « humping »      Epis      Déformation en zig-zag</p>
Erasage	Défaut de construction	
Fissuration	Santé matière	

### IV.4.1.2 Continuité

On entend par continuité du cordon, la capacité de ce dernier à faire un trait continu relativement constant dans sa hauteur et dans sa largeur pour un déplacement donné du piston et un couple Puissance – Vitesse.

Lors de la fabrication d'un mono-cordon sur le plateau en 42CD4, il apparaît que pour certaines paramétries, des cordons présentent des pincements dans leur hauteur (« *humping* ») et dans leur largeur (Figure IV.9), amenant à une rupture du cordon en petits morceaux plus longs que larges ( $\frac{l}{e} > 1$ ).

Dans un domaine P-V bien distinct, le cordon forme du « *balling* » (les précédents petits morceaux de cordon vont se rétracter jusqu'à former des billes de matière) où la matière émerge plus, du substrat qu'elle immerge jusqu'à ce qu'elle n'adhère plus au substrat. Pour une épaisseur donnée du lit de poudre, ce défaut de pincement puis de balling rendent assez bien compte de l'instabilité du bain liquide.

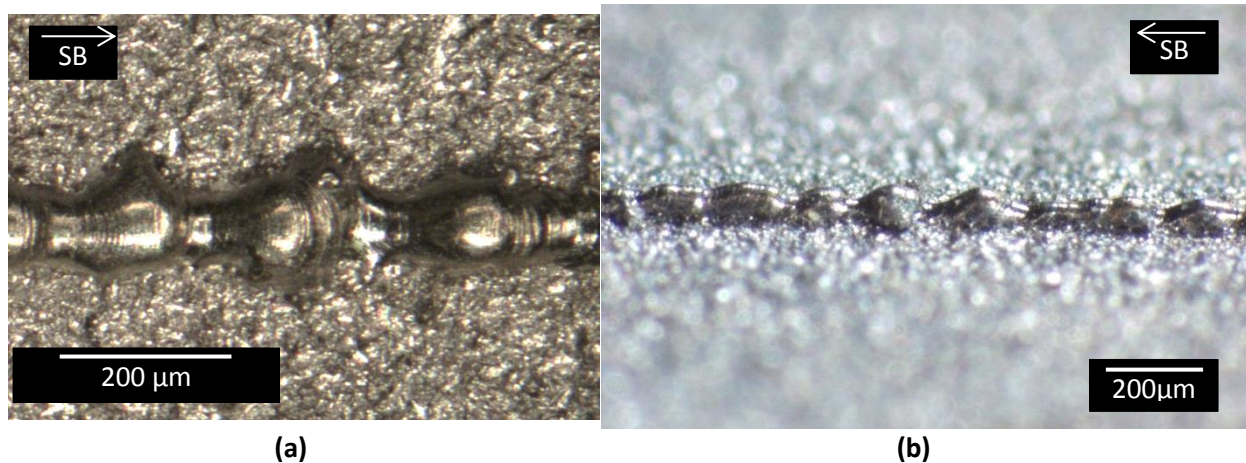


Figure IV.9: Défaut de rectitude, vaguelette ou épi de matière sur substrat sablé en 42CD4 : (a) observation au microscope optique en mode "Dark Field", (b) observation du cordon à 60° par rapport à la normale au substrat sablé avec une loupe binoculaire (phénomène de « *humping* »)

### IV.4.1.3 Rectitude

On entend par rectitude du cordon, la capacité de ce dernier à former des bords latéraux rectilignes et uniformes. Dans certaines conditions, les bords latéraux présentent en certains points des excroissances de matière (Figure IV.11.a.). Cela dépend essentiellement de la nature du matériau étudié, de la préparation de surface du plateau et de la taille des particules de poudre.

Ces excroissances apparaissent sous forme de vaguelettes ou d'épis (Figure IV.10 et Figure IV.11). Dans certains cas, de tels défauts sont plus ou moins prononcés (cordon plus haut et plus large en certains points).

Ces défauts constituent donc des critères d'invalidité du paramètre rectitude. Ils peuvent entraîner des défauts de construction si ces excroissances ne sont pas refondues après la juxtaposition d'un second cordon avec un taux de recouvrement approprié.





Figure IV.10: Exemple d'un cordon continu en 42CD4 lasé sur un substrat de même nature.

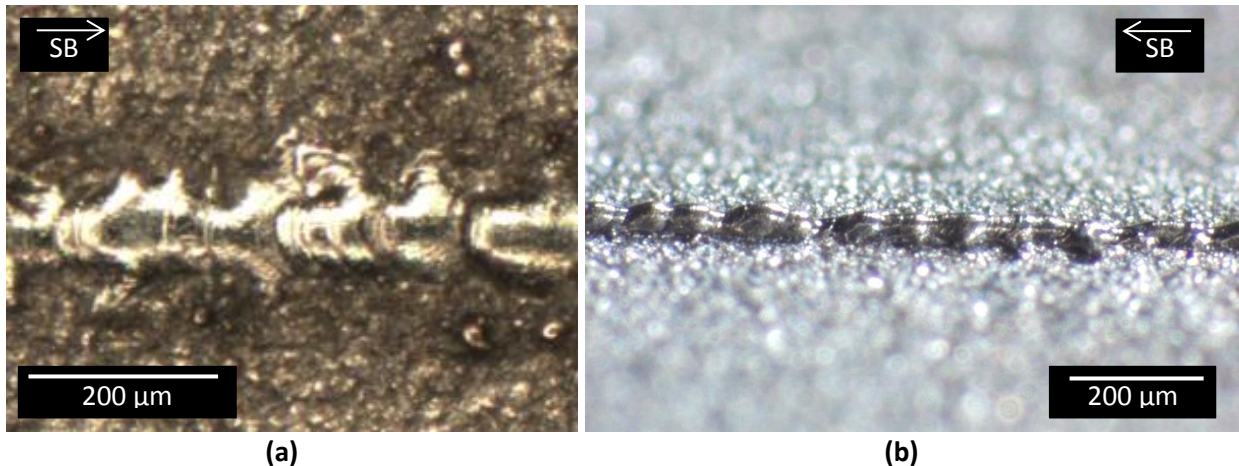


Figure IV.11: Défaut de rectitude, vaguelette ou épi de matière sur substrat sablé en 42CD4 : (a) observation au microscope optique en mode "Dark Field", (b) observation du cordon à 60° avec une loupe binoculaire

#### IV.4.1.4 Erasage ou meulage du cordon

On entend par érasage, ou meulage, d'une partie du cordon, un défaut pouvant apparaître après un passage du rouleau de mise en couche (Figure IV.12). En effet, lorsque le rouleau passe au-dessus d'un cordon précédemment lasé pour déposer une seconde couche de poudre, une partie du cordon peut être rabotée si celui-ci est trop haut par manque de mouillabilité ou d'accroche au substrat.

Ce défaut n'est pas critique lorsqu'il est situé en début ou fin de cordon, il est même assez fréquent de voir une de ses extrémités meulée. Par contre lorsque ce défaut est situé en milieu de cordon, il devient critique puisqu'il peut entraîner l'arrêt de la fabrication, démontrant ainsi qu'il s'agit bien là d'un défaut de fabrication.

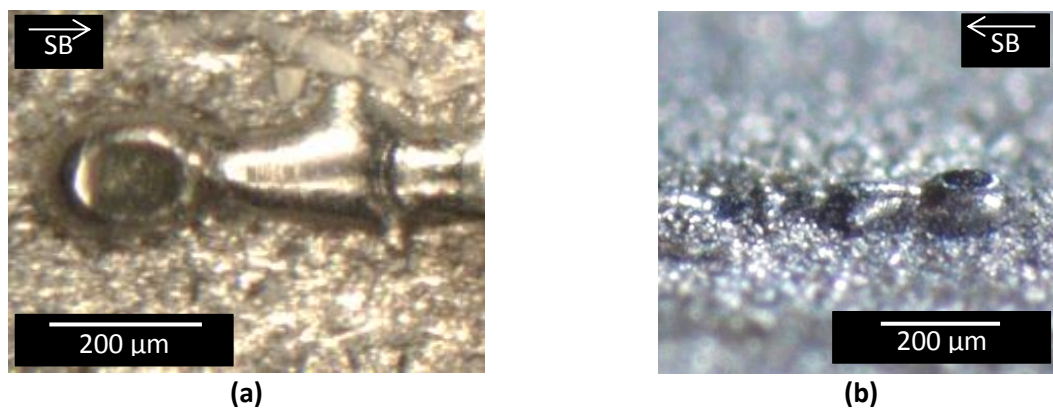


Figure IV.12: Meulage du cordon en 42CD4 après passage du rouleau de mise en couche : (a) observation au microscope optique en mode "Dark Field", (b) observation du cordon à 60° avec une loupe binoculaire

#### IV.4.1.5 Projection de billes fondues et éjections de particules

On entend par projection de billes fondues, un défaut apparaissant au passage du faisceau laser sur le lit de poudre (Figure IV.13). Le passage du faisceau laser sur le lit de poudre va fondre localement l'épaisseur du lit de poudre puis refondre une partie de la matière consolidée à la couche précédente donnant lieu au bain tout en émettant des projections de matière liquide. Certaines de ces projections retombent à proximité du cordon ou sur ce dernier sous la forme de billes 4 à 5 fois la taille des particules du lit de poudre (Figure IV.13. a. et b.).

Il ne faut pas confondre ces projections de matière liquide provenant du bain avec des éjections de particules de la taille moyenne de celles du lit de poudre et se situant de part et d'autre du cordon. Ces éjections latérales de particules (*phénomènes de dénudation*) peuvent être liées au mouvement de convection du gaz protecteur par la proximité du bain chaud ou induites par la pression de vapeur métallique suite à l'évaporation d'une partie du bain liquide (Figure IV.13.c.). Les grosses billes sont, quant à elles, liées à l'arrachement du liquide à la surface du bain par cette même pression de vapeur métallique et aux micro-explosions du bain dues à la détente brutale du gaz initialement contenu dans le lit de poudre qui se retrouve piégé dans le bain chaud après le passage du faisceau laser.

Il est bon d'apprécier la taille et la quantité de billes liquides projetées (« *spatters* » en anglais), car elles peuvent constituer un facteur d'instabilité pour les couches supérieures si elles ne sont pas entièrement refondues [12].

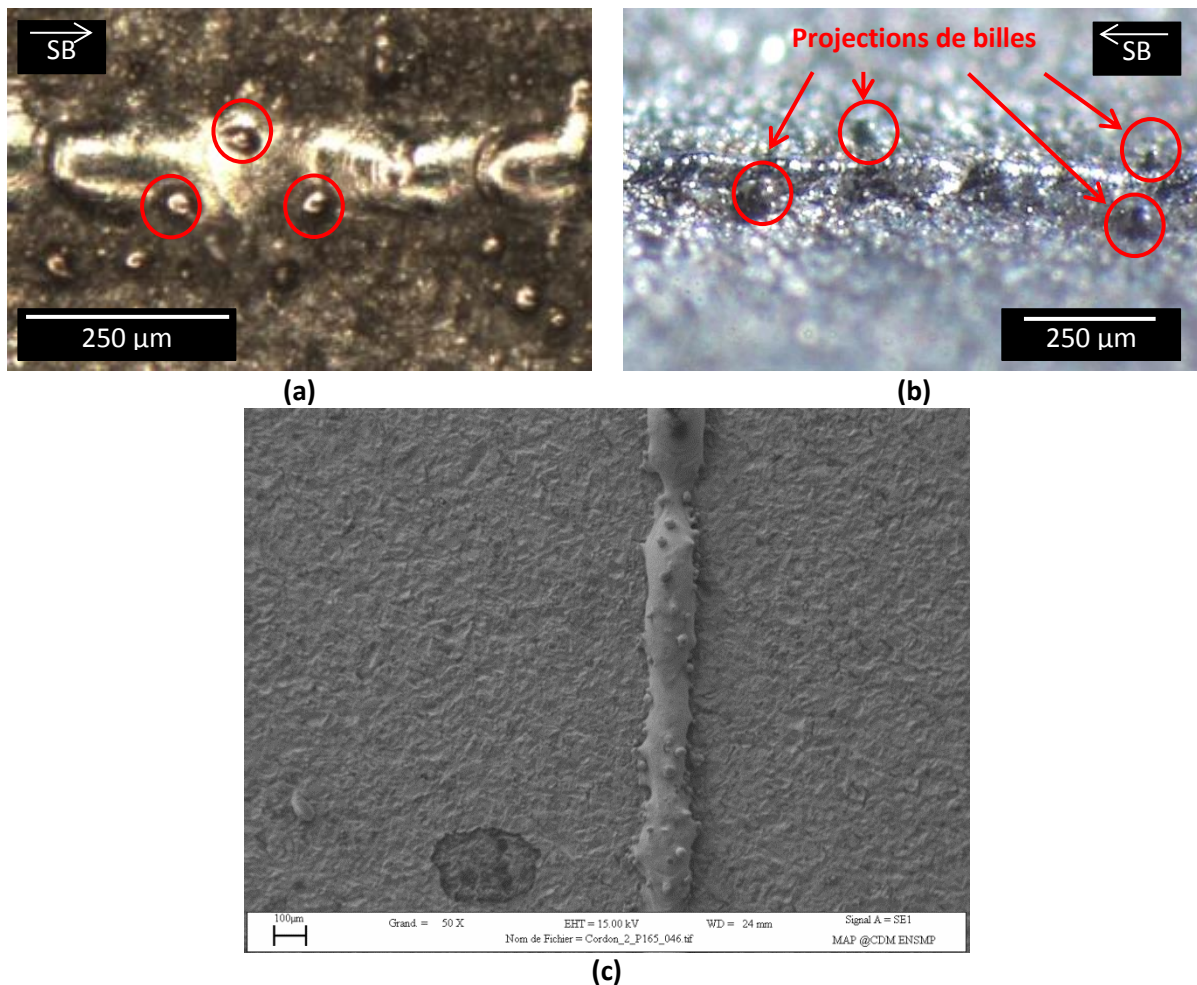


Figure IV.13: Défaut de projection de billes fondues à partir du bain et d'éjection de particules de poudre à partir du lit de poudre : (a) observation au microscope optique en mode "Dark Field", (b) observation du cordon à 60° avec une loupe binoculaire et (c) éjections de particules de la taille de la poudre observées au MEB

#### IV.4.1.6 Mesure des hauteurs de cordons et du lit de poudre

La connaissance de la hauteur du cordon, ainsi que celle du lit de poudre réellement lasée, sont des données essentielles pour la suite de l'étude paramétrique. Ces données permettent de définir le critère de stabilité du cordon le plus important (phénomène de « *humping* ») et d'en déduire le domaine de fabrication le plus approprié. Les relevés de hauteur et parfois de largeur des cordons sont effectués au profilomètre laser (AltiSurf 500, Figure IV.14.a).

A chaque cordon, trois données sont mesurées via le profilomètre sur des segments de 3mm de long et assignées à la coordonnée médiane du segment. Il s'agit de la hauteur moyenne du cordon ( $H_{app}^{moy}$ ), de son écart type ( $\sigma$ ) et de la hauteur moyenne du lit de poudre. Les deux premières données servent à calculer la dispersion de la hauteur du cordon qui joue le rôle de premier critère de stabilité dimensionnelle du cordon.

$$Dispersion (\%) = 100 * \frac{\sigma}{H_{app}^{moy}} \quad \{IV.8\}$$

Ces mesures permettent de savoir si la hauteur du cordon est supérieure ou non à la hauteur de poudre lasée (Figure IV.14.b. et c.). Dans le cas où celle-ci serait supérieure, la paramétrie associée serait à exclure. En effet, un tel cordon rendrait instable la construction voire y mettre fin, (arrachement du cordon, déformation de la construction, blocage du rouleau...).

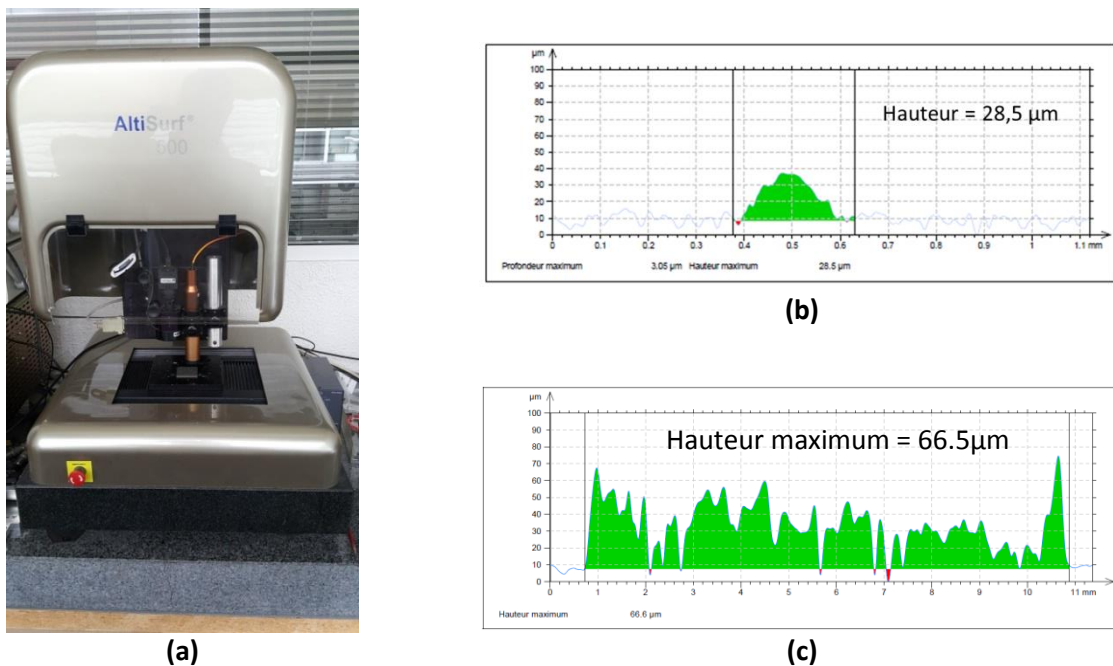


Figure IV.14: (a) Photo du profilomètre du Centre des Matériaux, AltiSurf 500, (b) profil transversal du cordon et (c) profil longitudinal du cordon (Puissance= 50W, Vitesse = 50 mm/s, incrément du piston = 30 $\mu m$ )



### IV.4.2 ESSAIS LASER A HAUTEUR DE POUDRE CONSTANTE SUR PLATEAU HORIZONTAL, « MANIP PLAT »

Les essais laser présentés dans la suite de ce paragraphe ont été effectués sur une machine Phénix PM100T, disponible au Centre des Matériaux. Cette machine est équipée d'un laser Yb:YAG de puissance théorique maximum 200W (165W effectif), pouvant assurer une vitesse de balayage maximum de 1 500mm.s<sup>-1</sup>.

#### IV.4.2.1 Méthode expérimentale

Les essais « manip plat » sont les plus couramment utilisés pour la recherche paramétrique en fabrication additive [10]. Ces essais consistent à faire varier la vitesse de balayage de la tête scanner et la puissance du laser pour une hauteur du lit de poudre donnée, demandant à avoir un substrat plat avec un parallélisme soigné. Trois valeurs distinctes de  $\Delta Z_{\text{poudre}}$  sont utiles pour rendre compte de son effet sur les dimensions et la morphologie des cordons. Grâce à ces différentes variations, il est possible d'établir les fenêtres de construction en fonction de P et V pour les trois valeurs de  $\Delta Z_{\text{poudre}}$  sélectionnées.

Pour cela, un substrat en 42CD4 rectifié puis sablé est positionné sur le piston de fabrication. Le sablage du substrat au corindon permet de faciliter l'étalement de la poudre. Il a été fait le choix de faire les trois essais à  $\Delta Z_{\text{poudre}}$  fixé sur le même substrat afin de diminuer la consommation des plateaux de fabrication (Figure IV.15). La longueur des cordons est fixée à 10mm afin d'atteindre le régime stable du laser entre son allumage et son arrêt.

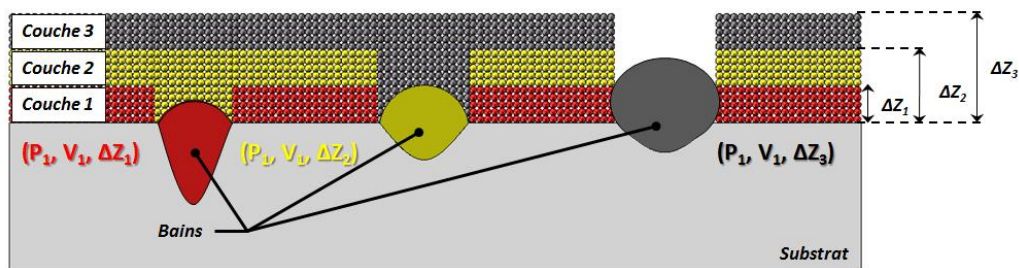


Figure IV.15: Principe des essais lasers à trois valeurs distinctes de  $\Delta Z_{\text{poudre}}$  ( $\Delta Z_1$ ,  $\Delta Z_2$  et  $\Delta Z_3$ ) à partir du même plateau plat :  $\Delta Z_1 = 1 * \Delta Z_{\text{piston}}$ ,  $\Delta Z_2 = 2 * \Delta Z_{\text{piston}}$  et  $\Delta Z_3 = 3 * \Delta Z_{\text{piston}}$

Une large plage de variation de P et V a été définie telle que présentée en Tableau IV-2. Elle permet une cartographie de l'ensemble des puissances et vitesses disponibles sur la machine PM100T afin d'acquérir une connaissance globale du comportement du matériau 42CD4 pulvérulent sous faisceau laser.

De plus, les vitesses associées aux puissances 50W, 100W et 150W ont été choisies afin de conserver la même énergie linéique pour chacune de ces puissances. Enfin, ce plan P-V se fera pour trois hauteurs du lit de poudre, soient 30, 60 et 90μm (paragraphe IV.4.4.4).

Tableau IV-2: Ensemble des paramètres laser (P, V) utilisées pour les mono-cordons (machine Phénix PM100T)

Puissance [W]	50	100	150	Energie linéique [J.mm <sup>-1</sup> ]	165	Energie linéique [J.mm <sup>-1</sup> ]
Vitesse 1 [mm.s <sup>-1</sup> ]	50	100	150	1,0	180	0,92
Vitesse 2 [mm.s <sup>-1</sup> ]	100	200	300	0,5	360	0,46
Vitesse 3 [mm.s <sup>-1</sup> ]	150	300	450	0,33	540	0,31
Vitesse 4 [mm.s <sup>-1</sup> ]	200	400	600	0,25	720	0,23
Vitesse 5 [mm.s <sup>-1</sup> ]	250	500	750	0,20	900	0,18
Vitesse 6 [mm.s <sup>-1</sup> ]	300	600	900	0,17	1 080	0,15
Vitesse 7 [mm.s <sup>-1</sup> ]	350	700	1 050	0,14	1 260	0,13
Vitesse 8 [mm.s <sup>-1</sup> ]	400	800	1 200	0,125	1 440	0,11
Vitesse 9 [mm.s <sup>-1</sup> ]	450	900	1 350	0,11	-	-
Vitesse 10 [mm.s <sup>-1</sup> ]	500	1 000	1 500	0,10	-	-

L'application d'un ou plusieurs critères, définis au paragraphe IV.4.1.1, sur les différents cordons lasés permet de sélectionner, pour une hauteur donnée du lit de poudre ( $\Delta Z_{\text{piston}}$ ), les paramètres (P, V) viables pour l'étude 2D (voiles + draps).

#### IV.4.2.2 Paramétries retenues selon le critère de continuité

Les résultats ont été représentés sur un graphe Puissance – Vitesse (Figure IV.16 a., b. et c.). Pour chaque  $\Delta Z_{\text{poudre}}$ , il apparaît clairement un domaine de validité répondant au critère de stabilité géométrique considéré. Dans le cas présent, il s'agit du critère de continuité du cordon qui est regardé.

Ainsi, **pour une hauteur du lit de poudre de 30µm**, un domaine de cordon continu existe pour des énergies linéiques comprises entre 0,25 et 1J.mm<sup>-1</sup>. Pour la puissance la plus élevée de 165W, ce domaine s'étend de 0,23 à 0,92J.mm<sup>-1</sup>.

**Pour une hauteur du lit de poudre de 60µm**, le domaine de continuité reste inchangé (0,25 à 1J.mm<sup>-1</sup>) pour les trois plus hautes puissances 100W, 150W et 165W. La puissance la plus faible de 50W voit son domaine de continuité réduit à des énergies linéiques variant de 0,33 à 1J.mm<sup>-1</sup>.

Enfin, **la hauteur du lit de poudre de 90µm** montre clairement une variation du domaine de continuité. Ainsi, la puissance de 50W ne possède plus aucun cordon valide. Pour 100W, seules deux vitesses (100 et 200mm.s<sup>-1</sup>) engendrent des cordons continus. Pour 150 et 165W, seules les quatre plus faibles vitesses remplissent le critère de continuité. Enfin, il apparaît que, pour une telle hauteur de poudre, la continuité du cordon ne soit pas bornée par les mêmes énergies linéiques que pour les deux premières hauteurs de poudre.

La superposition des différents domaines de continuité, pour les 3 hauteurs de couches sélectionnées (Figure IV.16.d.), fait apparaître 5 zones.

Une première zone (en vert), correspond à un domaine de validité pour les 3 hauteurs de couche.

Une seconde zone (hachurée en vert et jaune) correspond à une zone où la stabilité du cordon va dépendre de  $\Delta Z_{\text{poudre}}$ . Plus l'épaisseur de poudre est élevée, plus la zone est étroite.

Enfin, les 3 zones restantes correspondent à des domaines qui ne respectent pas le critère de continuité. Les zones jaune et rouge correspondent respectivement aux domaines de pincement et de discontinuité pour des hauteurs de poudre variant de 30 à 90 $\mu\text{m}$ , tandis que la zone hachurée en jaune et rouge correspond au domaine où interviennent à la fois pincement et discontinuité.

L'évolution de ces domaines avec l'épaisseur de poudre s'explique assez bien par la variation de l'énergie volumique. En effet, l'équation {IV.5} montre la relation entre l'énergie volumique et la hauteur de poudre. Ainsi, pour une même paramétrie ( $P$ ,  $V$ ,  $\Delta Z_{\text{poudre}}$ ), l'énergie volumique déployée sera moindre lors du passage d'un  $\Delta Z_{\text{poudre}}$  de 30 $\mu\text{m}$  à 90 $\mu\text{m}$ . Il en résulte une variation des frontières du domaine de continuité avec l'épaisseur de poudre.

Ainsi, les paramètres ( $P$ ,  $V$ ), pouvant être sélectionnées, sont comprises entre une puissance de 100 et 165W et une vitesse de balayage comprise entre 100 et 540 $\text{mm.s}^{-1}$ , pour les trois hauteurs de poudre considérées. Le Tableau IV-3 récapitule l'ensemble des paramètres communes aux trois hauteurs de poudre, nécessaires à la suite de l'étude.

**Tableau IV-3: Paramétries ( $P$ ,  $V$ ) retenues selon le critère de continuité pour un  $\Delta Z$  poudre allant de 30 à 90 $\mu\text{m}$**

Puissance [W]	100	150	165
Vitesse 1 [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	100	150	180
Vitesse 2 [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	200	300	360
Vitesse 3 [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	-	450	540

Signalons à ce stade de l'étude que la même méthodologie peut être appliquée à des critères autres que le critère de continuité, à savoir : les critères de mouillabilité, de projection de matière, de rectitude. Les critères d'érasage et de fissuration peuvent être négligés dans le cas présent.

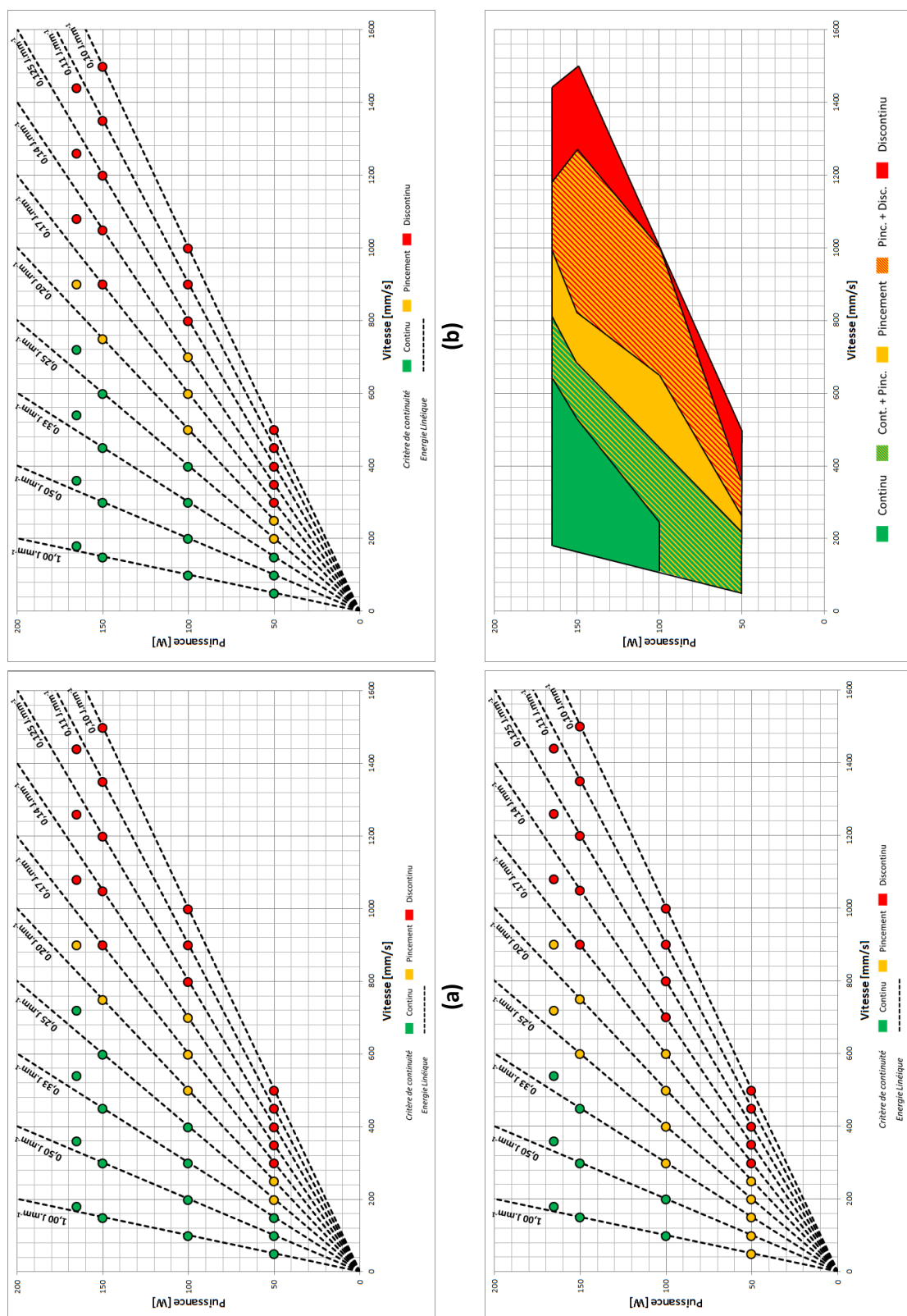


Figure IV.16: Continuité des mono-cordons réalisés avec un plateau plan pour une épaisseur de poudre de : (a) 30µm, (b) 60µm (c) 90µm et (d) zones de validité après superposition des domaines de continuité pour plusieurs  $\Delta Z_{\text{poudre}}$

### IV.4.3 ANALYSE DES SECTIONS TRANSVERSALES DES CORDONS ET BAINS : TYPOLOGIE DES BAINS

Il a été vu précédemment que la continuité du cordon est un paramètre important pour le choix des paramètres ( $P$ ,  $V$ ,  $\Delta Z_{\text{poudre}}$ ) de l'étude 2D. Toutefois, lors de la réalisation de draps et de murs, il est nécessaire d'analyser la section transversale du cordon, voire plus particulièrement celle du bain.

En effet, en fabrication additive et notamment dans le procédé LBM, il est important de posséder un bon ancrage du cordon dans le substrat (ou dans la couche précédemment consolidée). Le contrôle des sections transverses des bains permet aussi de voir si ces dernières ne possèdent pas de pores internes dus à des gaz occlus apparaissant à la suite d'un trop grand apport énergétique (cas du keyhole, Figure IV.17), ou d'un emprisonnement par le liquide du gaz contenu dans le lit de poudre [3], [12].

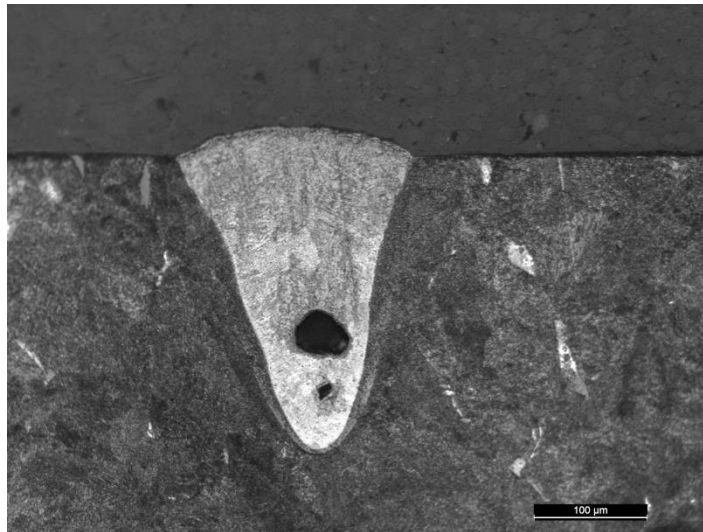


Figure IV.17: Présence de pores de gaz occlus dans un bain en 42CD4 réalisé à  $P=150W$ ,  $V=150\text{mm.s}^{-1}$  et  $\Delta Z_{\text{poudre}}=30\mu\text{m}$  (phénomène de « keyhole »)

Une typologie de la forme des bains rencontrés au cours de l'étude, a été définie Tableau IV-4.

La suite de cette étude sera divisée en plusieurs parties afin de comprendre l'impact de paramètres sur la formation d'un cordon à partir d'un lit de poudre et la formation d'une zone refondue à partir d'un matériau dense. Dans un premier temps, on s'intéressera à l'interaction laser – matière, permettant de mettre en avant la multi-réflexion du rayonnement laser au sein d'un lit de poudre afin de rendre compte de la morphologie et des dimensions du bain. Dans un second temps, on abordera les éléments qui font qu'un bain est stable.

Tableau IV-4: Typologie des cordons et des bains réalisés à partir d'un substrat dense surmonté d'un lit de poudre

Type de cordon	Caractéristiques	Représentation	Illustration
<b>Type TΩ</b> « Balling »	$\alpha \ll \theta$ $H_{app} \gg H_{ZR}$		
<b>Type Tα</b>	$\alpha < \theta$ $H_{app} > H_{ZR}$		
<b>Type Tθ</b>	$\alpha \approx \theta$ $H_{app} \approx H_{ZR}$		
<b>Type TΥ</b>	$\alpha > \theta$ $H_{app} < H_{ZR}$		
<b>Type Tψ</b> « Keyhole »	$\alpha \gg \theta$ $H_{app} \ll H_{ZR}$		

Il est important d'apporter quelques précisions concernant la typologie T $\psi$ . Celle-ci possède plusieurs variantes (Figure IV.18), bien que dans la majorité des cas, la forme présentée en Tableau IV-4 soit la plus répandue. Ces variantes ont surtout été obtenues avec la machine EOS M290 de IPC, dont le diamètre du spot laser était différent de la machine Phenix PM100T.

Les bains de la Figure IV.18, présentent la typologie T $\psi$  comme définie dans le Tableau IV-4. Cette forme de bains détient généralement de la porosité interne due à l'évaporation du matériau par l'emploi d'une forte énergie linéique. Une telle forme de bain est donc à éviter lors de constructions par fabrication additive.

Les bains de la Figure IV.19, rentrent dans la catégorie TY de par la forme et la plus faible dilution engendrée dans le substrat, comparativement à celles des bains de la Figure IV.18.

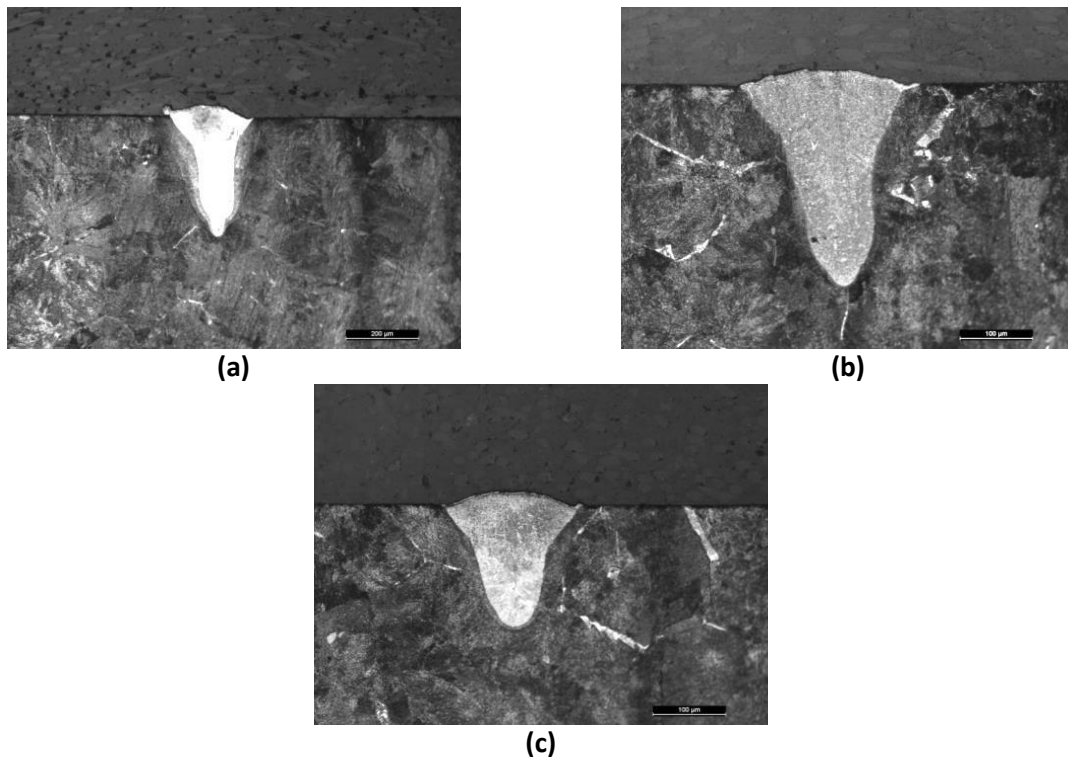


Figure IV.18: Différentes formes de bain pour la typologie T $\psi$

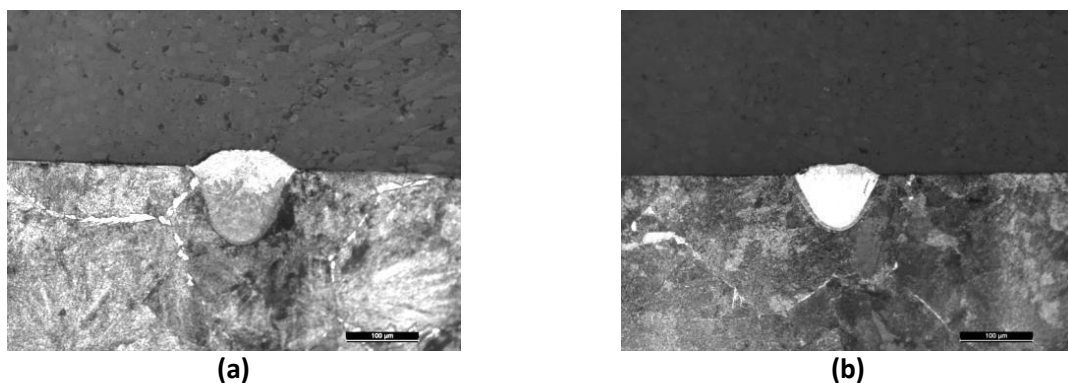


Figure IV.19: Différentes formes de bain pour la typologie TY



L'étude des sections des bains s'est tout d'abord portée sur les paramétries engendrant le moins d'instabilités (zone verte et zone hachurée vert/jaune). La mesure de  $e_{app}$  et de  $H_{app}$  s'est effectuée au moyen de 2 méthodes : (1) par relevé de 3 mesures effectuées au profilomètre laser le long des 10mm de cordon et (2) par l'observation d'une section transverse du cordon.

Suite à la mise en place d'une typologie introduite précédemment, la Figure IV.20 souligne que la typologie des bains se classe difficilement en fonction de l'énergie linéique. C'est plutôt pour une puissance et non pour une énergie linéique croissante, que la section du bain passe de la typologie  $T\alpha$  à  $T\theta$  puis  $T\gamma$  et enfin  $T\psi$ . Signalons que cela est d'autant plus vrai que la valeur de  $\Delta Z_{poudre}$  est grande

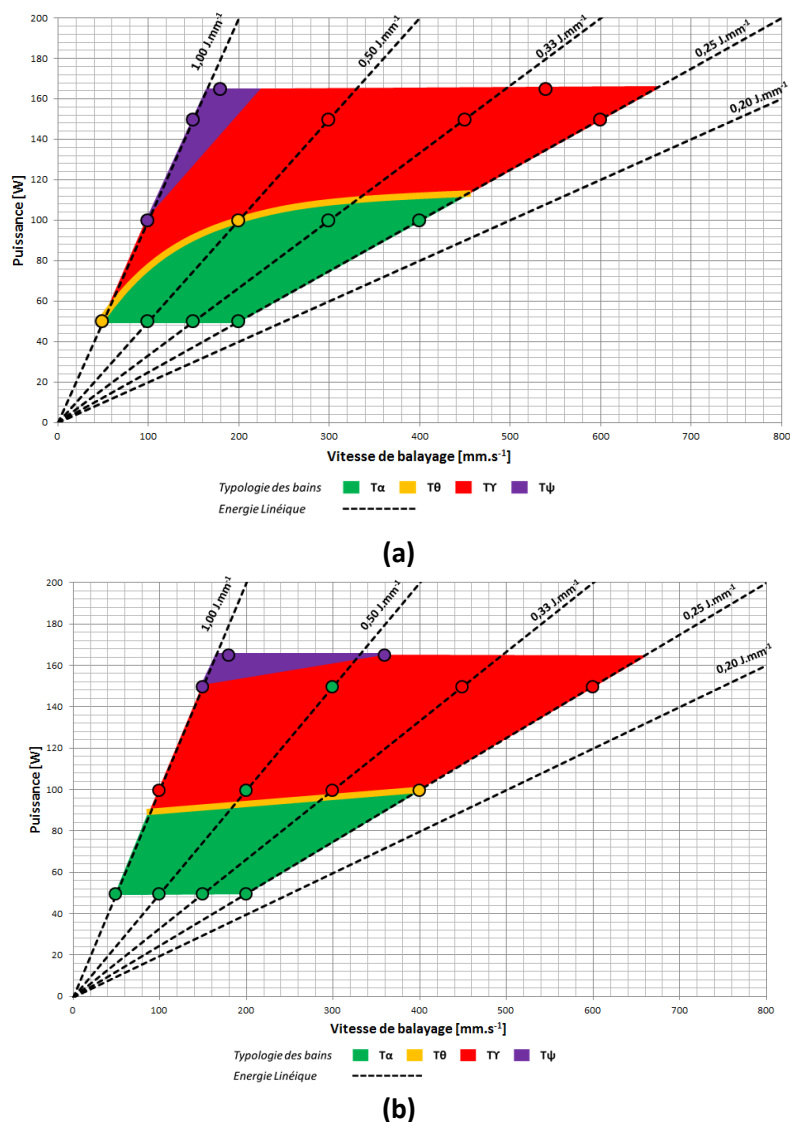


Figure IV.20: Typologie de la section de bain pour chaque paramétrie en fonction de la hauteur de couche demandée : (a) 30µm et (b) 60µm

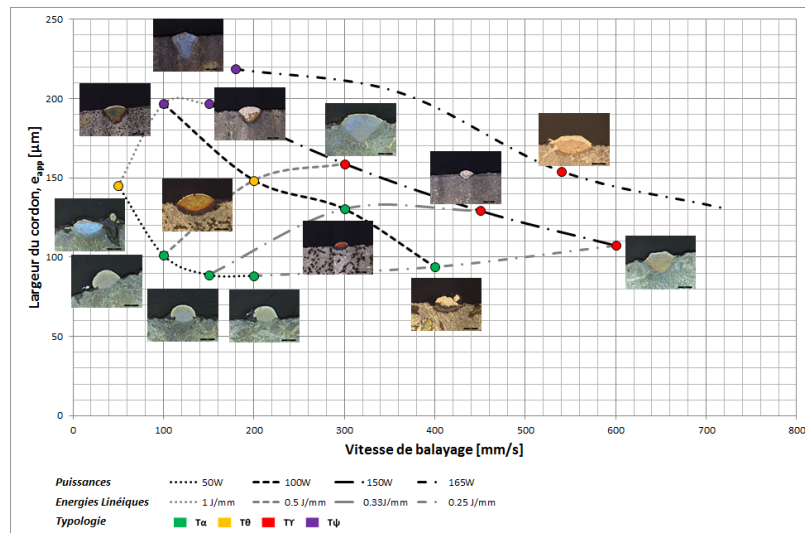


#### IV. Essais laser sur lit de poudre 42CD4

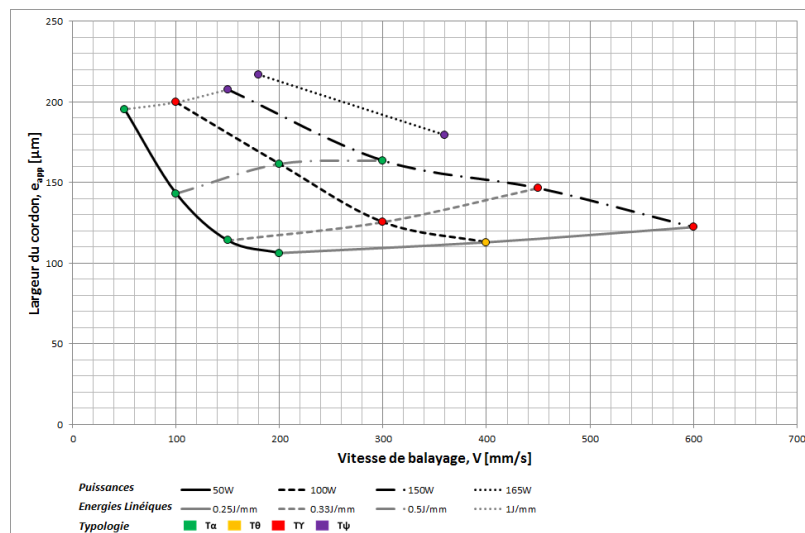
Les sections des bains de typologie T $\alpha$  représentent les cordons à la limite du pincement. Elles ne sont en aucun cas décrites par une énergie linéique décroissante, contrairement au passage d'un cordon continu à un cordon pincé.

Les sections de typologie T $\psi$  représentent les bains de type « keyhole ». Ces formes sont généralement recherchées dans la découpe laser mais sont à proscrire en LBM. Au-delà de  $1\text{J}\cdot\text{mm}^{-1}$ , le matériau 42CD4 ne sera pas uniquement fusionné mais une bonne partie s'évaporer.

De plus, la largeur du cordon diminue lorsque la vitesse de balayage augmente (Figure IV.21), pour une même puissance et une même épaisseur de poudre à fusionner. Cette dépendance s'explique assez bien par la diminution du temps d'interaction. Par contre, pour une même vitesse de balayage, la largeur du cordon augmente avec la puissance modifiant sa section et sa typologie.



(a)



(b)

Figure IV.21: Largeur de cordon en fonction de la vitesse de balayage pour une épaisseur de poudre de (a)  $30\mu\text{m}$  et (b)  $60\mu\text{m}$

#### IV.4.4 INTERACTION LASER – LIT DE POUDRE

##### IV.4.4.1 Multi-réflexions et volume d'interaction

La modélisation de la formation d'un cordon par LBM a poussé les chercheurs à s'intéresser à l'interaction laser – matière (et spécialement laser – lit de poudre). Le lit de poudre ne peut être considéré comme un matériau dense mais plutôt comme un matériau granulaire noyé dans un environnement gazeux. Un premier modèle d'interaction laser-lit de poudre a été proposé par Fischer et al [13]. Ce modèle considère le lit de poudre comme un corps gris, pour lequel la distance de pénétration du rayonnement laser est bien plus grande que pour un matériau massif (Figure IV.22).

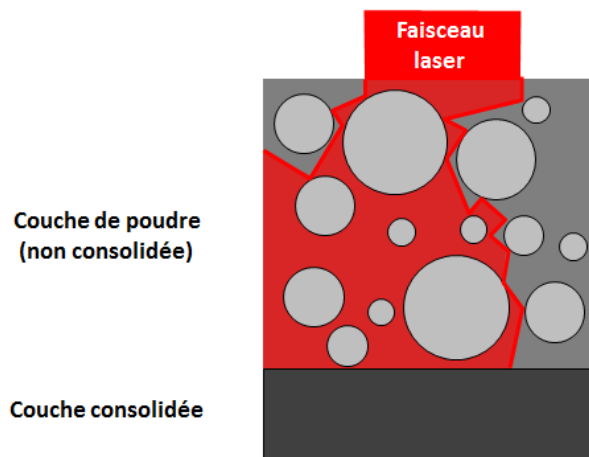


Figure IV.22: Multi-réflexions du faisceau laser dans un lit de poudre [13]

Ainsi, lorsqu'un faisceau laser interagit avec un lit de poudre, un volume plus large et plus profond que pour un matériau dense est affecté suite aux multi-réflexions du rayonnement laser par les particules de poudre. La largeur de ce volume d'interaction ( $e_{int}$ ) ne se limitera donc pas au diamètre du spot laser ( $\Phi_L$ ).

##### IV.4.4.2 Phénomène de dénudation

Comme indiqué par Gusarov et al [14] (Figure IV.23.a.), la largeur de poudre affectée par le rayonnement ( $e_{int}$ ) peut, suivant la vitesse de consolidation du bain et la hauteur de poudre, être variable et ne pas s'égaliser systématiquement à la largeur du cordon ( $e_{app}$ ) [15] (Figure IV.23.b.). Enfin, signalons que la hauteur consolidée du cordon ( $H_{app}$ ) ne correspond pas à la hauteur de poudre à fondre ( $\Delta Z_{poudre}$ ), comme montré paragraphe IV.4.4.4.

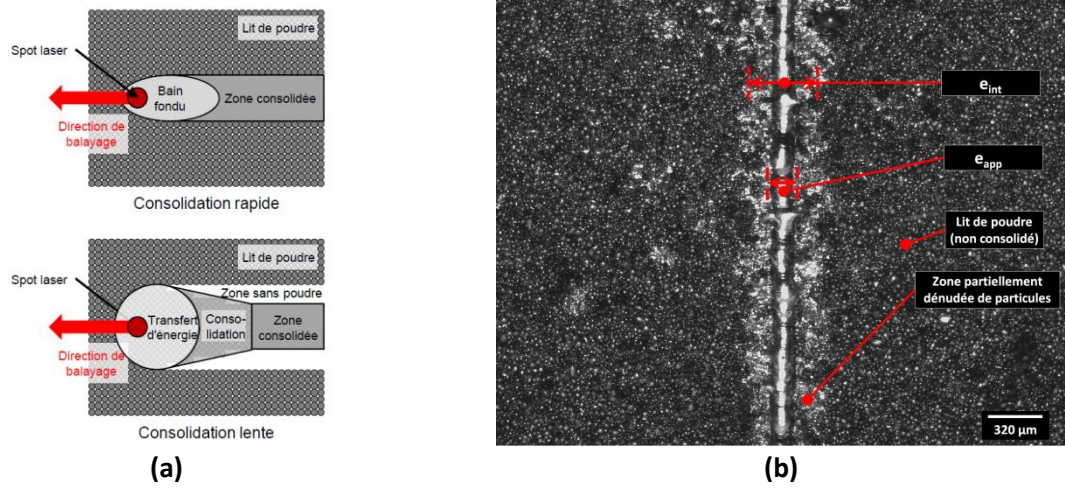


Figure IV.23 : (a) Schématisation du lasage d'un lit de poudre par Gusarov et al. [14] fonction de la cinétique de consolidation du bain et (b) formation d'un cordon en 42CD4 après lasage d'un lit de poudre ( $P=50W$ ,  $V=50mm.s^{-1}$  et  $\Delta Z_{poudre}= 30\mu m$ )

#### IV.4.4.3 Anisotropie de retrait

On constate donc des différences entre les dimensions de la section du cordon consolidé et la section affectée du lit de poudre. Ces différences peuvent être attribuées qu'aux seuls retraits de consolidation ou de solidification du cordon si et seulement si l'éjection de particules du lit de poudre et de matière du bain sont négligeables. On définit alors par « retrait radial » la différence entre  $e_{int}$  et  $e_{app}$  rapportée à  $e_{int}$  (équation {IV.9}). Quant au « retrait axial », il s'écrit comme la différence entre  $\Delta Z_{poudre}$  et  $H_{app}$  rapportée à  $\Delta Z_{poudre}$  (équation {IV.10}). La combinaison de ces retraits RR et RA, comptés positivement, permet d'établir un facteur d'anisotropie de retrait ou de consolidation tel que défini par l'équation {IV.11}.

$$\text{Retrait radial} \quad RR = 1 - \frac{e_{app}}{e_{int}} > 0 \quad \{IV.9\}$$

$$\text{Retrait axial} \quad RA = 1 - \frac{H_{app}}{\Delta Z_{poudre}} > 0 \quad \{IV.10\}$$

$$\text{Facteur d'anisotropie} \quad \psi = \frac{RR}{RA} \quad \{IV.11\}$$

De plus la porosité du lit de poudre, encadrée par la porosité tapée et celle versée (Chapitre III), peut être exprimée très exactement à l'aide des retraits RR et RA définis précédemment [12]. Dans la mesure où la conservation de la matière peut être supposée (absence de projections de matière à partir du bain et d'éjections de particules du lit de poudre) et la forme du cordon peut être assimilée à un rectangle, la porosité du lit de poudre peut être définie par l'équation {IV.12}.

$$1 - P_t = \frac{S_{cordon}}{S_{int}} = \frac{H_{app} * e_{app}}{\Delta Z_{poudre} * e_{int}} = (1 - RA) * (1 - RR) \quad \{IV.12\}$$

$$\text{Soit,} \quad P_t = RA + RR - RA * RR = RA + \psi * RA - \psi * RA^2 \quad \{IV.13\}$$

De cette équation du second degré, le retrait axial peut s'exprimer comme une fonction de la porosité totale du lit de poudre et du facteur d'anisotropie de consolidation du cordon. Dans le cas d'une construction stable, le cordon présente un retrait axial  $\frac{\Delta Z}{Z}$  et un retrait radial  $\frac{\Delta X}{X}$  négatifs ce qui revient à dire que  $\Delta Z < 0$  et  $\Delta X < 0$  (Figure IV.24). On peut donc écrire que :

$$RA = -\frac{\Delta Z}{Z} \text{ et } RR = -\frac{\Delta X}{X} \quad \{IV.14\}$$

Il est alors possible de lier le retrait radial (RR) difficilement mesurable et le facteur d'anisotropie du cordon ( $\psi$ ), par deux valeurs plus facilement mesurables que sont la porosité du lit de poudre ( $P_t$ ) et le retrait axial (RA) du cordon. Il s'ensuit alors les équations {IV.15} et {IV.16}.

$$RR = \frac{P_t - RA}{1 - RA} \quad \{IV.15\}$$

$$\psi = \frac{P_t - RA}{RA * (1 - RA)} \quad \{IV.16\}$$

$$e_{int} = \frac{1}{1 - \psi * RA} * e_{app} = \frac{1 - RA}{1 - P_t} * e_{app} \quad \{IV.17\}$$

A partir des équations {IV.9} et {IV.10}, Vinson [12] en a déduit les formes potentielles du cordon pouvant être obtenues au cours des essais laser (Figure IV.24). Ces formes de cordon sont fonction du facteur d'anisotropie de retrait lequel dépend de la porosité du lit de poudre et du retrait axial.

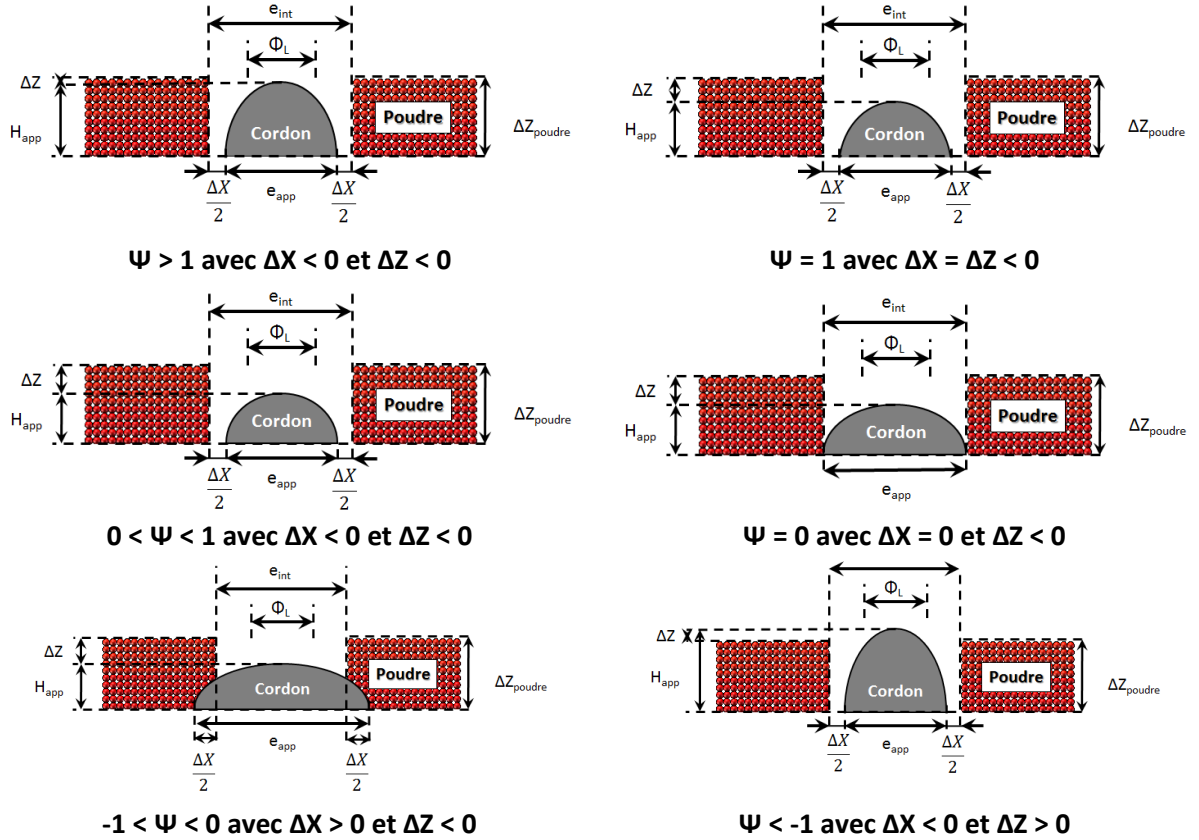


Figure IV.24: Schématisation des différents retraits possibles que peut prendre un cordon où  $\Delta Z$  et  $\Delta X$  désignent des valeurs négatives ou positives [12]

#### IV.4.4.4 Stabilité de mise en couche et de construction : modèle de consolidation du cordon

La littérature propose de nombreux modèles s'intéressant à la consolidation par LBM du lit de poudre. Certains modèles rendent compte de la forme du bain avec l'évaporation partielle du matériau [16], d'autres du frittage des particules en phase solide [17], de la thermique du bain [18], ou bien encore des déformations et contraintes engendrées en cours de fabrication [19].

En marge de ces modèles, un modèle de mise en couche et de consolidation a été développé au CdM montrant l'impact de la porosité du lit de poudre, des retraits (radial et axial) du cordon sur la stabilité de construction d'un mur au fur et à mesure de l'empilement de mono-cordons 1D. Ce modèle, dit « bidirectionnel anisotrope » de Vilaro [6] puis complété par Vinson [12], permet d'exprimer la hauteur de poudre consolidée  $H_{app,i}$  à chaque couche  $i$  en fonction du nombre de couches déposées et de l'incrément de descente du piston de fabrication,  $\Delta Z_{piston}$ .

Lors de l'empilement de couches, le déplacement du piston ne correspond pas à la réelle hauteur de poudre à fondre mis à part la première couche (Figure IV.25). En effet, comme expliqué précédemment, la formation d'un cordon dense à partir d'un lit de poudre entraîne l'apparition de retraits, entre le lit de poudre et le cordon consolidé. Dans le cas d'un cordon géométriquement stable ( $\theta < 90^\circ$  et  $0 < \psi < 1$ ), les retraits (axial et radial) sont négatifs (Figure IV.24) et la hauteur de poudre réellement lasée peut s'écrire comme suit en fonction de l'incrément de descente du piston de fabrication ( $\Delta Z_{piston}$ ) et du retrait axial (RA) du lit de poudre.

Avant toute chose, remarquons que (Figure IV.25) :

$$\Delta Z_{poudre,1} = \Delta Z_{piston} \quad \{IV.18\}$$

Il s'ensuit que la hauteur de poudre réellement lasée prend la forme suivante :

$$\Delta Z_{poudre,2} = \Delta Z_{piston} + (\Delta Z_{piston} - H_{app,1}) \quad \{IV.19\}$$

D'après la définition du retrait axial (équation {IV.10}), on a :

$$H_{app,i} = \Delta Z_{poudre,i} * (1 - RA) \quad \{IV.20\}$$

Dans le cas de la première couche, on peut donc écrire que :

$$H_{app,1} = \Delta Z_{piston} * (1 - RA) \quad \{IV.21\}$$

La combinaison des équations {IV.19} et {IV.21} permet d'écrire que :

$$\Delta Z_{poudre,2} = \Delta Z_{piston} * (1 + RA) \quad \{IV.22\}$$

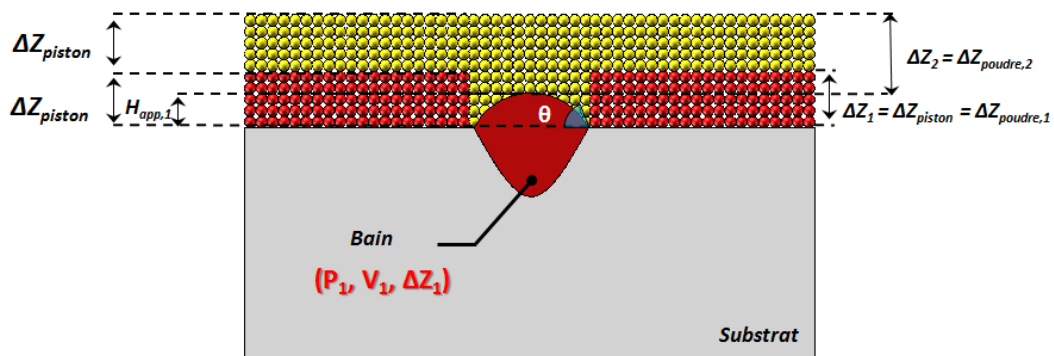


Figure IV.25: Hauteur de poudre réellement lasée après une seconde mise en couche

Ayant défini la hauteur de poudre lasée de la seconde mise en couche, différente de celle de la première mise en couche, la hauteur du second cordon superposé au premier s'écrit comme suit :

$$H_{app,2} = \Delta Z_{poudre,2} * (1 - RA) = [\Delta Z_{piston} * (1 + RA)] * (1 - RA) = \Delta Z_{piston} * (1 - RA^2) \quad \{IV.23\}$$

La hauteur de poudre à fusionner de la troisième couche prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Delta Z_{poudre,3} &= \Delta Z_{piston} + [2 * \Delta Z_{piston} - (H_{app,1} + H_{app,2})] \\ &= 3 * \Delta Z_{piston} - \Delta Z_{piston} * (1 - RA + 1 - RA^2) \\ &= \Delta Z_{piston} * (1 + RA + RA^2) \end{aligned} \quad \{IV.24\}$$

La hauteur du troisième cordon correspondant à la hauteur de poudre consolidée de la troisième couche s'écrit alors comme suit :

$$H_{app,3} = \Delta Z_{poudre,3} * (1 - RA) = [\Delta Z_{piston} * (1 + RA + RA^2)] * (1 - RA) = \Delta Z_{piston} * (1 - RA^3) \quad \{IV.25\}$$

Ainsi, par récurrence, la hauteur de poudre lasée de la i-ème couche et la hauteur résultante du cordon s'expriment à l'aide des équations {IV.26} et {IV.27}.

$$\Delta Z_{poudre,i} = \Delta Z_{piston} * \sum_{j=1}^i RA^{j-1} = \Delta Z_{piston} * \frac{1 - RA^i}{1 - RA} \quad \{IV.26\}$$

$$H_{app,i} = \Delta Z_{piston} * (1 - RA^i) \quad \{IV.27\}$$

La combinaison de ces deux dernières équations permet de retrouver l'équation {IV.20}. Etant donné que le retrait axial s'apparente à une valeur comprise entre 0 et 1, lorsque le nombre de couches est suffisamment grand ( $i \rightarrow \infty$ ), les équations {IV.26} et {IV.27} se simplifient comme suit :

$$\Delta Z_{poudre,i \rightarrow \infty} = \frac{\Delta Z_{piston}}{1 - RA} \quad \{IV.28\}$$

$$H_{app,i \rightarrow \infty} = \Delta Z_{piston} \quad \{IV.29\}$$

Les Figure IV.26.a., b., c. et d. montrent une stabilisation de la hauteur de poudre lasée ou à fusionner et de celle du cordon après un certain nombre de couches déposées. Ce régime stabilisé est atteint au-delà d'un nombre de couches  $i$ , fonction du retrait axial, qui lui-même dépend de la porosité du lit de poudre et du facteur d'anisotropie de consolidation.

Si l'on considère qu'à partir de  $x\%$  de la hauteur de l'incrément du piston de fabrication un régime stabilisé est atteint, le nombre de couches, associé à une construction stable, se définit alors comme suit :

$$x = \frac{H_{app,i}}{\Delta Z_{piston}} = 1 - RA^i \quad \{IV.30\}$$

Soit encore, 
$$i_{min} = i_x \geq \frac{\ln(1-x)}{\ln(RA)} \quad \{IV.31\}$$

Une application numérique est entreprise dans le cas où le retrait axial du cordon est de 50% (Tableau IV-5).

Tableau IV-5: Nombre de couches minimum obtenues avec un retrait axial de 50%

x	0,95	0,99	0,999	0,9999	0,99999	0,999999
$i_{min}$ pour RA=50%	4,32	6,64	9,96	13,29	16,61	19,93

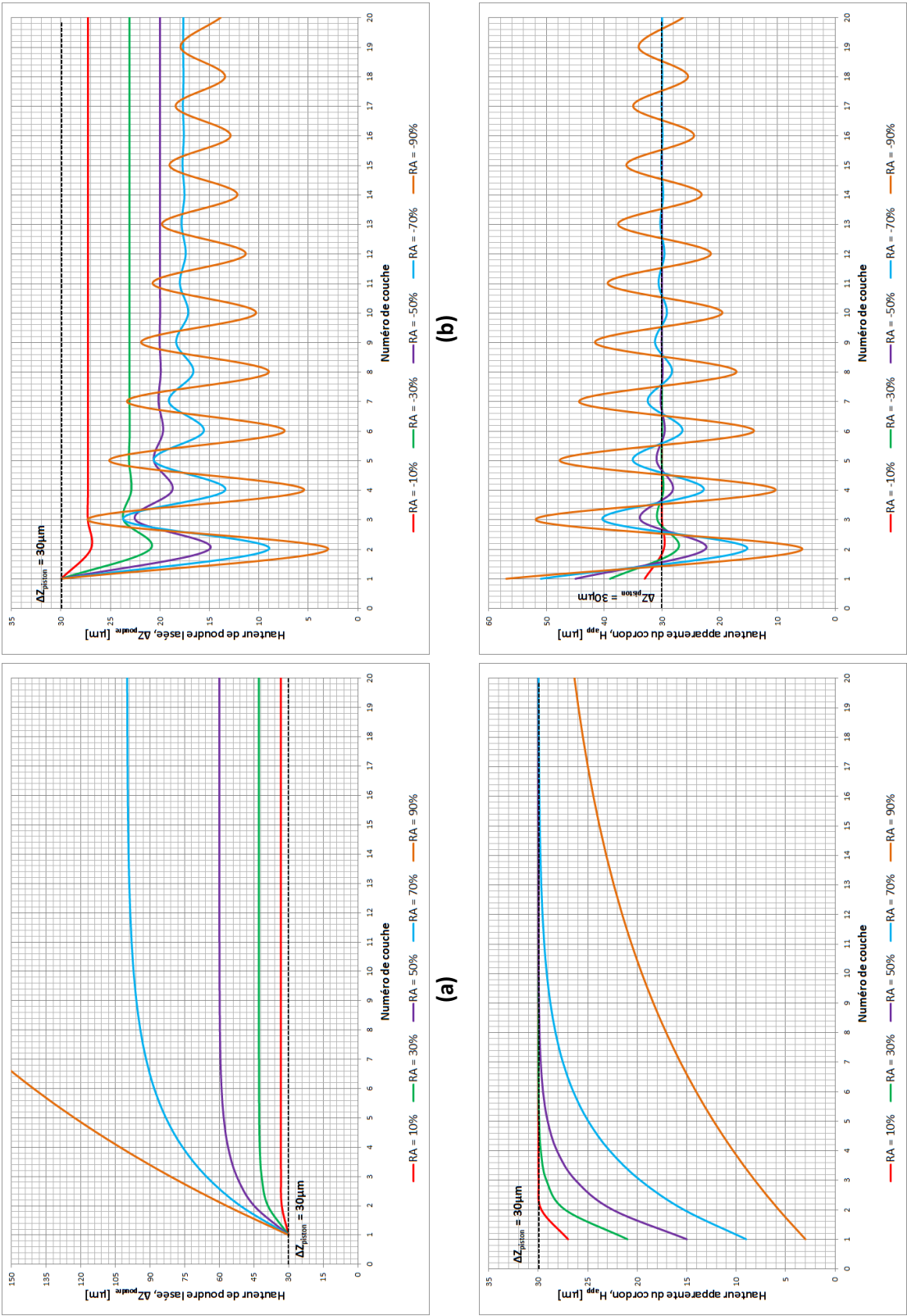


Figure IV.26: Estimation des hauteurs de cordon pour différents retraits axiaux ( $\Delta Z_{\text{piston}} = 30\mu\text{m}$ ) : (a) et (c) cas du retrait positif (densification axiale), (b) et (d) cas du retrait négatif (gonflement axial)



#### IV.4.4.5 Morphologie du bain liquide

La poursuite de l'étude des sections transversales de bain passe par la définition de 3 grandeurs représentatives du bain. Il s'agit du rapport d'élancement du cordon ( $Re_{cordon}$ ), de celui de la zone refondue ( $Re_{ZR}$ ), et enfin de la somme de ces deux grandeurs, correspondant à l'**aspect ratio** du bain ( $Re_{bain}$ ). Ces trois facteurs de forme sont respectivement définis par les équations {IV.32}, {IV.33} et {IV.34}. Chacun des trois facteurs de forme peuvent constituer un indice de qualité ou un critère de stabilité de la matière consolidée ou de la construction. Le cordon doit être mouillant pour garantir une stabilité de construction et la zone refondue doit être suffisamment profonde pour permettre une « cicatrisation » des défauts en sous-couches.

$$Re_{cordon} = \frac{H_{app}}{e_{app}} \quad \{IV.32\}$$

$$Re_{ZR} = \frac{H_{ZR}}{e_{app}} \quad \{IV.33\}$$

$$Re_{bain} = Re_{ZR} + Re_{cordon} = \frac{H_{bain}}{e_{app}} \quad \{IV.34\}$$

Ajoutons à ces 3 grandeurs, la notion de dilution ( $Dil_H$ ) traduisant le rapport de hauteur entre la zone refondue et celle du bain (équation {IV.35}).

$$Dil_H = \frac{Re_{ZR}}{Re_{bain}} = \frac{H_{ZR}}{H_{app} + H_{ZR}} = \frac{1}{\left(\frac{H_{ZR}}{H_{app}}\right)^{-1} + 1} = \frac{1}{N_{CR}^{-1} + 1} \quad \{IV.35\}$$

où le rapport  $\frac{H_{ZR}}{H_{app}}$  représente le nombre de couches refondues,  $N_{CR}$ . En général, pour les matériaux métalliques, ce rapport se situe entre 1 et 3 soit une dilution de 50 à 75%.

Contrairement au base nickel C263 [12], ou à l'acier X15TN [20], peu de sections de bains en 42CD4 peuvent être modélisées par un seul cercle comme montré en Figure IV.27. Aussi, le choix d'un modèle à deux cercles a été fait pour modéliser la section des bains en 42CD4. L'enveloppe des bains est donc approximée par deux arcs de cercle dont les rayons ne sont pas forcément égaux.

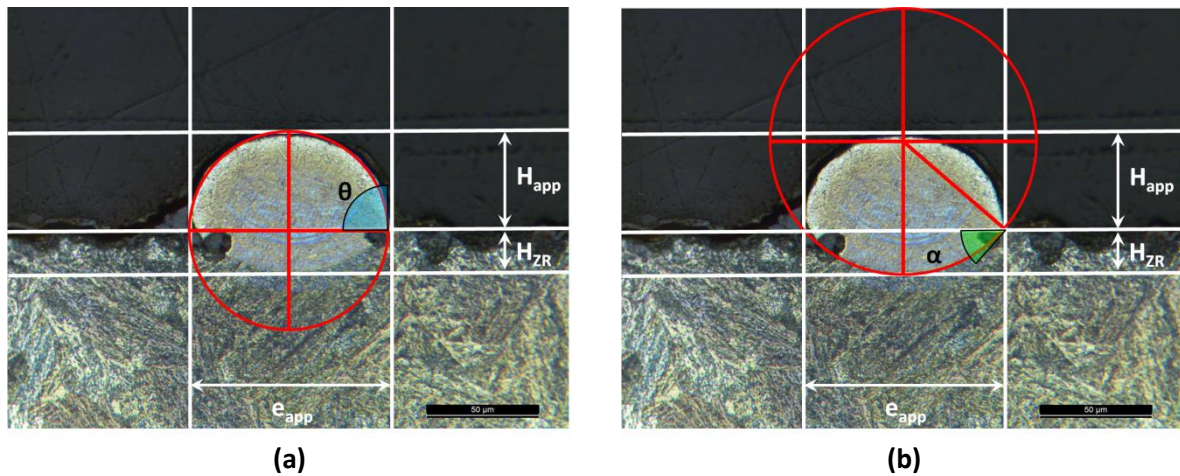


Figure IV.27: Angles de mouillage ( $\theta$ ) et de dilution ( $\alpha$ ) pour une section de bain approximée par deux arcs de cercle : (a) mesure de  $\theta$  et (b) mesure de  $\alpha$



Le premier de ces deux cercles circonscrit la calotte supérieure du cordon de hauteur  $H_{app}$  et d'angle de mouillage  $\theta$  (Figure IV.27.a.) Le second circonscrit la zone refondue de hauteur  $H_{ZR}$  et d'angle de dilution  $\alpha$  (Figure IV.27.b.). En règle générale, il est possible de circonscrire les calottes supérieure et inférieure du bain, dans deux cercles distincts, l'un de rayon  $R_{app}$  et l'autre de l'autre de rayon  $R_{ZR}$ .

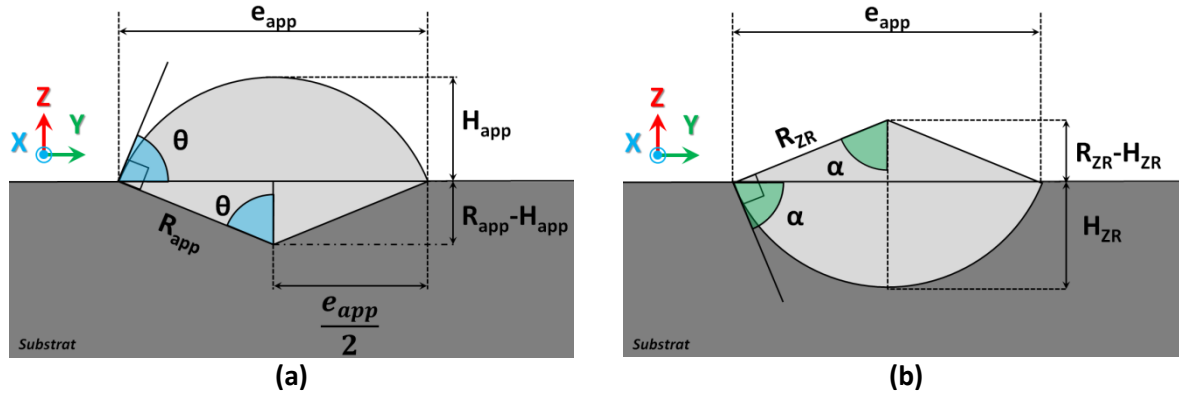


Figure IV.28: Schématisation de la section d'un bain constitué (a) d'une calotte supérieure d'angle de mouillage,  $\theta$  et (b) d'une calotte inférieure d'angle de dilution,  $\alpha$ .

De par les relations géométriques issues des Figure IV.28.a. et b., il est possible d'exprimer  $H_{app}$  et  $e_{app}$  en fonction de  $\theta$  et donc par extension  $Re_{cordon}$ . Ces relations sont données par les équations {IV.36}, {IV.37} et {IV.38}.

$$H_{app} = R_{app} * (1 - \cos \theta) \quad \{IV.36\}$$

$$e_{app} = 2 * R_{app} * \sin \theta \quad \{IV.37\}$$

$$Re_{cordon} = \frac{1 - \cos(\theta)}{2 * \sin(\theta)} = \frac{1}{2} * \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \{IV.38\}$$

L'expression de  $R_{app}$  en fonction de  $e_{app}$  et  $H_{app}$  (équation {IV.39}) permet de déduire l'expression de  $\theta$  en fonction de  $Re_{cordon}$  (équation {IV.40}).

$$R_{app} = \frac{e_{app}^2}{8 * H_{app}} + \frac{H_{app}}{2} = \frac{e_{app}}{2} * \left[ \frac{1}{4 * Re_{cordon}} + Re_{cordon} \right] \quad \{IV.39\}$$

$$\theta = \text{Arcsin} \left( \frac{1}{\frac{1}{4 * Re_{cordon}} + Re_{cordon}} \right) \text{ pour } 0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ, \text{ i.e pour } 0 \leq Re_{cordon} \leq 0,5 \quad \{IV.40\}$$

ou encore

$$\theta = 2 * \text{Arctan}(2 * Re_{cordon}) \text{ pour } 0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ, \text{ pour tout } Re_{cordon}$$

Aussi, il est à noter que seule l'équation exprimée en fonction de  $2 * \text{Arctan}$  est valable car elle permet d'envisager des valeurs de  $\theta$  au-delà de  $90^\circ$  et jusqu'à  $180^\circ$  que n'autorise pas l'Arcsin. Un raisonnement similaire permet de lier  $\alpha$ ,  $R_{ZR}$ , et  $H_{ZR}$  puis  $\alpha$  et  $Re_{ZR}$ . Ces relations sont données par les équations suivantes :

$$H_{ZR} = R_{ZR} * (1 - \cos(\alpha)) \quad \{IV.41\}$$

$$e_{app} = 2 * R_{ZR} * \sin(\alpha) \quad \{IV.42\}$$

$$Re_{ZR} = \frac{1 - \cos(\alpha)}{2 * \sin(\alpha)} = \frac{1}{2} * \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad \{IV.43\}$$

$$\alpha = \text{Arcsin}\left(\frac{1}{\frac{1}{4 * Re_{ZR}} + Re_{ZR}}\right) \text{ pour } 0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ, \text{ i.e pour } 0 \leq Re_{ZR} \leq 0,5 \quad \{IV.44\}$$

ou encore

$$\alpha = 2 * \text{Arctan}(2 * Re_{ZR}) \text{ pour } 0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ, \text{ i.e pour } 0 \leq Re_{ZR} \leq 0,5$$

La combinaison des équations {IV.38} et {IV.43} permet d'exprimer  $Re_{bain}$  et  $Dil_H$  en fonction de  $\theta$  et  $\alpha$  et  $Re_{ZR}$  en fonction de  $Re_{cordon}$ ,  $\theta$  et  $\alpha$  (voir équations ci-après).

$$Re_{bain} = \frac{1}{2} * \left( \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) + \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right) \quad \{IV.45\}$$

$$Dil_H = \left( 1 + \frac{\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \right)^{-1} \quad \{IV.46\}$$

$$Re_{ZR} = \frac{1}{4 * Re_{cordon}} * \left( \tan\frac{\theta}{2} * \tan\frac{\alpha}{2} \right) \quad \{IV.47\}$$

La confrontation des valeurs mesurées de  $\alpha$ ,  $\theta$ ,  $Re_{ZR}$  et  $Re_{cordon}$  (Figure IV.30.a et b.) permet d'établir que les relations {IV.40} et {IV.44} rendent bien compte de l'évolution des angles de dilution  $\alpha$  et de mouillage  $\theta$  avec respectivement  $Re_{ZR}$  et  $Re_{cordon}$ . Néanmoins, la relation reliant  $\alpha$  à  $Re_{ZR}$  est mis en défaut par les bains de typologies TY et Tψ.

Dans le cas de la typologie TY, l'angle de dilution ne suit vraiment plus l'équation {IV.44}. En effet, on peut observer sur la Figure IV.30.a un écart important entre la courbe analytique et les points expérimentaux. En cause, la forme particulière de la zone refondue de cette typologie qui est bien plus proche d'un triangle au sommet arrondi que d'un arc de cercle.

Néanmoins, il est possible d'exprimer  $\alpha$  en fonction de  $H_{ZR}$  et de  $e_{app}$  pour ce type de bain. En effet, d'après une relation géométrique toute simple, on peut exprimer  $\alpha$  en fonction de  $H_{ZR}$ ,  $e_{app}$  et B (Figure IV.29) et ainsi écrire les relations suivantes :

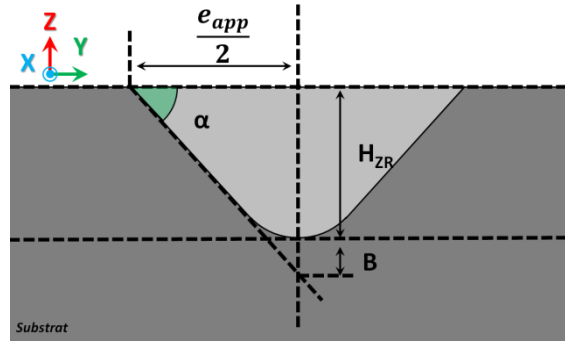


Figure IV.29: Schématisation de la section de la zone refondue d'un bain de type TY

$$\tan \alpha = \frac{2}{e_{app}} * (H_{ZR} + B) \quad \{IV.48\}$$

$$\alpha = \text{Arctan} \left( 2 * Re_{ZR} + \frac{2}{e_{app}} * B \right) \quad \{IV.49\}$$

On peut supposer, sans trop faire d'erreur que B est une fonction de  $H_{ZR}$  et de  $e_{app}$ . Il est possible, par extension d'écrire que :

$$\frac{2}{e_{app}} * B = f(Re_{ZR})$$

Afin d'assurer une continuité géométrique de la zone refondue, à savoir le passage d'une typologie Tθ à une typologie TY, il convient de satisfaire un point d'intersection entre les équations {IV.44} et {IV.49}. Il s'agit du point  $\alpha \approx 55^\circ$  et  $Re_{ZR} \approx 0,25$  (Figure IV.30.a.). Il en résulte que B peut s'exprimer sous la forme définie par l'équation {IV.50} qui est représentée graphiquement en Figure IV.30.c..

$$\frac{2}{e_{app}} * B = 1 - K * Re_{ZR}, \quad K \in [-0,25; 1,25] \quad \{IV.50\}$$

La valeur de K est fixée à 0,4 car elle permet aux équations {IV.50} et {IV.51} de passer au mieux par un maximum de points. On peut donc décrire l'évolution de l'angle de dilution par l'équation {IV.51} pour la typologie Tθ.

$$\alpha = \text{Arctan} \left( 2 * Re_{ZR} + \left( 1 - \frac{2}{5} * Re_{ZR} \right) \right) \quad \{IV.51\}$$

Ainsi les différentes équations qui ont été établies pour  $\alpha$  et  $\theta$  permettent de décrire les typologies que peuvent prendre les bains en 42CD4. Il est donc possible, par la connaissance de  $e_{app}$ ,  $H_{app}$  et  $H_{ZR}$ , de prédire la forme du bain d'un cordon stable.

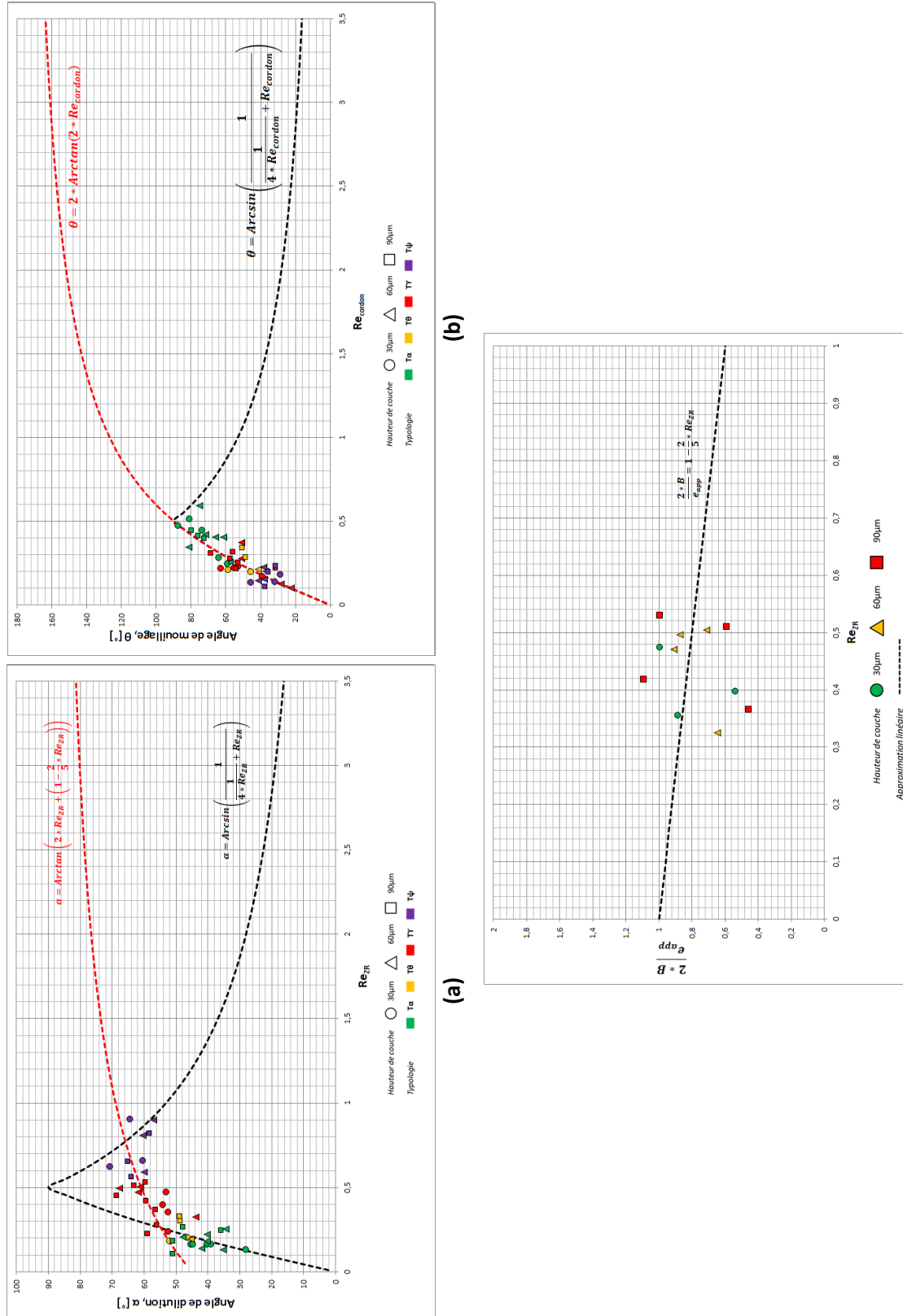
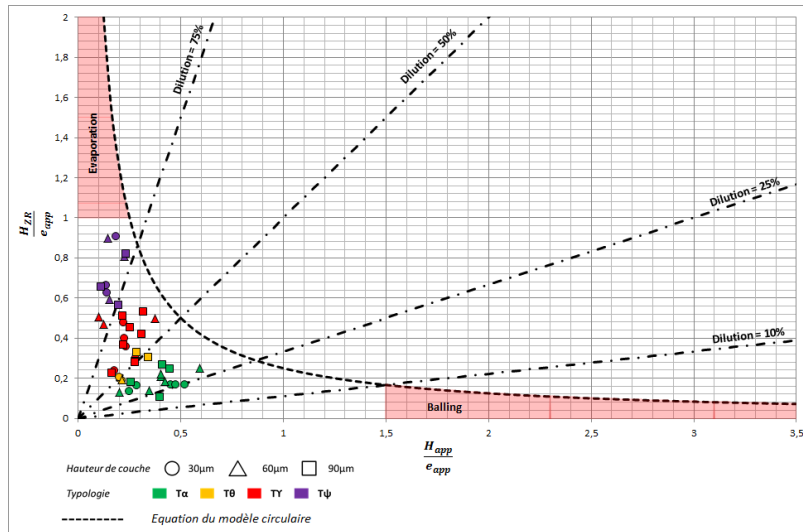


Figure IV.30: Evolution de l'angle (a) de dilution  $\alpha$  en fonction de  $Re_{ZR}$ , (b) de mouillage  $\theta$  en fonction de  $Re_{cordon}$  et (c) approximation de la valeur de K pour l'évolution de  $\alpha$  de la typologie Tψ

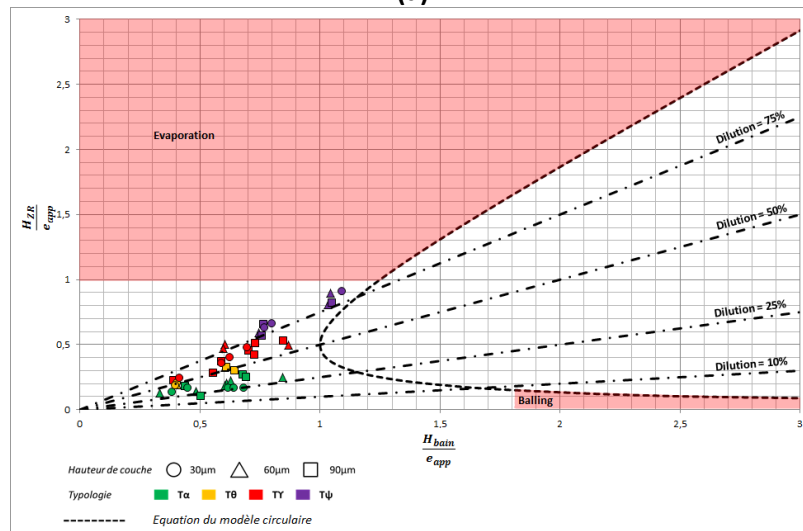
Les Figure IV.31.a. et b. présentent les abaques des rapports d'élancement expérimentaux des bains en 42CD4 approximés par un modèle à deux arcs de cercle, comparé au modèle du cercle développé pour l'alliage C263 par Vinson [12] (équation {IV.52}). Les limites et domaines d'instabilité (balling et évaporation) présentés dans ces deux abaques correspondent au modèle du cercle. On observe que la typologie des bains en 42CD4 est attachée à des domaines de dilution différents. Quant aux rapports d'élancement de ces bains, ils se trouvent décalés par rapport à la courbe d'élancement idéale du modèle circulaire. C'est tout à fait logique puisque l'équation {IV.52} est finalement remplacée par l'équation {IV.47} où  $\alpha$  et  $\theta$  sont plus petits que  $90^\circ$ . Ces abaques permettent donc le positionnement des typologies des bains par rapport à la dilution engendrée dans le substrat par le lasage de la poudre.

$$Re_{ZR} = \frac{0,25}{Re_{cordon}} \quad \{IV.52\}$$

La relation précédente s'apparente à l'équation {IV.47} en supposant une condition entre les angles de mouillage et de dilution, à savoir :  $\alpha + \theta = \pi$  soit  $\frac{\theta}{2} = \frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}$  ce qui conduit le produit  $\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) * \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)$  à s'égaliser à 1.



(a)



(b)

Figure IV.31: Abaque présentant l'évolution de  $Re_{ZR}$  en fonction de (a)  $Re_{cordon}$  et (b)  $Re_{bain}$  (cas de la manip plat)

Ainsi grâce aux observations menées sur les sections des bains, il est possible de décrire l'évolution des typologies par rapport à  $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $Re_{ZR}$ ,  $Re_{cordon}$  et  $Dil_H$ . Les Tableaux IV-6, IV-7 et IV-8 récapitulent l'ensemble des typologies auxquelles sont attachés les différents paramètres morphologiques.

Tableau IV-6: Typologie en fonction de  $\theta$  et  $Re_{cordon}$ 

Typologie	Angle de mouillage, $\theta$	$Re_{cordon}$
T $\alpha$	$60^\circ < \theta < 90^\circ$	$0,3 < Re_{cordon} < 0,5$
T $\theta$	$45^\circ < \theta < 50^\circ$	$Re_{cordon} \approx 0,25$
T $\gamma$	$50^\circ < \theta < 60^\circ$	$0,25 < Re_{cordon} < 0,3$
T $\psi$	$30^\circ < \theta < 40^\circ$	$Re_{cordon} < 0,25$

Tableau IV-7: Typologie en fonction de  $\alpha$  et  $Re_{ZR}$ 

Typologie	Angle de dilution, $\alpha$	$Re_{ZR}$
T $\alpha$	$25^\circ < \alpha < 45^\circ$	$0,1 < Re_{ZR} < 0,2$
T $\theta$	$45^\circ < \alpha < 50^\circ$	$0,2 < Re_{ZR} < 0,25$
T $\gamma$	$55^\circ < \alpha < 70^\circ$	$0,25 < Re_{ZR} < 0,5$
T $\psi$	$55^\circ < \alpha < 70^\circ$	$0,5 < Re_{ZR}$

Tableau IV-8: Typologie et dilution associée

Typologie	Dilution
T $\alpha$	$25\% < Dil_H < 50\%$
T $\theta$	$Dil_H \approx 50\%$
T $\gamma$	$50\% < Dil_H < 75\%$
T $\psi$	$75\% < Dil_H$

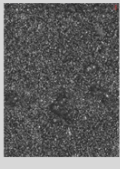
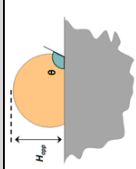
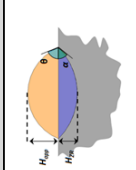
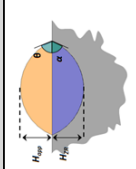
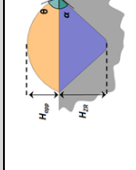
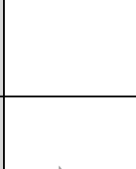
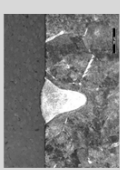
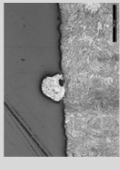
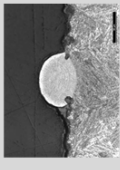
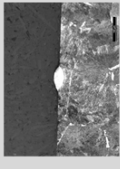
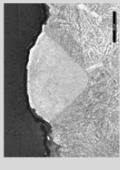
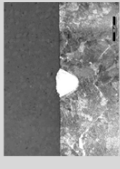
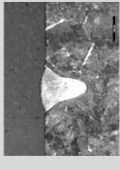




#### IV.4.4.6 Conclusion

L'étude des mono-cordons 1D, au travers de critères associés à leurs aspects visuels et de la typologie des bains, permet de faire ressortir un ensemble de paramètres valides pour 3 hauteurs de poudres considérées (30, 60 et 90  $\mu\text{m}$ ). L'ensemble des bains de typologie T $\gamma$  sont supposés stables tout en présentant une dilution importante permettant de « cicatriser » d'éventuels défauts d'une couche sur l'autre. Ces bains peuvent donc être utilisés comme point de départ pour l'étude 2D.

De plus, l'étude de la typologie des bains a permis de faire ressortir un classement des différentes formes des sections transverses de bains en fonction de grandeurs caractéristiques : angle de mouillage, angle de dilution, rapport d'élancement du cordon et de la zone refondue et taux de dilution. Il est donc possible de définir ces typologies de bains à partir de différentes grandeurs pouvant être obtenues par mesure directe à partir de sections transverses de bains (Tableau IV-9).

Néanmoins, on s'est alors demandé s'il était possible d'obtenir de tels résultats par la mise en place d'une expérience plus simple et plus rapide permettant une connaissance a posteriori des hauteurs de poudre fusionnée.

Tableau IV-9: Caractéristiques et évolutions de la typologie des bains

Evolutions des typologies des cordons						
Balling	$T\Omega$	$T\alpha$	$T\theta$	$T\gamma$	$T\psi$	
						
						
		$60^\circ < \theta$ $0,3 < Re_{cordon} < 0,5$ $25^\circ < \alpha < 45^\circ$ $0,2 < Re_{ZR} < 0,25$ $25\% < Dil_H < 35\%$	$45^\circ < \theta < 60^\circ$ $0,2 < Re_{cordon} < 0,3$ $45^\circ < \alpha < 50^\circ$ $0,2 < Re_{ZR} < 0,25$ $45\% < Dil_H < 50\%$	$50^\circ < \theta < 60^\circ$ $0,25 < Re_{cordon} < 0,35$ $55^\circ < \alpha < 70^\circ$ $0,25 < Re_{ZR} < 0,5$ $50\% < Dil_H < 60\%$	$30^\circ < \theta < 40^\circ$ $0,15 < Re_{cordon} < 0,20$ $55^\circ < \alpha < 70^\circ$ $0,5 < Re_{ZR} < 0,9$ $75\% < Dil_H < 80\%$	
	Sens d'évolution à P constante et V croissante, soit E_i décroissante					
	Sens d'évolution à P croissante et V constante, soit E_i croissante					

#### IV.4.5 ESSAIS LASER A HAUTEUR DE POUDRE VARIABLE SUR PLATEAU INCLINE, « MANIP COIN »

##### IV.4.5.1 Méthode expérimentale

Lorsque l'on effectue des essais lasers sur un plateau « plan », un certain nombre d'essais (P, V) est effectué pour une hauteur de poudre donnée. Ce même nombre d'essais doit être répété avec 2 ou 3 autres hauteurs de poudre. Rappelons que le fonctionnement des machines de fabrication additive sur lit de poudre est basé sur le déplacement du plateau de fabrication, après chaque couche consolidée, d'un incrément  $\Delta Z_{\text{piston}}$  auquel est associé une hauteur de poudre qui se stabilise à une valeur maximale bien plus grande que  $\Delta Z_{\text{piston}}$ . Cette stabilisation s'opère au bout d'un certain nombre de couches (environ une dizaine).

L'optimisation du temps de fabrication d'une pièce passe par la maximisation de la hauteur stabilisée de poudre sans toutefois mettre à mal la stabilité du bain. Une plus forte épaisseur de poudre, en l'absence de parois fines, permettra d'obtenir plus rapidement la pièce désirée. Prenons l'exemple d'une surface à fusionner dont le temps de lasage est de 5s, pour une hauteur de pièce de 1cm. Si à chaque couche fusionnée, une hauteur de 30 $\mu\text{m}$  est consolidée, il faudra un total de 333 couches pour finaliser la pièce, soit un temps de 1 665 secondes. Si maintenant une hauteur de 90 $\mu\text{m}$  est consolidée, il ne faudra que 111 couches pour réaliser la pièce, soit un temps de 555 secondes, ce qui représente 3 fois moins de temps que précédemment.

Si trois incréments de déplacement du piston de fabrication ( $\Delta Z_{\text{piston}}$ ) sont étudiés jusqu'à l'obtention d'un régime stable atteint au bout de 6 couches, l'emploi de 38 paramétries (P, V) pour chaque couche revient à multiplier le nombre d'essais laser par 6 soit 228 paramétries. Cette multiplication des essais entraîne une augmentation des risques liés au lasage. En effet, dans le cas où un cordon ne serait pas stable, son arrachement ou les projections générées par ce dernier pourraient entraîner des défauts de lasage pour les cordons suivants. Une des solutions, pour minimiser ce problème, serait l'utilisation d'un plateau par couche qui est couteux en temps et en matière.

Afin de pallier ces problèmes, une expérience appelée « manip coin » a été mise en place. Dans la littérature, la recherche paramétrique se fait, le plus souvent, grâce à un plateau horizontal « manip plat » (paragraphe IV.4.2). Le procédé LBM, travaillant à hauteur de poudre constante, il est normal d'utiliser un tel protocole. Toutefois pour gagner du temps, la « manip coin » s'impose. Elle consiste à faire varier P, V et  $\Delta Z_{\text{poudre}}$  sur une même couche. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un plateau incliné, réalisé par usinage ou par l'emploi d'une cale (Figure IV.32).

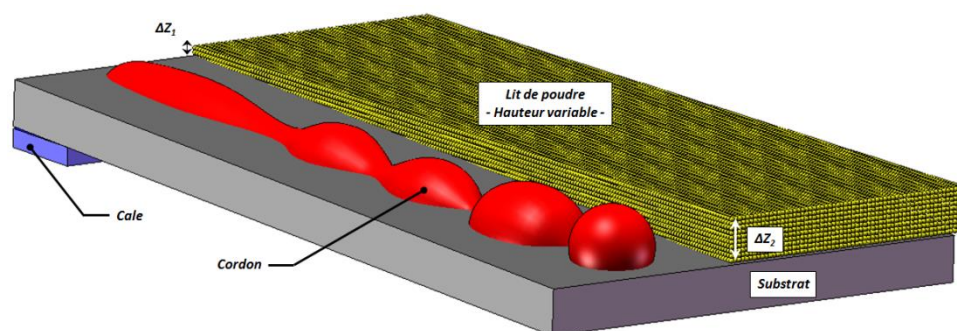


Figure IV.32: Schéma de principe de la « manip coin »

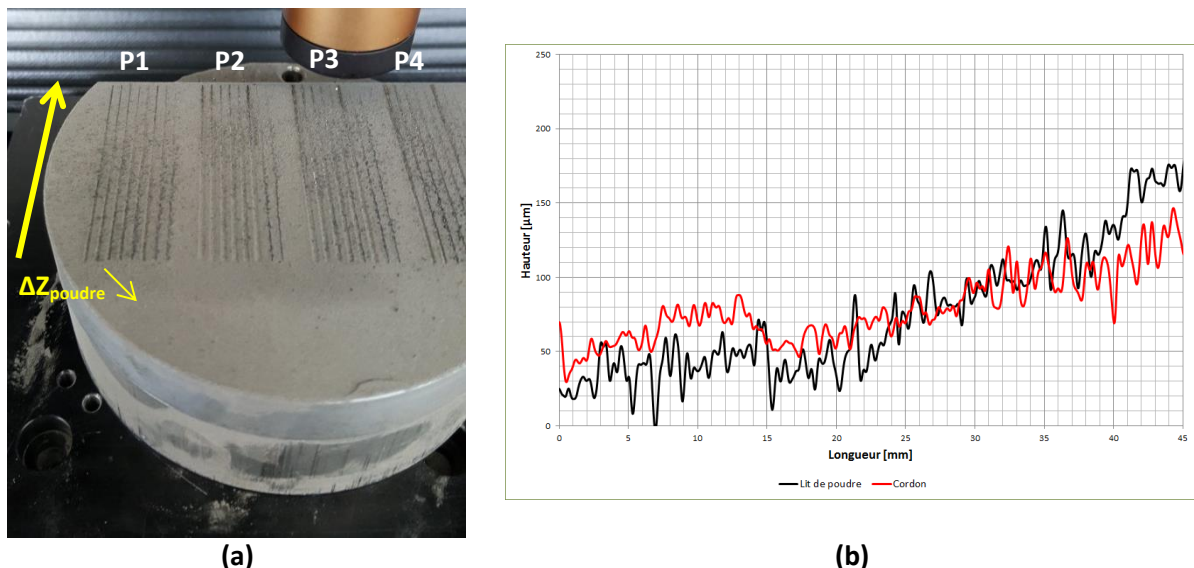


Cette variation de hauteur de poudre d'une même couche permet d'observer les instabilités du bain en fonction de P et de V pour un  $\Delta Z_{\text{poudre}}$  variable tout au long du mono-cordon.

Les cordons 1D sur substrat incliné, sont contrôlés au moyen d'un profilomètre optique, avec et sans poudre afin de connaître la hauteur exacte de poudre déposée sur le plateau incliné (Figure IV.33). Cette hauteur de poudre est associée à la longueur du cordon, pour ainsi donner une correspondance entre hauteur de poudre et position le long du cordon. Afin de mieux comprendre d'éventuelles instabilités apparentes sur le cordon, des observations avec et sans le lit de poudre non consolidée ont été effectuées (caméra et profilomètre optique avec le lit de poudre puis MEB sans lit de poudre). Les Figure IV.34 a. et b. montrent une portion de cordon continu avant et après dépoudrage (élimination du lit de poudre).

Les Figure IV.34 c. et d. montrent un défaut survenu subitement au cours du lasage sur une portion d'un cordon continu. Ce défaut est souligné par la présence de billes de matière non adhérentes au substrat (absence de cordon) ainsi que par des traces de brûlures ou de fumées sur le lit de poudre. De plus, la Figure IV.34.c. montre que pour de fortes hauteurs de poudre, la largeur de la zone dénudée de poudre de part et d'autre du cordon n'est plus observable, la poudre ayant partiellement recouvert le cordon.

D'autres défauts ont pu être observés le long des cordons, en particulier des « splachs ou spatters » s'accompagnant de changements brutaux dans la typologie du cordon (passage brutal d'un pincement latéral ou axial à l'absence d'une partie du cordon avec formation de billes non adhérentes). Bien que ces défauts soient de plus en plus présents à mesure de l'augmentation du nombre de cordons sur le plateau, comme en témoigne la Figure IV.33.a., il a été fait le choix de ne pas analyser les cordons lasés après l'apparition de tels défauts marqués par la présence de projections de billes sur le lit de poudre.



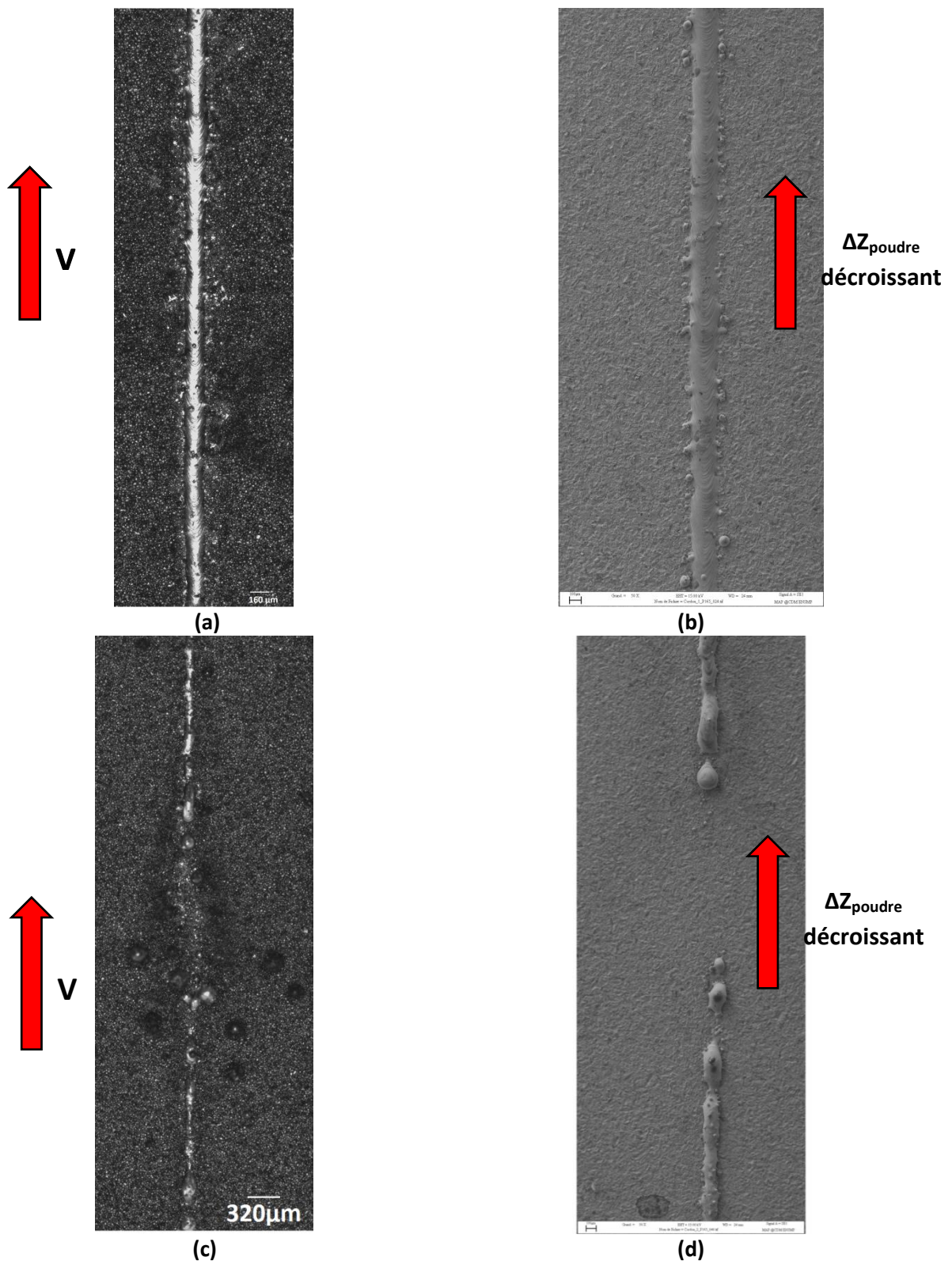


Figure IV.34: Observations de cordons (a, c) avec et (b, d) sans poudre afin de contrôler la qualité du cordon et comprendre quels sont les défauts présents sur et de part et d'autre du cordon

#### IV.4.5.2 Essais laser

Les essais laser ont été effectués pour différentes paramétries (P, V) présentées en Tableau IV-10. Le laser a pour point de départ la plus grande hauteur de poudre, et se dirigera vers le bord droit du substrat où se trouve la plus faible hauteur de poudre (Figure IV.33.a.). Le mono-cordon formé a une longueur de 45mm. Ces essais ont permis d'obtenir un ensemble de points, associant géométrie du cordon, puissance, vitesse et hauteur de poudre.

Tableau IV-10: Paramétries laser (P, V) utilisées pour la « manip coin »

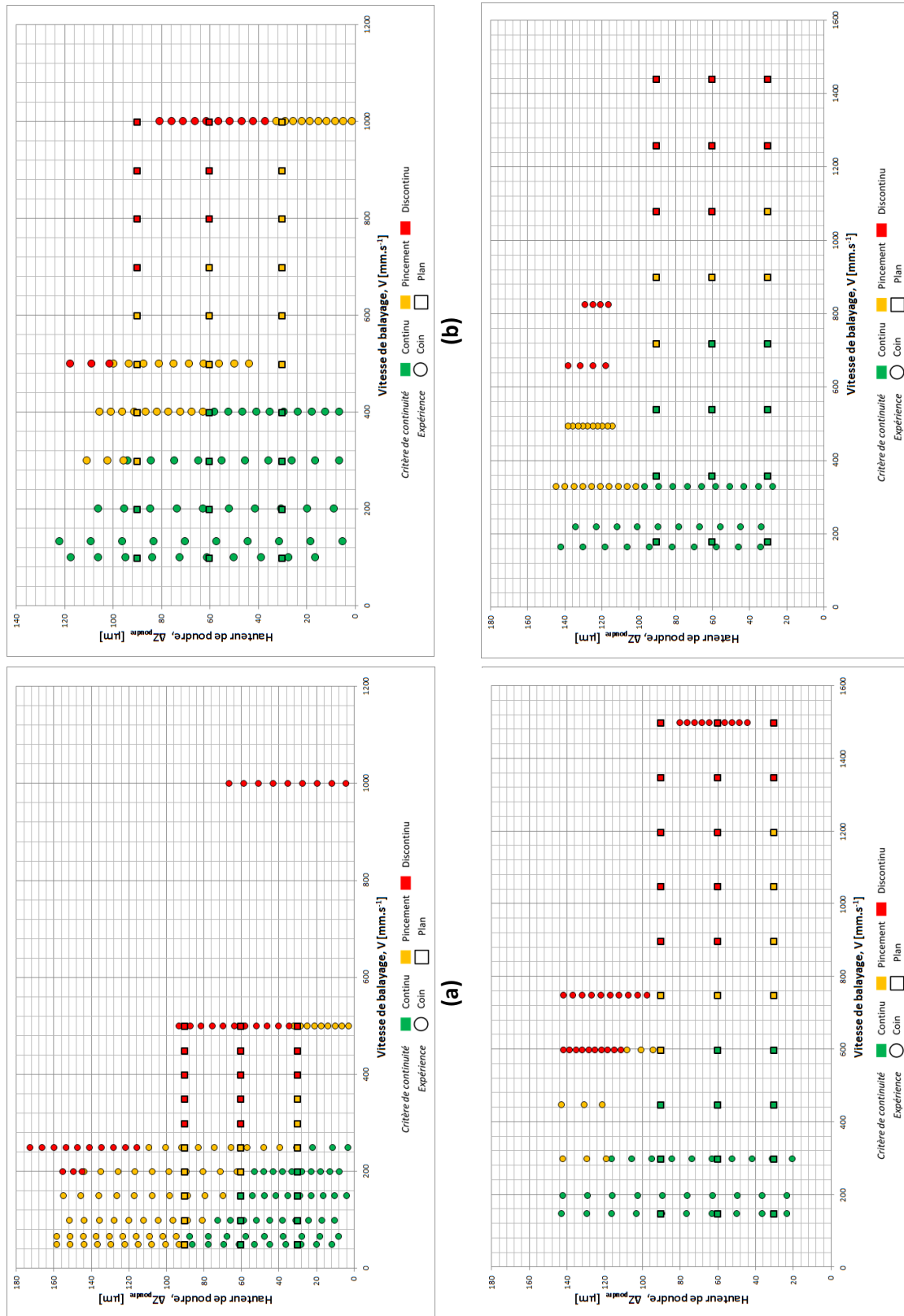
Puissance [W]	50	100	150	165	Energie linéique [J/mm]
Cordon 1 Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	50	100	150	165	1,00
Cordon 2 Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	100	200	300	330	0,50
Cordon 3 Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	150	300	450	495	0,33
Cordon 4 Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	200	400	600	660	0,25
Cordon 5 Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	250	500	750	825	0,20
Cordon 6 Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	67	133	200	220	0,75
Cordon 7 Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	500	1000	1500	-	0,10
Cordon 8 Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	1000	-	-	-	0,05

Les relevés effectués au profilomètre laser révèlent, en moyenne, une variation de la hauteur de poudre de 20 à 140µm.

La Figure IV.35 regroupe l'ensemble des résultats de la « manip coin » pour chaque puissance considérée. De plus, il a été superposé à ces cartographies ( $\Delta Z_{\text{poudre}}$ , V) les résultats obtenus avec la « manip plat ». Cette comparaison montre que pour chaque puissance, l'aspect des cordons sur plateau plan correspondent à celui des cordons de la « manip coin ».

On constate que les puissances 100, 150 et 165W présentent des cartographies ( $\Delta Z_{\text{poudre}}$ , V) relativement proches. En superposant, pour ces 3 puissances, la hauteur de poudre en fonction de la vitesse de balayage V (Figure IV.36.a.) et des paramètres combinés  $E_l$  (Figure IV.36.b.) et  $t_{\text{int}}$  (Figure IV.36.c.), il apparaît quatre domaines distincts dans lesquels la continuité du cordon varie et par la même sa stabilité. Il est donc possible de borner le domaine de continuité du cordon suivant la hauteur de poudre à fondre et un des trois paramètres suivants : V,  $E_l$  et  $t_{\text{int}}$ .

La Figure IV.36.d. souligne que la puissance laser P ne peut faire apparaître ces 4 domaines et que seule existe une zone où le cordon est toujours continu. Ce domaine de continuité couvre un domaine dont la hauteur de couche varie de 0 à 40µm pour une puissance de 150W et de 0 à 100µm pour une puissance de 165W.



(a) (b) (c) (d)

Figure IV.35: Continuité des mono-cordons réalisés sur plateau incliné comparé à ceux réalisés sur plateau plan pour une puissance de (a) 50W, (b) 100W, (c) 150W et (d) 165W

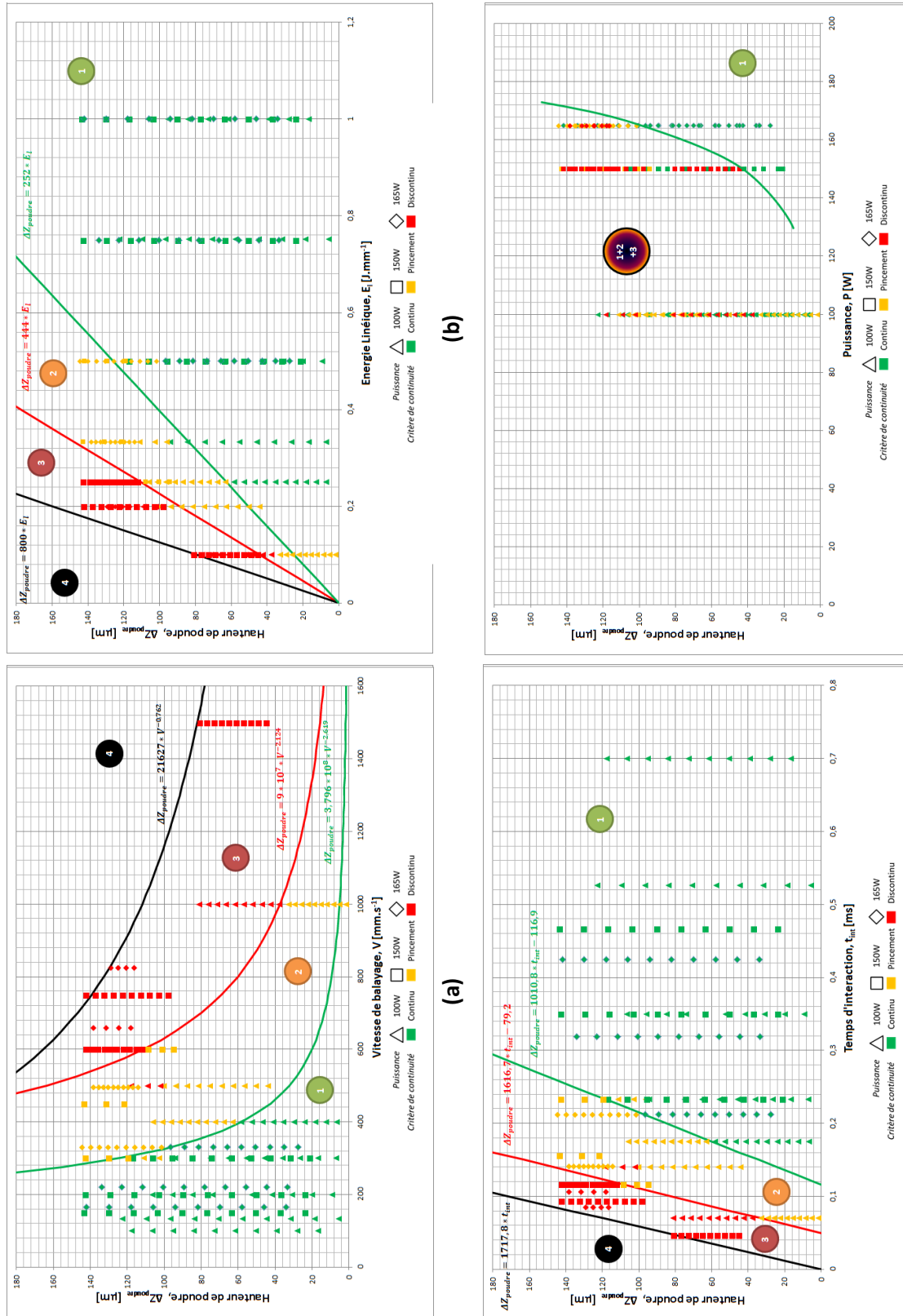


Figure IV.36: Domaines de continuité des cordons réalisés sur plateau incliné et définis par la hauteur de poudre en fonction de (a) la vitesse de balayage, (b) l'énergie linéique (c) le temps d'interaction et (d) la puissance du laser

Ainsi le domaine n°1, de continuité des cordons, présente une limite de transition entre un cordon continu et un pincement du cordon, qui peut être définie par les équations {IV.53}, {IV.54} et {IV.55} selon le paramètre considéré.

$$\Delta Z_{poudre} = 3,796 * 10^8 * V^{-2,619} \quad \{IV.53\}$$

$$\Delta Z_{poudre} = 252 * E_l \quad \{IV.54\}$$

$$\Delta Z_{poudre} = 1010,8 * t_{int} - 116,9 \quad \{IV.55\}$$

Le domaine n°2, de pincement des cordons, présente une limite de transition entre un pincement du cordon et un cordon discontinu, qui peut être définie par les équations {IV.56}, {IV.57} et {IV.58} selon le paramètre considéré.

$$\Delta Z_{poudre} = 9 * 10^7 * V^{-2,124} \quad \{IV.56\}$$

$$\Delta Z_{poudre} = 444 * E_l \quad \{IV.57\}$$

$$\Delta Z_{poudre} = 1616,7 * t_{int} - 79,2 \quad \{IV.58\}$$

Le domaine n°3, de discontinuité des cordons, présente une limite de transition entre un cordon discontinu et des billes non adhérentes au plateau qui peut être définie par les équations {IV.59}, {IV.60} et {IV.61} selon le paramètre considéré.

$$\Delta Z_{poudre} = 21627 * V^{-0,762} \quad \{IV.59\}$$

$$\Delta Z_{poudre} = 800 * E_l \quad \{IV.60\}$$

$$\Delta Z_{poudre} = 1717,8 * t_{int} \quad \{IV.61\}$$

De même les essais laser réalisés avec la « manip plat » pour les trois mêmes puissances que précédemment ont été superposés à ceux réalisés avec la « manip coin » (Figure IV.37). Cette superposition montre que pour les 3 paramètres sélectionnés  $V$ ,  $t_{int}$  et  $E_l$ , les domaines sont semblables entre ceux obtenus avec un plateau plan et un plateau incliné.

Notons que les limites de transition sont proches, que le plateau soit plan ou incliné. Toutefois, les quelques différences peuvent s'expliquer par la connaissance approximative de la hauteur de poudre dans la « manip plat ». En effet, rappelons que la hauteur de la première couche correspond au déplacement du piston de fabrication et qu'à ce titre elle est fort sensible au parallélisme des 2 faces du plateau et au parallélisme entre l'axe du rouleau de mise en couche et la face supérieure du plateau.

De plus, bien que les domaines de continuité soient proches, il existe un chevauchement des domaines dans le cas de la « manip coin » comme déjà indiqué en Figure IV.16.d.. Toutefois, malgré ces quelques différences, le domaine n°1 de continuité des cordons est aussi bien approché par la « manip coin » que la « manip plat ». Ce résultat est fort intéressant car c'est la toute première fois qu'une telle comparaison est faite à notre connaissance. Pour une large plage de puissance, il est possible de définir la hauteur de poudre et la vitesse de balayage nécessaires pour satisfaire à des conditions de lasage optimale, permettant d'assurer la continuité du cordon.



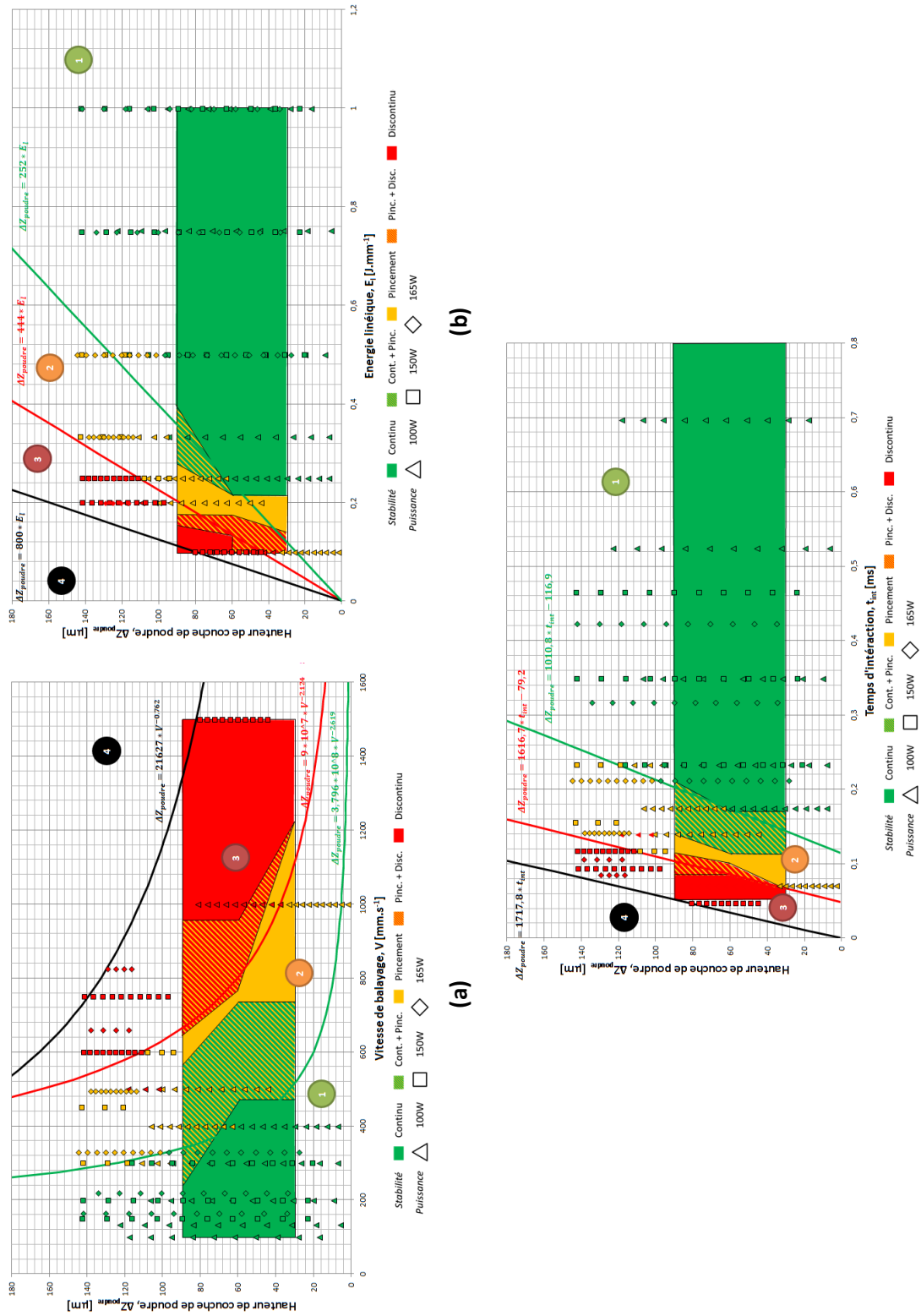


Figure IV.37: Superposition des domaines de continuité des cordons obtenus à la fois sur plateaux inclinés et plan pour des puissances laser allant de 100 à 165W, les limites entre domaines étant définies par une hauteur de poudre en fonction de (a) la vitesse de balayage, (b) l'énergie linéique et (c) le temps d'interaction

L'observation par profilomètre laser et par caméra optique permet d'accéder à la largeur d'interaction ( $e_{int}$ ) pour chaque paramétrie étudiée (Figure IV.38). Il est noté une décroissance de la largeur d'interaction lorsque la hauteur de poudre augmente. Par contre, il semblerait que la puissance laser ait peu d'effet sur  $e_{int}$ . Par exemple, pour une énergie linéique de  $1\text{J.mm}^{-1}$ ,  $e_{int}$  sera proche de  $600\mu\text{m}$  quelle que soit la puissance utilisée. De plus, on constate que pour une énergie linéique croissante, cette valeur de  $e_{int}$  augmente.

Ces résultats sont néanmoins à utiliser avec précautions. En effet, il n'a pas été possible de mesurer directement  $e_{int}$  dans la machine. Le plateau a certes été déplacé avec précaution sur le profilomètre (équipé d'une caméra), il se peut qu'au cours de cette étape, un affaissement du lit de poudre soit intervenu.

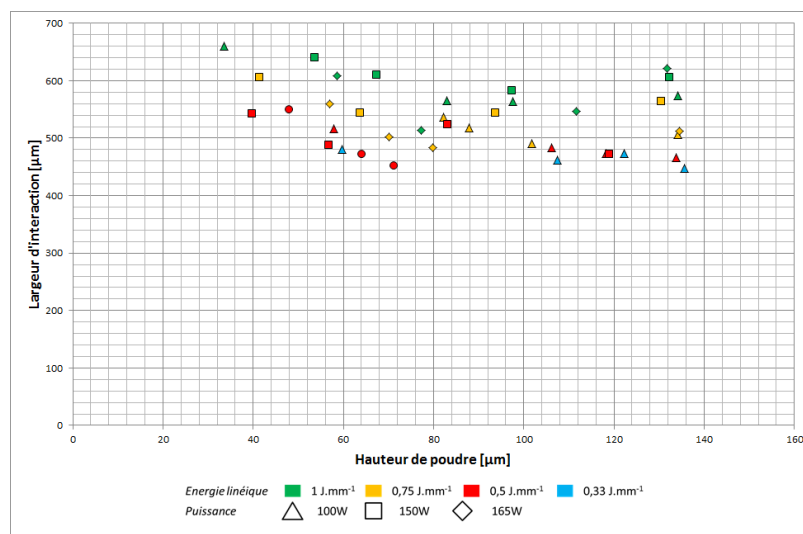


Figure IV.38: Largeur d'interaction en fonction de la hauteur de poudre

Les délimitations du domaine d'évolution de la hauteur apparente ( $H_{app}$ ) en fonction de l'énergie volumique  $E_{v1}$  sont inchangées entre la « manip coin » et la « manip plat » (Figure IV.41.a.). En effet, l'ensemble des valeurs de  $H_{app}$  évoluent dans une même zone. Comme déjà souligné par Vinson [12],  $H_{app}$  décroît lorsque l'énergie volumique  $E_{v1}$  augmente, autrement dit pour une diminution de la vitesse de balayage  $V$  et/ou de  $\Delta Z_{poudre}$ , le diamètre du spot laser  $\Phi_L$  et la porosité du lit de poudre  $P_t$  étant deux constantes de l'étude.

Les observations de la largeur apparente ( $e_{app}$ ) en fonction de l'énergie volumique révèlent des délimitations légèrement différentes entre celles déduites de la « manip plat » et celles déduites de la « manip coin » (Figure IV.41.b.). Les deux domaines se déduisent par une légère translation.

Des différences notables entre les deux types de manip apparaissent lors de la comparaison de la hauteur de la zone refondue des bains (Figure IV.41.c.). A même énergie volumique, les valeurs de  $H_{ZR}$  de la « manip plat » sont bien plus importantes que celles issues de la « manip coin ».

Ces différences s'expliquent par le fait que les typologies de sections de bains sont différentes entre « manip coin » et « manip plat ». Pour la « manip plat », la typologie des bains présente une évolution marquée en fonction de la vitesse de balayage et de la puissance du laser (Figure IV.20).



Pour la « manip coin », la quasi-totalité des typologies observées est de type Ta comme confirmée par l'abaque des rapports d'élancement du bain (Figure IV.41.d.).

Cette différence de typologie entre ces deux plateaux pourrait s'expliquer dans un premier temps par l'angle imposé au plateau incliné. Lors de la découpe des cordons, le plan de coupe est perpendiculaire au substrat et non parallèle au plan de fusion. Toutefois, cela entraîne une légère variation des paramètres géométriques des sections de bains car l'angle d'inclinaison est au plus égal à  $0,17^\circ$  (variation d'une couche de 20 à  $140\mu\text{m}$  sur une distance de 45mm). Ce changement de typologie ne peut donc s'expliquer par cet angle de coupe. Cependant, l'angle d'inclinaison peut avoir un effet sur l'intensité du faisceau transmis à l'interface lit de poudre – substrat.

Cette différence de typologie peut être également due au transfert de chaleur intervenant lors de la fusion laser induit par les mouvements thermo-capillaires ou mouvements de convection de Marangoni (Figure IV.39). En effet, lors de la formation d'un bain liquide, des tensions de surface  $\gamma_{LV}$  dépendantes de la température et de la composition chimique apparaissent à la surface du bain liquide. De par la présence de forts gradients de température dans le bain, ces gradients de tension de surface engendrent un mouvement dans le bain appelé mouvement de convection de Marangoni. Les mouvements de Marangoni sont surtout étudiés dans la section du bain pour expliquer certains défauts ou certaines microstructures [3], [4], [21]. Néanmoins, s'il y a des mouvements de Marangoni dans le bain il y a donc mouvement en surface du bain (Figure IV.39.b.), la matière va donc se déplacer dans la section du bain mais aussi à sa surface.

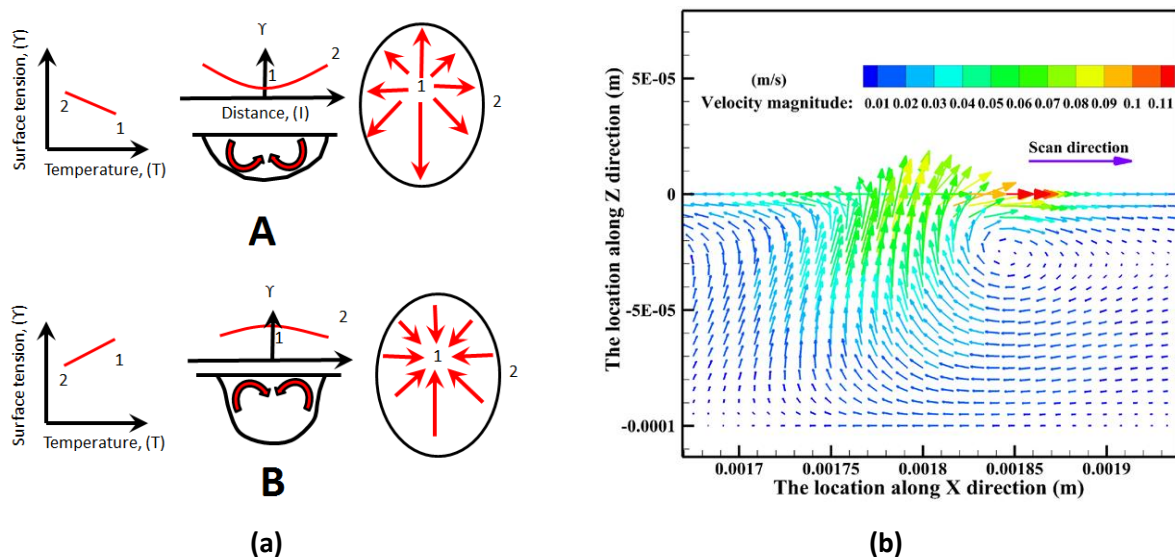


Figure IV.39: (a) Schématisation des mouvements de Marangoni pour différents cas de tensions de surface, 1 représente le centre du bain de fusion et 2 le bord [3], (b) modélisation des mouvements de Marangoni le long de l'axe de déplacement du laser [21]

Contrairement aux essais réalisés par Vinson [12], les cordons retenus pour la « manip coin » sont dans notre cas les cordons à paramètres stables possédant une énergie linéique supérieure à  $0,5\text{J}\cdot\text{mm}^{-1}$ . Les vitesses de balayage sont donc lentes. De plus, les conditions initiales imposent un début de lasage dans la zone des fortes épaisseurs de poudre ( $\approx 140\mu\text{m}$ ).

Le bain initialement créé va donc être conséquent. Il en résulte, très certainement, un déplacement de matière, au fur et à mesure que le laser avance. Cet apport de matière se fera à partir de la partie

basse du bain, comme le montrent les changements de typologie en Figure IV.40. Le choix de commencer dans les zones à fortes épaisseurs de poudre, a donc vraisemblablement faussé les résultats sur la typologie des sections de bain, observées dans la manip coin.

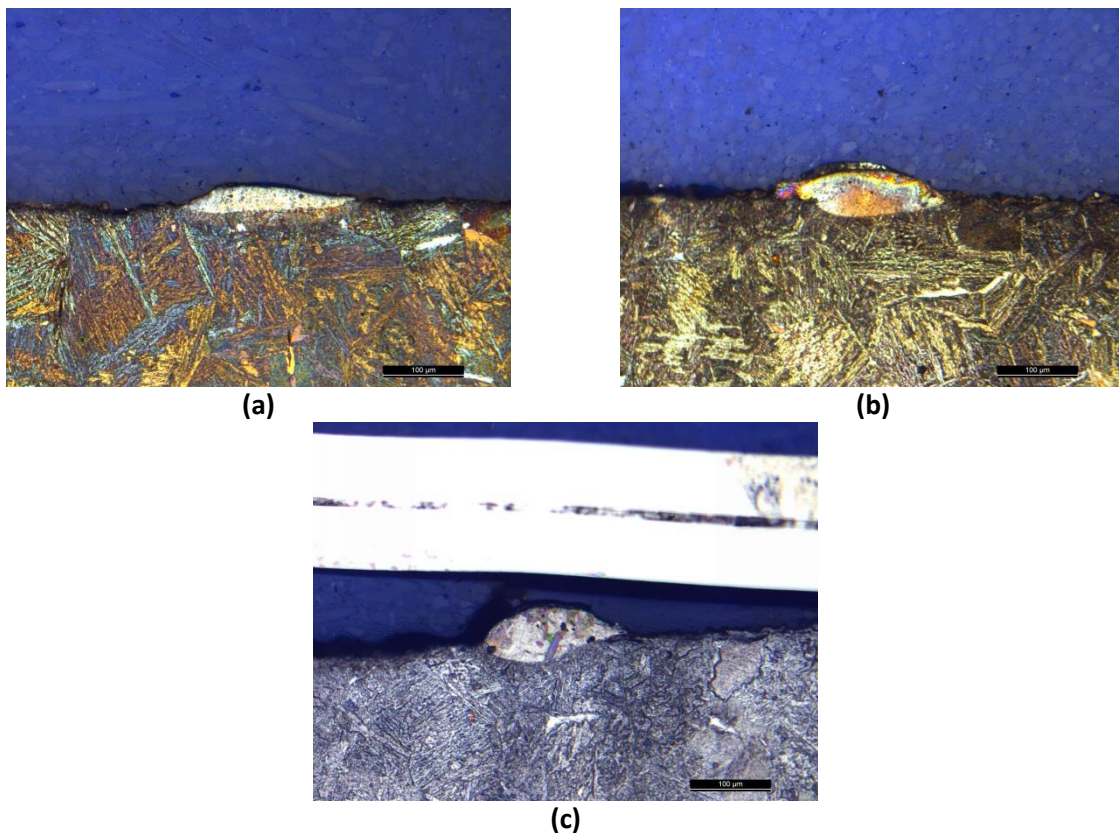


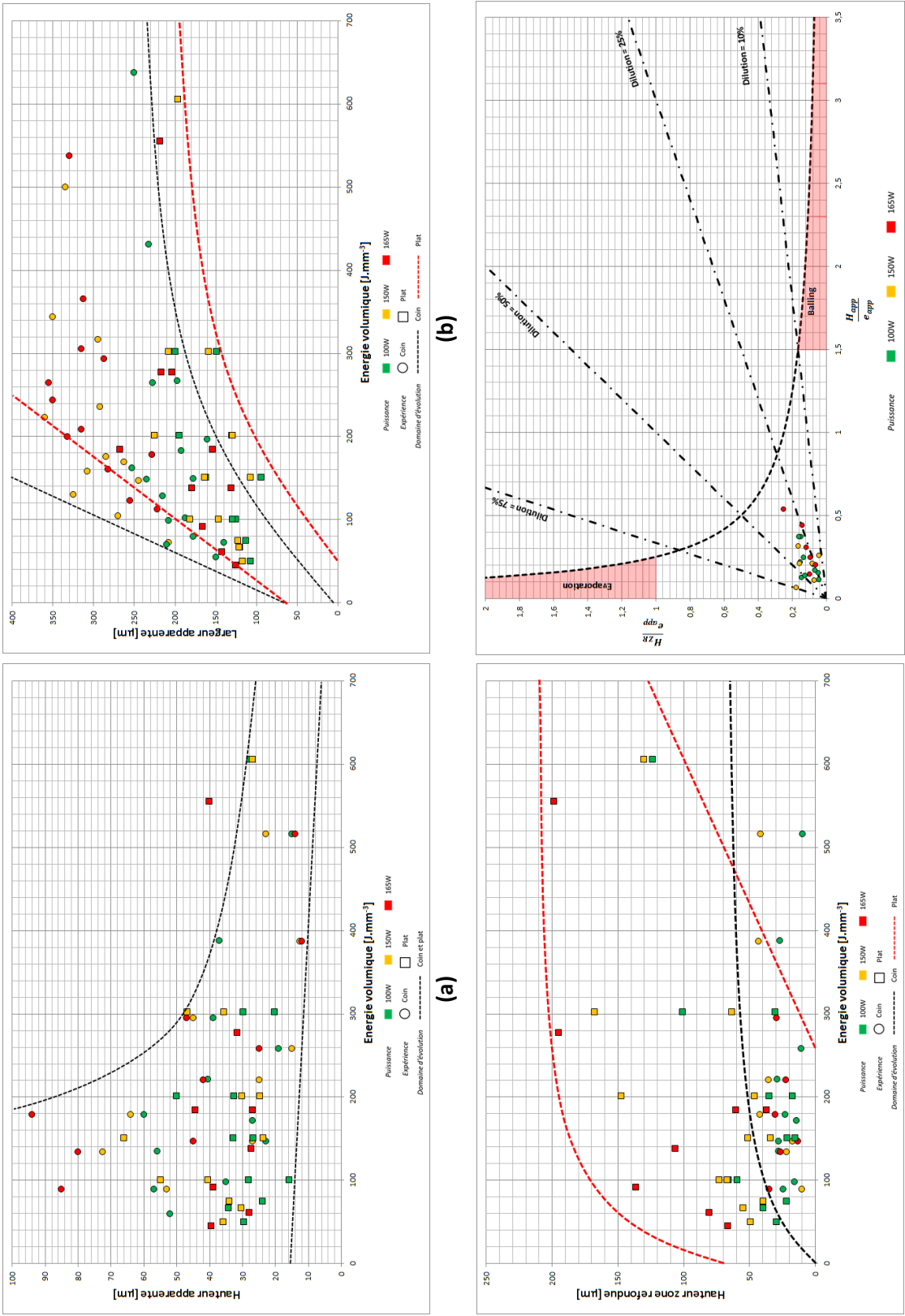
Figure IV.40: Evolution de la section du bain ( $P=100W$ ,  $V=100mm.s^{-1}$ ) dans le cas d'une « manip coin » pour une hauteur de poudre de (a)  $35\mu m$ , (b)  $62\mu m$  et (c)  $101\mu m$

#### IV.4.5.3 Conclusion

La « manip coin » est une manip permettant une recherche rapide des domaines de continuité des cordons, qui est l'un des critères les plus importants pour satisfaire la stabilité du bain. Néanmoins, l'utilisation de cette « manip coin » demande à prendre certaines précautions si l'on désire que les formes de bains s'accordent parfaitement entre celles issues d'une « manip coin » et celles issue d'une « manip plat ».

Rappelons que la morphologie du bain est un autre critère qu'il convient de respecter pour induire une meilleure construction. En effet la typologie des sections de bains, traduisant l'ancrage du cordon dans le substrat ou dans la couche précédente, constituera le critère de sélection final de la paramétrie.

Ainsi la « manip coin » est un bon moyen d'étude à placer en amont de la « manip plat », afin de sélectionner les paramétries des cordons continus, en vue d'une étude plus réduite des mono-cordons sur un plateau plan.



(c) (d)  
Figure IV.41: Comparaison entre « manip coin » et « manip plat » pour (a)  $H_{app}$ , (b)  $e_{app}$  et (c)  $H_{ZR}$  en fonction de l'énergie volumique  $E_v$  (d) abaque des rapports d'éclatement pour les bains des cordons réalisés avec la « manip coin »

#### IV.4.6 ESSAIS LASER SUR MACHINE EOS M290

##### IV.4.6.1 Comparaison du domaine de stabilité entre machine Phénix PM100T et machine EOS M290

Les essais finaux se sont déroulés sur une machine EOS M290, à IPC (anciennement PEP). Cette machine est équipée d'un laser Nd :YAG dont la puissance maximale délivrable est de 400W avec une vitesse maximale de balayage de 1 500 mm.s<sup>-1</sup>, une répartition gaussienne de l'intensité laser et un diamètre laser  $\Phi_L = 110\mu\text{m}$ .

L'atmosphère protectrice est constituée d'argon dont le taux d'oxygène est inférieur à 0,01% après une longue purge du système. L'utilisation d'une machine différente implique de vérifier la validité des domaines de stabilité obtenus précédemment avec la machine Phénix PM100T. Par ailleurs, un changement du diamètre du faisceau laser entre ces deux machines, implique d'effectuer de nouvelles mesures de  $e_{app}$ , afin de déterminer le nouvel écart vecteur. Les substrats utilisés sont en 42CD4 et ne sont pas sablés.

De plus, il n'est pas à exclure que les typologies des bains obtenues avec cette nouvelle machine soient différentes de par le changement du diamètre du faisceau laser, et donc de sa caustique et en particulier sa profondeur d'interaction dans le lit de poudre et le substrat.

Afin d'optimiser le temps des essais (1D, 2D et 3D) sur machine EOS M290, une diminution du nombre de paramétries a été opérée. Seules, 5 vitesses par puissance (limitée à 200W) et 2 épaisseurs de poudre ont été utilisées (30 et 60 $\mu\text{m}$ ).

Tableau IV-11: Paramétries utilisées pour les essais sur machine EOS M290

Puissance [W]	50	100	150	200	Energie linéique [J.mm <sup>-1</sup> ]
Vitesse 1 [mm.s <sup>-1</sup> ]	50	100	150	200	1,00
Vitesse 2 [mm.s <sup>-1</sup> ]	100	200	300	400	0,50
Vitesse 3 [mm.s <sup>-1</sup> ]	150	300	450	600	0,33
Vitesse 4 [mm.s <sup>-1</sup> ]	200	400	600	800	0,25
Vitesse 5 [mm.s <sup>-1</sup> ]	250	500	750	1000	0,20

Les Figure IV.42 a. et b. superposent aux différents domaines de stabilité des cordons réalisés avec la machine Phenix PM100T la continuité des cordons réalisés avec la machine EOS M290 pour la poudre 42CD4 déposée sur un plateau plan.

Mis à part la puissance de 50W, qui présentait déjà pour la « manip plat » avec la machine PM100T une différence dans les domaines de continuité par rapport aux autres puissances, les résultats obtenus sur machine EOS M290 montrent une cohérence dans la continuité des cordons pour les trois plus fortes puissances (100, 150 et 200W).

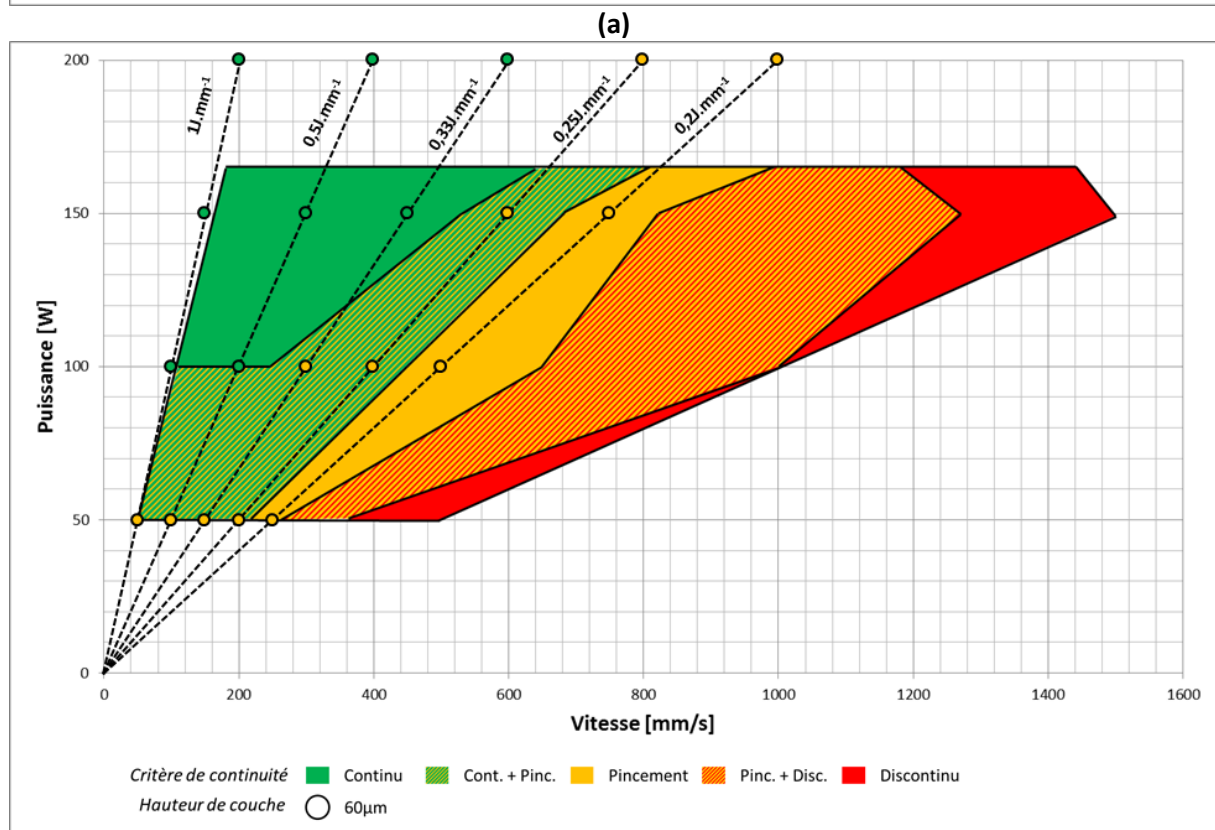
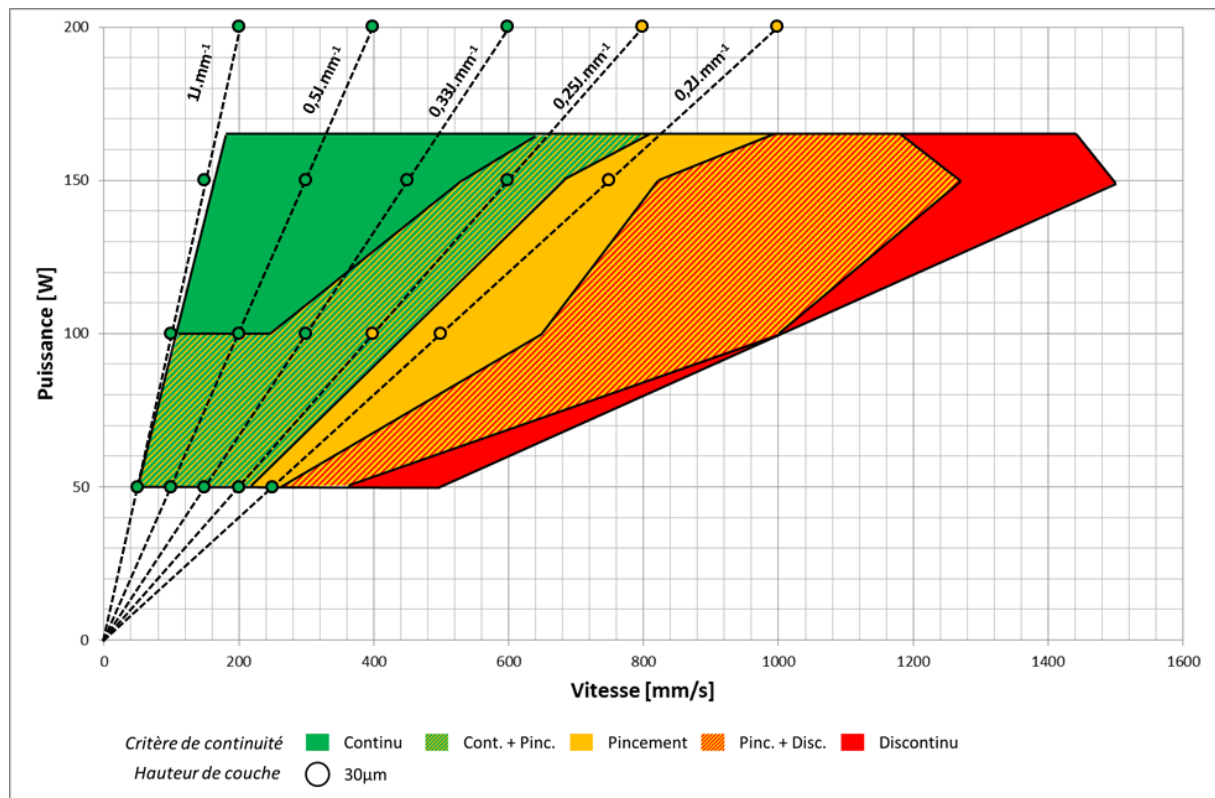


Figure IV.42: Résultats comparatifs sur plateau plan entre une machine Phenix PM100T et EOS M290 pour une hauteur de poudre de (a) 30µm et (b) 60µm



L'étude des sections de bains démontre de nouveau un changement de typologie pour chacune des paramétries étudiées alors que dans le cas présent ce n'est pas l'inclinaison du plateau qui est mis en cause mais la machine (Figure IV.43.a. et b.). Les typologies  $T\alpha$  et  $T\theta$  ont quasi-disparu pour laisser place aux typologies  $TY$  et  $T\psi$ . Ces changements de typologie sont certainement liés à la modification du diamètre du faisceau laser. Il en résulte qu'une paramétrie sélectionnée sur une machine Phenix PM100T peut ne pas convenir lors de son transfert sur une machine EOS M290.

La Figure IV.43.c. montre le positionnement des différentes typologies de bains par rapport à l'abaque construite lors de l'étude sur la Phénix PM100T (Figure IV.31.a.). Les cordons pour lesquels  $\frac{H_{ZR}}{e_{app}}$  est supérieure à 1, valident le domaine d'évaporation puisqu'il a été observé de la porosité en assez grande quantité dans certains bains de ces cordons, signe d'un début d'évaporation de la matière. Le modèle à deux arcs de cercle reste encore valable dans ce cas et les différentes typologies de bains se trouvent associées à des plages caractéristiques de dilution.

De plus, une comparaison entre la Phenix PM100T et l'EOS M290, vis-à-vis de la largeur apparente du cordon en fonction de la vitesse de balayage pour différentes hauteurs de poudre (Figure IV.44.a. et b.) montre qu'il existe un faible écart, soit tout au plus  $30\mu\text{m}$ , avec systématiquement une largeur de cordon plus grande pour l'EOS M290. Néanmoins, cet écart est suffisant pour modifier la stratégie de fabrication lors de l'étude 2D, étant donné que le taux de recouvrement entre deux cordons juxtaposés dépend de  $e_{app}$ . La comparaison de la largeur apparente et de la hauteur du bain en fonction de l'énergie volumique (Figure IV.44.c. et d.), montre clairement un écart entre les machines, l'énergie volumique  $E_{v1}$  dépendant du diamètre du faisceau laser.

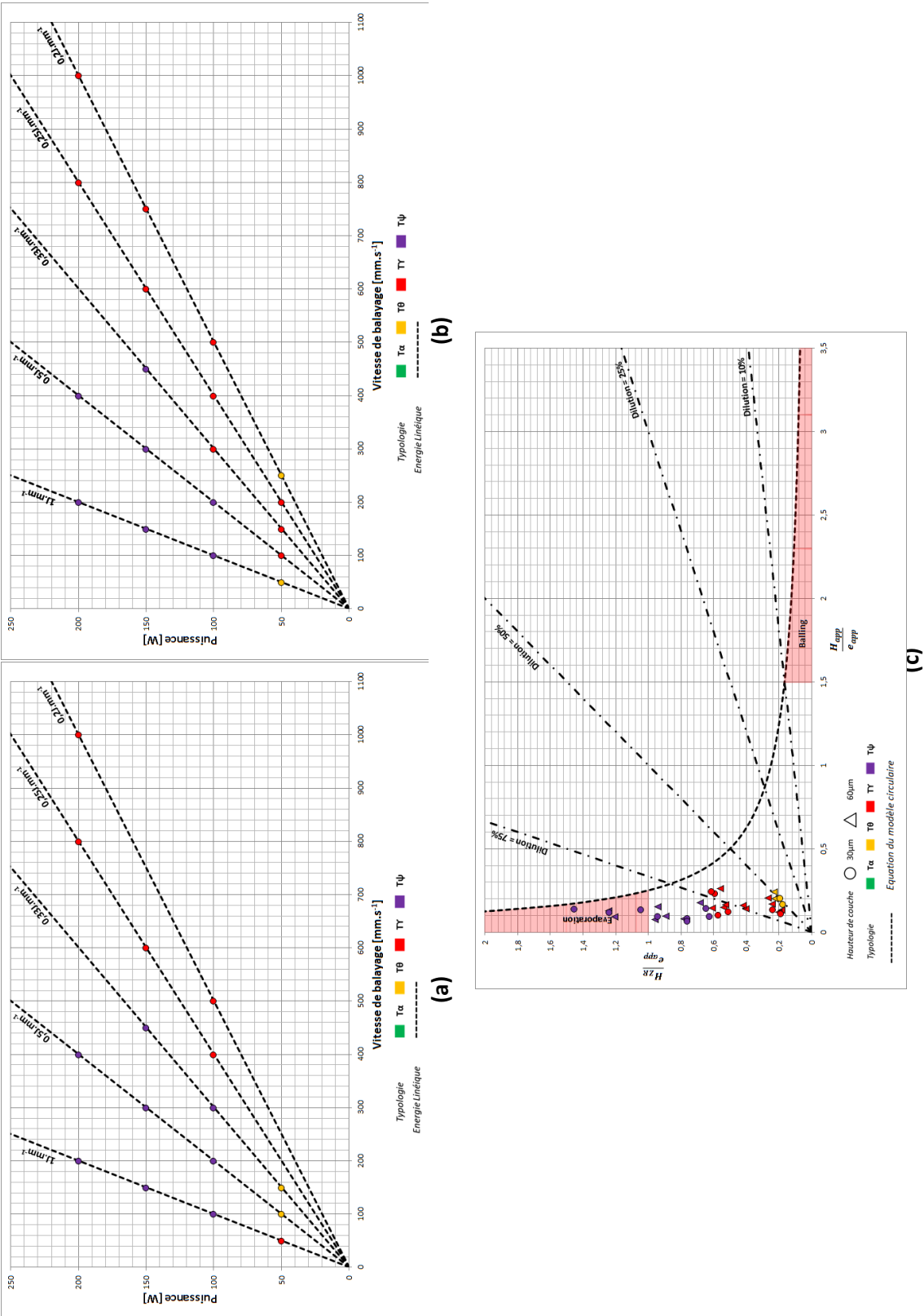
#### IV.4.6.2 Conclusion

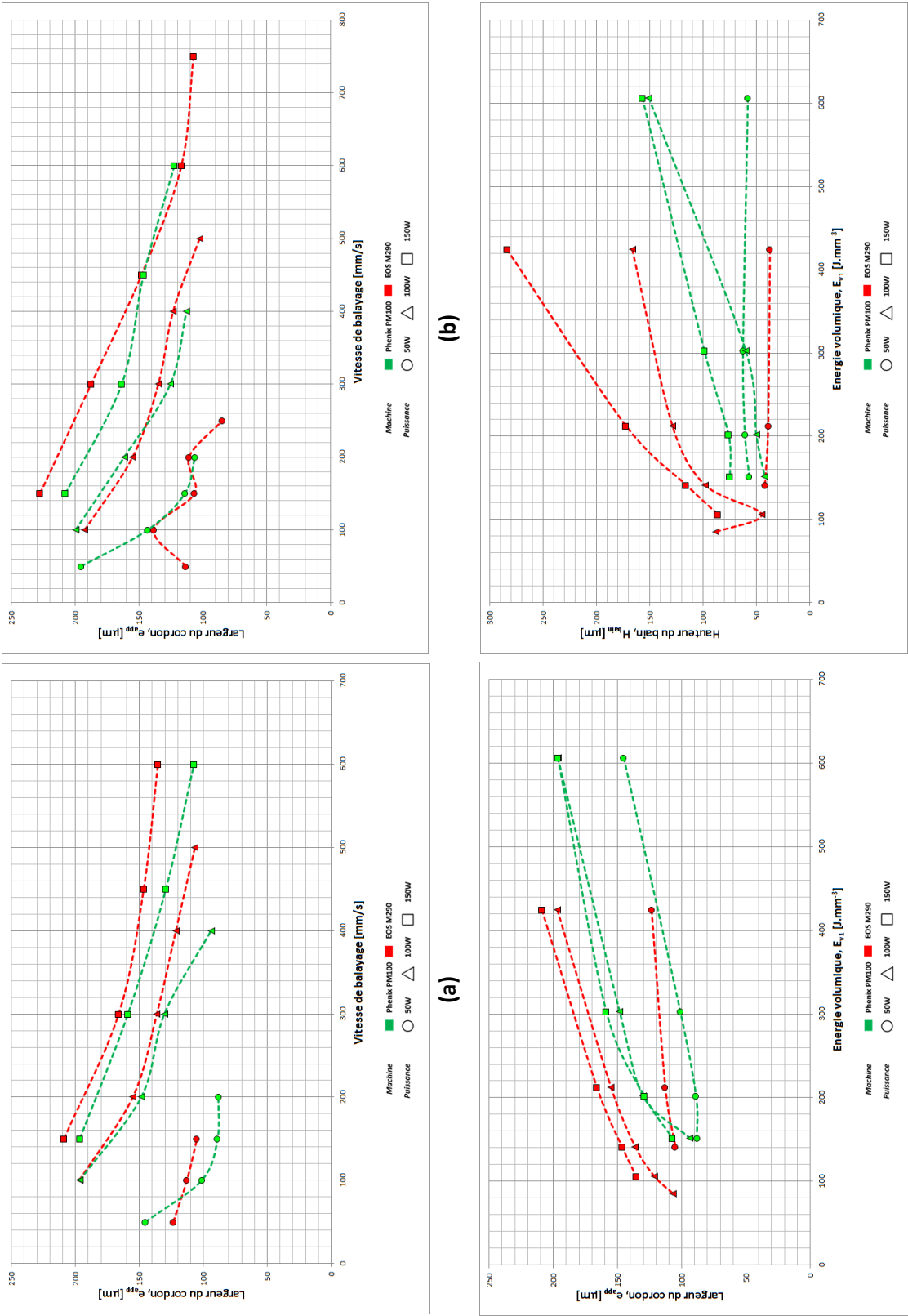
Il est possible de comparer 2 machines entre elles et de remonter à leurs différences. Aussi, il convient de contrôler, à paramétrie égale, la largeur apparente du cordon afin de valider l'étude 1D et aborder dans les meilleures conditions l'étude 2D. Si tant bien même la largeur du cordon est peu différente et le domaine de continuité du cordon reste sensiblement le même entre les deux machines, la typologie des bains peut être fortement modifiée par une modification de la taille du spot laser.

Les différentes études 1D effectuées sur la poudre de 42CD4 permettent de mettre en avant, (I) une méthodologie de sélection des meilleurs cordons, aussi bien sur plateau plan que sur plateau incliné, (II) l'évolution de la section du bain par rapport aux paramètres de premier et de deuxième ordre. Le Tableau IV-12 présente les différentes paramétries utilisées pour les essais 2D à venir, ainsi que leur largeur apparente associée.

Tableau IV-12: Paramétries utilisées pour les essais 2D (cas d'un  $\Delta Z_{\text{piston}}=30\mu\text{m}$ )

Puissance [W]	Vitesse [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	$e_{app}$ [ $\mu\text{m}$ ]
100	100	235
100	200	176
150	150	235
150	300	176
150	450	162
200	200	250
200	400	191
200	600	147





(c) (d)

Figure IV.44: Comparaison entre Phenix PM100T et EOS M290 de la largeur apparente du cordon en fonction de la vitesse de balayage pour une épaisseur de poudre de (a) 30 $\mu m$  et (b) 60 $\mu m$  et de la largeur (c) et hauteur (d) du bain en fonction de l'énergie volumique



#### IV.5 DRAPS ET MURS 2D

L'objet de ces expérimentations est de créer, par fusion laser, des surfaces horizontales (ou « draps », Figure IV.45.a) et verticales (ou « murs », Figure IV.45.b) sur un plateau massif en 42CD4. La surface horizontale permet d'optimiser le taux de recouvrement entre deux cordons juxtaposés, faisant apparaître le moins de défauts. Le but est d'obtenir une surface lisse pour éviter tout manque de recouvrement. Quant à la surface verticale, elle permet de construire un mur aussi fin que possible par empilement successif de cordons. Ces parois les plus fines doivent présenter une rectitude et planéité parfaite. La dilution entre cordons doit être suffisante pour garantir l'absence de défauts aux interfaces et ainsi une bonne résistance mécanique du mur.

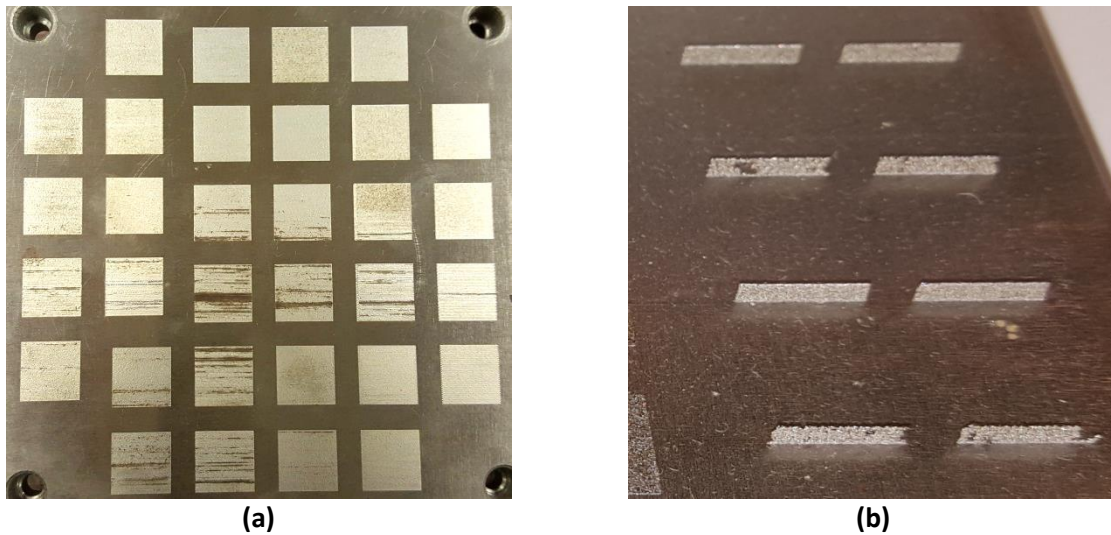


Figure IV.45: Surfaces 2D en 42CD4 réalisées par LBM : (a) « draps », (b) « murs »

Au vue du démonstrateur à produire, seule la réalisation de surfaces horizontales a été abordée. Pour ce faire, il est nécessaire de définir 2 paramètres. Le premier de ces paramètres est le taux de recouvrement  $\tau_R$  qui définit l'écart vecteur  $E_{vect}$  par la relation {IV.62}. Le second paramètre est la définition de la stratégie de balayage de la surface 2D, laissant le moins de défaut possible tout en minimisant les gradients thermiques afin d'obtenir une température la plus homogène possible.

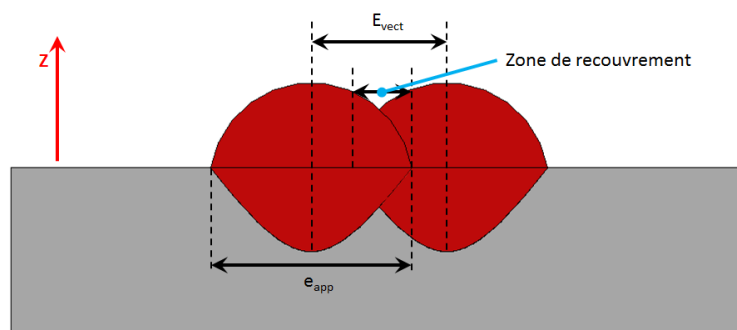


Figure IV.46: Définition de l'écart vecteur entre 2 cordons juxtaposés

En fabrication additive, la réalisation d'une surface horizontale se fait le plus souvent, par juxtaposition de mono-cordons (Figure IV.46). Cette juxtaposition est définie par l'écart vecteur en paramétrant le décalage entre deux cordons adjacents. Ce paramètre dépend de  $e_{app}$  et du taux de recouvrement souhaité ( $\tau_R$ ).

$$E_{vect} = e_{app} * (1 - \tau_R) \quad \{IV.62\}$$

Ainsi pour un cordon de largeur  $e_{app} = 235\mu m$ , à un taux de recouvrement  $\tau_R$  de 20% est associé un écart vecteur de  $E_{vect} = 188\mu m$ . Il est généralement admis dans la littérature que le taux de recouvrement convenant le mieux pour la réalisation de draps est de 30%.

Le second paramètre évoqué est la stratégie de balayage de la surface. En effet, en plus de faire varier l'écart vecteur, le logiciel CFAO offre la possibilité d'appliquer plusieurs stratégies pour la réalisation d'une surface. Celles qui nous intéressent ici, sont les stratégies de balayage générant des draps à partir de la juxtaposition de mono-cordons et sont au nombre de 2. Il s'agit des stratégies « unidirectionnelle » et « bidirectionnelle », (Figure IV.47).

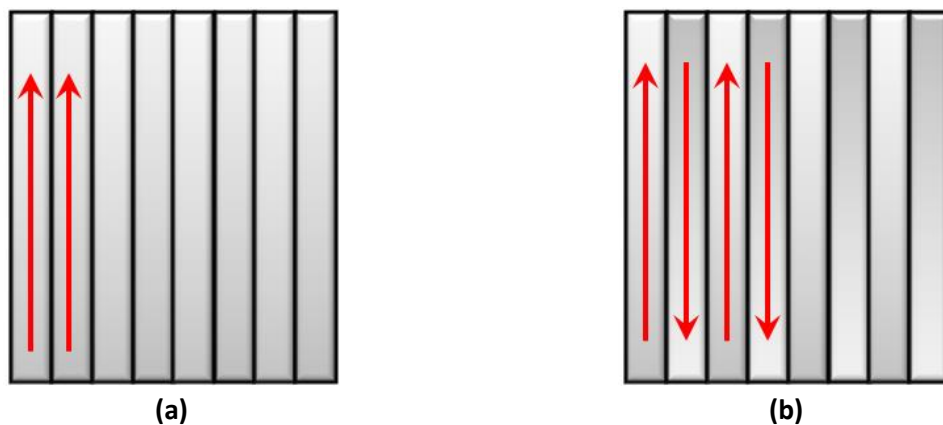


Figure IV.47: Stratégies de balayage pour la réalisation de surface 2D : (a) balayage unidirectionnel (aller simple) (b) balayage bidirectionnel (aller – retour)

La stratégie « unidirectionnelle » consiste à générer des mono-cordons suivant le même sens de déplacement du laser. Cette stratégie a pour effet de repousser le bain de fusion sur le même bord de la surface (Figure IV.48.a.).

La stratégie « bidirectionnelle » consiste à générer des cordons juxtaposés avec une inversion du sens de déplacement du laser après chaque cordon. Les bains de fusion sont donc repoussés de part et d'autre de la surface (Figure IV.48.b.).

Il sera nécessaire de tenir compte de la stratégie sélectionnée lors de la réalisation de cubes 3D et des démonstrateurs, celle-ci ayant un effet sur la stratégie d'empilement des surfaces.

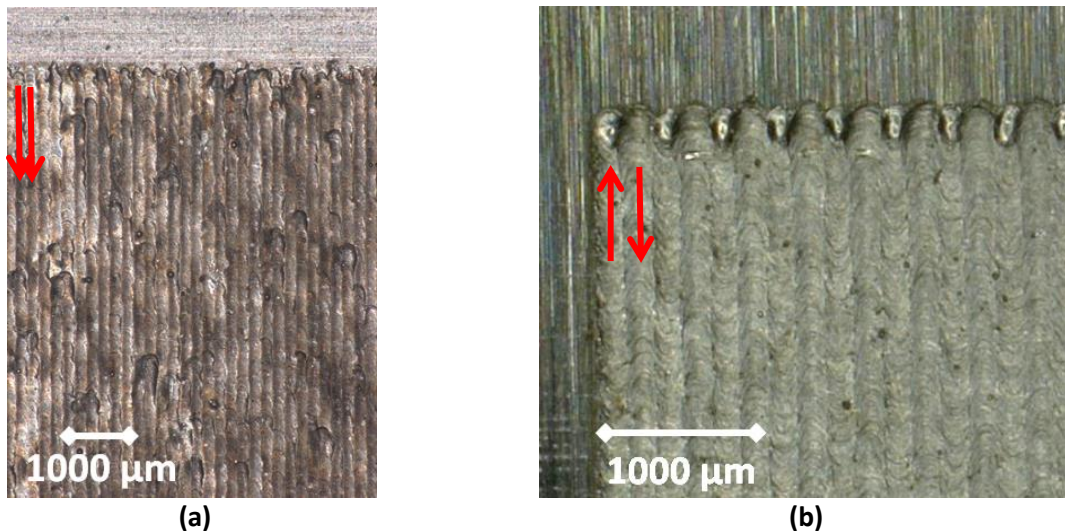


Figure IV.48: Bordures des surfaces suivant les différentes stratégies employées : (a) unidirectionnelle et (b) bidirectionnelle

Pour chacune des paramètres retenues à l'étape du mono-cordon 1D (Tableau IV-12), il a donc été décidé de fabriquer des draps avec des taux de recouvrement de 20%, 30% et 40%. Afin de limiter les essais, seule la stratégie de balayage bidirectionnel a été utilisée. En effet, suite aux premiers essais effectués sur la Phenix ProX200 de l'ENISE, il avait été démontré alors que la stratégie répondant au mieux aux nécessités de la fabrication additive était la stratégie bidirectionnelle.

L'ensemble des paramètres réalisées sur EOS M290, pour un déplacement de piston de 30μm, sont regroupées en Tableau IV-13. De plus, afin de s'assurer de la stabilité des draps dans des conditions de construction plus réalistes (hauteur de poudre deux fois plus importantes en régime stable que celle imposée à la première couche pour une porosité du lit de poudre de 50%), l'ensemble des paramètres réalisées pour 30% de recouvrement a aussi été effectué pour un déplacement de piston de 60μm.

Tableau IV-13: Paramètres utilisés pour les surfaces 2D dans le cas d'un déplacement de piston de 30μm

Puissance [W]	Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	e <sub>app</sub> [μm]	Ecart vecteur [μm] pour un taux de recouvrement de		
			20%	30%	40%
100	100	235	188	165	141
100	200	176	141	124	106
150	150	235	188	165	141
150	300	176	141	124	106
150	450	162	129	113	97
200	200	250	200	175	150
200	400	191	153	134	115
200	600	147	118	103	88

Lors des essais laser 2D, il a été constaté que certaines surfaces présentaient des zones brûlées (Figure IV.49 a. et b.). Ces brûlures témoignent de la présence de défauts (condensats de fumées) engendrés suite à l'interaction laser - lit de poudre. Les images de la Figure IV.49 c., d. et e., acquises

avec le mode rafale d'un appareil photo, montrent la progression du balayage du faisceau laser sur une surface 2D d'un cube.

Tant que le lit de poudre ne présente aucun défaut (présence d'escarbilles du lasage précédent, défaut de planéité...), le rayonnement laser interagit normalement avec le lit de poudre et la surface est lisse. Lors de la présence d'un défaut, il est observé une plus grande étincelle au point de fusion ainsi que des gerbes de flammèches plus denses. Ce défaut peut être amplifié par un dégagement gazeux suite à l'évaporation de la matière qui *in fine* peut créer des micropores.

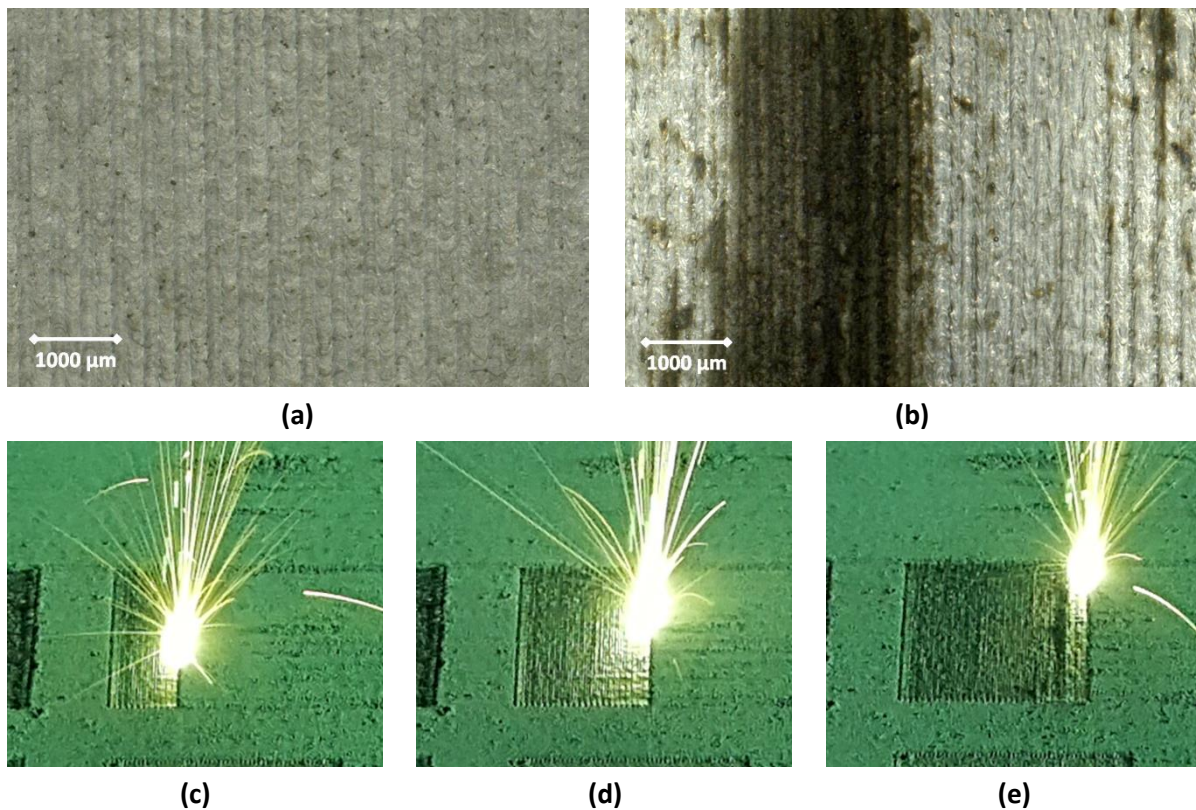


Figure IV.49: (a) Surface lisse ne présentant aucune brûlure, (b) Surface présentant une zone brûlée, parsemée d'escarbilles, (c) lasage normal, (d) rencontre d'un défaut (étincelles plus brillantes) et (e) lasage normal

Grâce aux conclusions des 8 essais laser dont les paramètres figurent en Tableau IV-13, un ensemble de 4 paramètres a été utilisé pour les essais 3D (Tableau IV-14).

Tableau IV-14: Paramètres retenues pour la réalisation des essais 3D

	Puissance [W]	Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	Energie Linéique [J.mm <sup>-1</sup> ]	e <sub>app</sub> [μm]	Ecart vecteur [μm] pour un taux de recouvrement de	
					20%	30%
PV1	100	200	0,50	176	141	124
PV2	150	150	1,00	235	188	165
PV3	150	300	0,50	176	141	124
PV4	150	450	0,33	162	129	113



## IV.6 GEOMETRIES 3D

### IV.6.1 RECHERCHE PARAMETRIQUE : CUBES 3D

Les essais laser de géométries 3D correspondent à l'étape finale de la recherche paramétrique. Ils permettent de définir la stratégie la plus adaptée d'empilement de couches, aboutissant au matériau le plus dense et le moins endommagé par la fissuration. Des cubes de  $1,5 \times 1,5 \times 1,5 \text{ cm}^3$  ont été utilisés comme géométrie de base. Au terme de cette étude, la stratégie d'empilement de couches doit permettre d'atteindre au plus vite le régime stable et d'engendrer un comportement isotrope vis-à-vis de sollicitations mécaniques.

Aussi, cette étude repose essentiellement sur le réglage de l'orientation du balayage de la couche  $n$  par rapport au balayage de la couche  $n-1$ . Suivant les constructeurs de machine, ce paramètre est plus ou moins réglable. En effet, là où la société Phenix laisse le libre choix du réglage de l'angle de rotation de la couche  $n$  par rapport à la couche  $n-1$ , la société EOS ne laisse que le choix entre 3 configurations. La couche  $n$  pourra donc être orientée à  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  ou  $67^\circ$  par rapport à la couche  $n-1$  (Figure IV.50 a. et b.).

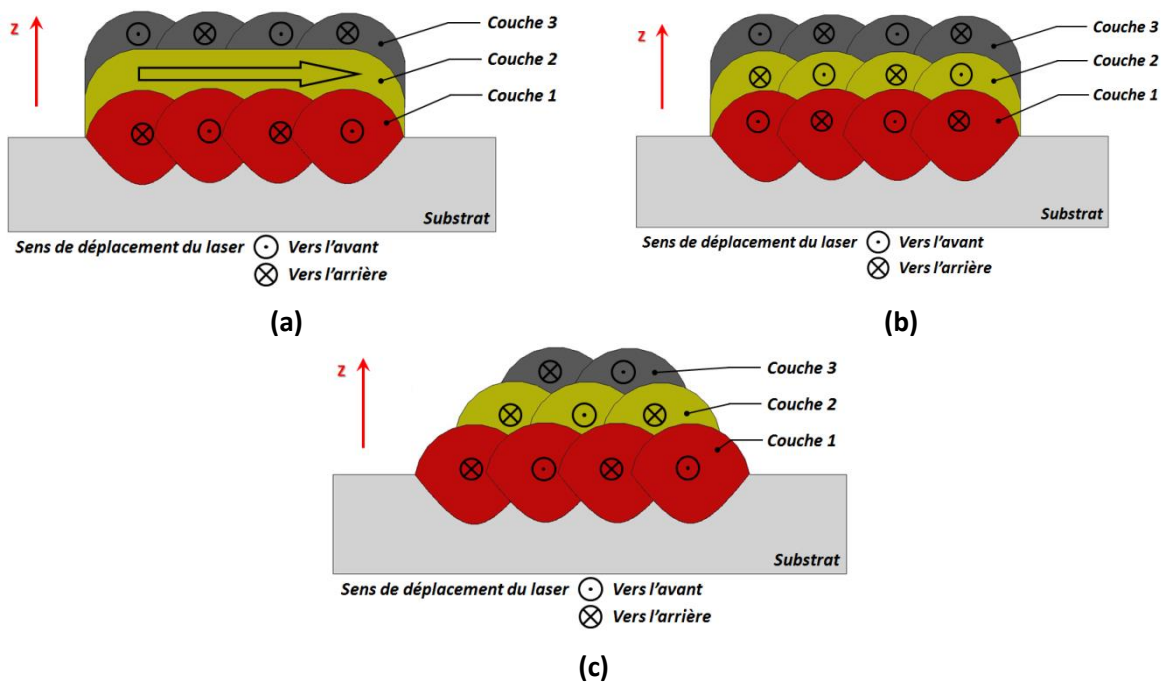


Figure IV.50: Différentes stratégies d'empilement de couches avec une rotation de (a)  $90^\circ$  et de (b)  $180^\circ$  par rapport à la couche précédente et (c) principe d'un empilement en quinconce

Qui plus est, une configuration particulière peut être utilisée avec les machines Phenix. Il s'agit de la stratégie dite en « quinconce » (Figure IV.50.c.). Elle a pour effet de placer un cordon entre 2 cordons de la couche précédente. Cette stratégie permet d'aboutir aux constructions les plus denses grâce à « l'apport » de matière effectué par le lasage de la couche supérieure.

Les essais laser ont été menés avec les différentes paramétries énoncées dans le Tableau IV-14 et les cubes peuvent être observés en Figure IV.51. Afin de faire le choix de la meilleure paramétrie à utiliser pour les inserts, il convient de contrôler la présence de fissures (visuellement) et la porosité du matériau (méthode des 3 pesées).

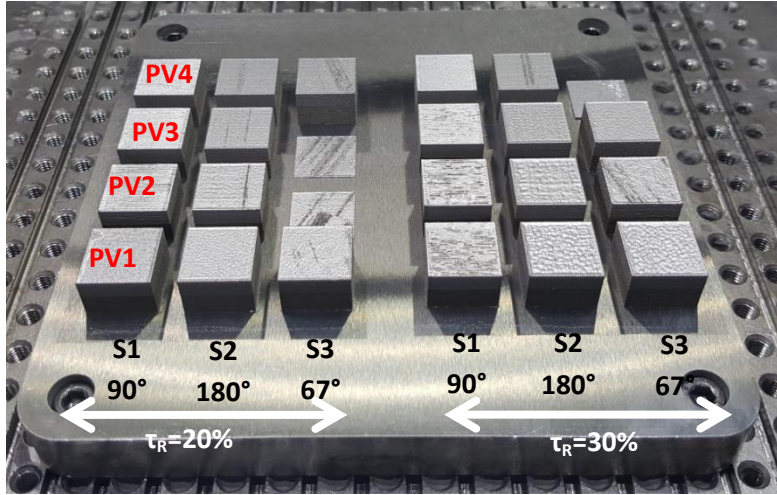


Figure IV.51: Cubes en 42CD4 réalisés avec 4 paramétries (PV1, PV2, PV3, PV4) et 3 stratégies (S1, S2, S3)

#### IV.6.2 CONTROLE DE LA POROSITE DES CUBES

Afin de contrôler la porosité des cubes, la méthode des 3 pesées dite d'Archimède a été employée. Cette méthode se base sur le calcul de la masse volumique de l'échantillon à partir de 3 pesées et de sa comparaison avec la masse volumique théorique du matériau ( $\rho_{th}$ ). La première pesée ( $m_1$ ) consistera à mesurer à sec et dans l'air l'échantillon. La seconde pesée consistera à mesurer la masse de l'échantillon immergé ( $m_3$ ) dans un liquide mouillant dont la masse volumique ( $\rho_{liquide}(\theta)$ ) à température  $\theta$  de la pièce est connue. Enfin, la troisième pesée de l'échantillon ( $m_2$ ) sera effectuée directement en sortie du liquide et à l'air. Grâce à ces 3 masses et à la connaissance de la masse volumique théorique du matériau, il est possible d'estimer la porosité totale, ouverte et fermée de l'échantillon à partir des équations {IV.63}, {IV.64} et {IV.65}.

On entend par porosité ouverte, un pore à l'intérieur du cube en contact avec l'air environnant. On entend par porosité fermée, un pore emprisonné dans la matière et sans ouverture à l'extérieur.

$$\text{Porosité totale} \quad P_t = 1 - m_1 * \frac{\rho_{liq}(\theta)}{(m_2 - m_3) * \rho_{th}} \quad \{\text{IV.63}\}$$

$$\text{Porosité ouverte} \quad P_o = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \quad \{\text{IV.64}\}$$

$$\text{Porosité fermée} \quad P_f = P_t - P_o \quad \{\text{IV.65}\}$$

De par la méthode des 3 pesées et celle de l'analyse d'images des sections des cubes (Figure IV.52.a.), il est possible d'évaluer par deux méthodes distinctes la porosité totale des cubes pour chaque paramétrie (Figure IV.52.b.).

Ainsi, ces 2 méthodes permettent de faire ressortir les paramètres engendrant les cubes pour l'étude des traitements thermiques et pour la réalisation d'inserts (Tableau IV-15). La Figure IV.52.b. démontre que les meilleures paramètres tournent autour de PV1 et PV4 (soit une énergie linéique de 0,33 à 0,50J.mm<sup>-1</sup>) avec un taux de recouvrement de 20 ou 30% et une orientation des couches de 90°.

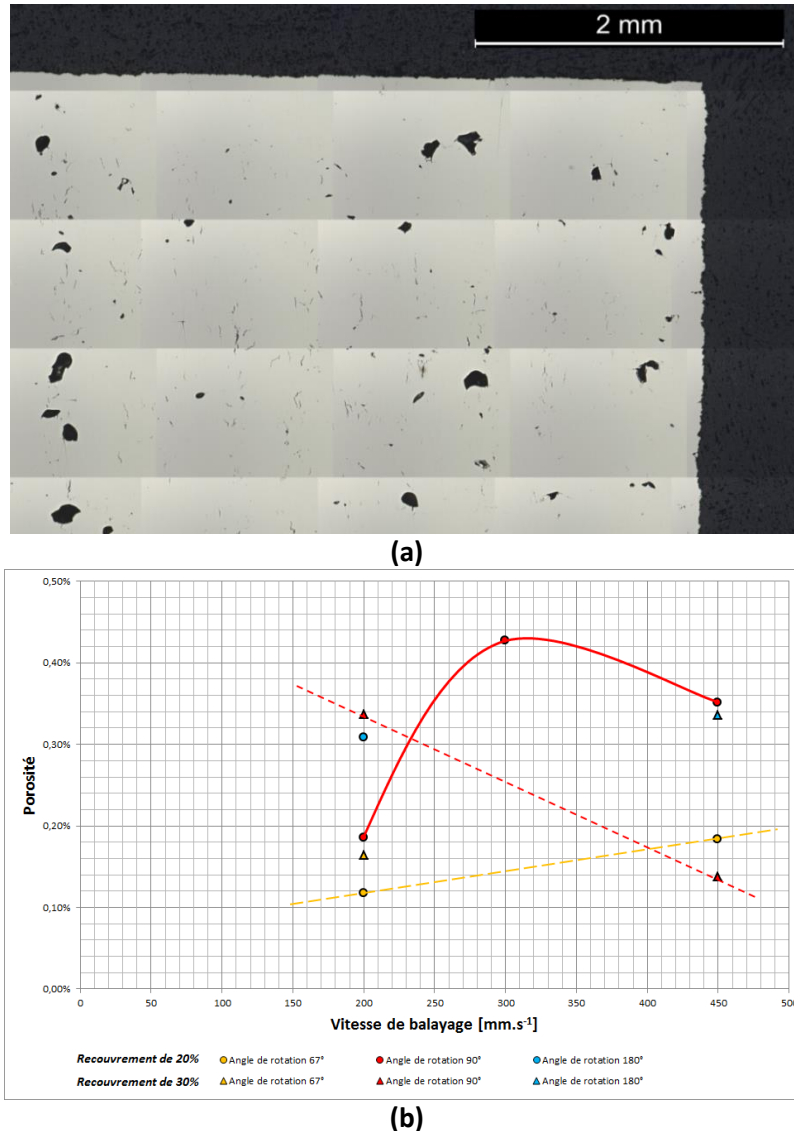


Figure IV.52: (a) Section transverse d'un cube au microscope optique dont la porosité est estimée par analyse d'images à 2,5% et (b) effet de la stratégie de balayage sur la porosité totale (≤0,5%) évaluée par méthode des 3 pesées

Tableau IV-15: Stratégies de balayage retenues pour l'étude des traitements thermiques et la réalisation d'inserts

	Puissance [W]	Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	Taux de recouvrement [%]	Stratégie	Etude
PV1	100	200	20	67°	Tth*
PV1	100	200	20	90°	Tth*/Insert
PV1	100	200	30	67°	-
PV4	150	450	20	67°	Tth*
PV4	150	450	30	90°	Tth*/Insert

\*Tth = traitement thermique



### IV.6.3 CUBES EN 42CD4 OBTENUS PAR LBM

Bien que les cubes sélectionnés soient quasi-denses, il est nécessaire de se poser les questions suivantes : Quelle est la microstructure associée à ces fabrications ? Quelle est la dureté de ces cubes bruts de LBM ? L'étude des traitements thermiques, menée au chapitre suivant, doit permettre l'homogénéisation de la microstructure tout en garantissant une dureté à cœur de 50HRC. Cependant, il est nécessaire de connaître la microstructure associée à ces cubes bruts de LBM afin d'aborder dans les meilleurs conditions cette étude des traitements thermiques.

Les 5 paramétries du Tableau IV-15 engendrent deux structures bien distinctes. Alors que la stratégie à 90° permet d'avoir un empilement régulier et ordonné (Figure IV.53.a.), la stratégie à 67° laisse apparaître une structure beaucoup plus désordonnée (Figure IV.53.c.).

Malgré cette différence d'empilement et alignement des cordons, comme montrée en Figure IV.53.b. et d., la microstructure constitutive des bains est identique dans les 2 cas. Une structure martensitique formée de fines lamelles est clairement visible dans les bains.

Cette microstructure typique d'un acier trempé faiblement allié, permet d'obtenir une dureté Vickers de 542HV<sub>10</sub>, soit 51HRC pour l'ensemble des cubes (Chapitre V). Ces cubes bruts de LBM répondent aux exigences du cahier des charges en termes de dureté avant même un traitement thermique.

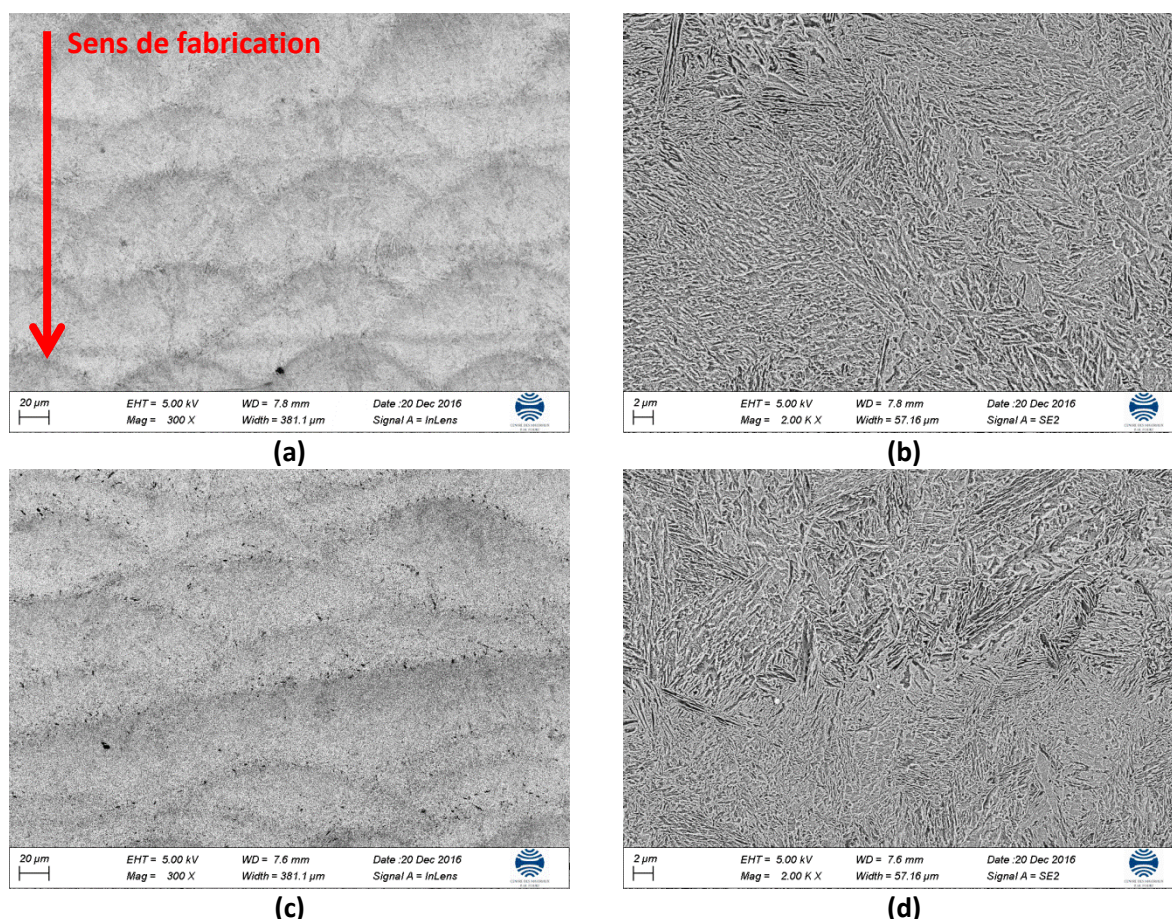


Figure IV.53: Observation au MEB après attaque au Nital 2%, pendant 1s, de plusieurs bains (a) et d'un bain (b) d'un cube en 42CD4 lasée avec une stratégie bidirectionnelle et une rotation de 90° d'une couche à l'autre puis observation de plusieurs bains (c) et d'un bain (d) d'un cube en 42CD4 lasée avec une stratégie bidirectionnelle et une rotation de 67° d'une couche à l'autre



### IV.6.4 DEMONSTRATEURS FINAUX : INSERTS

La recherche paramétrique qui vient d'être exposée, a permis d'identifier 5 paramètres dont 4 seront utilisées pour l'étude des traitements thermiques. De ces 4 paramètres, 2 ont été choisis afin de réaliser des inserts de démonstration, ne possédant aucuns canaux de régulation (Tableau IV-15 et Figure IV.54).

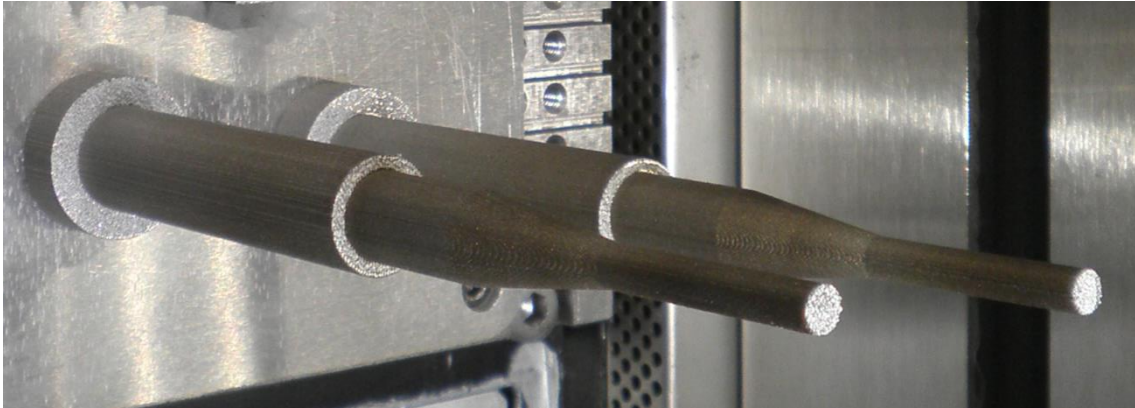


Figure IV.54: Inserts de démonstration réalisés en poudre de 42CD4 sur machine EOS M290

Bien que les inserts aient été réalisés dans le sens de la hauteur (Figure IV.54), il est bon de rappeler que de telles pièces élancées se construisent généralement sur des supports de fabrication (Figure IV.55).

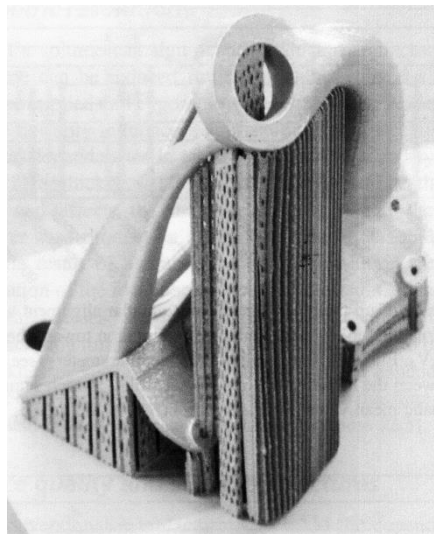


Figure IV.55: Exemples de supports utilisés dans le cas de la fabrication de pièces complexes et élancées, [22]

En effet, sont généralement utilisés des supports afin de compenser les fortes contre-dépouilles externes susceptibles d'intervenir dans la géométrie d'une pièce. Comme le montre la Figure IV.55, la partie supérieure de la pièce a bénéficié d'une série de supports afin d'obtenir après lasage les formes désirées. En l'absence de ces supports, la partie supérieure de la pièce n'aurait pas pu être fabriquée. Au cours du lasage, la matière se serait affaissée dans le lit de poudre, ce dernier ne pouvant jouer le rôle de support car il n'offre aucun point d'accroche.

A l'inverse, la Figure IV.55 montre par contre des parties inclinées qui n'ont pas besoin de supports. Ces parties inclinées ont pu être fabriquées grâce à la connaissance de l'angle de contre-dépouille que le lit de poudre du matériau étudié peut autoriser pour la paramétrie considérée.

Cet angle de contre-dépouille s'obtient par une étude de murs inclinés ou d'une géométrie à pans inclinés pour lesquels l'angle d'inclinaison  $\delta$  varie (Figure IV.56.a.). La littérature indique qu'il est possible d'empiler des couches pour des géométries à pans inclinés au-dessus de  $30^\circ$  pour le TiAl6V4 et  $40^\circ$  pour l'AlSi12 [22]. Dans certains cas, il est possible de remplacer les supports (treillis, Figure IV.56.b.) par une modification de la géométrie de la pièce qui sera par la suite usinée (Figure IV.56.c.). Une autre façon de faire est d'adapter la géométrie de la pièce aux contraintes du LBM sans modifier sa fonctionnalité et ses propriétés.

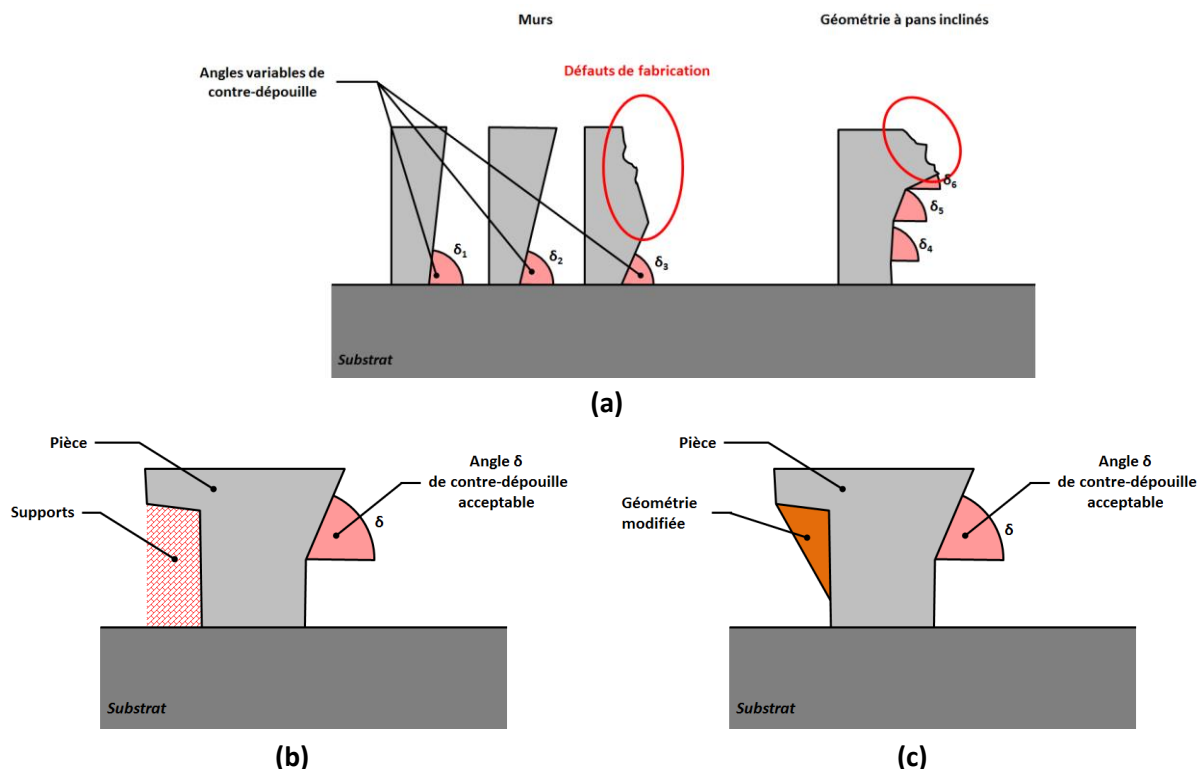


Figure IV.56: (a) Evaluation de l'angle minimal de contre-dépouille, (b) supports treillis et angle de contre-dépouille acceptable et (c) modification de la géométrie de la pièce afin de surmonter la faible contre-dépouille

Dans le cas de contre-dépouilles internes à la pièce (ex : canaux de refroidissement d'un insert de moule d'injection), il est nécessaire d'appréhender cet angle afin d'adapter le design de la pièce et/ou son positionnement sur le plateau de fabrication et ainsi minimiser le nombre de contre-dépouilles à supporter. Signalons à ce stade, que concernant les canaux de refroidissement, la taille du diamètre des canaux est le point dur. En effet, la taille des particules de poudre en LBM étant déjà petite, elles ont tendance à se fritter dans les canaux rendant difficile le dépouillage. L'orientation de la pièce sur le substrat est aussi un facteur clé pour la réduction de la consommation de matière et du temps de fabrication. Parfois, il est difficile de gagner sur les deux plans, par une réorientation de la pièce sur le substrat, à savoir : minimisation du nombre de contre-dépouilles et consommation de matière et donc du temps de fabrication.

En résumé, il est nécessaire d'effectuer une étude de contre-dépouille en LBM avec le matériau 42CD4, afin de diminuer considérablement le temps de fabrication et la consommation de matière, d'éviter le plus possible les déformations des pièces et surtout minimiser le nombre de contre-dépouille. Rappelons que la poudre de 42CD4 ne pouvant être recyclée de par sa haute capacité à s'oxyder, sa surconsommation entraîne une augmentation des coûts de production.

#### *IV.7 CONCLUSIONS*

Les différentes études 1D sur 2 machines LBM (Phénix et EOS), ont montré que pour la « manip plat » il existait un domaine commun de stabilité morphologique des bains en 42CD4 avec un bon ancrage au substrat (typologie TY). Une telle morphologie de bain a été choisie pour l'étude 2D avec différentes hauteurs de couche étudiées ( $\Delta Z_{\text{poudre}}$  variable de 30 à 90  $\mu\text{m}$ ). De plus, il a pu être déterminé un classement et une évolution des différentes formes des sections transverses de bains en fonction de différentes grandeurs géométriques (rapports d'élancement, angles de contact et de dilution). En aucun cas, la typologie des bains du 42CD4 ne s'explique par l'énergie linéique, contrairement à d'autres matériaux.

L'utilisation d'un plateau incliné, « manip coin », a permis de montrer qu'il était possible de faire une recherche plus complète associant sur un même plateau les variations de P, V et  $\Delta Z_{\text{poudre}}$ . La « manip coin » aboutit à des domaines de stabilité des cordons en termes de continuité similaires à la « manip plat ». Ces domaines sont repérés sur des cartographies hauteur de poudre ( $\Delta Z_{\text{poudre}}$ ) en fonction de la vitesse de balayage (V), pour chaque puissance laser étudiée. L'utilisation de cet essai coin en amont de la « manip plat » permet de sélectionner plus vite les intervalles de variation de  $\Delta Z_{\text{poudre}}$ , P et V pour engendrer des cordons continus.

La comparaison entre les machines d'Eos et de Phenix a permis de démontrer qu'il existait des domaines de continuité des cordons identiques entre les machines bien que le diamètre du spot laser et le système de mise en couche soient différents. Néanmoins, la typologie des sections transverses de bains pouvant être fortement dépendante de ces différences entre machines, un contrôle de la section transverse du bain avec une « manip plat » est nécessaire afin d'assurer le portage d'une machine à l'autre. La connaissance au préalable des domaines de stabilité, en terme de continuité des cordons, facilitera grandement l'étude sur la machine retenue.

Enfin, l'étude paramétrique complète (1D, 2D et 3D) a permis de faire ressortir un ensemble de paramétries aboutissant à des cubes denses. Certaines de ces paramétries ont servi pour la fabrication de pièces complexes (inserts). Afin de compléter cette étude, il est recommandé d'effectuer une étude de contre-dépouille dans le but d'adapter le design des pièces à ce nouveau procédé.

Les cubes denses déduits de la recherche paramétrique doivent être soumis à des traitements thermiques de détensionnement ou de durcissement, lesquels sont étudiés au Chapitre V.

## IV.8 BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Ferrar, L. Mullen, E. Jones, R. Stamp, and C. J. Sutcliffe, "Gas flow effects on selective laser melting (SLM) manufacturing performance," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 212, no. 2, pp. 355–364, Feb. 2012.
- [2] S. Dadbakhsh, L. Hao, and N. Sewell, "Effect of Selective Laser Melting layout on the quality of stainless steel parts," *Focus SLM SLS Methods 3D Print.*, pp. 51–65.
- [3] S. Sun, M. Brandt, and M. Easton, "Powder bed fusion processes: An overview," *Woodhead Publ. Ser. Electron. Opt. Mater.*, pp. 55–77, 2017.
- [4] J.-P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, and T. H. C. Childs, "Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing," *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 56, no. 2, pp. 730–759, 2007.
- [5] J. Kruth, P. Mercelis, J. Van Vaerenbergh, L. Froyen, and M. Rombouts, "Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 11, no. 1, pp. 26–36, Feb. 2005.
- [6] T. Vilaro, "Fabrication directe de pièces aéronautiques et spatiales en Nimonic 263 et A360 par le procédé de fusion sélective par laser: approche thermique, microstructurale et mécanique," Mines Paristech, 2011.
- [7] S. Kumar, "Selective Laser Sintering/Melting," in *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, 2014, pp. 93–134.
- [8] I. Yadroitsev, P. Bertrand, and I. Smurov, "Parametric analysis of the selective laser melting process," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 19, pp. 8064–8069, Jul. 2007.
- [9] D. Gu and Y. Shen, "Balling phenomena in direct laser sintering of stainless steel powder: Metallurgical mechanisms and control methods," *Mater. Des.*, vol. 30, no. 8, pp. 2903–2910, Sep. 2009.
- [10] D. Gu, "Laser Additive Manufacturing (AM): Classification, processing philosophy, and metallurgical mechanisms," in *Laser Additive Manufacturing of high-performance materials*, Springer, pp. 15–71.
- [11] J. Fontaine, "Propriétés du faisceau laser." INSA Strasbourg, 2011.
- [12] P. Vinson, "Fabrication rapide et directe de pièces aéronautiques et spatiales au moyen d'un procédé additif et innovant : la fusion sélective par laser de lits de poudre métallique," Mines Paristech, 2015.
- [13] P. Fischer, V. Romano, H. P. Weber, N. P. Karapatis, E. Boillat, and R. Glardon, "Sintering of commercially pure titanium powder with a Nd:YAG laser source," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 6, pp. 1651–1662, Apr. 2003.
- [14] A. V. Gusarov and I. Smurov, "Modeling the interaction of laser radiation with powder bed at selective laser melting," *Phys. Procedia*, vol. 5, pp. 381–394, 2010.
- [15] M. J. Matthews, G. Guss, S. A. Khairallah, A. M. Rubenchik, P. J. Depond, and W. E. King, "Denudation of metal powder layers in laser powder bed fusion processes," *Acta Mater.*, vol. 114, pp. 33–42, Aug. 2016.
- [16] F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. Heulens, and L. Pandelaers, "A pragmatic model for selective laser melting with evaporation," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 20, pp. 6006–6012, Dec. 2009.
- [17] N. K. Tolochko, M. K. Arshinov, A. V. Gusarov, V. I. Titov, T. Laoui, and L. Froyen, "Mechanisms of selective laser sintering and heat transfer in Ti powder," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 9, no. 5, pp. 314–326, Dec. 2003.
- [18] A. V. Gusarov, I. Yadroitsev, P. Bertrand, and I. Smurov, "Heat transfer modelling and stability analysis of selective laser melting," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 4, pp. 975–979, Dec. 2007.
- [19] G. Marion, "Modélisation de procédés de fabrication directe de pièces aéronautiques et spatiales en TA6V par projection et fusion sélective d'un lit de poudre par laser: Approche thermique, métallurgique et mécanique," Mines Paristech, 2016.

- [20] M. Limousin, "Développement d'inserts de moule pour l'injection plastique en acier inoxydable martensitique et en verre métallique massif produits par Laser Beam Melting (LBM)," ENISE, 2018.
- [21] P. Yuan and D. Gu, "Molten pool behaviour and its physical mechanism during selective laser melting of TiC/AlSi10Mg nanocomposites: simulation and experiments," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 3, p. 035303, Jan. 2015.
- [22] C. Emmelmann, D. Herzog, and J. Kranz, "Design for laser additive manufacturing," *Woodhead Publ. Ser. Electron. Opt. Mater.*, pp. 259–279.

## V. Traitements thermiques du 42CD4 brut de LBM

*Afin de rendre opérationnelle une pièce fabriquée par LBM, elle doit être dépourvue de toutes contraintes résiduelles de traction dues à la fabrication additive. C'est pourquoi, il est nécessaire de soumettre les pièces fabriquées par LBM à un traitement thermique approprié.*

*Le nombre d'échantillons disponibles étant relativement faible pour optimiser le meilleur traitement thermique et ainsi améliorer le fonctionnement de la pièce, il est nécessaire à ce stade, de mettre au point une stratégie d'étude. Deux stratégies se font face : soit une homogénéisation suivie d'une trempe puis d'un revenu est pratiquée, soit un recuit de détentionnement suffit.*

*Le but de ce chapitre est donc d'expliquer la méthodologie utilisée puis de caractériser et de comprendre la microstructure formée à la suite des traitements thermiques, afin de sélectionner celui qui sera utilisé, in fine, pour les pièces LBM en 42CD4.*

<b>V.</b>	<b>TRAITEMENTS THERMIQUES DU 42CD4 BRUT DE LBM.....</b>	<b>175</b>
V.1	TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	176
V.1.1	Figures .....	176
V.1.2	Tableaux .....	177
V.2	DEFINITIONS.....	178
V.2.1	Abréviations utilisées.....	178
V.2.2	Symboles utilisés .....	178
V.3	INTRODUCTION .....	179
V.3.1	Quel est l'effet d'un traitement thermique ?.....	179
V.3.2	Quels sont les différents traitements thermiques ?.....	181
V.3.2.1	Recuits .....	182
V.3.2.2	Trempes.....	183
V.3.2.3	Revenus .....	187
V.4	DEROULEMENT DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR 42CD4 BRUT DE LBM .....	187
V.4.1	Rappels.....	187
V.4.2	Traitements thermiques effectués.....	189
V.5	RESULTATS .....	192
V.5.1	Austénitisation à 840°C suivie d'une trempe à l'huile et d'un revenu .....	192
V.5.1.1	Traitements d'austénitisation à temps variables.....	192
V.5.1.2	Traitements de revenu à temps variables .....	193
V.5.2	Recuit à 790°C .....	197
V.5.3	Recuit à 400°C .....	200
V.5.4	Traitement thermique sur démonstrateur .....	203
V.6	CONCLUSIONS.....	204
V.7	BIBLIOGRAPHIE .....	205

## V.1 TABLE DES ILLUSTRATIONS

### V.1.1 FIGURES

Figure V.1: Principaux traitements thermiques dans la masse pour les matériaux ferreux [1] .....	180
Figure V.2: Diagramme anisotherme pour (a) l'acier 42CD4 (après austénitisation à 850°C pendant 10min), (c) l'acier 25CD4 (après austénitisation à 875°C pendant 10min) et diagramme isotherme pour (b) l'acier 42CD4 (après austénitisation à 860°C pendant 5min) et (d) l'acier 25CD4 (après austénitisation à 875°C pendant 5min) [3] .....	181
Figure V.3: Domaines de température correspondant aux différents types de recuits [4]. Notons que $A_{c_m}$ est la température à laquelle la cémentite disparaît complètement au chauffage pour un acier hypereutectoïde .....	182
Figure V.4: Structure globulaire d'un acier C120 : (a) vue prise au microscope optique, (b) vue prise au MEB [4] .....	183
Figure V.5: Diagramme anisotherme de l'alliage (a) 32C4 (0.35%C) et de l'alliage (b) 30NCD8 (0.30%C) montrant un temps d'incubation dans l'apparition du domaine ferritique. L'acier (b) a une meilleure trempabilité que l'acier (a) [3] .....	184
Figure V.6: Représentation schématisée de la température de refroidissement et de la vitesse de refroidissement en fonction du temps pour un cylindre métallique préalablement porté à 800°C et trempé à l'eau ou à l'huile [7] .....	185
Figure V.7: Courbes de trempe étagée ou continue sur le diagramme TRC du matériau 25CD4 .....	186
Figure V.8: Macro et microstructure du cube1 LBM après attaque au Nital 4% pendant 10s prises au MEB : (a) 100X et (b) 5 000X .....	188
Figure V.9: Ensemble des traitements thermiques pratiqués sur les échantillons obtenus par LBM .....	190
Figure V.10: (a) Diagramme TRC et (b) diagramme TTT pour le 42CD4 [3] et (c) propriétés mécaniques du matériau 42CD4 en fonction de la température de revenu d'après Thyssen Krupp .....	191
Figure V.11: Structure du cube 1, après attaque au Nital 4% pendant 10s et avant traitement thermique : observation (a) d'une partie des zones refondues des bains orientés à 90° d'une couche sur l'autre et (b) de la microstructure interne d'un bain .....	192
Figure V.12: Microstructures des différents échantillons homogénéisés puis trempés après attaque au Nital 4% pendant 10s : (a) microstructure du cube sans traitement thermique, brute de LBM, microstructures des cubes après homogénéisation à 840°C pendant (b) 10, (c) 20 et (d) 30min suivie d'une trempe à l'huile .....	194
Figure V.13: Comparaison des duretés HV0,2 obtenues avant, pendant et après traitements thermiques d'austénitisation, de trempe et de revenu .....	195
Figure V.14: Microstructures des différents échantillons austénitisés puis trempés et revenus après attaque au Nital 4% pendant 10s, (a) microstructure du cube austénitisé 10min et trempé sans revenu, microstructures de cubes après austénitisation à 840°C pendant 10 min suivie d'un revenu à 400°C pendant (b) 15min et (c) 30 min .....	196
Figure V.15: Microstructure du cube 2, après attaque au Nital 4% pendant 10s et avant traitement thermique : (a) observation d'une partie des zones refondues des bains de lasage orientés à 90° d'une couche sur l'autre, (b) observation de l'interface ZAT-ZR et (c) observation de l'intérieur d'un bain ...	197
Figure V.16: Comparaison des duretés HV0,2 obtenues avant et après traitements thermiques de recuit à 790°C .....	198
Figure V.17: Microstructures des différents échantillons recuits à 790°C après attaque au Nital 4% pendant 10s : (a) microstructure du cube 2 brut de LBM sans recuit, microstructures de cubes 2 après recuit à 790°C pendant (b) 10, (c) 20 et (d) 30min .....	199
Figure V.18: Microstructure du cube 3, après attaque au Nital 4% pendant 10s et avant traitement thermique : (a) observation d'une partie des zones refondues des bains de lasage orientés à 67° d'une couche sur l'autre, (b) observation de l'interface ZAT-ZR et (c) observation de l'intérieur d'un bain ...	200

Figure V.19: Images d'une empreinte de dureté Vickers sur un échantillon de 42CD4 recuit à 400°C : (a) photo standard de l'empreinte prise au microscope optique et (b) photo (mode topographie + fond noir) prise au microscope optique .....	201
Figure V.20: Microstructures des différents échantillons recuits à 400°C après attaque au Nital 4% pendant 10s : (a) microstructure du cube 3 brut de LBM, microstructures de cubes 3 après recuit à 400°C pendant (b) 10, (c) 20 et (d) 30min.....	202
Figure V.21: Comparaison des duretés HV0,2, obtenues à la suite d'une trempe + revenu à 400°C et d'un recuit à 400°C.....	203
Figure V.22: Fissuration de l'insert suite au traitement thermique (initiation d'une fissure à la base de l'insert à partir de zones fusionnées à sa surface).....	204

### V.1.2 TABLEAUX

Tableau V-1: Valeurs du facteur de sévérité de trempe pour différents milieux [7].....	186
Tableau V-2: Récapitulatif des paramétries utilisées pour l'obtention des cubes métallurgiquement sains .	188
Tableau V-3: Duretés Vickers des cubes de 42CD4 brute de LBM .....	188
Tableau V-4: Duretés Vickers de cubes 1 bruts de LBM après différents temps d'austénitisation à 840°C et une trempe à l'huile.....	192
Tableau V-5: Duretés Vickers, après revenu à 400°C, de cubes 1 austénitisés à 840°C pendant 10min puis trempés dans l'huile .....	195
Tableau V-6: Duretés Vickers après différents temps de recuit à 790°C de cubes 2 bruts de LBM .....	197
Tableau V-7: Duretés Vickers après différents temps de recuit à 400°C de cubes 3 bruts de LBM .....	200



## V.2 DEFINITIONS

### V.2.1 ABREVIATIONS UTILISEES

Abréviation	Signification
<i>HVX</i>	Dureté Vickers où X représente la charge en kilogramme sous laquelle a été effectué l'essai
<i>Ac<sub>1</sub></i>	Température de début de formation de l'austénite à la chauffe
<i>Ac<sub>3</sub></i>	Température de fin de formation de l'austénite à la chauffe
<i>Ms</i>	Température de début de transformation martensitique
<i>A</i>	Domaine austénitique
<i>F</i>	Domaine ferritique
<i>Zw</i>	Domaine bainitique (B)
<i>P</i>	Domaine perlitique
<i>M</i>	Domaine martensitique
<i>%X</i>	Pourcentage massique de l'élément X
<i>TTT</i>	Transformation isotherme, <b>T</b> ransformation – <b>T</b> emps – <b>T</b> empérature
<i>TRC</i>	Transformation anisotherme, <b>T</b> ransformation en <b>R</b> efroidissement <b>C</b> ontinu
<i>Mn</i>	Manganèse
<i>C</i>	Carbone
<i>Cu</i>	Cuivre
<i>Nb</i>	Niobium
<i>Ni</i>	Nickel
<i>Si</i>	Silicium
<i>Cr</i>	Chrome
<i>W</i>	Tungstène
<i>As</i>	Arsenic
<i>V</i>	Vanadium
<i>Mo</i>	Molybdène

### V.2.2 SYMBOLES UTILISES

Symbole	Signification	Unité
<i>H</i>	Sévérité de trempe	[m <sup>-1</sup> ]
<i>h</i>	Coefficient d'échange entre le matériau et le milieu de trempe	[W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]
<i>λ</i>	Conductivité thermique du matériau	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]

### **V.3 INTRODUCTION**

Après les études menées au Chapitre IV, il a été démontré que l'obtention de pièces aux formes géométriques complexes en 42CD4 par LBM est possible. Cependant, les pièces directement en sortie de machine sont fortement contraintes, de par les gradients de température et les vitesses de refroidissement mis en jeu, pouvant déformer la pièce lors de sa désolidarisation du plateau et de la suppression des supports de fabrication.

Aussi, des traitements thermiques doivent être réalisés sur les pièces, dans le but de relaxer les contraintes résiduelles et éventuellement de modifier leurs microstructures et ainsi les rendre conformes aux conditions de fonctionnement.

Cependant, pour l'application visée, il est nécessaire d'effectuer des traitements thermiques dans la masse sur les pièces obtenues en 42CD4. En effet, à maintes reprises, il a été dit que les traitements thermiques de surface, comme la nitruration ou la cémentation, seraient insuffisants car un insert de moules d'injection demande une haute dureté à la fois à cœur et en surface. Avant de commencer l'étude proprement dite, il est bon de rappeler :

- Quel est l'effet d'un traitement thermique ?
- A quoi correspondent les différents traitements thermiques ?

#### **V.3.1 QUEL EST L'EFFET D'UN TRAITEMENT THERMIQUE ?**

En règle générale, les traitements thermiques (Figure V.1) permettent de soumettre les matériaux, après élaboration, à des cycles thermiques voire thermomécaniques afin de modifier leurs propriétés pour les orienter vers celles recherchées, qui peuvent être liées à leur mise en forme et/ou à leur fonction. Les objectifs poursuivis peuvent être alors multiples.

Les traitements thermiques comme thermomécaniques permettent de produire des modifications de la nature des phases, sans altérer la composition chimique globale du matériau. Après traitement, les phases peuvent être à l'équilibre ou hors équilibre. Les traitements engendrant de telles modifications sont le durcissement par trempe, le durcissement par précipitation, le recuit et le traitement par le froid (traitement cryogénique sous 0°C) [1].

En plus de modifier la nature des phases avec ou sans diffusion, ces mêmes traitements permettent la modification de la microstructure du matériau par la modification de la taille, de la forme des phases comme des grains, voire de la répartition des phases au sein de l'alliage. Ces phénomènes sont produits par l'application de recuits de globularisation, de traitements d'affinage structural, de recuits de grossissement du grain, de traitements de recristallisation et de traitements de normalisation. Certains traitements sont à l'origine de microstructures favorables à l'usinage ou à la mise en forme par formage à froid. Il s'agit des traitements d'adoucissement et du revenu classique [1].

Une autre classe de traitements thermiques permet d'éliminer ou de réduire les contraintes internes du matériau, ou d'en modifier leurs répartitions avec un tant soit peu une modification de la microstructure. Les traitements les plus utilisés sont alors le revenu de détente ou de détensionnement et le recuit de relaxation [1].

Enfin, les traitements de restauration appliqués à un matériau écroui permettent de rétablir partiellement ses propriétés physiques ou mécaniques sans modification apparente de sa structure. Quant au recuit d'homogénéisation, il permet d'atténuer les hétérogénéités de composition chimique liées à l'histoire antérieure du matériau [1].

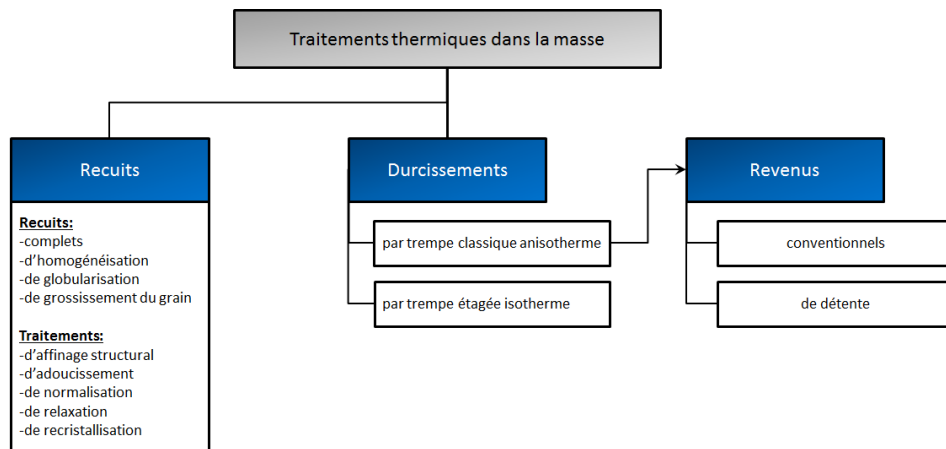


Figure V.1: Principaux traitements thermiques dans la masse pour les matériaux ferreux [1]

Afin d'effectuer un traitement thermique dans de bonnes conditions, il est nécessaire de se remémorer plusieurs notions sur le matériau à traiter. Dans un premier temps, il est nécessaire de rappeler les domaines métallurgiques de l'acier considéré. Ces domaines peuvent être repérés dans le diagramme Fer – Carbone (Chapitre III) et sur les diagrammes de transformation en conditions isothermes et anisothermes (Figure V.2) du matériau considéré et d'un matériau proche.

On entend par diagramme de transformation en conditions isothermes le diagramme TTT dit de transformation-temps-température, valable pour des traitements du type trempe étagée ou recuit isotherme. Aussi, par diagramme de transformation en conditions anisothermes, on entend le diagramme TRC, dit de transformation en refroidissement continu plus proche des conditions industrielles. Sur ces diagrammes TTT et TRC sont indiqués les domaines métallurgiques des aciers 25CD4 et 42CD4 soit : le domaine ferritique (F), perlitique (P), martensitique (M), bainitique (B, Zw) et austénitique (A). En plus des domaines métallurgiques présentés sur ces diagrammes, deux températures servent de point de repère pour les traitements thermiques. La température  $Ac_1$  est la température à laquelle commence à se former l'austénite au cours du chauffage et la température  $Ac_3$  est celle à laquelle la ferrite a complètement disparu au cours du chauffage.

Pour les aciers faiblement alliés à  $\%C \leq 0,6$  et moins de 5% massique en autres éléments d'addition, les températures  $Ac_1$  et  $Ac_3$  sont obtenues par les relations {V.1} et {V.2} [2] :

$$Ac_1[^\circ C] = 727 - 10,7\%Mn - 16,9\%Ni + 29,1\%Si + 16,9\%Cr + 6,38\%W + 290\%As \quad \{V.1\}$$

$$Ac_3[^\circ C] = 912 - 203\sqrt{\%C} - 15,2\%Ni - 30\%Mn + 44,7\%Si + 104\%V + 31,5\%Mo + 13,1\%W - 11\%Cr - 20\%Cu \quad \{V.2\}$$

Dans un second temps, il est nécessaire de savoir à quoi correspondent les différents traitements thermiques et ce que l'on peut en attendre. Les différents traitements dont on dispose pour les aciers s'opèrent à des températures et temps de maintien dans le four caractéristiques pour le matériau considéré. Des températures et temps différents engendrent des microstructures

différentes. De plus, l'objectif à atteindre dépend de l'histoire thermomécanique de la pièce à traiter ce qui impact le choix du traitement envisagé. En effet, le matériau peut se trouver dans un état hors équilibre induit par le procédé de mise en forme, ce qui est le cas des matériaux fabriqués par LBM.

Ainsi pour résumer, l'établissement d'un cycle de traitement thermique passe par la connaissance métallurgique du matériau au travers de l'évolution en fonction de la température et du temps, de ses différents domaines métallurgiques et de l'histoire thermomécanique subie par la pièce avant de procéder au dit traitement.

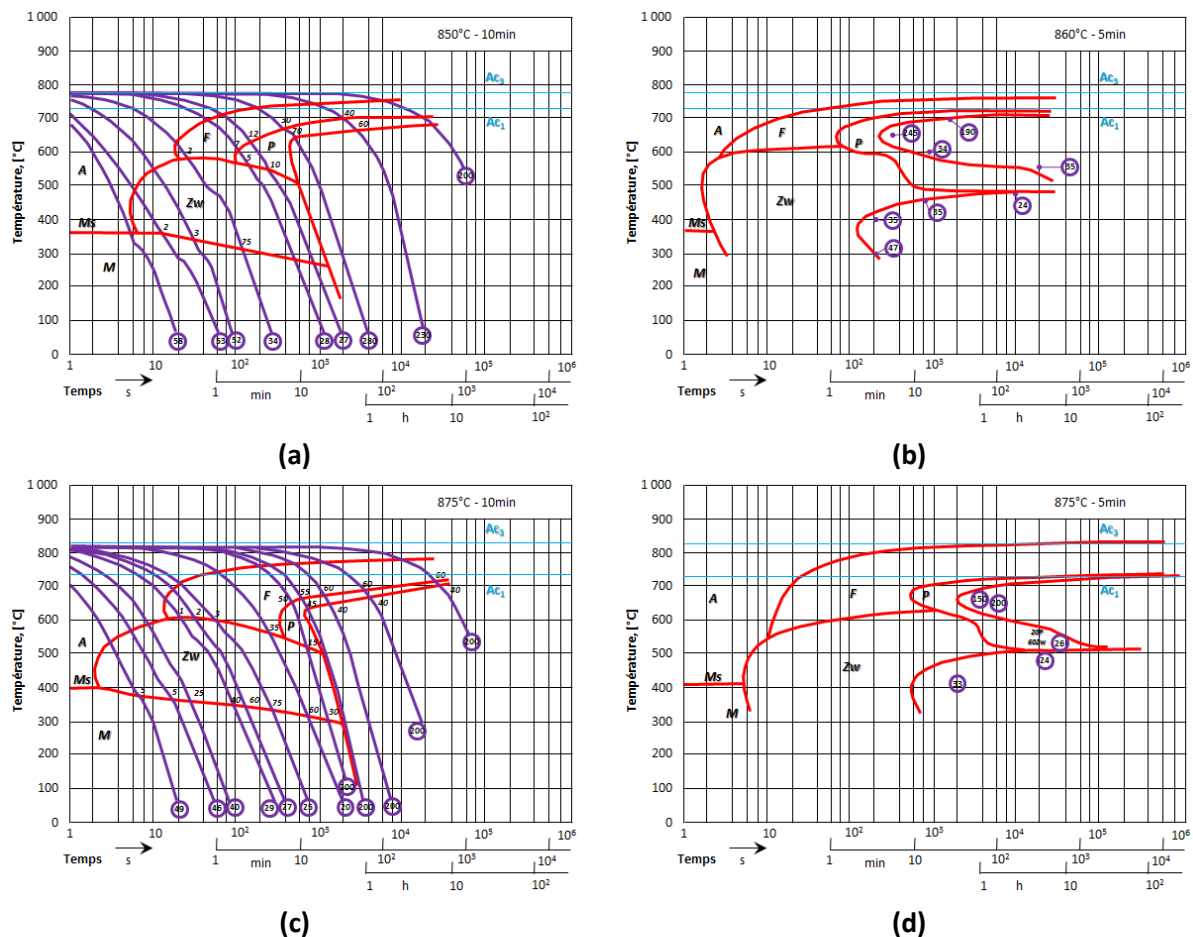


Figure V.2: Diagramme anisotherme pour (a) l'acier 42CD4 (après austénitisation à 850°C pendant 10min), (c) l'acier 25CD4 (après austénitisation à 875°C pendant 10min) et diagramme isotherme pour (b) l'acier 42CD4 (après austénitisation à 860°C pendant 5min) et (d) l'acier 25CD4 (après austénitisation à 875°C pendant 5min) [3]

### V.3.2 QUELS SONT LES DIFFERENTS TRAITEMENTS THERMIQUES ?

Les traitements thermiques sont spécifiques au matériau à traiter. Suivant la température et le temps appliqués, pour un même traitement, les microstructures et duretés sont différentes. Dans le paragraphe V.3.1, plusieurs traitements thermiques ont été cités et chacun opère dans un domaine de température et de composition différent (Figure V.3).

Dans ce qui suit, une description succincte des traitements thermiques utilisés dans cette thèse sera faite afin de mieux comprendre leurs effets et ainsi le choix qui a été fait pour les cubes en 42CD4 obtenus par LBM.

### V.3.2.1 Recuits

Les recuits sont des traitements thermiques qui visent à ramener le matériau dans un état proche de l'équilibre stable. Ces traitements comprennent généralement un chauffage du matériau jusqu'à sa température de traitement, suivi d'un maintien isotherme puis d'un refroidissement à l'air calme ou au four selon ou non un cycle programmé. Un recuit a pour effet de modifier la microstructure du matériau et/ou de relaxer ses contraintes internes, tout en stabilisant les dimensions de la pièce. Dans l'industrie, un même recuit peut correspondre à plusieurs objectifs simultanés. Ainsi, le traitement thermique choisi pourra avoir comme objectif, une homogénéisation puis une recristallisation ou une régénération selon que l'acier ait au préalable subi ou non un écrouissage suivi d'un adoucissement et d'une relaxation des contraintes internes [1], [4], [5].

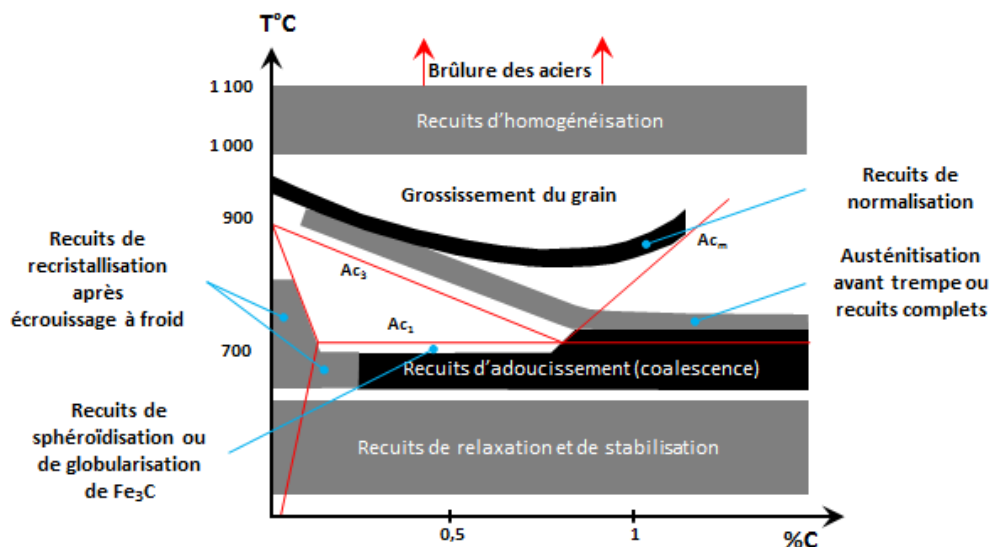


Figure V.3: Domaines de température correspondant aux différents types de recuits [4]. Notons que  $Ac_m$  est la température à laquelle la cémentite disparaît complètement au chauffage pour un acier hypereutectoïde

Le **recuit complet ou recuit simple** permet la formation d'une structure de dureté minimale favorisant l'usinage ou le travail à froid. Ce recuit comprend un chauffage, généralement à  $Ac_3+50^\circ C$  pour les aciers hypoeutectoïdes ou  $Ac_1+50^\circ C$  pour les aciers hypereutectoïdes [1], [6], suivi d'un maintien de 1h par 25mm d'épaisseur, permettant d'amener à l'équilibre, la structure du matériau. Le refroidissement s'effectue dans un four avec une vitesse lente ( $25^\circ C.h^{-1}$ ) [6].

Le **recuit d'homogénéisation (ou de diffusion)** est un recuit permettant d'effacer l'hétérogénéité chimique d'un matériau coulé, qui est néfaste pour ses propriétés (réponse aux traitements thermiques de trempe, formation de structures en bandes lors du laminage, difficulté de travail à chaud) [1]. Ce recuit consiste à maintenir l'acier dans le domaine austénitique, ce qui va permettre la diffusion des éléments d'alliage et du carbone dans la phase  $\gamma$ . Néanmoins, il est nécessaire de faire attention à la température utilisée qui peut entraîner une brûlure du matériau (fusion partielle avec oxydation interne et altération des joints de grains) ou une surchauffe ayant pour conséquence le grossissement des grains d'austénite entraînant une dégradation des propriétés mécaniques. Les températures de ce traitement sont généralement comprises entre 1 000 et 1 100°C.

Le **recuit de globularisation (de sphéroïdisation ou de coalescence)**, est un recuit qui a pour but d'améliorer l'aptitude au formage à froid de l'acier (ex : le filage) en appliquant un adoucissement

maximal. En effet, la structure lamellaire de la perlite contrairement à sa structure globulaire, ne se prête pas bien au formage à froid de l'acier, où c'est sa capacité à se déformer qui est recherchée (Figure V.4). Le recuit de globularisation demande à ce que le matériau soit chauffé légèrement en-dessous de  $A_{c1}$ , suivi d'un maintien prolongé, ou éventuellement d'un recuit oscillant autour de  $A_{c1}$  (soit entre 680 et 750°C). Enfin, le matériau subit un refroidissement lent afin d'obtenir une coalescence de la cémentite sur un fond de ferrite.

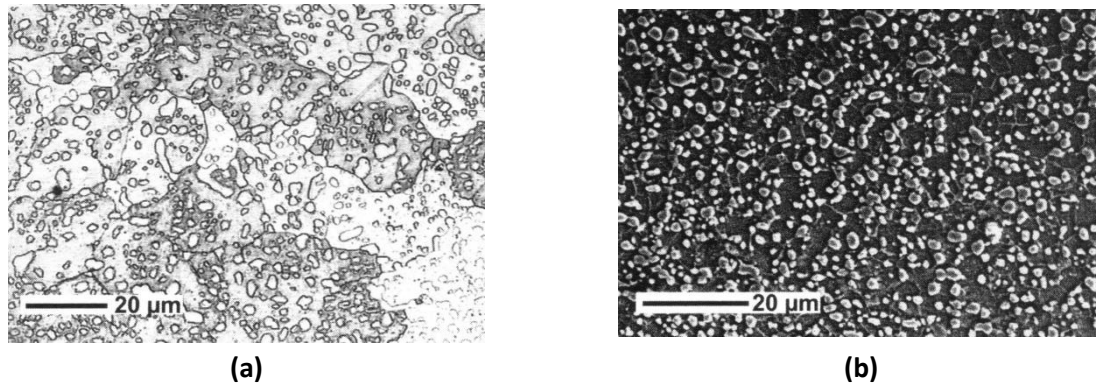


Figure V.4: Structure globulaire d'un acier C120 : (a) vue prise au microscope optique, (b) vue prise au MEB [4]

### V.3.2.2 Trempe

La trempe d'un alliage consiste à le refroidir plus rapidement qu'à l'air calme. Ce refroidissement s'opère, en général à partir d'un domaine monophasé dans lequel tous les éléments d'alliage sont mis en solution. Ce traitement de trempe permet d'obtenir le durcissement d'un matériau (en l'occurrence l'acier) sans en altérer sa composition chimique [1], [5]. Un durcissement de l'acier, par trempe, est observé si une transformation de phase sans diffusion s'opère, entraînant un changement de structure cristallographique ( $\gamma - CFC \rightarrow \alpha' - tI2$ ). Néanmoins, tous les alliages ne se prêtent pas à la trempe, il faut que leur « trempabilité » soit suffisante.

D'un point de vue métallurgique, la trempabilité d'un acier est caractérisée par l'aptitude à observer la structure martensitique sans précipitation de cémentite, pour un milieu et une agitation de trempe donné, caractérisant un pouvoir et une vitesse de refroidissement [7]. En d'autres termes, la trempabilité est l'aptitude d'un alliage ferreux à éviter la formation de ferrite + cémentite (F+C) lors du refroidissement le plus lent de la température d'austénitisation à la température de début de transformation martensitique ( $M_s$ ). Ainsi, plus le refroidissement permettant la transformation  $A \rightarrow F+C$  est lent, plus la trempabilité de l'acier est élevée (Figure V.5) [1].

Pour les aciers faiblement alliés dont le %C < 0,6 avec moins de 5% de chaque élément d'alliage, la relation empirique d'Andrews donne la position de  $M_s$  en fonction de la composition massique de l'acier (relation {V.3}) [8].

$$M_s [^{\circ}C] = 539 - 423\%C - 30,4\%Mn - 17,7\%Ni - 12,1\%Cr - 11\%Si - 7,5\%Mo \quad \{V.3\}$$

La trempabilité dépend donc de l'étendue des domaines austénitique ( $\gamma$ ) et ferritique ( $\alpha$ ), et du taux de carbone de l'alliage. En effet, lorsqu'un acier est constamment ferritique (riche en éléments  $\alpha$ -gènes) ou austénitique (riche en éléments  $\gamma$ -gènes), après refroidissement à température ambiante, ce dernier n'est pas trempable [1], [5].

Cela sous-entend qu'une composition d'alliage qui ne permet pas la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  au cours du refroidissement ou que son taux de carbone est inférieur à 0,2%, il s'agit d'un alliage difficilement trempable.

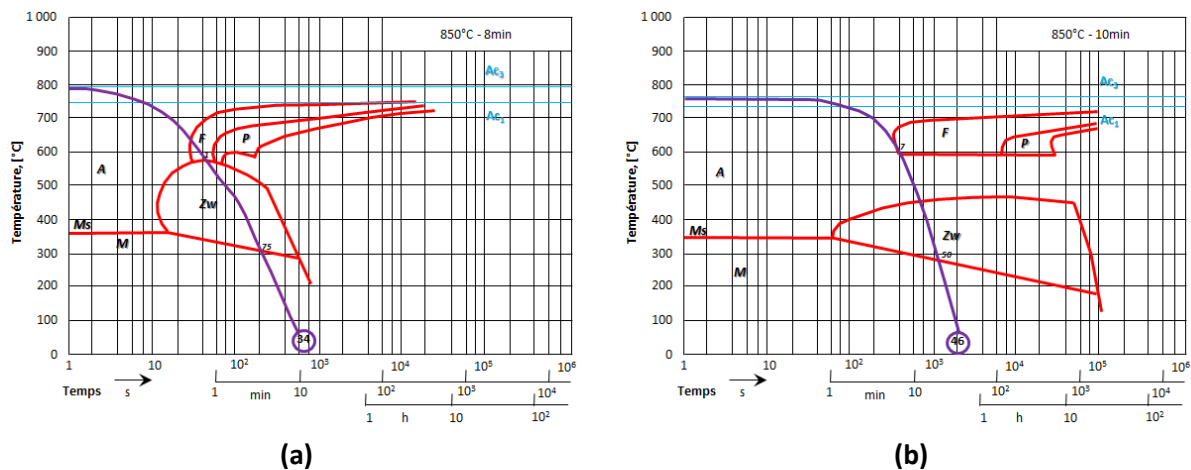


Figure V.5: Diagramme anisotherme de l'alliage (a) 32C4 (0.35%C) et de l'alliage (b) 30NCD8 (0.30%C) montrant un temps d'incubation dans l'apparition du domaine ferritique. L'acier (b) a une meilleure trempabilité que l'acier (a) [3]

L'étendue du domaine austénitique et ferritique se mesure par les équivalents  $\gamma$ -gènes (équivalent Ni, relation {V.4}) et  $\alpha$ -gènes (équivalent Cr, relation {V.5}), en fonction de la composition massique des alliages ferreux dont les équations sont les suivantes et déduites des travaux de DeLong [9], [10], où les concentrations sont exprimées en pourcentage pondéral. A noter que des équations plus adaptées en fonction des éléments d'alliages et de la structure du matériau peuvent être utilisées [11], [12]. Citons par exemple les équations de Pryce et Andrews [13] pour les structures corroyées ou les équations de Krauss [14] et de Del Campo et al [15] pour les aciers duplex.

$$\text{Equivalent Ni} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30\%C + 30\%N \quad \{V.4\}$$

$$\text{Equivalent Cr} = \%Cr + 1,5\%Si + \%Mo + 0,5\%Nb \quad \{V.5\}$$

Afin d'effectuer une trempe, il est nécessaire de porter le matériau à une température d'austénitisation. Comme pour le recuit, la température cible choisie est généralement,  $Ac_3+50^\circ C$  pour les aciers hypoeutectoïdes et  $Ac_1+50^\circ C$  pour les aciers hypereutectoïdes (Figure V.3). Cette température sera maintenue pendant le temps souhaité. Néanmoins, contrairement à l'opération de recuit, l'alliage ne refroidira pas dans le four, il sera directement plongé dans un fluide (eau, huile, air). Cette opération est appelée trempe [1], [5], [7].

Le choix du fluide est très important pour la vitesse de refroidissement et pour la santé matière (Figure V.6). Si son pouvoir calorifique est trop important, il peut résulter de cette opération une fissuration de la pièce.

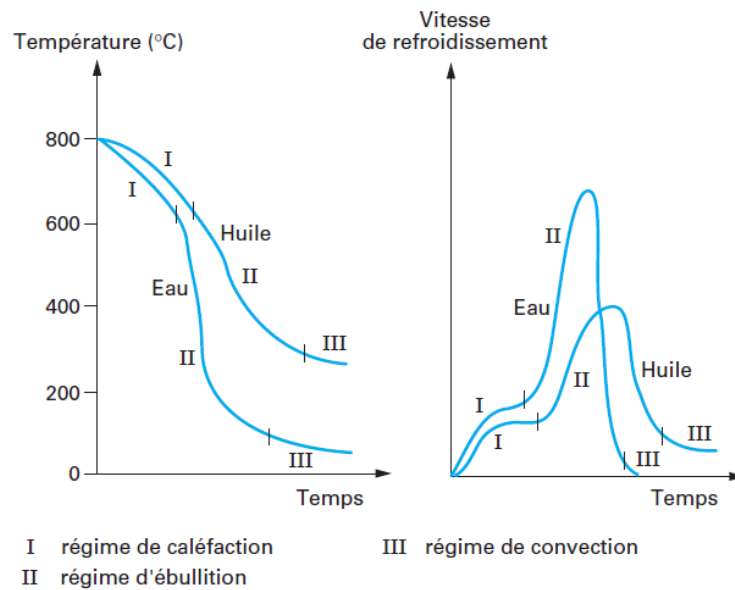


Figure V.6: Représentation schématique de la température de refroidissement et de la vitesse de refroidissement en fonction du temps pour un cylindre métallique préalablement porté à 800°C et trempé à l'eau ou à l'huile [7]

Le pouvoir calorifique de ces fluides est généralement traduit par la sévérité de trempe. Grossmann définit la sévérité de trempe par un facteur  $H$  (relation {V.6}). Bien que le facteur de sévérité dépende du matériau, il est possible de donner des valeurs informatives sur le milieu de refroidissement et sur les conditions d'agitation du fluide (Tableau V-1) [7], [16]. Suite à la trempe, un revenu peut être effectué.

$$H = \frac{h}{2 * \lambda} \quad \{V.6\}$$

où  $h$  est le coefficient d'échange entre le matériau et le milieu de trempe et  $\lambda$  est la conductivité thermique du matériau.

Il est bon de rappeler que le nombre de Biot,  $Bi$ , dépend de la sévérité de trempe  $H$  et du diamètre  $\Phi$  du cylindre à tremper par la relation {V.7}.

$$Bi = \Phi * H = \frac{\Phi * h}{2 * \lambda} \quad \{V.7\}$$



Tableau V-1: Valeurs du facteur de sévérité de trempe pour différents milieux [7]

Milieu	Conditions de refroidissement		Sévérité de trempe [mm <sup>-1</sup> ]
Eau	Sans circulation et sans agitation		0,035 à 0,039
	Circulation peu intense		0,039 à 0,043
	Circulation modérée		0,047 à 0,051
	Circulation assez intense		0,055 à 0,059
	Circulation intense		0,063 à 0,079
	Circulation très intense		0,16
Huile	Circulation assez intense		0,016 à 0,020
	Circulation intense		0,020 à 0,030
	Circulation très intense		0,030 à 0,043
Bain de sels fondus (nitrite + nitrate)	Sans circulation et sans agitation	Bain à 385°C	0,017 à 0,030
		Bain à 270°C	0,022 à 0,040
		Bain à 195°C	0,024 à 0,048
Air	Calme		0,0008
	Soufflé		0,006 à 0,008

Finalement, il existe deux types de trempe : la trempe dite « directe » et celle dite « étagée » (Figure V.7). Pour la trempe directe, la pièce subit un refroidissement continu jusqu'à température ambiante. Les vitesses de refroidissement peuvent être variables en fonction du procédé (étagé ou continu) et du fluide utilisé pour le refroidissement. Il est souvent fait mention, sur les diagrammes de transformation en conditions anisothermes, de valeurs de dureté obtenues après différentes vitesses de refroidissement. Enfin la trempe étagée permet un refroidissement jusqu'à une température choisie, suivi d'un maintien d'une durée définie permettant le déplacement isotherme dans différents domaines d'existence de phases [1].

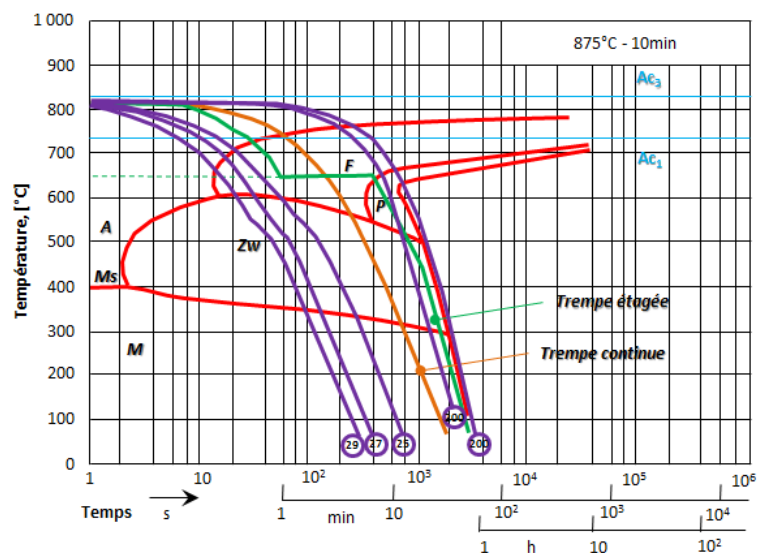


Figure V.7: Courbes de trempe étagée ou continue sur le diagramme TRC du matériau 25CD4

### *V.3.2.3 Revenus*

Après avoir effectué le traitement thermique de trempe, un acier dont la structure est majoritairement martensitique, présente des caractéristiques mécaniques très spécifiques. Ces caractéristiques se résument à des propriétés de limite d'élasticité, de résistance à la rupture et de dureté élevées, tandis que la déformabilité (ou allongement à la rupture), la striction et la ténacité sont faibles.

Afin d'améliorer ces deux dernières propriétés, un traitement de revenu est effectué, au détriment des propriétés de résistance. Ce traitement permet aussi de relaxer les contraintes résiduelles. Le revenu se fait en plusieurs étapes après une trempe en continu. Après avoir chauffé la pièce jusqu'à une température cible inférieure à  $A_{c1}$ , cette dernière est maintenue pendant un certain temps, puis est refroidie de manière contrôlée (i.e. programmée dans un four).

Lors de l'opération de revenu des changements métallurgiques interviennent au sein de la pièce traitée. La structure initialement martensitique va progressivement se modifier au cours du traitement. Deux cas sont bien souvent envisagés. Si la température de revenu est basse, inférieure à 100°C, un phénomène dit de « vieillissement » ou « aging » (noté  $A_i$ ) va s'installer, pour lequel se produit peu de modifications métallurgiques. Lorsque le revenu est fait à une température supérieure à 100°C, on parle de « revenu classique » ou « tempering » (noté  $T_i$ ), pour lequel les modifications métallurgiques sont importantes. Cette opération, de revenu haute température, sera le siège de la formation de carbures [1], [5], [7].

Pour les aciers à faible teneur en éléments carburigènes comme le Cr, Mo, V et W (Chapitre III), les transformations métallurgiques (essentiellement la martensite et l'austénite résiduelle) vont s'effectuer en 3 étapes dépendantes de la température. Lorsque la température de traitement est comprise entre 100 et 200°C (étape 1, notée  $T_1$ ), on pourra observer une précipitation des nano carbures de transition ( $Fe_2C$  et  $Fe_{2,4}C$ ) sous forme de particules alignées, à l'origine de la perte progressive de la quadracité de la martensite. Si maintenant, la température passe au-dessus de 200°C tout en restant inférieure à 350°C (étape 2, notée  $T_2$ ), la transformation de l'austénite résiduelle s'opère en agrégats ferrite-carbures. Enfin entre 250°C et  $A_{c1}$  (étape 3, notée  $T_3$ ), il se produit la formation d'agrégats ferrite-cémentite à partir de la martensite, les carbures de transition  $Fe_2C$  et  $Fe_{2,4}C$  sont remplacés par ( $Fe_5C_2$ ) puis par de la cémentite ( $Fe_3C$ ) qui se sphéroïdise puis grossit par coalescence [1], [5], [7].

Pour les aciers à fortes teneurs en éléments carburigènes, une quatrième étape  $T_4$  (en plus de  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ ) apparaît entre 500°C et  $A_{c1}$ . Durant cette plage de température, se produit la formation de carbures alliés en lieu et place de la cémentite après sa dissolution ou par germination directe sur les dislocations restantes [1], [5], [7].

## ***V.4 DEROULEMENT DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR 42CD4 BRUT DE LBM***

### ***V.4.1 RAPPELS***

Les cubes obtenus en acier 42CD4 ont une géométrie de 15x15x15mm<sup>3</sup> et ont été produits avec une machine EOS M290 (Chapitre III, paragraphe III.6). Seules quatre paramétries ont permis d'obtenir des cubes de bonne qualité métallurgique (absence de fissuration mais présence de quelques pores). Ces quatre paramétries sont récapitulées en Tableau V-2.

Tableau V-2: Récapitulatif des paramètres utilisés pour l'obtention des cubes métallurgiquement sains

Nom	Puissance [W]	Vitesse [mm/s]	Taux de recouvrement [%]	Progression d'angle [°]
Cube 1 LBM	100	200	20	90
Cube 2 LBM	100	200	20	67
Cube 3 LBM	150	450	20	67
Cube 4 LBM	150	450	30	90

Une première étude a permis de connaître la microstructure des cubes après LBM (Figure V.8) ainsi que leur dureté respective. Cette dernière a d'ailleurs démontré que l'ensemble des cubes étaient dotés d'une dureté (sous une charge de 10kg) proche de 50HRC (Tableau V-3). Un ensemble de profils de dureté effectués au microduromètre (charge de 200g) permet d'en déduire l'évolution de la dureté en fonction de la hauteur et de la largeur du cube et ainsi de connaître l'homogénéité de la dureté d'une face du cube.

Tableau V-3: Duretés Vickers des cubes de 42CD4 brute de LBM

Nom	Dureté [HV10]	Dureté [HV0.2]*		
		Min	Max	Moyenne
Cube 1 LBM	542	451	601	510 ±36
Cube 2 LBM	542	456	621	512 ±34
Cube 3 LBM	542	510	621	552 ±30
Cube 4 LBM	542	495	605	542 ±30

\*50 mesures effectuées par cube

Malgré la réussite de la fabrication additive et bien que la dureté demandée par le cahier des charges soit atteinte, les pièces effectuées avec les 4 paramètres LBM précédentes, ne peuvent être utilisées en l'état.

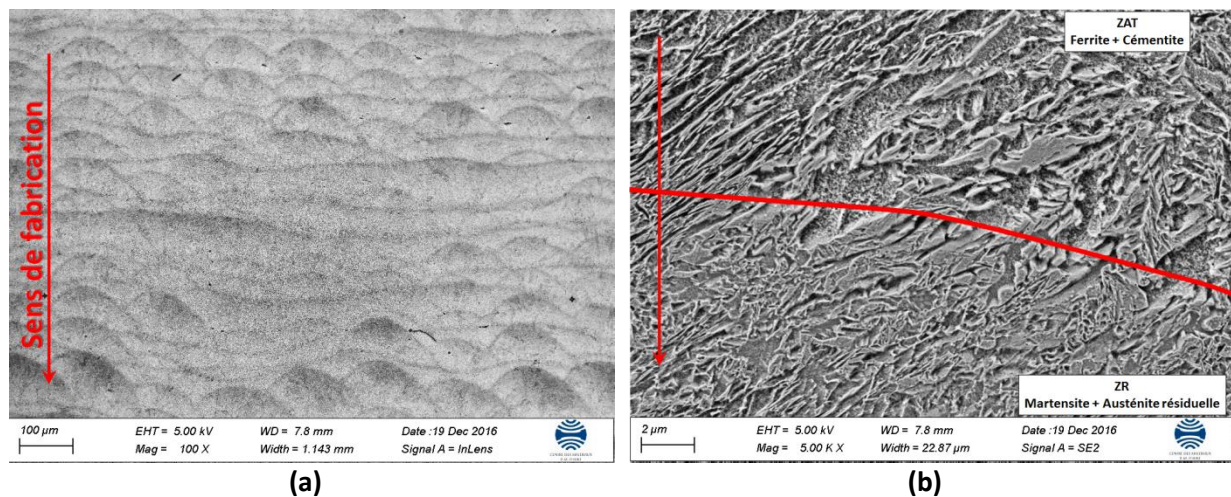


Figure V.8: Macro et microstructure du cube1 LBM après attaque au Nital 4% pendant 10s prises au MEB : (a) 100X et (b) 5 000X

### V.4.2 TRAITEMENTS THERMIQUES EFFECTUES

Comme énoncé dans les Chapitres II et III, l'acier 42CD4 est un acier faiblement allié au chrome et molybdène pour trempe et revenu. Il rentre dans la catégorie des aciers spéciaux de construction mécanique souvent utilisés comme pièces mécaniques travaillant à l'usure (arbre, engrenage,...).

Afin de trouver le traitement thermique adéquat, et au vu du nombre d'échantillons disponibles pour les essais de traitements thermiques (8 cubes pour chaque paramétrie), il a été nécessaire d'établir une stratégie d'étude permettant d'obtenir le résultat recherché en un minimum d'essais. Pour établir cette stratégie, une étude des diagrammes TRC de transformation en refroidissement continu (Figure V.10.a.) et TTT en conditions isothermes (Figure V.10.b.) du matériau 42CD4 a été nécessaire. Ses propriétés en traction ( $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ ,  $A$  et  $Z$ ) en fonction de la température de revenu (Figure V.10.c.) sont également utiles.

Les diagrammes TRC et TTT sont issus de [3], à partir soit d'un barreau primaire obtenu par coulée dans un four électrique, soit d'un barreau forgé de 30mm de diamètre et ayant subi un chauffage à 870°C pendant 30 min puis refroidi à l'air. Les températures  $A_{c1}$  et  $A_{c3}$  sont situées respectivement à 730 et 780°C. La température  $M_s$  se situe à 360°C. Les diagrammes TRC (Figure V.10.a.) et TTT (Figure V.10.b.) sont représentatifs d'un matériau 42CD4 ayant subi une austénitisation de 10min à 850°C pour le diagramme TRC et de 5min à 860°C pour le diagramme TTT.

Pour ce matériau, les trempes sont généralement effectuées entre 820 et 840°C lorsque le refroidissement s'effectue à l'eau et entre 830 et 850°C lorsque le refroidissement se fait à l'huile selon [3]. Néanmoins d'après [17], les trempes sont réalisées avec un seul fluide de refroidissement, l'huile. Pour les mêmes domaines de température, l'eau entraîne un plus grand risque de fissuration, son facteur de sévérité de trempe étant 2 à 4 fois supérieur à celui de l'huile. Les revenus, quant à eux, sont effectués généralement à des températures comprises entre 530 et 670°C d'après [3] et [17].

Les échantillons utilisés pour l'optimisation du traitement thermique sont issus directement du procédé LBM ; les bains ont alors subi une vitesse de trempe de l'ordre de  $10^6 \text{°C.s}^{-1}$  (voir Chapitre I) puis des recuits brefs mais multiples. Les échantillons ne possèdent donc pas la même microstructure de base que celle utilisée pour l'obtention des diagrammes TRC et TTT (phases et tailles de grains différentes...). L'étude des traitements thermiques se base donc sur les traitements conventionnellement effectués pour ce type de matériau avec des températures légèrement différentes et des temps de maintien variables.

Pour mener à bien le choix du meilleur traitement thermique, cette étude a été divisée en 3 étapes. La première étape a consisté en l'étude du temps d'homogénéisation dans le domaine austénitique et du temps de revenu après une trempe à l'huile à la suite de l'homogénéisation chimique des cubes 1 (Figure V.9).

La température d'austénitisation est fixée à 840°C pour trois temps de maintien (10, 20 et 30min). Après trempe à l'huile, le meilleur cube 1 des trois subira un revenu à 400°C (température maximum de fonctionnement des moules) pour deux temps de maintien (15 et 30min). On recherchera ici, la microstructure et les propriétés mécaniques, principalement la dureté, les plus proches du traitement trempe-revenu traditionnellement effectué sur ce matériau ([3], [17]).

La deuxième et troisième étape ont consisté dans l'étude du temps de recuit pour deux températures très différentes. Les températures de recuit sont fixées à 790 ( $Ac_3 + 10^\circ C$ ) et 400°C (identique à celle du revenu) pour trois temps de maintien différents (10, 20 et 30min). Ces traitements de recuit permettent d'occulter l'austénitisation et la trempe, et ainsi diminuer les opérations d'un traitement thermique traditionnel du type trempe-revenu.

On profite ici d'une microstructure quelque peu hors équilibre de l'état brut de LBM, pour évaluer son taux de durcissement après un recuit direct à une température plus ou moins importante, bien en deça de  $Ac_1$  ou tout juste au-delà de  $Ac_3$ . De nouveau, on recherchera les duretés résultantes de ces recuits afin de savoir s'il est possible de les utiliser directement sur des inserts (Figure V.9).

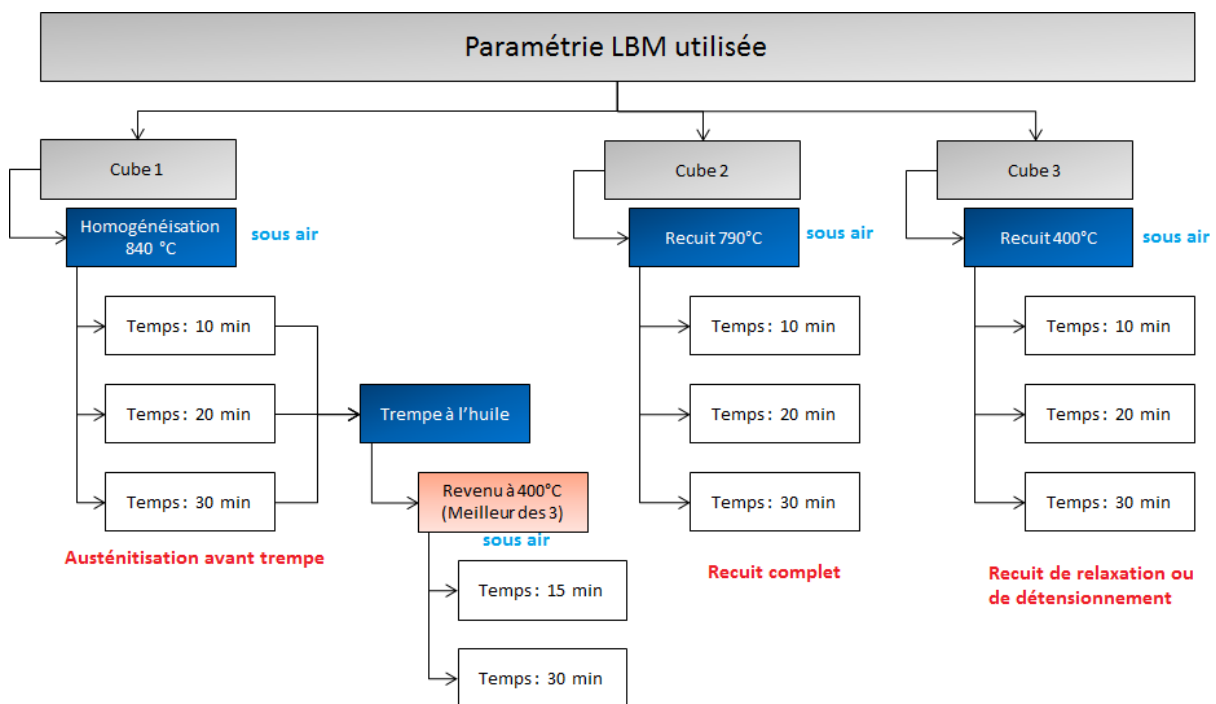
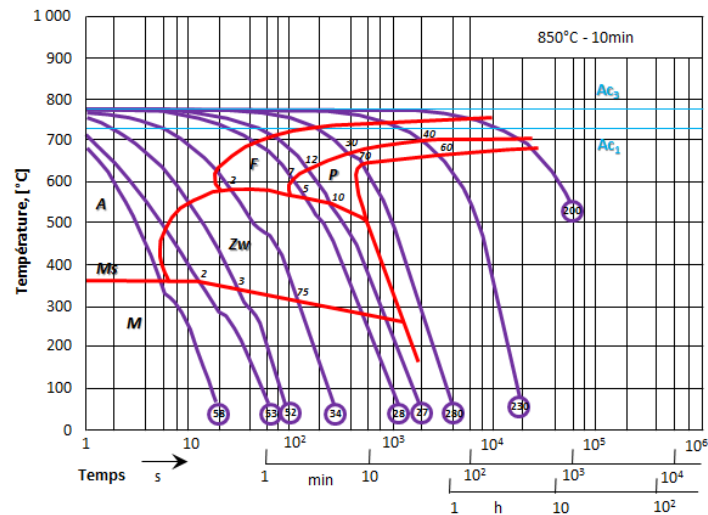
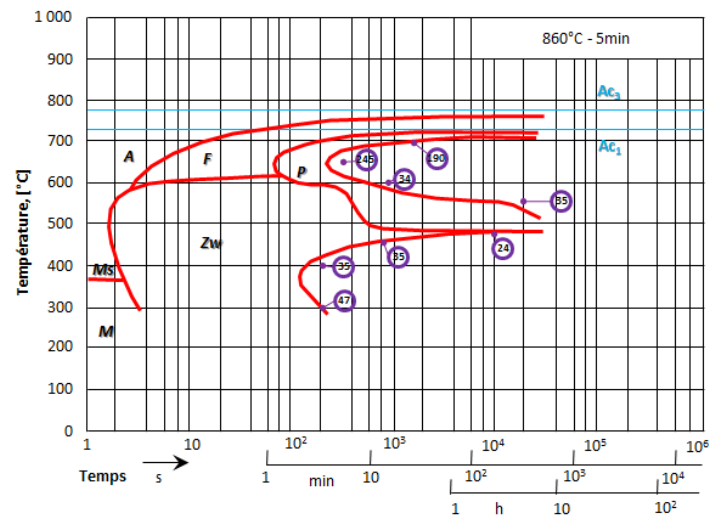


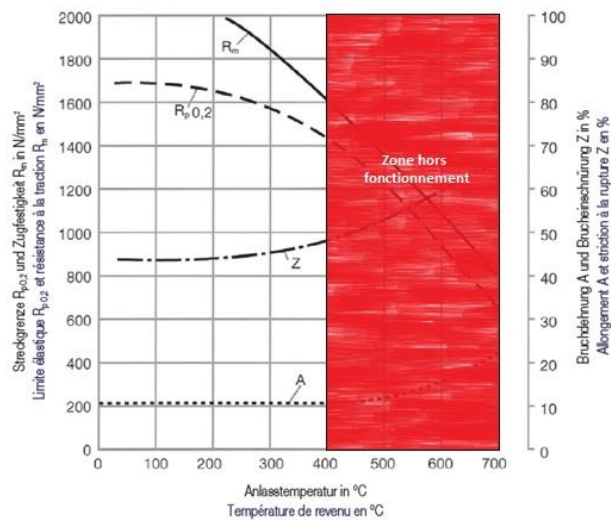
Figure V.9: Ensemble des traitements thermiques pratiqués sur les échantillons obtenus par LBM



(a)



(b)



(c)

Figure V.10: (a) Diagramme TRC et (b) diagramme TTT pour le 42CD4 [3] et (c) propriétés mécaniques du matériau 42CD4 en fonction de la température de revenu d'après Thyssen Krupp



## V.5 RESULTATS

### V.5.1 AUSTENITISATION A 840°C SUIVIE D'UNE TREMPE A L'HUILE ET D'UN REVENU

#### V.5.1.1 Traitements d'austénitisation à temps variables

Afin d'effectuer le traitement de durcissement par trempe, la paramétrie LBM du cube 1 est utilisée (Tableau V-2) dont la macrostructure est présentée en Figure V.11. Comme indiqué dans le paragraphe V.4 et en Figure V.9, un traitement d'austénitisation est effectué sous air, à 840°C suivant 3 temps de maintien (10, 20 et 30min), dans le domaine austénitique du matériau, suivi d'une trempe à l'huile. Le meilleur résultat des 3 traitements d'austénitisation en terme de dureté et de microstructure (taille de grains, phases présentes) subira un revenu à 400°C selon 2 temps de maintien (15 et 30min).

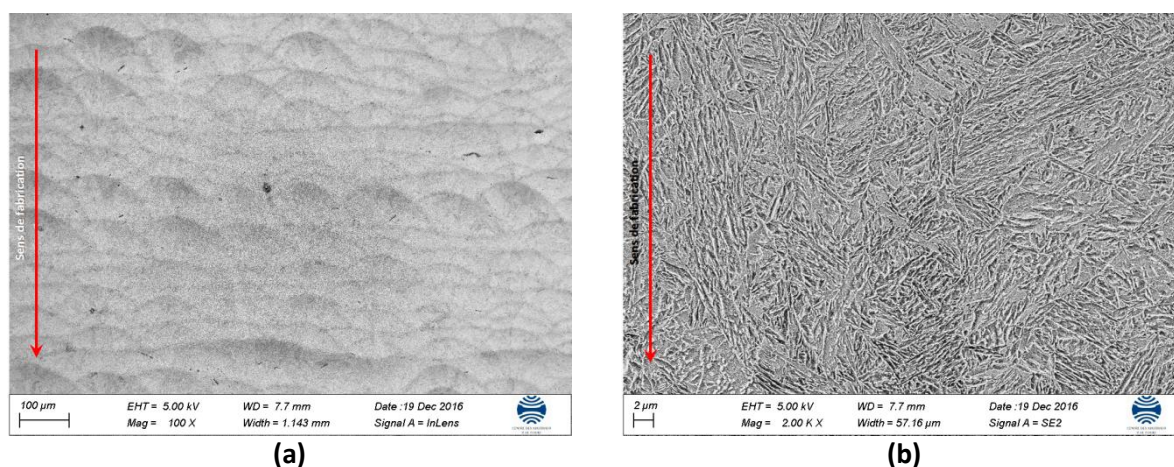


Figure V.11: Structure du cube 1, après attaque au Nital 4% pendant 10s et avant traitement thermique : observation (a) d'une partie des zones refondues des bains orientés à 90° d'une couche sur l'autre et (b) de la microstructure interne d'un bain

Le Tableau V-4 regroupe les résultats de microdureté effectuée sur plusieurs sections des trois cubes 1, chacun ayant été traité thermiquement avec un temps d'austénitisation différent. Dans ce tableau sont représentées les valeurs minimale, maximale et médiane de la dureté.

Tableau V-4: Duretés Vickers de cubes 1 bruts de LBM après différents temps d'austénitisation à 840°C et une trempe à l'huile

Temps	Dureté [HV0.2]*		
	Min	Max	Moyenne
10min	621	723	657 ±22
20min	605	684	644 ±24
30min	601	674	632 ±16

\*50 mesures effectuées par cube

Rappelons que le lingot coulé présentait une dureté HV0.2=210, que la dureté de la poudre atomisée pouvait se monter à HV0.05=481±51 et que celle du cube 1 brut de LBM était de HV0.2=510±36 peu éloignée de la dureté à atteindre (HV ≥ 523 ou HRC ≥ 50 selon le CdC figurant au Chapitre I).

La dureté minimale après trempe est de 601HV (55HRC) et au maximale de 723HV (61HRC). Afin d'obtenir une dureté de 50HRC après le traitement de revenu, il est nécessaire de partir du cube traité possédant la plus grande dureté après trempe. Il est observé que la dureté la plus haute correspond à la microstructure la plus fine et donc au temps d'austénitisation le plus faible, soit 10 minutes de maintien dans le domaine  $\gamma$ .

La Figure V.12.a. montre la macrostructure (à gauche) et microstructure (à droite) du cube avant traitement thermique, et après une attaque au Nital 4% durant 10s. Cette macrostructure est constituée de bords orientés à  $90^\circ$  puis à  $0^\circ$  d'une couche sur l'autre. Chaque zone refondue est entourée d'une ZAT. La microstructure de chaque bain est relativement fine, plus fine que les microstructures austénitisées (Figure V.12.b., c. et d.). Elle est en partie obtenue par la trempe locale engendrée après fusion du matériau sous faisceau laser. Cette microstructure du bain trempé de type martensitique n'est pas sans évoluer au cours des recuits successifs, en raison du dépôt des couches successives. Cette succession de recuits peut, plus ou moins, jouer le rôle de revenu à plus ou moins basse température, s'accompagnant d'une certaine transformation de la martensite saturée en martensite revenue.

Les Figure V.12.b., c. et d. montrent la microstructure du matériau après différents temps d'austénitisation à  $840^\circ\text{C}$  suivie d'une trempe à l'huile. Comme indiqué dans le paragraphe V.3.2, la structure de l'acier 42CD4 obtenu après trempe est majoritairement martensitique. On devine à partir des micrographies MEB, des zones constituées d'aiguilles de martensite avec une quantité plus ou moins variable d'une seconde phase en creux, très certainement de l'austénite résiduelle. En plus de ces caractéristiques microstructurales, on observe une homogénéisation complète de la microstructure, de par la disparition des bords de fusion et la répartition homogène des phases.

Les tailles des grains, influencées par le temps de maintien à  $840^\circ\text{C}$ , permettent d'avoir une idée de l'effet Hall-Petch sur la dureté des différents échantillons traités. Les tailles moyennes de grains mesurées par analyse d'images pour les différents échantillons sont de  $4\ \mu\text{m}$  (b),  $5\ \mu\text{m}$  (c) et  $8\ \mu\text{m}$  (d).

#### *V.5.1.2 Traitements de revenu à temps variables*

Comme énoncé au paragraphe V.3.2, la microstructure du matériau trempé à l'huile va être impactée par la température et le temps de revenu. De ce fait, la dureté du matériau va changer. Les deux temps de maintien pour le revenu vont, entre autre, permettre le grossissement du grain tout en conservant une microstructure homogène (absence de grossissement exagéré des grains). Il est alors possible de prédire que la dureté de l'échantillon maintenu durant 15min sera supérieure à la dureté de celui maintenu durant 30min.

Les échantillons sont introduits dans un four sous air préchauffé à  $400^\circ\text{C}$ . De ce fait, les étapes 1 et 2 explicitées au paragraphe V.3.2.3 sont écourtées ainsi que la formation de carbures de transition  $\text{Fe}_2\text{C}$  et  $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$  durant la phase de chauffe. L'austénite résiduelle et la martensite se décomposent en ferrite + carbures (bainite) et notamment en ferrite + cémentite, la diffusion du carbone pouvant être suffisamment activée pour d'aussi faibles températures. Les temps de revenu n'étant pas suffisamment importants, toute la martensite peut ne pas se décomposer, une partie peut s'appauvrir en carbone. On parle alors de martensite revenue moins dure que  $\alpha'$ . Les résultats de dureté à la suite des traitements de revenu sont rassemblés en Tableau V-5.



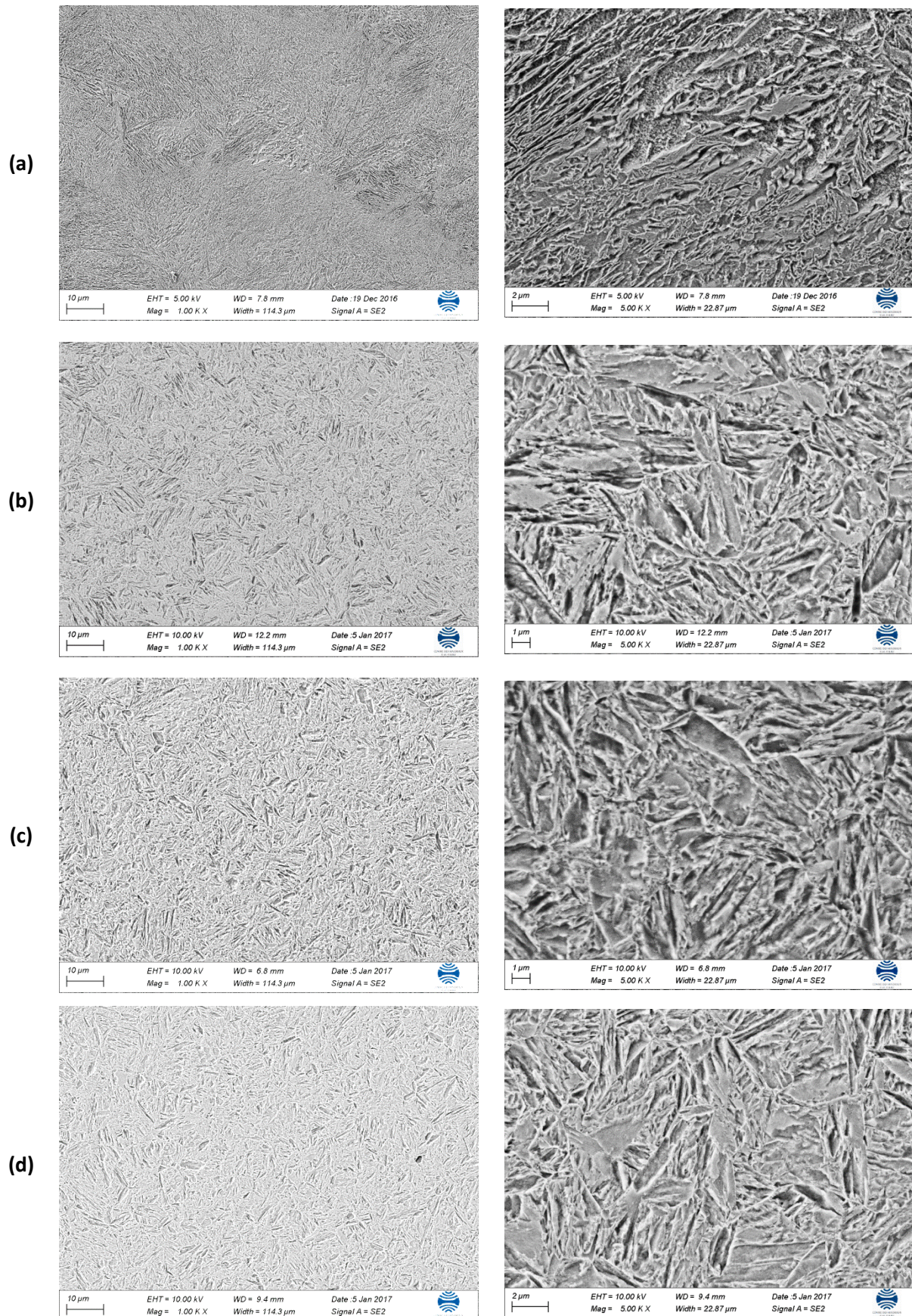


Figure V.12: Microstructures des différents échantillons homogénéisés puis trempés après attaque au Nital 4% pendant 10s : (a) microstructure du cube sans traitement thermique, brute de LBM, microstructures des cubes après homogénéisation à 840°C pendant (b) 10, (c) 20 et (d) 30min suivie d'une trempe à l'huile.



La dureté obtenue (Tableau V-5) après un revenu à 400°C pour différents temps de maintien, sur des cubes en 42CD4 austénitisés et trempés, est donc comprise entre 472 et 536HV. Le cube revenu durant un temps de 15 minutes possède la plus grande dureté moyenne.

Tableau V-5: Duretés Vickers, après revenu à 400°C, de cubes 1 austénitisés à 840°C pendant 10min puis trempés dans l'huile

Temps	Dureté [HV0.2]*		
	Min	Max	Moyenne
15min	483	536	509 ±14
30min	472	504	489 ±8

\*50 mesures effectuées par cube

La structure obtenue à l'issue des deux revenus tend à se globulariser, contrairement à la structure aiguillée du cube homogénéisé puis trempé (Figure V.14). La microstructure est majoritairement formée de ferrite + cémentite. La Figure V.13 montre l'évolution de la dureté en fonction du temps de maintien en température avant, pendant et après le traitement thermique complet. Cette dureté HV0,2 est majoritairement située entre 472 et 536HV. Cette figure indique une moins grande dispersion des mesures comparée à celle du traitement d'austénitisation qui, lui-même, présente des mesure bien moins dispersées que celles de l'état de départ (brut de LBM).

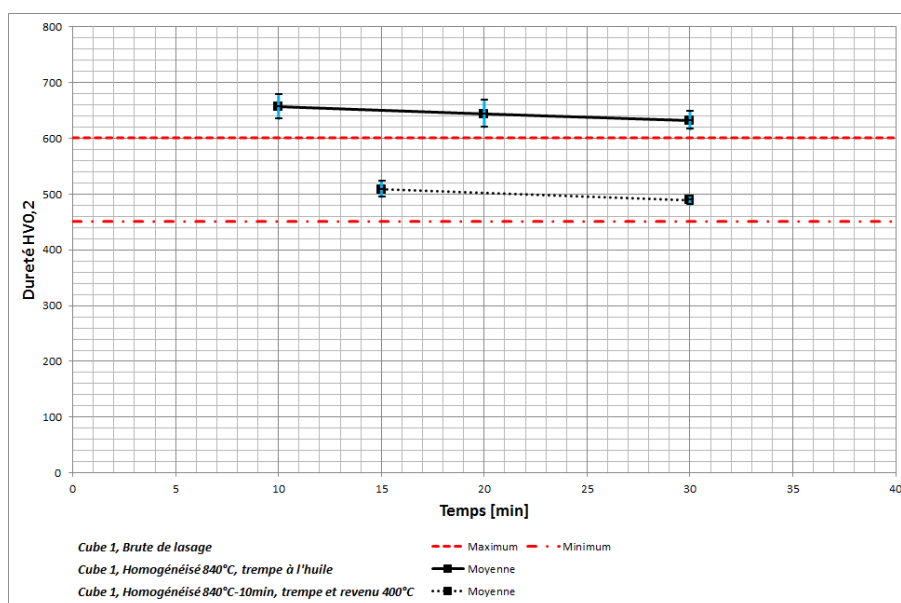


Figure V.13: Comparaison des duretés HV0,2 obtenues avant, pendant et après traitements thermiques d'austénitisation, de trempe et de revenu.

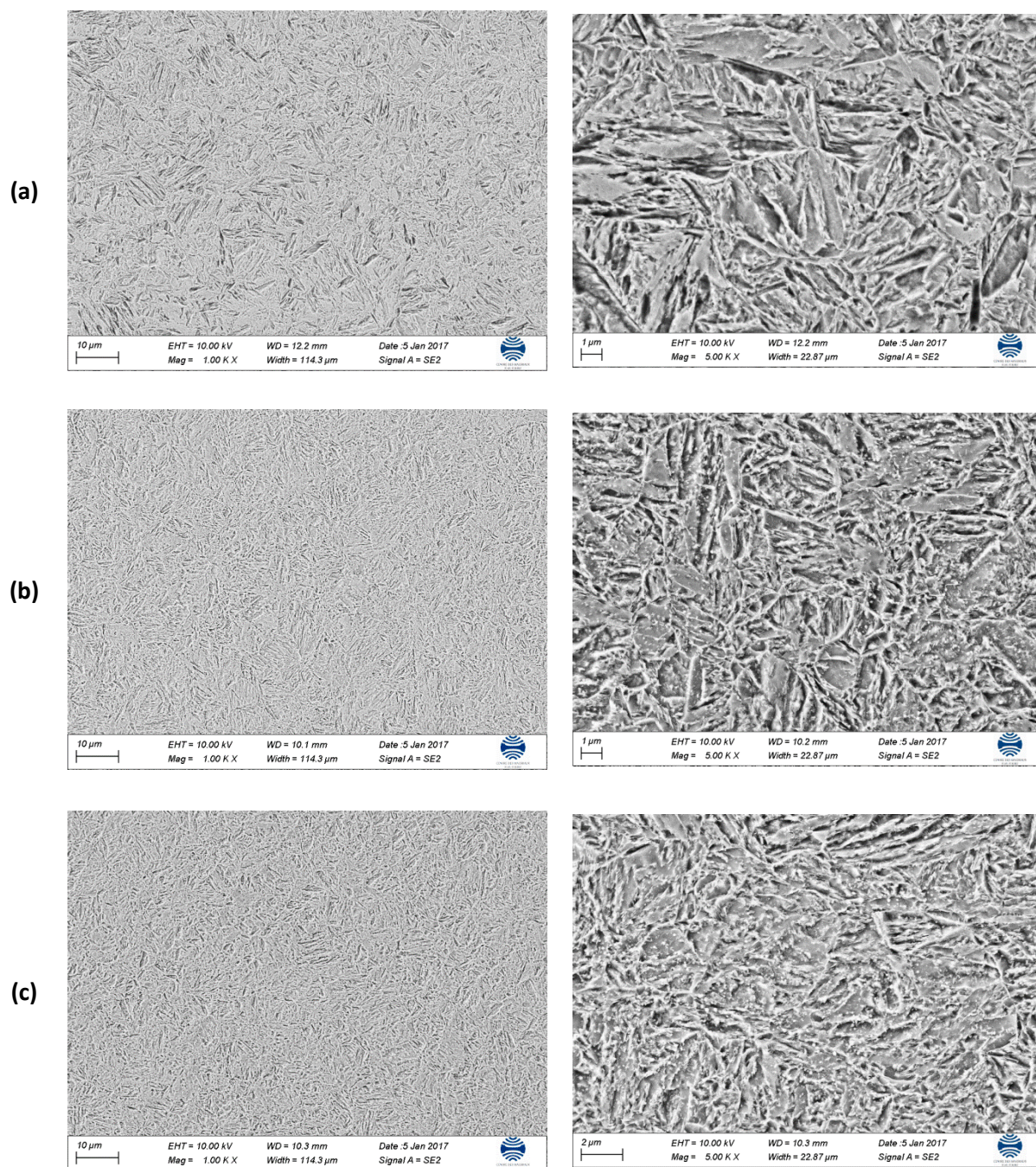


Figure V.14: Microstructures des différents échantillons austénitisés puis trempés et revenus après attaque au Nital 4% pendant 10s, (a) microstructure du cube austénitisé 10min et trempé sans revenu, microstructures de cubes après austénitisation à 840°C pendant 10 min suivie d'un revenu à 400°C pendant (b) 15min et (c) 30 min.



### V.5.2 RECUIT A 790°C

Le recuit à 790°C vise à connaître la dureté pour une température proche de  $Ac_3$ . Le recuit s'effectue à 10°C au-dessus de  $Ac_3$ , alors que le recuit complet s'effectue classiquement à 50°C au-dessus de  $Ac_3$ . Le traitement s'opère toutefois dans le domaine austénitique de l'acier 42CD4 mais proche du domaine  $\alpha + \gamma$ . La Figure V.15 montre la microstructure brute de LBM du cube 2 utilisé pour les essais de recuit à 790°C. Mis à part la présence d'une partie des bains de fusion, la microstructure du matériau est constituée d'une zone refondue, trempée puis revenue et d'une ZAT plus grossière avec une martensite décomposée en Ferrite + cémentite.

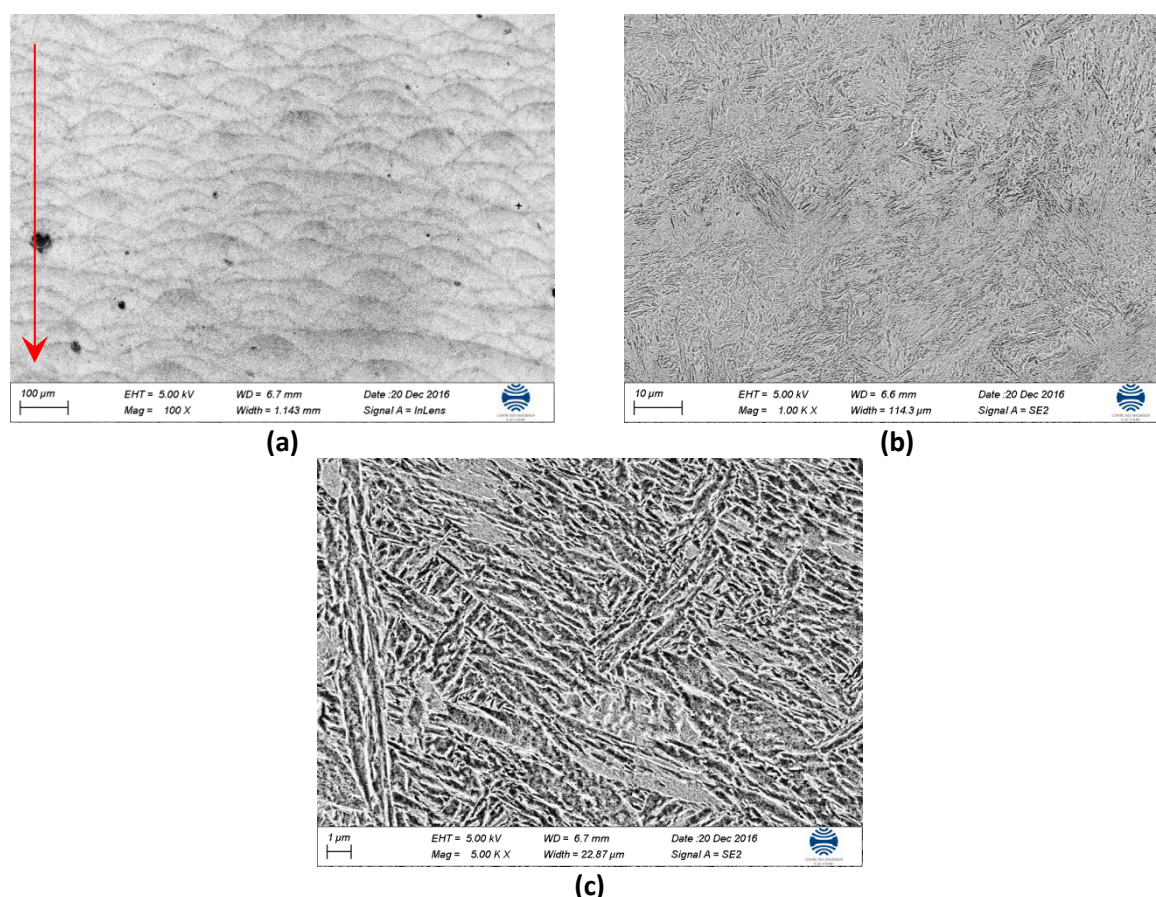


Figure V.15: Microstructure du cube 2, après attaque au Nital 4% pendant 10s et avant traitement thermique : (a) observation d'une partie des zones refondues des bains de lasage orientés à 90° d'une couche sur l'autre, (b) observation de l'interface ZAT-ZR et (c) observation de l'intérieur d'un bain

Trois échantillons sont introduits séparément dans des fours sous air, préalablement chauffés à 790°C. Les fours sont coupés après 10, 20 et 30 minutes. Ensuite, les échantillons refroidissent librement dans les fours jusqu'à température ambiante, sous air. Le Tableau V-6 récapitule les duretés minimale, maximale et médiane pour les 3 échantillons traités. La microstructure des différents échantillons est présentée en Figure V.17.b., c. et d..

Tableau V-6: Duretés Vickers après différents temps de recuit à 790°C de cubes 2 bruts de LBM

Temps	Dureté [HV0.2]*		
	Min	Max	Moyenne
10min	170	212	197 ±10
20min	182	212	197 ±7
30min	166	208	189 ±9

\*50 mesures effectuées par cube

Ce traitement de recuit permet la transformation complète de la microstructure brute de LBM avec la formation d'une structure perlitique lamellaire, typique d'un recuit au-dessus de  $A_{C3}$  suivi d'un refroidissement lent, comme indiqué en Figure V.17.b., c. et d. ([3], [18]). Comme attendu, un traitement de recuit à haute température suivi d'un refroidissement lent sous air dans le four présente une dureté sous 2kg qui n'excède pas 250HV pour tous les points de mesure.

Les micrographies MEB de la Figure V.17.b., c. et d., montrent une structure composée de ferrite et de perlite (ferrite + cémentite). Les grains perlitiques sont composés de lamelles de cémentite, dont la longueur et la largeur s'accroissent avec le temps de maintien. Quant aux grains purement ferritiques, ils sont entourés d'un liseré de cémentite. La Figure V.17.b. montre des grains perlitiques dont les lamelles de cémentite ne traversent et n'envahissent pas totalement les grains. Les carbures apparaissent aussi bien sous forme sphérique que lamellaire. En revanche, la Figure V.17.d. montre des grains totalement perlitiques, avec des lamelles de cémentite traversant entièrement les grains. Les carbures sphériques se font ici plus rares et disparaissent aux dépens de carbures lamellaires. La taille des grains est aussi affectée par le temps de maintien avec une taille moyenne de 7,3, 8,9 et 14,5  $\mu\text{m}$  pour respectivement un temps de maintien de 10, 20 et 30 minutes.

On n'observe aucune fissuration en halo autour des empreintes de dureté, preuve que ce traitement de recuit à 790°C n'induit pas une fragilité de l'acier, ce qui sera confirmé par la faible valeur de dureté.

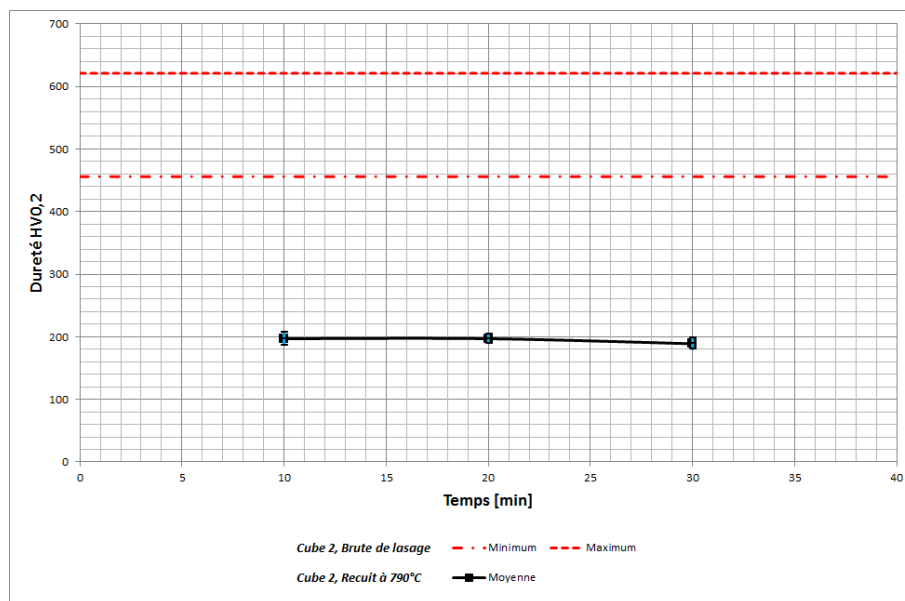
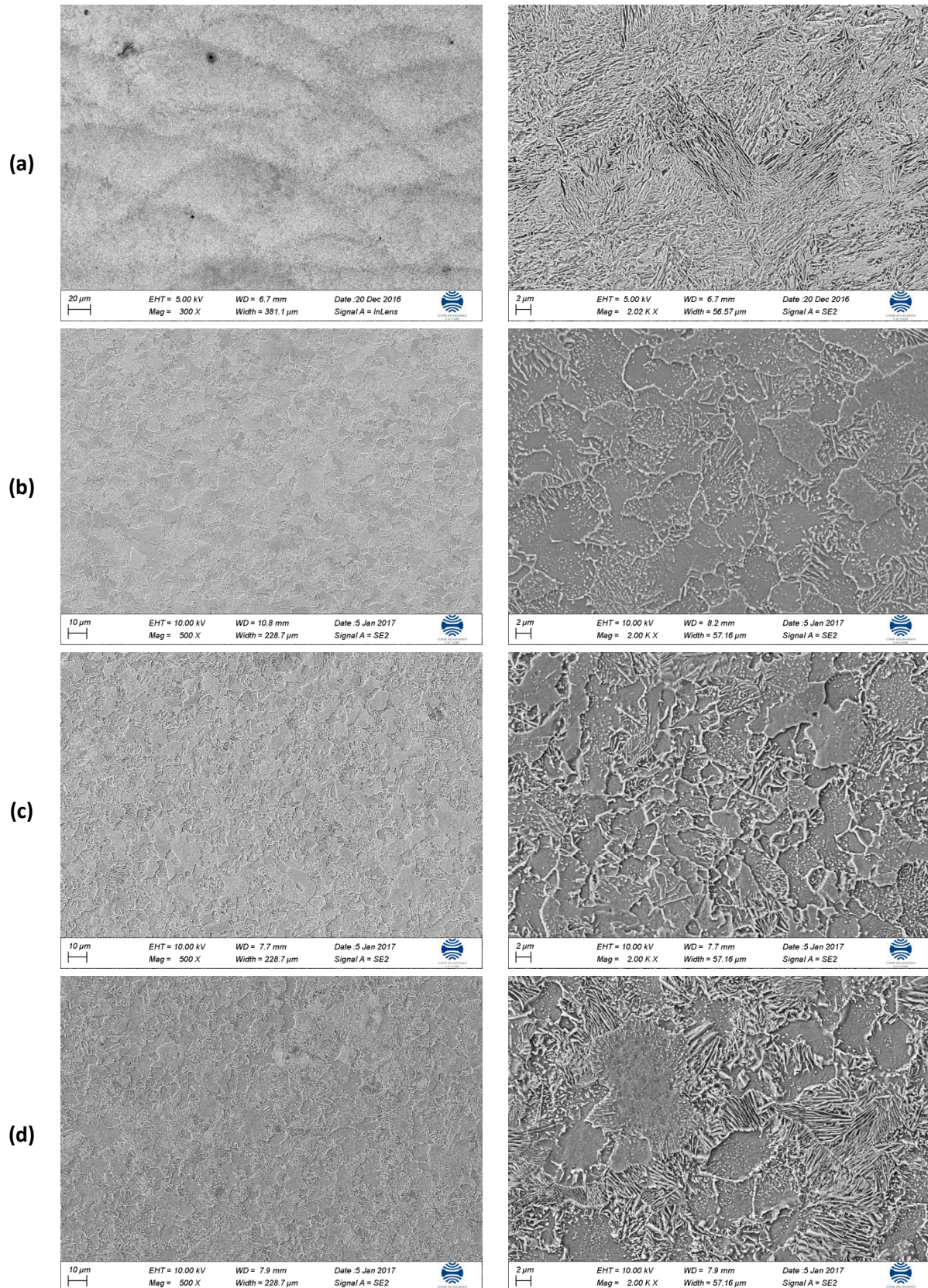


Figure V.16: Comparaison des duretés HV0,2 obtenues avant et après traitements thermiques de recuit à 790°C

La dureté est homogène et peu dispersée car elle est indépendante des faces d'un cube, de sa direction de fabrication et du choix de l'échantillon. Les grandes différences de dureté sont liées à la présence de pores dans l'échantillon (Figure V.15.a.), aussi toutes les faibles valeurs de dureté occasionnées par la porosité sont écartées pour le calcul de la dureté moyenne.







### V.5.3 RECUIT A 400°C

Le recuit à 400°C des cubes 3 directement issus de LBM vise à comparer la dureté et la microstructure des cubes 1 homogénéisés puis trempés après un revenu à 400°C. Comme précédemment, la microstructure du cube 3 brute de LBM est présentée en Figure V.18. Bien que la paramétrie (P, V) et la disposition des bains de fusion ont été modifiées entre le cube 1 et le cube 3 (Tableau V-2), le matériau brut de fabrication présente une même microstructure au sein des bains de fusion et des ZAT. La microdureté HV0,2 de ce cube est comprise entre 510 et 621HV et possède une macrodureté HV10 sous charge de 10kg de 542HV.

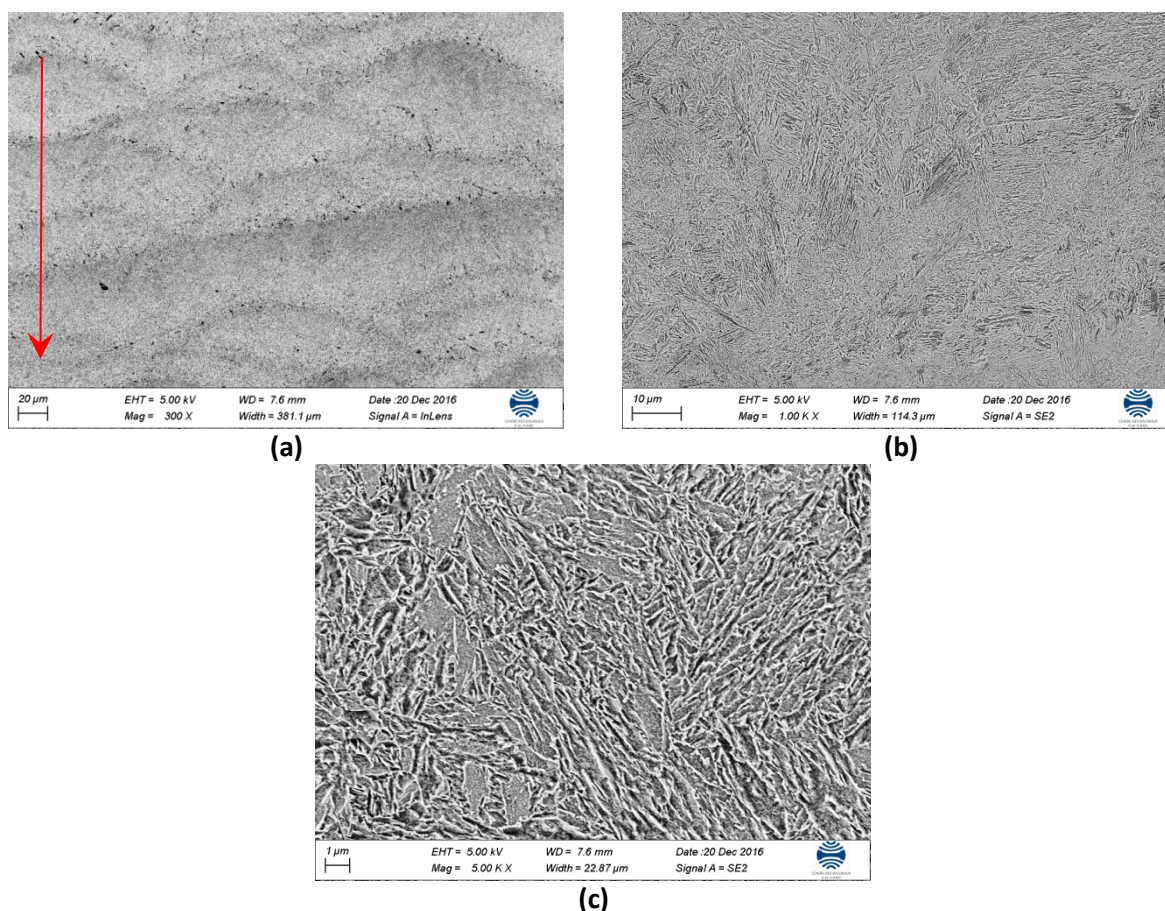


Figure V.18: Microstructure du cube 3, après attaque au Nital 4% pendant 10s et avant traitement thermique : (a) observation d'une partie des zones refondues des bains de lasage orientés à 67° d'une couche sur l'autre, (b) observation de l'interface ZAT-ZR et (c) observation de l'intérieur d'un bain

Le recuit à 400°C est effectué pour 3 temps de maintien, 10, 20 et 30 minutes. Les résultats de dureté sont présentés en Tableau V-7 et les microstructures associées sont présentées en Figure V.20.b, c. et d. puis comparées d'une part à la microstructure du cube 3 brute de LBM (Figure V.20.a.) et d'autre part à la microstructure des cubes 1 après revenu (Figure V.14.b., c. et d.).

Tableau V-7: Duretés Vickers après différents temps de recuit à 400°C de cubes 3 bruts de LBM

Temps	Dureté [HV0.2]*		
	Min	Max	Moyenne
10min	472	536	500 ±16
20min	461	520	486 ±16
30min	451	513	487 ±13

\*50 mesures effectuées par cube

Les observations effectuées sur les coupes transverses des cubes recuits montrent que les grains initialement martensitiques avec un peu d'austénite résiduelle tendent à grossir ainsi que les lattes de martensite. Certains grains de martensite massive se décomposent en ferrite + cémentite et engendre une structure bainitique ( $A + F + C$ ). Aussi, il apparaît qu'un recuit à 400°C de cubes bruts de LBM, présente une microstructure assez semblable à celle d'un cube trempé après homogénéisation puis revenu à 400°C. Qui plus est, les frontières des bains disparaissent, conduisant à une microstructure relativement homogène (Figure V.20.b., c. et d.).

La température de recuit n'étant pas trop haute et les temps de maintien pas trop longs, le matériau peut encore détenir des contraintes résiduelles dues au refroidissement rapide des bains de fusion.

La présence d'une zone de déformation plastique suivie de microfissures autour de certaines empreintes de dureté démontre le caractère ductile de ce traitement avant son caractère fragile (Figure V.19).

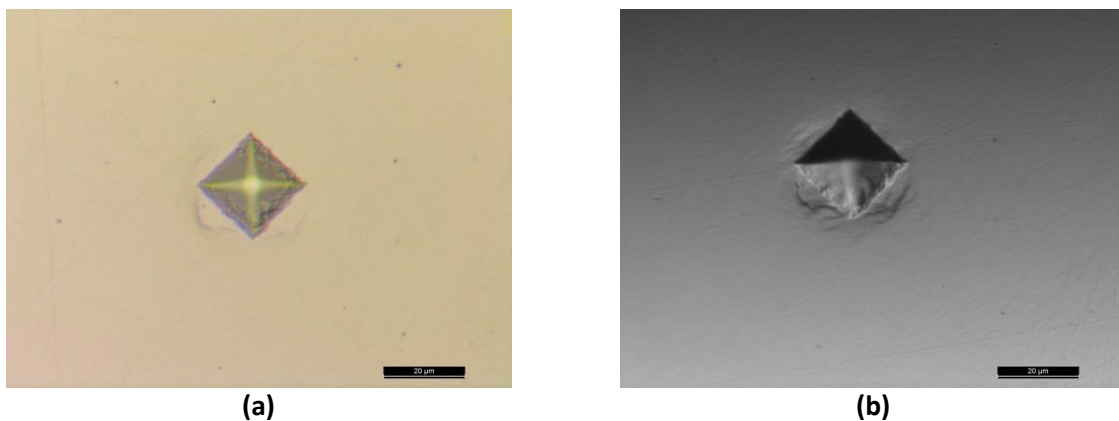
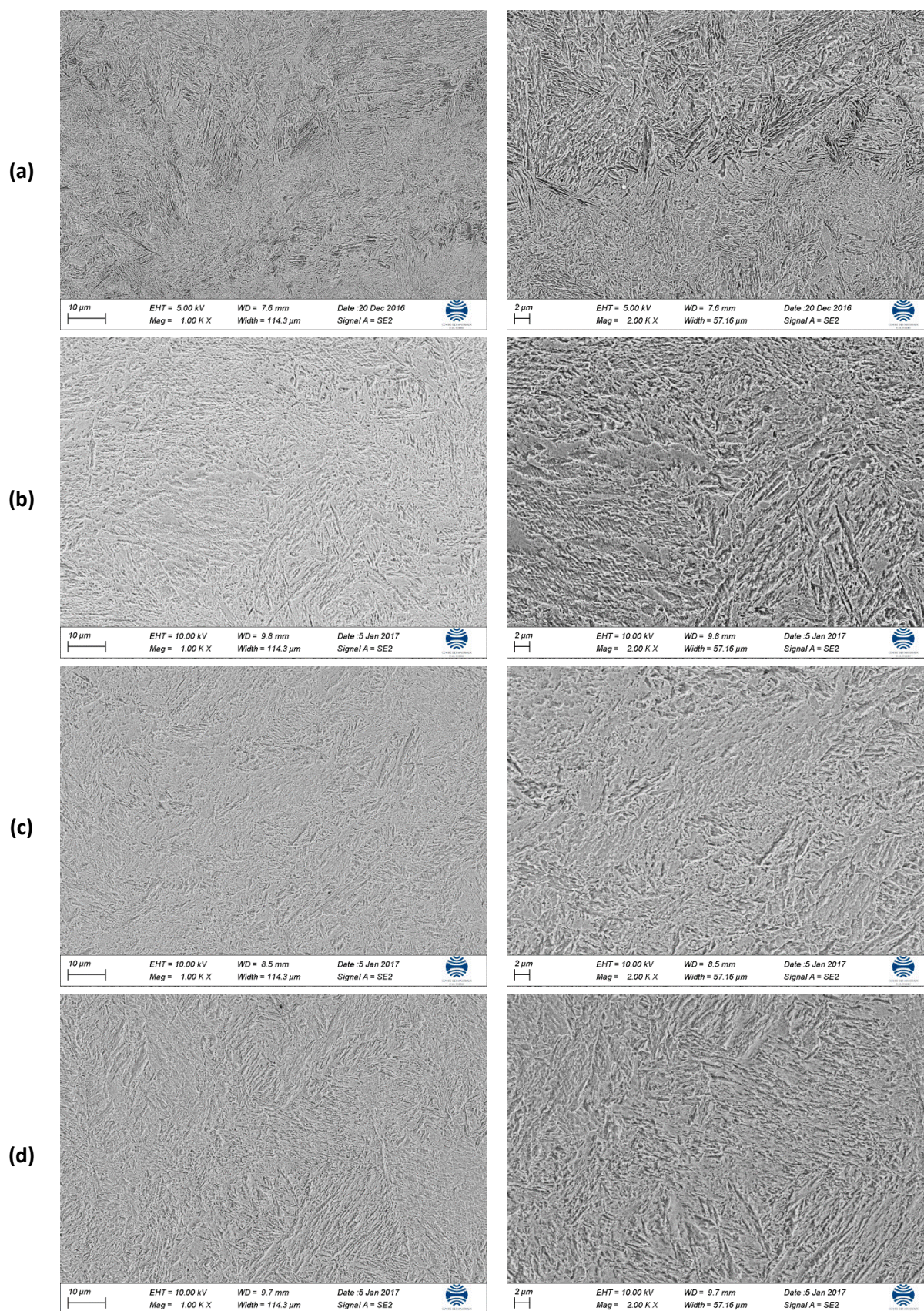


Figure V.19: Images d'une empreinte de dureté Vickers sur un échantillon de 42CD4 recuit à 400°C : (a) photo standard de l'empreinte prise au microscope optique et (b) photo (mode topographie + fond noir) prise au microscope optique







La dureté du recuit basse température est proche de celle de la trempe à l'huile puis revenu à 400°C, comme indiqué en Figure V.21. La dureté moyenne au temps de maintien le plus court (entre 10 et 15min) se situe approximativement aux alentours de 50HRC. Ces deux traitements satisfont donc le cahier des charges. Bien que le traitement de recuit présente l'avantage de posséder moins d'opérations que le traitement de trempe + revenu, ce dernier induit une microstructure plus homogène et détensionne beaucoup mieux les structures élaborées par LBM.

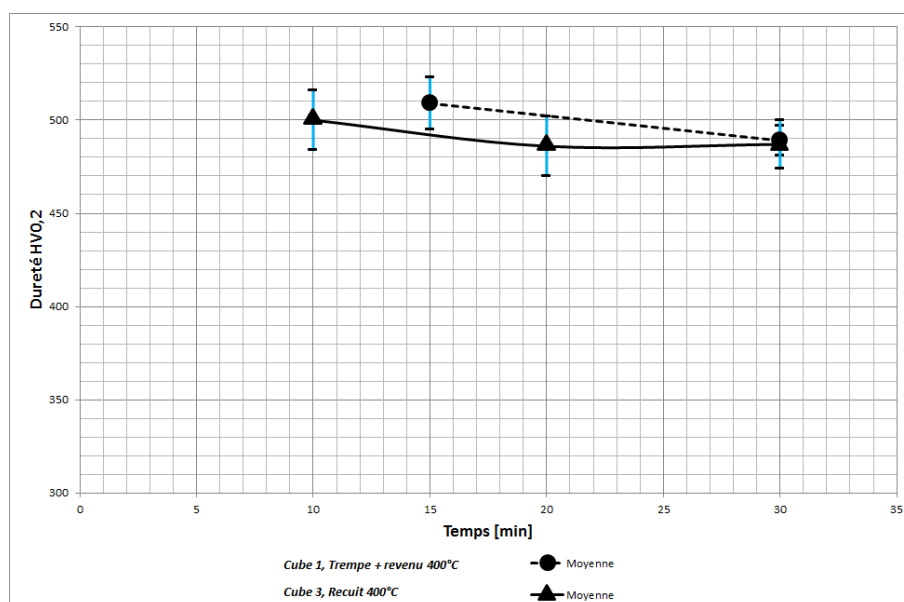


Figure V.21: Comparaison des duretés HV0,2, obtenues à la suite d'une trempe + revenu à 400°C et d'un recuit à 400°C

Aussi, de par la possibilité d'une absence de pièces totalement détensionnées par recuit à 400°C, ce traitement ne peut satisfaire à la demande industrielle, l'usinage de telles pièces pouvant être rendue compliquée par la présence d'un taux non négligeable de contraintes internes. Les pièces risquent en effet de se fissurer pendant l'usinage.

#### V.5.4 TRAITEMENT THERMIQUE SUR DEMONSTRATEUR

Les traitements thermiques effectués sur les inserts de démonstration font ressortir qu'il convient d'adapter le volume du four à la taille de la pièce afin qu'elle se trouve dans sa zone de température homogène. En effet, on a pu noter que toute partie de pièce se trouvant dans la zone non homogène du four subissait une baisse de dureté de 50 à 46HRC.

Qui plus est, des traitements d'inserts à d'aussi hautes duretés ( $\geq 50\text{HRC}$ ) ne tolèrent pas des surfaces d'inserts avec des défauts apparents, car ils peuvent engendrer une fissuration (Figure V.22).



Figure V.22: Fissuration de l'insert suite au traitement thermique (initiation d'une fissure à la base de l'insert à partir de zones fusionnées à sa surface)

## V.6 CONCLUSIONS

L'ensemble des traitements thermiques réalisés sur les cubes bruts de LBM permet d'évaluer leur effet sur la microstructure et la dureté des cubes traités. C'est essentiellement l'effet du temps d'homogénéisation, puis celui du revenu et celui du recuit qui a été exploré.

Ces traitements permettent *in fine* de sélectionner celui répondant aux attentes industrielles, à savoir : utiliser des inserts de moules en ambiance industrielle avec une dureté proche de 525HV (50HRC).

Les différents traitements de recuit à 790 et 400°C, ne permettent pas d'utiliser de telles pièces traitées en milieu industriel. Si les recuits à 790°C présentant une dureté inférieure à 212HV sont inenvisageables, les recuits à 400°C peuvent être néanmoins envisagés car ils engendrent, pour le temps de maintien le plus court, une dureté moyenne de 500HV soit 48,5HRC. Toutefois, une partie des contraintes résiduelles induites par le procédé de fabrication additive peut ne pas être détentionnée par recuit à une température aussi faible.

Il ressort que le traitement d'homogénéisation à 840°C pendant le temps le plus court (10min), suivi d'une trempe à l'huile et d'un revenu à 400°C pendant 15min (le temps le moins long des temps explorés), est le traitement le plus adapté pour répondre au cahier des charges. Contrairement aux différents recuits à 400°C, le traitement d'homogénéisation + tempe + revenu ne présente pas de contraintes résiduelles. La dureté désirée est donc atteinte pour un tel traitement bien plus complexe qu'un simple recuit, tout en effaçant les contraintes dues au procédé de fabrication additive LBM.

Le traitement thermique retenu (trempe + revenu) sur les cubes et les inserts, montre que l'objectif de 50HRC est facilement atteignable. Par ailleurs, le choix d'un revenu à 400°C permet à l'insert traité de subir de nombreux cycles d'injection dont la température max peut atteindre 350°C, sans affecter les propriétés mécaniques de l'insert. Cependant le traitement thermique des inserts doit être effectué dans un four aux dimensions adaptées à la taille de l'insert afin que ce dernier soit placé dans la zone de température homogène du four.

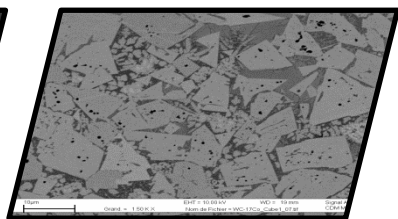
---

## V.7 BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Barralis and G. Maeder, "Traitements thermiques des alliages ferreux," in *Précis de métallurgie Elaboration, Structure-Propriétés, Normalisation*, Nathan, 2005, pp. 68–101.
- [2] J. Barralis and G. Maeder, "Aciers non alliés et aciers alliés," in *Précis de métallurgie Elaboration, Structure-Propriétés, Normalisation*, Nathan, 2005, pp. 50–58.
- [3] A. Schrader and A. Rose, *De ferri metallographia - II Structure des aciers*, vol. 2. Verlag Stahleisen M.B.H, 1966.
- [4] A. Cornet and F. Hlawka, "Chapitre IV - Microstructure et propriétés des aciers non alliés," in *Science des Matériaux - Métallurgie mécanique - Du microscopique au macroscopique*, ellipses, 2006, pp. 55–78.
- [5] A. Cornet and F. Hlawka, "Chapitre VII - Traitements thermiques des aciers," in *Science des Matériaux - Métallurgie mécanique - Du microscopique au macroscopique*, ellipses, 2006, pp. 117–148.
- [6] R. Lévêque, "Traitements thermiques dans la masse des aciers à outils," *Tech. Ing. Matér. Métalliques*, no. M1134, 2013.
- [7] G. Murry, "Traitements thermiques dans la masse des aciers. Partie 1," *Tech. Ing. Matér. Métalliques*, no. M1126, 2000.
- [8] M. Durand-Charre, "Annexe 22-6 Détermination de la température Ms," in *La microstructure des aciers et des fontes - Genèse et interprétation*, EDP sciences., 2012.
- [9] C. J. Long and W. T. DeLong, "The Ferrite Content of Austenitic Stainless Steel Weld Metal," *Weld. Res.*, vol. Supplement to the Welding Journal, Juillet 1973.
- [10] M. Durand-Charre, "Annexe 22-3 Equivalents chrome et nickel," in *La microstructure des aciers et des fontes - Genèse et interprétation*, EDP sciences., 2012.
- [11] A. Cornet and F. Hlawka, "Chapitre XII - Familles d'aciers," in *Science des Matériaux - Métallurgie mécanique - Du microscopique au macroscopique*, ellipses, 2006, pp. 207–226.
- [12] M. Durand-Charre, "Chapitre 14 - L'optimisation des nuances d'aciers," in *La microstructure des aciers et des fontes - Genèse et interprétation*, EDP sciences., 2012, pp. 265–276.
- [13] L. Pryce and K. W. Andrews, *J. Iron Steel Inst.*, vol. 195, p. 415, 1960.
- [14] G. Krauss, *Principles of heat treatments of steels*, ASM USA. 1980.
- [15] C. Del Campo, R. Sanchez, and J. Botella, "Non-Standard Low-Ni High-Mn-N Duplex Stainless Steel. microstructural Balance through Thermal History," in *Associazione italiana di metallurgia Milano Italy*, 2000, pp. 41–48.
- [16] A. Cornet and F. Hlawka, "Chapitre X - Technologie des traitements thermiques," in *Science des Matériaux - Métallurgie mécanique - Du microscopique au macroscopique*, ellipses, 2006, pp. 207–226.
- [17] J. R. Davis et al., *ASM Handbook - Heat Treating - Volume 4*, 10th ed., vol. 4. .
- [18] M. Durand-Charre, "Chapitre 10 - La transformation perlitique," in *La microstructure des aciers et des fontes - Genèse et interprétation*, EDP sciences., 2012, pp. 203–216.



## Des résultats encourageants



---



# VI. Design de poudres innovantes pour l'obtention d'un matériau répondant au cahier des charges

*Au cours des différentes recherches menées dans le Chapitre II, il a été montré qu'aucun alliage métallique ne permettait de remplir l'ensemble des conditions du cahier des charges. Il a néanmoins été fait le choix d'un acier faiblement allié (42CrMo4) permettant d'obtenir un bon compromis entre dureté et conductivité thermique.*

*Les différentes études menées sur ce matériau ont montré qu'il était possible de produire des pièces relativement denses par LBM. Le matériau brut de LBM permettant d'obtenir une dureté de 54HRC jugée trop haute, un traitement thermique a été optimisé de façon à ce que la dureté se situe autour de 50HRC, rendant le matériau moins fragile. La condition de dureté a donc pu être remplie, néanmoins la conductivité thermique de ce matériau ne peut dépasser les  $42,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .*

*Suite à la recherche bibliographique, la voie envisagée suggère l'utilisation de Composites à Matrice Métallique (CMM) afin de remplir l'ensemble des conditions du cahier des charges. Ainsi, dans ce chapitre, il sera abordé la méthodologie permettant la sélection, le design et le contrôle des poudres innovantes pour les essais laser.*

*Une première partie sera donc consacrée à une recherche bibliographique sur les composites à matrice métallique, répondant au cahier des charges. Cependant, les méthodes permettant la mise en forme de ces matériaux, relève en grande partie de la métallurgie des poudres.*

*Ainsi, la seconde partie de ce chapitre abordera les calculs et les réflexions menés afin de « designer » les poudres innovantes, répondant au cahier des charges puis de les synthétiser à l'aide de partenaires ou de sous-traitants.*

*Enfin, une troisième et dernière partie abordera le contrôle de la poudre et les différentes techniques utilisées afin de vérifier sa composition et la fraction volumique (ou massique) de chacune des phases.*

<b>VI. DESIGN DE POUDRES INNOVANTES POUR L'OBTENTION D'UN MATERIAU REPONDANT AU CAHIER DES CHARGES .....</b>	<b>209</b>
VI.1 TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	212
VI.1.1 Figures.....	212
VI.1.2 Tableaux.....	213
VI.2 DEFINITIONS.....	215
VI.2.1 Abréviations utilisées .....	215
VI.2.2 Symboles utilisés .....	215
VI.3 INTRODUCTION .....	217
VI.4 RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE DE MATERIAUX INNOVANTS REPONDANT AU CAHIER DES CHARGES .....	217
VI.4.1 Rappels.....	217
VI.4.2 Matériaux issus de la recherche bibliographique et de CES Selector .....	218

VI.5	« DESIGN » DES POUDRES .....	220
VI.5.1	<i>Matériaux de base : Matrice et renfort</i> .....	220
VI.5.2	<i>Identification des couples matrice/renfort : mouillabilité et compatibilité métallurgique</i> .....	220
VI.5.3	<i>Problèmes de mise en forme par LBM et limitations des modèles employés</i> .....	222
VI.6	MODELES ANALYTIQUES A BORNES DE MATERIAUX BIPHASES .....	223
VI.6.1	<i>Bornes supérieure et inférieure</i> .....	223
VI.6.1.1	Modèles de Voigt et de Reuss .....	223
VI.6.1.2	Cas particuliers .....	224
VI.6.2	<i>Autres modèles à bornes pour la conductivité thermique</i> .....	225
VI.6.2.1	Modèle de Hashin & Shtrikman .....	226
VI.6.2.2	Modèle de Bergman .....	226
VI.6.2.3	Modèles de Maxwell et de Rayleigh.....	227
VI.6.3	<i>Choix des fractions volumiques de renfort (bornes inf. et sup.)</i> .....	228
VI.7	MODELES A VARIABLES MULTIPLES .....	233
VI.7.1	<i>Modèle de Hasselman et Johnson pour la conductivité thermique</i> .....	233
VI.7.2	<i>Modèle de Hall-Petch pour la dureté (cas du cermet WC-Co)</i> .....	234
VI.8	CHOIX DES NUANCES POUR LES TROIS CERMETS.....	234
VI.8.1	<i>Limites des modèles avancés selon le cermet considéré</i> .....	234
VI.8.2	<i>Choix de la composition de la poudre</i> .....	237
VI.8.2.1	Cas du cermet Co-WC.....	237
VI.8.2.2	Cas des cermets Cu-WC et Si-SiC .....	239
VI.8.2.3	Equivalence fraction massique-fraction volumique .....	242
VI.9	SYNTHESE DE POUDRES COMPOSITES .....	243
VI.9.1	<i>Enrobage</i> .....	245
VI.9.1.1	Principe.....	245
VI.9.1.2	Limitations.....	245
VI.9.1.3	Configuration de la poudre.....	246
VI.9.2	<i>Incrustation</i> .....	247
VI.9.2.1	Principe.....	247
VI.9.2.2	Limitations.....	247
VI.9.2.3	Configuration de la poudre.....	248
VI.9.3	<i>Agglomération</i> .....	249
VI.9.3.1	Principe.....	249
VI.9.3.2	Limitations.....	250
VI.9.3.3	Configuration de la poudre.....	250
VI.9.4	<i>Conclusions sur les poudres innovantes</i> .....	252
VI.10	ETUDES DES POUDRES INNOVANTES.....	254
VI.10.1	<i>Poudres de base pour enrobage</i> .....	254
VI.10.1.1	Granulométrie .....	255
VI.10.1.2	Observations morphologiques .....	256
VI.10.2	<i>Poudres enrobées</i> .....	258
VI.10.2.1	Caractéristiques dimensionnelles.....	258
VI.10.2.2	Observations au MEB des poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co .....	259
VI.10.2.3	Intervalles de fusion et de solidification.....	264
VI.10.2.4	Contrôle de la fraction massique de matrice et de la masse volumique .....	267
VI.10.2.5	Densités relatives tapée et versée.....	273
VI.10.3	<i>Poudre agglomérée</i> .....	274
VI.10.3.1	Granulométrie .....	274
VI.10.3.2	Observations au MEB de la poudre déposée sur un ruban adhésif.....	274
VI.10.3.3	Contrôle de la fraction massique de matrice et de la masse volumique .....	275
VI.10.3.4	Densités relatives tapée et versée.....	277
VI.10.4	<i>Conclusions de la caractérisation des poudres innovantes (enrobée et agglomérée)</i> .....	277

---

VI.11	CONCLUSIONS.....	278
VI.12	BIBLIOGRAPHIE .....	279

## VI.1 TABLE DES ILLUSTRATIONS

### VI.1.1 FIGURES

Figure VI.1: Résultats de la recherche de matériaux répondant au cahier des charges de CEMA à partir de la base de données de CES Selector .....	218
Figure VI.2: Ensemble des innovants potentiels .....	221
Figure VI.3: Réflectivité de plusieurs éléments purs et alliages métalliques, vis-à-vis de la longueur d'onde et en particulier du laser YAG (1.06 $\mu\text{m}$ ) et du laser $\text{CO}_2$ (10.6 $\mu\text{m}$ ) [34] .....	222
Figure VI.4: Représentation des modèles parallèle (a) et série (b) .....	224
Figure VI.5: Masse volumique du cermet WC-Co approchée par les bornes supérieure et inférieure avec une confrontation expérimentale .....	225
Figure VI.6: Assemblage de sphères biphasées, proposé par Hashin & Shtrikman .....	226
Figure VI.7: Comparaison des modèles de Bergman inférieure, Maxwell et Rayleigh à la borne inférieure du modèle de Hashin et Shtrikman pour le cermet Cu-WC .....	227
Figure VI.8: Exemples d'évolution de la dureté Vickers en fonction de la fraction volumique de renfort dans le cas d'un alliage lourd W-Cu pour une dureté initiale du Cu à 50HV (a) et 100HV (b) .....	228
Figure VI.9: Exemples d'évolution de la conductivité thermique et de la dureté en fonction de la fraction volumique de renfort du WC-Cu (a, b) et du W-Cu (c, d) .....	229
Figure VI.10: Evolution de la conductivité thermique en fonction de la dureté Vickers pour le Cu-WC .....	230
Figure VI.11: Matériaux sélectionnés pour la seconde étape de calculs .....	232
Figure VI.12: Evaluation de $h_c$ [ $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ] à partir d'une représentation de la conductivité thermique du cermet (cas du WC-Co) en fonction de la fraction volumique de renfort .....	235
Figure VI.13: Exemples d'approche du paramètre $h_c$ (noté $h$ dans le titre des graphes), dans le cas du cermet WC-Co, pour différentes valeurs de $\lambda_{\text{WC}}$ (la valeur de $\lambda_{\text{Co}}$ restant égale à $69 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) .....	236
Figure VI.14: (a) Iso-dureté Vickers [ $\text{kg.mm}^{-2}$ ] et (b, c) Iso-conductivité thermique [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ] en fonction du diamètre, $d_{\text{WC}}$ [ $\mu\text{m}$ ] et de la fraction volumique de WC, $V_{\text{WC}}$ dans le cas du cermet WC-Co .....	238
Figure VI.15: Choix de la nuance du Cu-WC : (a) plage de dureté obtenue avec le modèle à bornes, (b) iso-conductivité thermique obtenue avec le modèle de Hasselman-Johnson, approchant les données bibliographiques et (c) iso-conductivité thermique obtenue avec le modèle de Hasselman-Johnson, approchant les données fournisseurs .....	240
Figure VI.16: Choix de la nuance du Si-SiC : (a) plage de dureté obtenue avec le modèle à bornes, (b), (c) et (d) iso-conductivités thermiques obtenues avec le modèle de Hasselman-Johnson .....	241
Figure VI.17: Graphe de conversion entre fraction volumique et fraction massique .....	242
Figure VI.18: (a) Exemple d'une poudre WC-54Cu (non bimodale) obtenue par mélange d'une poudre de WC (sphérique, $d_{50}=45\mu\text{m}$ , Tekna) et de Cu (sphérique, $d_{50}=90\mu\text{m}$ ), et principe de répartition (b) bimodale et (c) trimodale dans une poudre mélangée [24] .....	243
Figure VI.19: Effet de la réflexion du rayonnement laser Nd :YAG par l'enrobage de Cu sur la consolidation d'un lit de poudre WC-Cu .....	244
Figure VI.20: Comparaison de l'endommagement d'une matrice supposée fragile par un renfort non-sphérique (a) et un renfort sphérique (b) dans le cas du cermet Si-SiC .....	245
Figure VI.21: Epaisseur d'enrobage et rayon de la particule enrobée en fonction de la fraction volumique de renfort pour différents rayons de renfort (la zone hachurée est hors domaine de validité) .....	247
Figure VI.22: Fissuration probable du Si par le SiC lors de l'incrustation .....	248
Figure VI.23: Fraction volumique et nombre de particules de renfort en fonction du rapport des rayons entre matrice et renfort (les zones grisée et hachurée constituent la zone de validité) .....	249
Figure VI.24: Nombre de coordination $n_c$ pour un mélange homogène de deux poudres aux rayons dissemblables : (a) $n_c=3$ , (b) $n_c=4$ et (c) $n_c=6$ .....	250
Figure VI.25: Nombre de particules de matrice, de renfort et leur rapport en fonction de la fraction volumique de renfort .....	252

Figure VI.26: Cartographies $d_{WC-V_{WC}}$ où figurent les iso-duretés (a) et les iso-conductivités thermiques (b) avec les domaines d'influence de chaque méthode de synthèse de poudre pour le cermet WC-Co ( $\lambda_{Co} = 69 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , $\lambda_{WC} = 130 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $h_c = 2 \cdot 10^9 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ).....	253
Figure VI.27: Poudre de WC de la société Tekna (poudre Tekna 45) observée au MEB en mode électrons retro-diffusés (a) grossissement X150 et (b) grossissement X600.....	255
Figure VI.28 : Micrographies MEB (a) poudre Cu[MT100] (gauche) X500, (droite) X1000, (b) poudre Co[6104], (gauche) X500, (droite) X1500, (c) poudre WC[5522], (gauche et droite) X1000, et (d) poudre WC[5722] (gauche) X500, (droite) X1000.....	257
Figure VI.29: Représentation schématique d'une poudre enrobée dont le cœur est en WC (noir) et la peau en Cu (orange) .....	258
Figure VI.30 : Observation au MEB en mode rétrodiffusé de la poudre enrobée WC-20Cu du lot de 90g : (a) grossissement 500X, (b) grossissement 10 000X et du lot de 500g, (c) grossissement 500X, (d) et (e) grossissement 10 000X et observation au MEB en électrons secondaires des plaquettes de Cu (f) grossissement 10 000X.....	260
Figure VI.31 : Observation au MEB en mode rétrodiffusé de la poudre enrobée WC-20Co du lot de 90g, sans tamisage (a) grossissement 500X, (b) grossissement 10 000X, puis avec tamisage (c) grossissement 500X, (d) grossissement 10 000X et du lot de 500g sans tamisage, (e) grossissement 1 000X, (f) grossissement 10 000X.....	262
Figure VI.32: Différentes épaisseurs d'enrobage ( $e_1$ , $e_2$ , $e_3$ ) à différentes hauteurs de coupe d'une poudre enrobée de résine et polie : (a) coupe haute, (b) coupe milieu et (c) coupe basse tel que $e_2 < e_1 < e_3$ .....	263
Figure VI.33: Différentes épaisseurs d'enrobage observées sur une poudre WC-20Cu enrobée de résine et polie du lot de 90g (a) et de 500g (b) et sur une poudre WC-20Co enrobée de résine et polie du lot de 90g (c) et de 500g (d) .....	264
Figure VI.34: Thermogrammes du Cu-ETP (a) pleine échelle, (b) pic de fusion et de solidification, du WC-20Cu Lifco (c) pleine échelle, (d) pic de fusion et de solidification, du Co[6104] (e) pleine échelle, (f) pic de fusion et de solidification et du WC-20Co Lifco (g) pleine échelle, (h) pic de fusion et de solidification .....	266
Figure VI.35: Pics endothermiques à la première chauffe en fonction du temps pour (a) Cu-ETP, (b) Co[6104], (c) WC-20Cu Lifco et (d) WC-20Co Lifco .....	268
Figure VI.36: Thermogrammes des cermets WC-65Co (a) et WC-17Co (b) : Cycle mené au-delà de $1450^\circ\text{C}$ pour une chauffe et un refroidissement de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ et un balayage d'argon à $3\text{L.h}^{-1}$ .....	271
Figure VI.37: Observations de la poudre Metco 73SF-NS en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (b).....	274
Figure VI.38: Thermogrammes de la poudre agglomérée WC-17Co, Metco 73SF-NS de chez Oerlikon (Cycle à $1500^\circ\text{C}$ pour une vitesse de chauffe et de refroidissement de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ et un balayage d'argon à $3\text{L.h}^{-1}$ ) : (a) Heatflow en fonction de la température, (b) Heatflow en fonction du temps .....	276

## VI.1.2 TABLEAUX

Tableau VI-1: Matériaux innovants pouvant répondre au cahier des charges de CEMA issus de la bibliographie.....	219
Tableau VI-2: Conductivité thermique et dureté des matrices à l'état recuit et écroui [25].....	220
Tableau VI-3: Conductivité thermique et dureté des renforts utilisés [26] .....	220
Tableau VI-4: Angles de mouillage pour les différents innovants sélectionnés .....	221
Tableau VI-5: Identification du domaine de fraction volumique pour les 14 matériaux innovants sélectionnés .....	231
Tableau VI-6: Définition de la numérotation utilisée en Tableau VI-5 .....	231
Tableau VI-7: Résultats de la recherche menée avec les modèles à bornes .....	232
Tableau VI-8: Conductance thermique interfaciale pour les trois cermets retenus.....	235
Tableau VI-9: Plage de conductance thermique pour les différents cermets étudiés.....	235

Tableau VI-10: Diamètres des renforts pour chacun des matériaux, obtenus après calcul (cas des modèles avancés).....	239
Tableau VI-11: Fraction massique de matrice, pour les différents innovants.....	242
Tableau VI-12: Récapitulatif des différentes méthodes de synthèse de poudre pour les innovants .....	252
Tableau VI-13: Fournisseur des poudres pour la synthèse des innovants par enrobage .....	254
Tableau VI-14: Granulométrie sur 20 mesures, de la poudre Cu[MT100], Co[6104], WC[5522] et WC [5722].....	255
Tableau VI-15: Exemple d'épaisseur de cuivre enrobant un diamètre de WC donné pour assurer un $V_r$ de 70% .....	255
Tableau VI-16: Granulométrie de la poudre enrobée WC-20Cu et WC-20Co, lot de 90g .....	258
Tableau VI-17: Granulométrie de la poudre enrobée WC-20Cu et WC-20Co enrobée, lot de 500g .....	258
Tableau VI-18: Evaluation de l'épaisseur de matrice et du diamètre du renfort pour les poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co de LIFCO pour $V_r=0,7$ .....	259
Tableau VI-19: Granulométrie de la poudre enrobée WC-20Co du lot de 90g après tamisage au tamis de 20 $\mu$ m .....	261
Tableau VI-20: Evaluation de la fraction volumique de matrice $V_m$ par mesure de l'épaisseur d'enrobage $e_m$ et du diamètre du renfort $d_{WC}$ , en considérant un renfort sphérique .....	264
Tableau VI-21: Intervalles de fusion et de solidification pour les poudres enrobées et leurs matrices .....	265
Tableau VI-22: Fraction massique de matrice des cermets enrobés, obtenue par un rapport d'aires des pics endothermiques approximées par des triangles .....	267
Tableau VI-23: Fraction massique de matrice des cermets enrobés obtenue par un rapport d'aires des pics endothermiques évaluées directement au moyen du logiciel de l'ATD .....	269
Tableau VI-24: Fraction massique de matrice des cermets pour les 2 types de mesure .....	269
Tableau VI-25: Estimation de la fraction massique de cobalt dans la poudre enrobée WC-20Co à partir de la fraction volumique de liquide formé de composition Co65.....	270
Tableau VI-26: Comparaison des aires des pics de la fusion estimées par le logiciel ATD, entre le Co65 et le Co100 (cobalt pur) .....	270
Tableau VI-27: Masse volumique mesurée par pycnomètre à hélium pour les différentes poudres étudiées .....	272
Tableau VI-28: Densités relatives versée et tapée des poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co par Lifco ...	273
Tableau VI-29: Indices d'Hausner et de Carr pour les poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co par LIFCO....	273
Tableau VI-30: Désignation de la poudre agglomérée WC-Co de Oerlikon.....	274
Tableau VI-31: Granulométrie de la poudre agglomérée WC-17Co.....	274
Tableau VI-32: Masse volumique mesurée par pycnomètre à He pour la poudre agglomérée WC-17Co Metco 73SF-NS.....	275
Tableau VI-33: Estimation de la fraction massique de cobalt pour la poudre agglomérée WC-17Co par la méthode des aires calculées à partir du logiciel de l'ATD .....	275
Tableau VI-34: Estimation de la fraction massique de cobalt pour la poudre agglomérée WC-17Co à partir de la fraction volumique de liquide formé de composition Co65 .....	275
Tableau VI-35: Densités relatives tapée et versée de la poudre agglomérée WC-17Co, Metco 73SF-NS ainsi que la porosité du lit de poudre.....	277
Tableau VI-36: Indice d'Hausner et de Carr de la poudre agglomérée WC-17Co, Metco 73SF-NS .....	277

## VI.2 DEFINITIONS

### VI.2.1 ABREVIATIONS UTILISEES

Abréviation	Définition
<i>CMM</i>	Composite à matrice métallique (le pourcentage volumique de renfort est inférieur ou égale à 25%).
<i>Innovant</i>	Matériau choisi pour atteindre les niveaux d'exigence demandés par le cahier des charges.
<i>LBM</i>	Procédé de fabrication d'une pièce, couche par couche, par fusion laser ou <b>Laser Beam Melting</b> .
<i>Matrice</i>	Liant d'un CMM ou d'un cermet.
<i>Référent</i>	Matériau choisi pour atteindre le niveau d'exigence demandé pour le projet (TRL5 : démonstrateur à l'échelle 1 en milieu industriel).
<i>Renfort</i>	Particule dure d'un CMM ou d'un cermet.

### VI.2.2 SYMBOLES UTILISES

Symbole	Signification	Unité
$d_r$	Diamètre du renfort sphérique	[ $\mu\text{m}$ ]
$E$	Module de Young	[GPa]
$E_m$	Module de Young de la matrice	[GPa]
$E_r$	Module de Young du renfort	[GPa]
$E_c^{\text{inf}}$	Module de Young du composite (borne inférieure)	[GPa]
$E_c^{\text{sup}}$	Module de Young du composite (borne supérieure)	[GPa]
$G$	Module de cisaillement	[GPa]
$G_m$	Module de cisaillement de la matrice	[GPa]
$G_r$	Module de cisaillement du renfort	[GPa]
$G_c^{\text{inf}}$	Module de cisaillement du composite (borne inférieure)	[GPa]
$G_c^{\text{sup}}$	Module de cisaillement du composite (borne supérieure)	[GPa]
$h_c$	Conductance thermique d'interface	[ $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ]
$K$	Module de compression	[GPa]
$K_m$	Module de compression de la matrice	[GPa]
$K_r$	Module de compression du renfort	[GPa]
$K_c^{\text{inf}}$	Module de compression du composite (borne inférieure)	[GPa]
$K_c^{\text{sup}}$	Module de compression du composite (borne supérieure)	[GPa]
$X$	Fraction massique	-



Symbole	Signification	Unité
$X_m$	Fraction massique de matrice	-
$X_r$	Fraction massique de renfort	-
$R_{mc}$	Résistance mécanique à la compression	[MPa]
$V$	Fraction volumique	-
$V_m$	Fraction volumique de matrice	-
$V_r$	Fraction volumique de renfort	-
$\alpha$	Coefficient de dilatation	[K <sup>-1</sup> ]
$\alpha_m$	Coefficient de dilatation de la matrice	[K <sup>-1</sup> ]
$\alpha_r$	Coefficient de dilatation du renfort	[K <sup>-1</sup> ]
$\alpha_c^{\text{inf}}$	Coefficient de dilatation du composite (borne inférieure)	[K <sup>-1</sup> ]
$\alpha_c^{\text{sup}}$	Coefficient de dilatation du composite (borne supérieure)	[K <sup>-1</sup> ]
$\nu$	Coefficient de Poisson	-
$\nu_m$	Coefficient de Poisson de la matrice	-
$\nu_r$	Coefficient de Poisson du renfort	-
$\nu_c^{\text{inf}}$	Coefficient de Poisson du composite (borne inférieure)	-
$\nu_c^{\text{sup}}$	Coefficient de Poisson du composite (borne supérieure)	-
$\rho_m$	Masse volumique de la matrice	[g.cm <sup>-3</sup> ]
$\rho_r$	Masse volumique du renfort	[g.cm <sup>-3</sup> ]
$\lambda$	Conductivité thermique	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\lambda_r$	Conductivité thermique du renfort	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\lambda_{\text{eff}}$	Conductivité thermique effective du composite	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\lambda_m$	Conductivité thermique de la matrice	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\lambda_c$	Conductivité thermique du composite	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\lambda_c^{\text{inf}}$	Conductivité thermique du composite (borne inférieure)	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\lambda_c^{\text{sup}}$	Conductivité thermique du composite (borne supérieure)	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]

### ***VI.3 INTRODUCTION***

Au cours des différentes recherches bibliographiques menées dans le Chapitre II, il a été montré que les matériaux dits conventionnels tels que les alliages cuivreux et ferreux présents dans le commerce ne pouvaient répondre seuls au cahier des charges fixé pour le projet FUI14 MOULINNOV relatif à la réalisation d'inserts de moule à haute conductivité thermique et haute dureté. La conclusion du Chapitre II a d'ailleurs montré que la voie envisagée pour répondre au cahier des charges était celle des composites à matrice métallique (CMM).

L'utilisation de CMM consiste à associer des particules dures de céramiques (renforts) avec des particules de métaux ductiles (matrices). La synthèse d'une poudre contenant ces deux phases (renfort et matrice) doit permettre d'obtenir un matériau à la fois dur et conducteur thermiquement. Afin d'identifier la matrice et le renfort puis leurs proportions volumiques, une méthodologie à plusieurs facettes a été mise en place.

Les matériaux de ce chapitre seront appelés « innovants » de par le caractère novateur de leur mise en forme par procédé LBM et leur utilisation comme inserts dans les moules d'injection plastique.

Ces matériaux innovants relevant de la métallurgie des poudres, le choix de la fraction volumique d'une de leurs deux phases s'est appuyé sur des modèles analytiques issus de matériaux à renforts particuliers, répondant au cahier des charges. Dans la mesure du possible, les données issues de ces modèles ont été comparées à celles trouvées dans la littérature et/ou chez les fournisseurs, permettant de valider le meilleur modèle si il en existe plusieurs.

Pour effectuer au mieux le choix de l'alliage innovant, les travaux de recherche se sont engagés selon deux axes. Le premier axe s'est basé sur la sélection de matériaux durs et conducteurs thermiques (céramiques et métalliques) à partir de la littérature. Le second axe a consisté à appliquer des modèles issus de matériaux à renforts particuliers aux propriétés adéquates permettant de prédire certaines propriétés mécaniques et thermiques en fonction de la fraction volumique de phase liante (matrice ductile).

### ***VI.4 RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE DE MATERIAUX INNOVANTS REpondant AU CAHIER DES CHARGES***

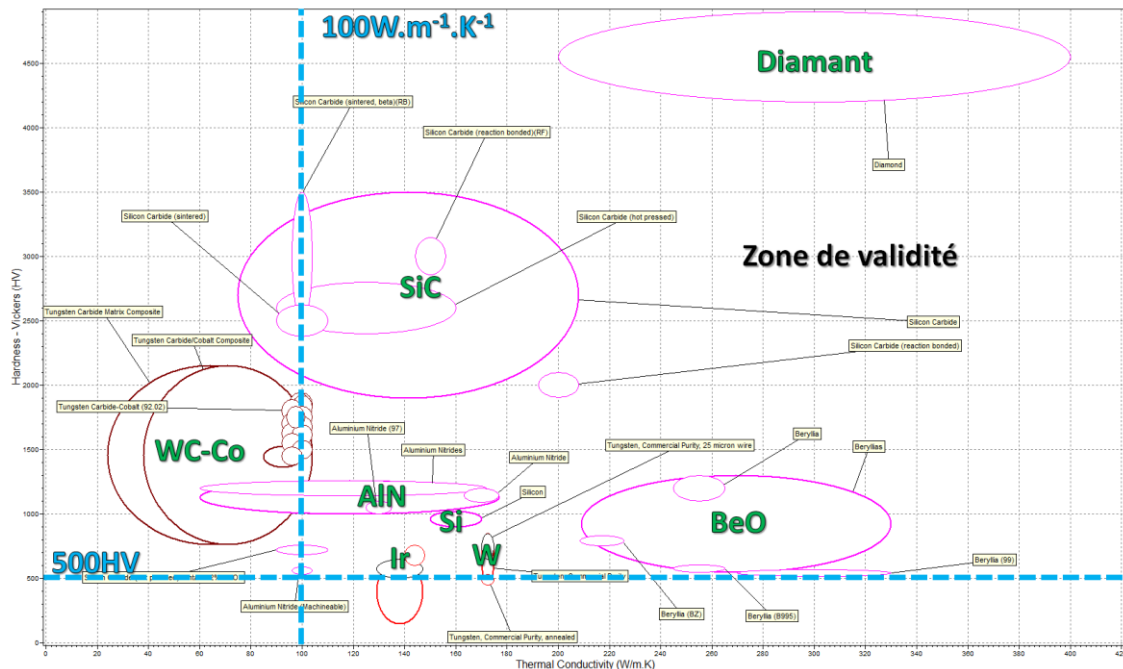
#### ***VI.4.1 RAPPELS***

Lors de la recherche menée au Chapitre II, sur les matériaux commerciaux répondant au cahier des charges fixé par le consortium MOULINNOV, un ensemble de familles de matériaux avaient été mis en avant, grâce à l'utilisation du logiciel CES Selector. Ces matériaux sont soit des métaux lourds (Iridium, Molybdène, Tungstène) soit des matériaux issus de la métallurgie des poudres (WC-Co et CMM).

Néanmoins de tels matériaux sont difficilement réalisables par LBM. Comme indiqué préalablement, une recherche bibliographique a été effectuée afin d'identifier les matériaux répondant aux critères de sélection.

## VI.4.2 MATERIAUX ISSUS DE LA RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE ET DE CES SELECTOR

La recherche commencée au Chapitre II, pour mettre en évidence un ou des matériaux répondant au cahier des charges, s'est focalisée majoritairement sur les alliages métalliques. Une recherche complémentaire effectuée avec CES Selector avait permis de ressortir des alliages lourds/réfractaires, des céramiques conductrices/dures et quelques cermets (Figure VI.1).



**Figure VI.1: Résultats de la recherche de matériaux répondant au cahier des charges de CEMA à partir de la base de données de CES Selector**

Cependant, bien que la base de données de CES Selector soit relativement bien fournie en matériaux divers, celle-ci possède des lacunes suivant les familles des matériaux visés. Ainsi, afin de compléter les résultats obtenus avec CES Selector, une recherche plus poussée parmi les Composites à Matrice Métallique (CMM) et les alliages lourds (« heavy alloys ») a été effectuée. Les CMM sont des matériaux composés d'un métal pur ou d'un alliage métallique (appelé matrice) dont les propriétés mécaniques sont améliorées grâce à l'insertion de particules d'une ou plusieurs céramiques possédant des propriétés complémentaires (appelées renforts).

Dans le but de limiter le temps imparti au choix des matériaux, cette recherche s'est focalisée sur des CMM existants dans la littérature et dans le commerce dont la matrice est conductrice, à savoir : l'Argent (Ag), le Cuivre (Cu), l'Aluminium (Al) et le Silicium (Si) (Tableau VI-1). Signalons que les composites à matrice métallique, tout comme les alliages lourds, sont conventionnellement réalisés par un des procédés de mise en forme de la métallurgie des poudres. Même si les matériaux sélectionnés se trouvaient, dans le commerce, sous forme de barreaux, leur atomisation par un gaz serait très difficile, voire impossible, due aux propriétés thermiques des différentes phases constitutives des CMM et « heavy alloys ». En effet, comme déjà vu au Chapitre III, le matériau doit être porté au-dessus de sa température de fusion afin de pouvoir le pulvériser par un jet de gaz. Or dans le cas de ces deux types de matériaux, il arrive très souvent que les températures de fusion des deux phases (matrice/renfort) soient très éloignées et que celle du renfort soit proche ou supérieure à la température d'évaporation de la matrice.

Tableau VI-1: Matériaux innovants pouvant répondre au cahier des charges de CEMA issus de la bibliographie

Matériaux	type	C/NC*	Cond. Elect. [%IACS]	Cond. therm [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Dureté	Réf.
Cu-W	Alliage lourd	C	28-53	147-312	77-109 HRB	[1]–[6]
Cu-Ni-W		C	-	95-109	18-33HRC	[7], [8]
Cu-Mo		C	-	60-255	107HV	[4], [9]–[11]
Ag-W		NC	25-75	-	50-280 HV	[12]–[14]
Cu-WC	Cermet	C	-	121-294	94HRB-47HRC	[1]–[3]
Cu-AlN		C	-	40-105	-	[15]
Cu-TiB <sub>2</sub>		NC	-	176-220	148-218HB	[11]
Cu-TiC		NC	2,24-19	-	544HV ±10	[16]
Cu-SiC		NC	55,7–85,9	-	160-280HV	[17], [18]
Ag-WC		C	10-50	-	60-250HV	[13], [14]
Si-SiC		C	-	120-200	>2 200HV <sub>10</sub>	[19]
Si-MoSi <sub>2</sub>		NC	-	-	-	-
Co-WC		C	-	>30	>1 200HV <sub>10</sub>	[20]
Al-SiC		C	-	150-200	-	[21]
Cu-Diamant	CMM / ODS / CDS	C	-	550	-	[22]
Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		C	-	-	-	-
Mo-ZrC-TiC		C	-	118 - 201	>220HV	[23]

\*C = Commercial, NC = Non commercial

L'exemple du cermet WC-Cu révèle bien les difficultés, voire l'impossibilité d'utiliser une technique d'atomisation d'un liquide par un jet de gaz afin d'obtenir une poudre correspondant aux besoins du projet. En effet, la température de fusion du WC est de 2 870°C, tandis que la température d'évaporation du Cu est de 2 562°C.

Ainsi, afin d'obtenir une poudre dont le matériau après mis en forme répond au cahier des charges CEMA, il est nécessaire de passer par d'autres voies de synthèse de poudre, comme l'enrobage par voie gazeuse, l'incrustation par broyage ou mécano-synthèse et l'agglomération (granulation) par projection d'une suspension et d'un séchage, suivi d'un déliantage thermique. L'ensemble de ces procédés permet de combiner matrice et renfort à points de fusion éloignés [24]. Ces différentes techniques seront abordées au paragraphe VI.9.

Le consortium MOULINNOV possède en son sein un élaborateur de poudre, Lifco, dont la spécificité est de réaliser des poudres enrobées. Des calculs de proportions de phases devront s'opérer pour répondre au cahier des charges CEMA, conditionnant ainsi le diamètre des particules de renfort et l'épaisseur d'enrobage de matrice. Dans la suite de ce chapitre, les matériaux bi-phasés résultant de la combinaison d'un renfort et d'une matrice seront appelés innovants.

## VI.5 « DESIGN » DES POUDRES

### VI.5.1 MATERIAUX DE BASE : MATRICE ET RENFORT

La sélection des matériaux dits « de base », à haute conductivité thermique et à haute dureté, est une étape clé du design des poudres. Seuls, quelques renforts et matrices ont été choisis de façon à réduire le champ des recherches aux matériaux biphasés dont on connaît la compatibilité métallurgique entre les deux phases matrice/renfort. Les matrices et renforts sélectionnés sont présentés respectivement en Tableau VI-2 et Tableau VI-3.

Tableau VI-2: Conductivité thermique et dureté des matrices à l'état recuit et écroui [25]

Matériau	Conductivité thermique [W/m.K]	Dureté (recuit – écroui) [HV]
Ag	419 à 428	25 à 95
Co	69 à 80	170 à 320
Cu	399	50 à 100
Mo	138 à 142	200 à 500
Si	156	550 à 1 161

Tableau VI-3: Conductivité thermique et dureté des renforts utilisés [26]

Matériau	Type	Conductivité thermique [W/m.K]	Dureté [HV]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde	10 à 35	1 800 à 2 800
AlN	Nitrure	10 à 170	1 200 à 2 500
cBN	Nitrure	20 à 200	2 850 à 9 850
Mo	Métal	138 à 142	200 à 500
MoSi <sub>2</sub>	Siliciure	50 à 222	1 300
SiC	Carbure	15,5 à 155	2 400 à 2 800
TiB <sub>2</sub>	Borure	25 à 120	2 700 à 3 480
W	Métal	100 à 160	360 à 500
WC	Carbure	120 à 169	1 900 à 2 200
ZrC	Carbure	12 à 25	260 à 2 925

Comme indiqué dans le Tableau VI-3, certains renforts répondent entièrement au cahier des charges. Toutefois, sous une forme monolithique, ces matériaux de renforts sont fragiles, réfractaires et donc difficiles à mettre en forme par voie liquide. Cependant, certains renforts comme le carbure de tungstène [27].

### VI.5.2 IDENTIFICATION DES COUPLES MATRICE/RENFORT : MOUILLABILITE ET COMPATIBILITE METALLURGIQUE

Des 5 matrices et 10 renforts énoncés précédemment, un ensemble de 14 matériaux innovants (Figure VI.2) susceptibles de répondre au cahier des charges a été sélectionné (7 bases Cu, 1 base Co, 2 bases Ag, 2 bases Mo et 2 bases Si).

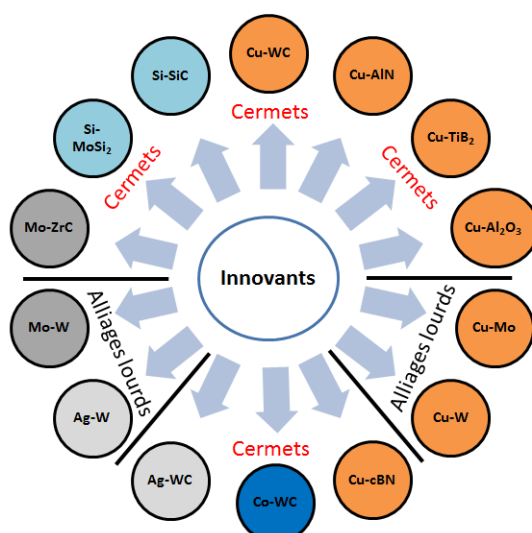


Figure VI.2: Ensemble des innovants potentiels

Pour identifier ces innovants (matrice/renfort) dont 10 sont des CMM ou cermets et 4 des alliages lourds et réfractaires, il a fallu satisfaire à deux règles. La première est que, chaque combinaison Matrice-Renfort doit posséder une bonne compatibilité métallurgique. La seconde est que la matrice liquide doit mouiller le renfort.

On entend par compatibilité métallurgique (I) une faible solubilité du solide (renfort céramique ou métal lourd et réfractaire) dans la matrice liquide et (II) l'absence de produits de réaction de type intermétallique bien souvent fragiles. Quant à la mouillabilité, elle exprime la capacité d'un liquide à se répandre sur le solide et s'évalue par l'angle de mouillage  $\theta$  qui doit être inférieur à  $90^\circ$  (Tableau VI-4).

Tableau VI-4: Angles de mouillage pour les différents innovants sélectionnés

Système	Angle de mouillage [°]	Réf.
Cu-WC	20, 31, 30	[28], [29], [30]
Cu-AlN	139 – 160	[31], [32]
Cu-TiB <sub>2</sub>	136	[29]
Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	138	[30]
Cu-Mo	10 – 30	[33]
Cu-W	2	[28]
Cu-cBN	125	[29]
Co-WC	0	[28], [29]
Ag-WC		
Ag-W		
Mo-W		
Mo-ZrC		
Si-MoSi <sub>2</sub>	0	[29]
Si-SiC	35 – 45	[33]

Comme montré dans la Figure VI.2, il a été privilégié comme phase liante, un alliage base Cu conducteur mais insuffisamment dur et comme phase dure, une céramique conductrice ou un métal réfractaire conducteur qui présente une aptitude à être mouillé par la phase liante base Cu et une aptitude à ne pas former des produits de réaction fragiles avec la matrice base Cu.

### VI.5.3 PROBLEMES DE MISE EN FORME PAR LBM ET LIMITATIONS DES MODELES EMPLOYES

Avant d'aborder la sélection de candidats potentiels pour les matériaux innovants, il est bon de rappeler 4 points fondamentaux. **Premièrement**, les matériaux à base de cuivre et d'argent possèdent une très forte réflectivité vis-à-vis du rayonnement laser Nd:YAG (au-delà de 90%, Figure VI.3). Cela traduit le fait que même si le matériau sélectionné présente les propriétés de dureté et de conductivité thermique requises par le cahier des charges CEMA, il est fort probable que l'on rencontre des problèmes de mise en forme par LBM avec de tels matériaux réfléchissants (Chapitre II).

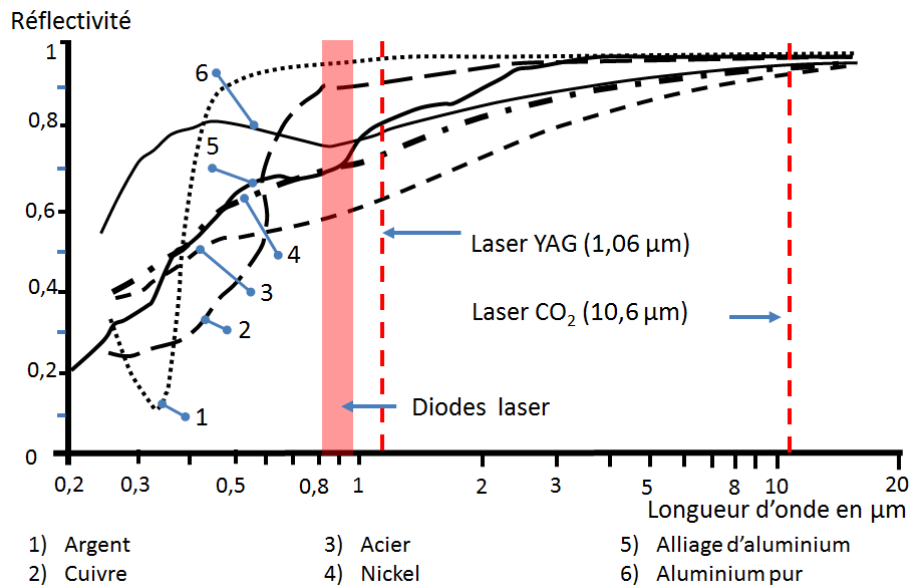


Figure VI.3: Réflectivité de plusieurs éléments purs et alliages métalliques, vis-à-vis de la longueur d'onde et en particulier du laser YAG (1.06 µm) et du laser CO<sub>2</sub> (10.6 µm) [34]

**Deuxièmement**, afin d'évaluer au mieux les propriétés des matériaux innovants, on s'est appuyé sur les valeurs mesurées issues de la littérature et des fournisseurs comme souligné au paragraphe VI.4.2. Néanmoins, ces données dépendent fortement de la méthode d'élaboration (infiltration sans ou avec pression, frittage en phase liquide....) mais également des post-traitements de densification et/ou de détensionnement. Le procédé LBM interdisant tout traitement mécanique ou thermomécanique et induisant une microstructure propre au procédé, un risque demeure de mesurer à l'issue du LBM des propriétés différentes de celles prédites par calcul, suite à un mauvais choix de modèle en raison de données expérimentales inappropriées.

**Troisièmement**, la plupart des modèles considèrent des renforts sphériques de taille isodimensionnelle avec des interfaces parfaites entre matrice et renfort. Alors que pour tous les innovants sélectionnés, l'idéal aurait-été d'avoir des renforts sphériques de différentes tailles, pour les différentes synthèses de poudre identifiées afin d'obtenir des particules biphasées aussi sphériques que possible et ainsi conserver une bonne compacité du lit de poudre, comme présenté dans le Chapitre III. Cependant, les renforts n'ont pu être livrés avec une sphéricité suffisante, comme vu au paragraphe VI.10.1.



Enfin, le **quatrième** et dernier point consiste à assurer la mise en œuvre des innovants par LBM. Ainsi, la quantité de phase liante doit être suffisamment abondante et suffisamment bien répartie au sein de chaque particule biphasée pour que le composite puisse être mis facilement en forme par LBM.

## **VI.6 MODELES ANALYTIQUES A BORNES DE MATERIAUX BIPHASES**

Pour « designer » les poudres innovantes, il est nécessaire d'évaluer la taille et la fraction volumique des particules de renfort grâce à des modèles de prédiction des constantes élastiques et des propriétés thermiques issues du domaine des CMM.

Les différents calculs de la conductivité thermique selon plusieurs modèles ont pu être éprouvés grâce à des données bibliographiques de matériaux CMM obtenus avec divers moyens d'élaboration, le plus souvent conventionnels. Cependant, ces modèles possèdent plusieurs limitations.

Les modèles les plus simples (modèles de Voigt et de Reuss, respectivement bornes sup. et bornes inf.) encadrent les valeurs des propriétés recherchées en priorité (dureté et conductivité thermique). Les modèles les plus riches (modèles de type Hall et Petch, modèle de Hasselmann...) font intervenir des paramètres morphologiques de la phase dure, un coefficient de conductance thermique à l'interface renfort/matrice, un paramètre qui rend compte de la contiguïté des particules dures (percolation amenant à la formation d'un squelette de renfort) ou encore la taille des particules dures pour une même fraction volumique de renfort.

Ces paramètres sont bien souvent indisponibles pour les matériaux sélectionnés car ils dépendent des moyens d'élaboration et donc de la microstructure qui est définie par une morphologie, une taille et une répartition spatiale de chaque phase. Pour contourner ce problème, il a été utilisé dans un premier temps les modèles de Reuss et de Voigt pour prédire la dureté et la conductivité thermique.

### **VI.6.1 BORNES SUPERIEURE ET INFERIEURE**

#### **VI.6.1.1 Modèles de Voigt et de Reuss**

Une première approche consiste donc à utiliser les modèles de Voigt [35] et de Reuss [36] généralisés, qui permettent l'encadrement le plus large des propriétés d'un matériau composé de deux (ou plusieurs) constituants. Aucune valeur expérimentale ne peut être en dehors de ces deux bornes, quelles que soient la morphologie et la répartition des deux constituants.

Les modèles de Voigt et de Reuss sont issus de l'élasticité et correspondent respectivement aux modèles de déformations (borne sup.) et de contraintes (borne inf.) imposées, dans une section droite quelconque d'un **V**olume **E**lementaire **R**éprésentatif (V.E.R.) et utilisent pour l'un l'association en parallèle et pour l'autre, l'association en série des différents constituants (Figure VI.4). Ils sont dits généralisés car d'autres auteurs (Hill [37] et Wiener [38]) ont permis d'étendre l'utilisation de ces modèles à n constituants ou à des propriétés thermiques.

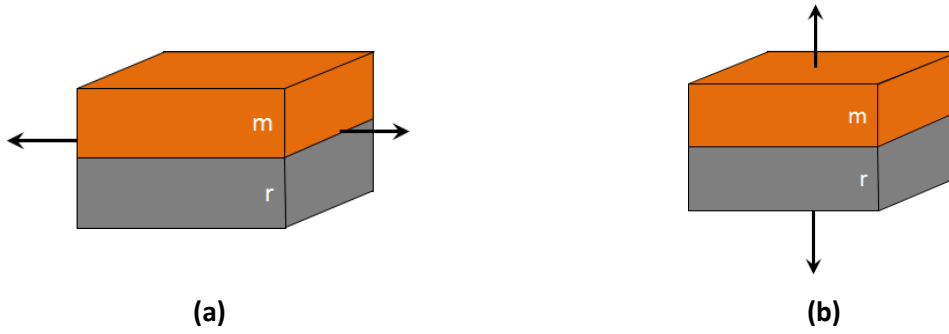


Figure VI.4: Représentation des modèles parallèle (a) et série (b)

Ainsi, pour un ensemble de  $n$  constituants ou phases, le modèle de Voigt prendra la forme de l'équation {VI.1} et le modèle de Reuss prendra la forme de l'équation {VI.2}.

Borne supérieure (Voigt) 
$$A_c = \sum_{i=1}^n A_i * V_i \quad \text{{VI.1}}$$

Aussi, le modèle de Voigt n'est ni plus ni moins qu'une combinaison linéaire (ou loi des mélanges) de la propriété recherchée, pondérée par la fraction volumique des phases constitutives du composite.

Borne inférieure (Reuss) 
$$\frac{1}{A_c} = \sum_{i=1}^n \frac{V_i}{A_i} \quad \text{{VI.2}}$$

Ainsi, dans le cas d'un CMM à deux constituants, dénommés respectivement matrice (indice  $m$ ) et renfort (indice  $r$ ), les modèles de Voigt et Reuss généralisés s'expriment suivant les équations {VI.3} et {VI.4}.

Borne supérieure 
$$A_c = A_m * V_m + A_r * V_r \quad \text{{VI.3}}$$

Borne inférieure 
$$\frac{1}{A_c} = \frac{V_m}{A_m} + \frac{V_r}{A_r} \quad \text{{VI.4}}$$

En l'absence de porosité (composite dense), on peut écrire que :

$$V_m + V_r = 1 \quad \text{{VI.5}}$$

Ainsi, la relation {VI.3} peut se réécrire sous une forme plus simple :

$$A_c = A_m * (1 - V_r) + A_r * V_r \quad \text{{VI.6}}$$

### VI.6.1.2 Cas particuliers

Certaines propriétés n'ont nul besoin d'être encadrées : il n'existe qu'une seule relation, à savoir la loi des mélanges. Ainsi, la masse volumique ( $\rho_c$ ) d'un composite formé d'une matrice et d'un renfort, s'exprime uniquement avec le modèle de la borne supérieure tel que montré par l'équation {VI.7} et la Figure VI.5. De la même manière, il n'existe qu'une seule expression qui exprime la capacité calorifique massique ( $C_{p,c}$ ) d'un composite. Elle s'approche à l'aide de la borne supérieure en fonction non plus de la fraction volumique mais de la fraction massique.

$$\rho_c = \rho_m * V_m + \rho_r * V_r \quad \{VI.7\}$$

$$Cp_c = Cp_m * X_m + Cp_r * X_r \quad \{VI.8\}$$

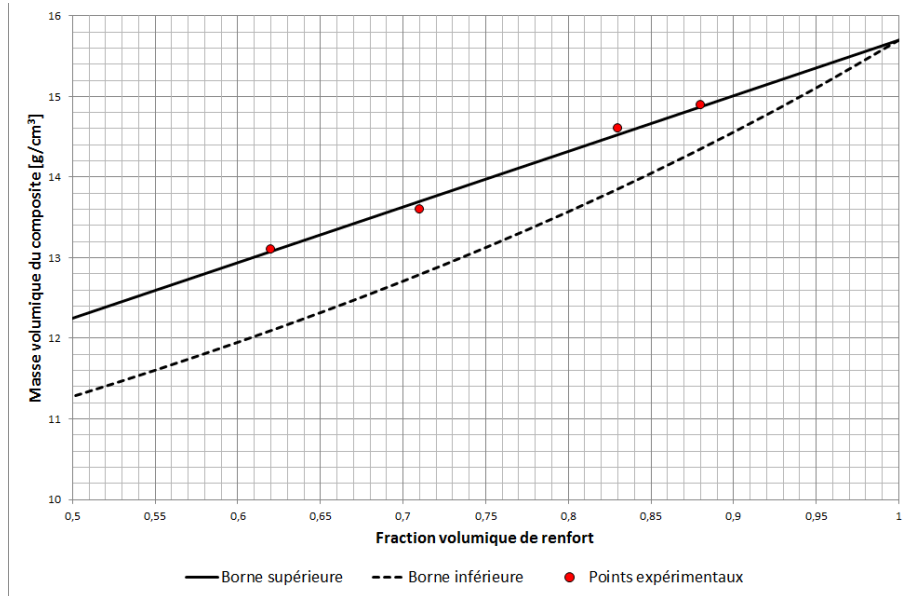


Figure VI.5: Masse volumique du cermet WC-Co approchée par les bornes supérieure et inférieure avec une confrontation expérimentale

Concernant le modèle de Reuss (ou borne inférieure), deux cas particuliers sont à noter : l'un concerne le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et l'autre le coefficient de dilatation ( $\alpha$ ). Ces deux propriétés s'expriment respectivement suivant les équations {VI.9} et {VI.10}.

$$\nu_c = \frac{\nu_m * V_m * E_m + \nu_r * V_r * E_r}{E_m * V_m + E_r * V_r} \quad \{VI.9\}$$

Ainsi, le coefficient de Poisson d'un assemblage en série de deux phases tient compte de leur module d'Young. Le coefficient de dilatation thermique d'un assemblage en série de deux phases est quant à lui généralisé par Turner [39] en faisant intervenir le module de compressibilité de la matrice et du renfort.

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m * V_m * K_m + \alpha_r * V_r * K_r}{K_m * V_m + K_r * V_r} \quad \{VI.10\}$$

#### VI.6.2 AUTRES MODELES A BORNES POUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

Les modèles présentés précédemment sont les bornes supérieure et inférieure pour des matériaux composés de 2 à n constituants. Ces modèles présentent des valeurs relativement éloignées les unes des autres et ne permettent donc pas de sélectionner avec précision une composition et un design de poudre.

Les modèles présentés dans la suite de ce chapitre, sont des modèles beaucoup plus précis faisant intervenir des paramètres géométriques ou thermiques.

### VI.6.2.1 Modèle de Hashin & Shtrikman

Le modèle de Hashin et Shtrikman [40] est un modèle qui propose un encadrement plus performant des propriétés d'un matériau multiphasé que les modèles de Voigt et Reuss. Il repose sur l'assemblage de sphères biphasées, constituées d'un noyau de renfort sphérique (r), enrobé de matrice (m). De telles sphères à deux phases isotropes peuvent remplir tout l'espace d'un volume élémentaire représentatif (Figure VI.6). La répartition spatiale de ces sphères est parfaitement aléatoire et leurs diamètres peuvent atteindre des valeurs infinitésimales.

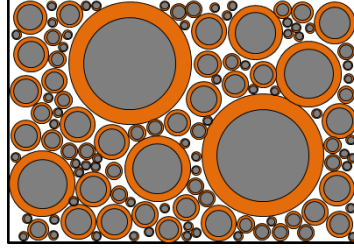


Figure VI.6: Assemblage de sphères biphasées, proposé par Hashin & Shtrikman

$$\text{Borne supérieure de HS} \quad \lambda_{HS}^{\sup} = \lambda_r + \frac{V_m}{\frac{1}{\lambda_m - \lambda_r} + \frac{V_r}{3 * \lambda_r}} \quad \{\text{VI.11}\}$$

$$\text{Borne inférieure de HS} \quad \lambda_{HS}^{\inf} = \lambda_m + \frac{V_r}{\frac{1}{\lambda_r - \lambda_m} + \frac{V_m}{3 * \lambda_m}} \quad \{\text{VI.12}\}$$

### VI.6.2.2 Modèle de Bergman

Le modèle de Bergman [41] utilise le modèle bi-phasé de Hashin et Shtrikman [40] pour le généraliser à plusieurs phases. Les équations {VI.13} et {VI.14} rendent compte des bornes supérieure et inférieure de la conductivité thermique d'un matériau à 2 constituants pour lequel le transfert de chaleur s'effectue en 2D. La différence entre le modèle de Bergman et celui de HS est le coefficient au numérateur qui est de 2 et non plus de 3. Aussi, il n'est pas surprenant que les bornes du modèle de Bergman soient plus proches de celles du modèle de Hashin et Shtrikman [40] comme le montre la Figure VI.7.

$$\text{Borne supérieure de Bergman} \quad \lambda_B^{\sup} = \lambda_r + \frac{V_m}{\frac{1}{\lambda_m - \lambda_r} + \frac{V_r}{2 * \lambda_r}} \quad \{\text{VI.13}\}$$

(dans le cas où  $\lambda_m > \lambda_r$ )

$$\text{Borne inférieure de Bergman} \quad \lambda_B^{\inf} = \lambda_m + \frac{V_r}{\frac{1}{\lambda_r - \lambda_m} + \frac{V_m}{2 * \lambda_m}} \quad \{\text{VI.14}\}$$

(dans le cas où  $\lambda_r < \lambda_m$ )

### VI.6.2.3 Modèles de Maxwell et de Rayleigh

Le modèle de Maxwell [42] {VI.15} tout comme le modèle de Rayleigh [43] {VI.16}, basés sur les mêmes hypothèses que celui de Maxwell, sont 2 modèles antérieurs à celui du modèle de Hashin et Shtrikman [40]. Ils considèrent tous deux des inclusions sphériques (renfort) dans une matrice (m). Dans le modèle de Maxwell, la matrice est suffisamment importante pour que les interactions entre les champs thermiques des renforts soient négligeables. Quant à Rayleigh, il considère un arrangement cubique périodique d'inclusions sphériques de renfort de même diamètre dans une matrice infinie. Aussi, c'est pourquoi ces deux modèles présentent une fraction volumique de renfort limitée à 15%.

Le modèle de Maxwell [42] correspond exactement à la borne inférieure du modèle de Hashin et Shtrikman [40], tandis que le modèle de Rayleigh [43] s'en écarte tout en s'approchant de la borne de Reuss (Figure VI.7).

$$\text{Maxwell} \quad \lambda_M = \lambda_m * \left[ \frac{(\lambda_r + 2 * \lambda_m + 2 * V_r * (\lambda_r - \lambda_m))}{(\lambda_r + 2 * \lambda_m - V_r * (\lambda_r - \lambda_m))} \right] \quad \{\text{VI.15}\}$$

$$\text{Rayleigh} \quad \lambda_R = \lambda_m * \left[ \frac{(\lambda_r + \lambda_m + V_r * (\lambda_r - \lambda_m))}{(\lambda_r + \lambda_m - V_r * (\lambda_r - \lambda_m))} \right] \quad \{\text{VI.16}\}$$

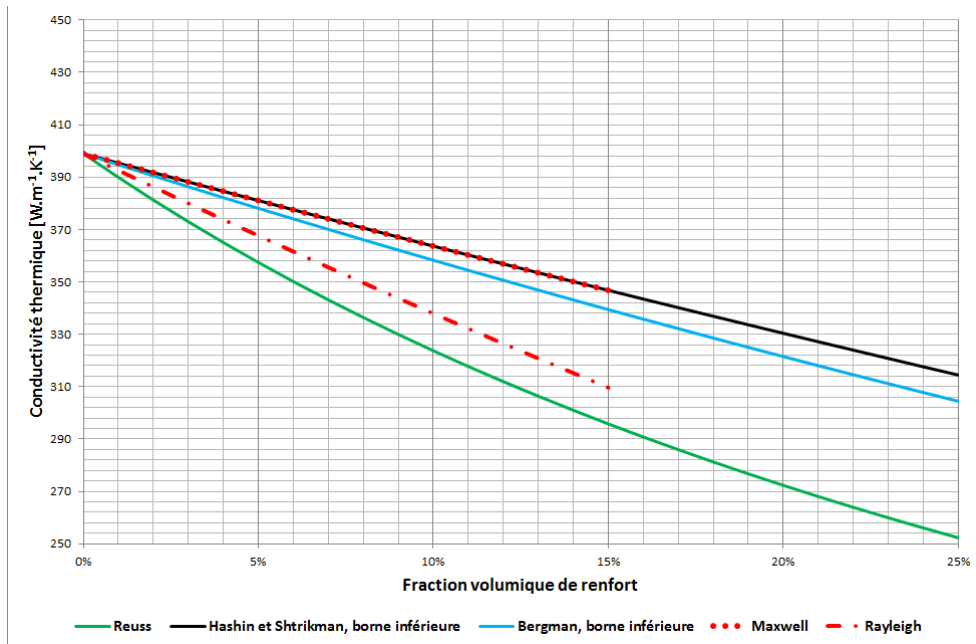
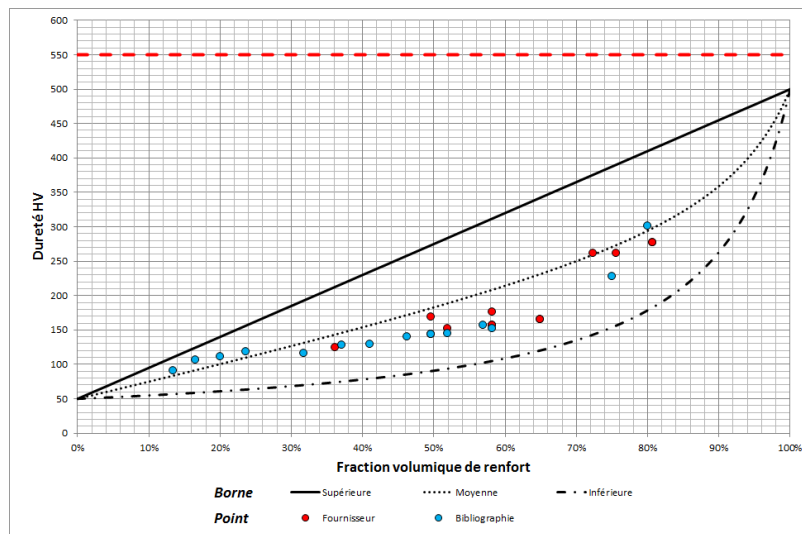


Figure VI.7: Comparaison des modèles de Bergman inférieure, Maxwell et Rayleigh à la borne inférieure du modèle de Hashin et Shtrikman pour le cermet Cu-WC

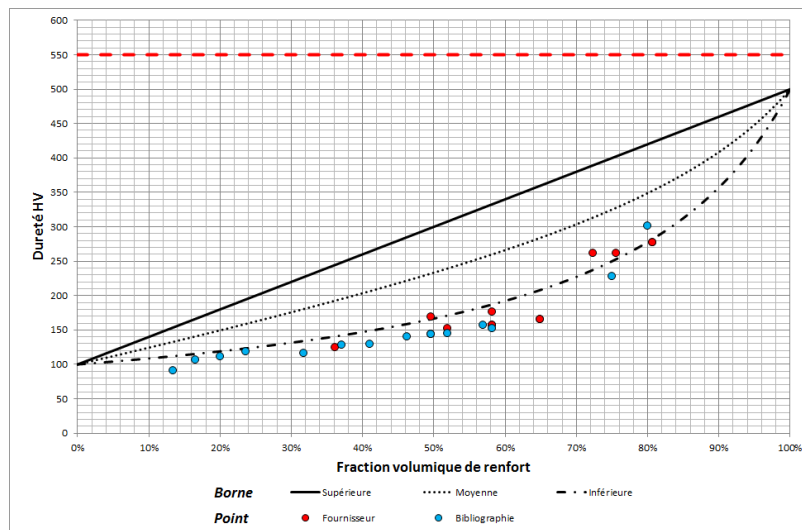
### VI.6.3 CHOIX DES FRACTIONS VOLUMIQUES DE RENFORT (BORNES INF. ET SUP.)

Comme énoncé dans le cahier des charges du Chapitre I, les deux propriétés prédominantes pour les inserts des moules de CEMA sont la conductivité thermique et la dureté. Pour rappel, ces valeurs sont fixées, respectivement, à  $100\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et 50HRC minimum, soit environ 550HV.

Selon les sources, la pureté, la structure cristallographique et l'état métallurgique (recuit ou écroui) des matériaux de base, leurs valeurs de la dureté et de la conductivité thermique peuvent être dispersées (Tableau VI-2 et Tableau VI-3). Après le choix d'un modèle à bornes, adapté à la propriété recherchée, l'attribution de telle ou telle valeur à ces matériaux de base aura une incidence vis-à-vis de la borne qui s'ajustera au mieux parmi les points expérimentaux (Figure VI.8).



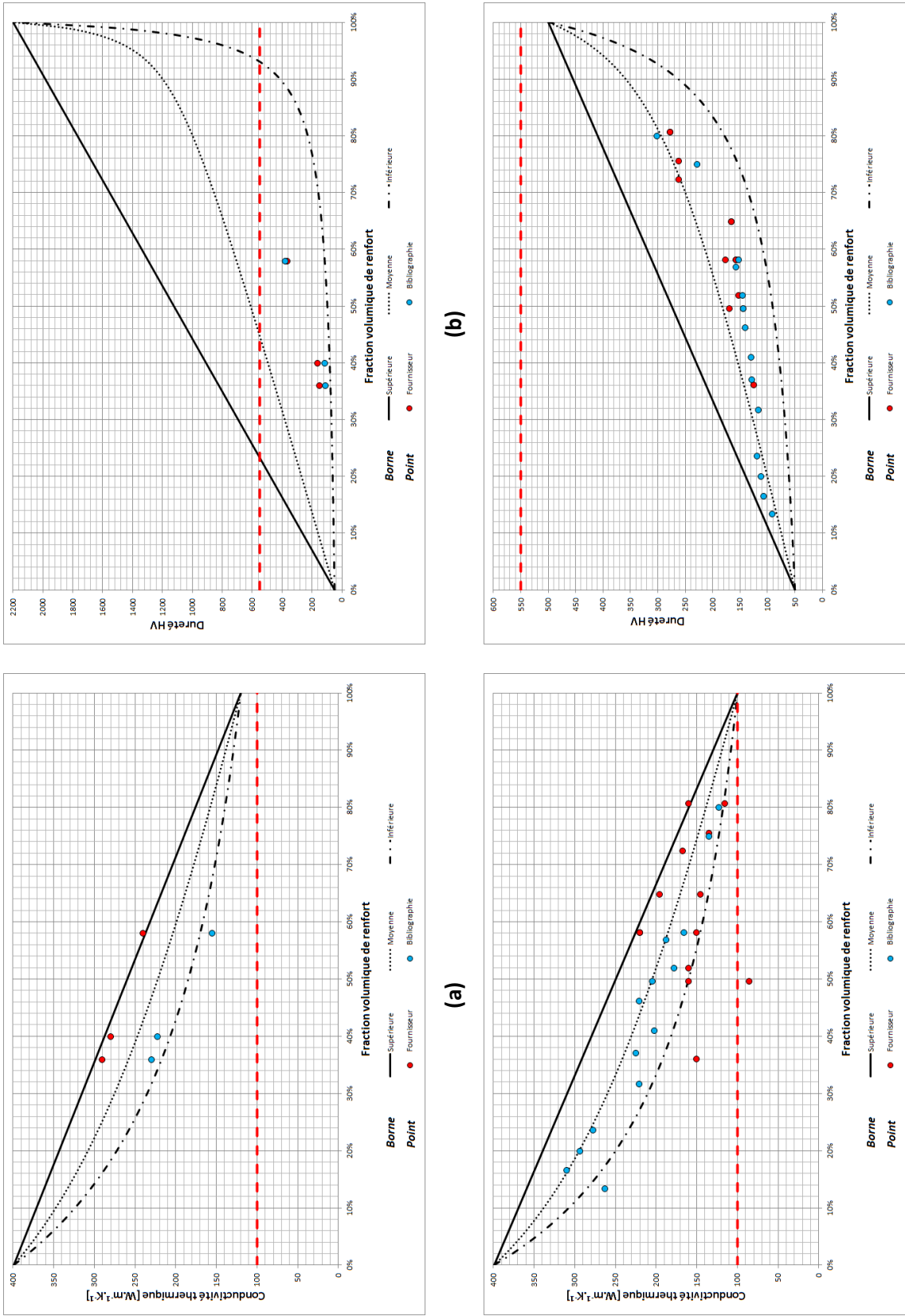
(a)



(b)

Figure VI.8: Exemples d'évolution de la dureté Vickers en fonction de la fraction volumique de renfort dans le cas d'un alliage lourd W-Cu pour une dureté initiale du Cu à 50HV (a) et 100HV (b)

Dans un premier temps, cet exercice s'est appliqué à un cermet WC-Cu et à un alliage lourd W-Cu, avec le modèle à bornes de Voigt et Reuss (Figure VI.9).



(a) (b) (c) (d)

Figure VI.9: Exemples d'évolution de la conductivité thermique et de la dureté en fonction de la fraction volumique de renfort du WC-Cu (a, b) et du W-Cu (c, d)



Après le choix le plus judicieux des valeurs des matériaux de base (matrice et renfort), permettant le meilleur encadrement des points expérimentaux, il convient d'associer sur le même graphique, les bornes supérieure et inférieure de la conductivité thermique avec celles de la dureté (Figure VI.10). Ce graphique est complété en venant y placer la courbe moyenne de ces deux bornes. Quatre choix s'offrent alors à nous pour sélectionner la fraction volumique de renfort.

Premièrement, si aucune valeur issue de la bibliographie ou des fournisseurs n'est trouvée, la composition du matériau innovant sera choisie sur la courbe moyenne entre les deux bornes (1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> point), satisfaisant le cahier des charges qui se traduit à la fois par une haute conductivité thermique et une haute dureté (Figure VI.10).

Deuxièmement, si les valeurs bibliographiques ou fournisseurs disponibles sont proches de la borne inférieure, la composition du matériau innovant sera choisie sur la borne inférieure dans la zone de validité des propriétés du cahier des charges.

Troisièmement, si les valeurs bibliographiques ou fournisseurs disponibles sont proches de la borne supérieure, la composition du matériau innovant sera choisie sur la borne supérieure dans la zone de validité des propriétés du cahier des charges.

Enfin, si les valeurs bibliographiques ou fournisseurs disponibles sont proches de la courbe moyenne, la composition du matériau innovant sera choisie sur la courbe moyenne entre les bornes inf. et sup. dans le domaine de validité des propriétés du cahier des charges.

De plus, le choix de la fraction volumique de renfort dans le domaine de composition du matériau identifié doit être fait en favorisant une haute conductivité thermique et en limitant la dureté à 600HV (soit 55HRC) afin de conserver assez de matrice, et donc de la ductilité et de la ténacité, rendant ainsi possible l'emploi du LBM.

Néanmoins, comme il a été énoncé précédemment et comme il sera démontré par la suite, une attention toute particulière doit être apportée aux valeurs issues des fournisseurs. Ainsi, lorsque les valeurs fournisseurs et valeurs bibliographiques s'opposent (Figure VI.10), les valeurs bibliographiques sont privilégiées pour le choix de la composition.

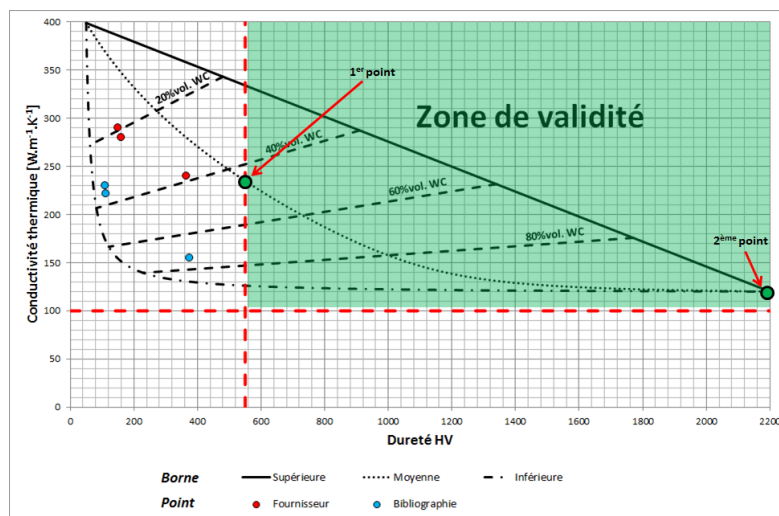


Figure VI.10: Evolution de la conductivité thermique en fonction de la dureté Vickers pour le Cu-WC

Grâce à cette méthode, il est donc possible de définir quelles sont les nuances potentiellement envisageables pour chaque innovant et ainsi être en mesure de les synthétiser sous forme de poudre. Les différents résultats des calculs sont résumés dans le Tableau VI-5. Afin d'en faciliter la lecture, les Risques/ Problèmes et Remarques y sont énumérés dont la définition se trouve en Tableau VI-6.

Tableau VI-5: Identification du domaine de fraction volumique pour les 14 matériaux innovants sélectionnés

Matériau innovant	Fraction volumique [% vol de renfort]	Risques/Problèmes	Utilisation comme innovant	Remarques
Cu-W	-	1, 2, 3, 4, 5	Non	IV
Cu-Mo	-	1, 2, 3	Non	IV
Cu-cBN	10 - 70	1, 2, 4, 6, 7	Non	IV
Ag-WC	-	-	Non	IV
Ag-W	-	-	Non	IV
Mo-W	-	-	Non	IV
Mo-ZrC	-	-	Non	IV
Cu-WC	42 - 100	1, 2, 3, 4, 6	Oui	II
Cu-AlN	69 - 100	1, 2, 3, 4, 6, 7	Oui	I, II, III
Cu-TiB <sub>2</sub>	35 - 55	1, 2, 4, 7	Oui	I, II, III
Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42 - 67	1, 2, 4, 6, 7	Oui	I, II
Co-WC	70 - 80	3, 4, 6	Oui	II
Si-MoSi <sub>2</sub>	0 - 20	4, 6, 8	Oui	II
Si-SiC	0 - 20	4, 6	Oui	II

Tableau VI-6: Définition de la numérotation utilisée en Tableau VI-5

Risques/Problèmes		Remarques	
N°	Définition	N°	Définition
1	Matrice réfléchissante au rayonnement Nd :YAG	I	Trop de risques
2	Haute conductivité thermique	II	Nécessité d'avoir une poudre sphérique
3	Forte teneur en renfort	III	Mouillabilité solutionnable mais variation des propriétés
4	Polissage difficile	IV	N'atteint pas les propriétés recherchées
5	Dureté non satisfaite	-	-
6	Problèmes d'usinage par outils coupants	-	-
7	Mauvaise mouillabilité	-	-
8	Manques de données pour validation	-	-

L'utilisation des modèles à bornes permet une sélection parmi les matériaux innovants proposés en rejetant les matériaux ne pouvant répondre au cahier des charges. Ainsi des 14 innovants qui avaient été sélectionnés, seuls 7 atteignent les conditions requises (Tableau VI-7).

Tableau VI-7: Résultats de la recherche menée avec les modèles à bornes

Matériau	Fraction volumique de renfort	Mouillabilité	Valeurs fournisseurs
Cu-AlN	69 à 100%	Mauvaise	Non
Cu-TiB <sub>2</sub>	35 à 55%	Mauvaise	Non
Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42 à 67%	Mauvaise	Non
Si-MoSi <sub>2</sub>	0 à 20%	Excellente	Non
Cu-WC	42 à 100%	Bonne	Oui
Co-WC	70 à 80%	Excellente	Oui
Si-SiC	0 à 20%	Bonne	Oui

Afin de diminuer les risques et le nombre de matériaux innovants, en vue de la seconde étape de calculs utilisant des modèles plus riches (à plus grand nombre de variables), un choix de 3 innovants a été fait sur les 7 compositions restantes. Ainsi, les matériaux possédant une bonne mouillabilité et des valeurs fournisseurs ou bibliographiques sur lesquels pourront s'appuyer les calculs ont été sélectionnés. Le choix s'est donc arrêté sur le Cu-WC, le Co-WC et le Si-SiC (Figure VI.11).

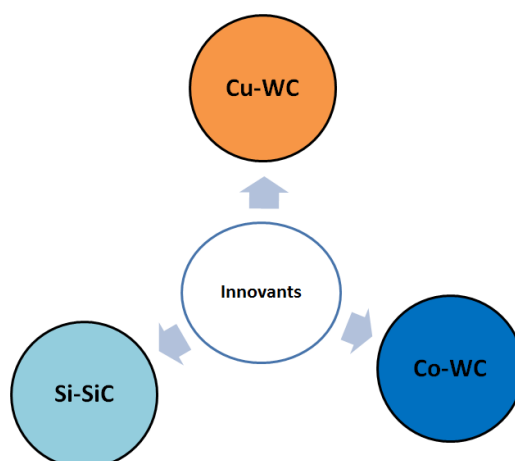


Figure VI.11: Matériaux sélectionnés pour la seconde étape de calculs

### VI.7 MODELES A VARIABLES MULTIPLES

Les modèles à bornes, associés aux contraintes du procédé LBM, aux problèmes matériaux et au manque de données bibliographiques ou fournisseurs, ont permis de sélectionner 3 innovants pouvant répondre au cahier des charges de CEMA. Ces modèles souffrent d'hypothèses simplificatrices et leurs descriptions se limitent au seul effet de la fraction volumique de renfort. Aussi, il est nécessaire d'utiliser des modèles plus riches faisant intervenir le diamètre du renfort particulaire et parfois même la qualité de l'interface matrice/renfort.

Pour ce faire deux modèles, ayant fait leur preuve dans le domaine des CMM, ont été utilisés. Il s'agit du modèle de Hasselman et Johnson [44] traduisant la conductivité thermique d'un composite formé de 2 constituants et du modèle de dureté de type Hall – Petch. Chacun de ces modèles fait intervenir la taille du renfort.

Dans la suite de ce paragraphe, une brève explication de ces modèles sera donnée afin de mieux comprendre leur construction.

#### VI.7.1 MODELE DE HASSELMAN ET JOHNSON POUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

Le modèle de Hasselman et Johnson [44] a été développé en s'inspirant des modèles de Maxwell [42] et Rayleigh [43], sans se limiter au 15% en volume de renfort. La particularité de ce modèle est d'introduire dans l'expression de la conductivité thermique d'un matériau biphasé trois paramètres supplémentaires, prenant en compte la géométrie et une distance caractéristique du renfort ainsi que la conductance thermique de l'interface matrice/renfort.

Le paramètre  $x$  intervenant dans l'équation {VI.17}, rend compte de la forme du renfort. Il peut être soit cylindrique ( $x=1$ ) ou sphérique ( $x=2$ ). Le second paramètre  $d_r$  correspond alors au diamètre du renfort que ce soit un cylindre ou une sphère. Enfin, le troisième paramètre,  $h_c$ , caractérise la conductance thermique interfaciale quantifiant la résistance interfaciale au transfert thermique entre renfort et matrice.

Le modèle de Hasselman et Johnson [44] est représenté par l'équation {VI.17}. Il convient de signaler que dans le cas d'un renfort sphérique lorsque la conductance thermique tend vers l'infinie ( $h_c \rightarrow \infty$ ), la conductivité thermique de Hasselman-Johnson tend vers la conductivité thermique de Maxwell laquelle était valable pour une interface matrice/renfort parfaite.

$$\lambda_c = \lambda_{HJ} = \lambda_m * \frac{\left[ x * \left( \frac{\lambda_r}{\lambda_m} - \frac{2 * \lambda_r}{d_r * h_c} - 1 \right) * V_r + \frac{\lambda_r}{\lambda_m} + \frac{2 * x * \lambda_r}{d_r * h_c} + x \right]}{\left[ \left( 1 - \frac{\lambda_r}{\lambda_m} + \frac{2 * \lambda_r}{d_r * h_c} \right) * V_r + \frac{\lambda_r}{\lambda_m} + \frac{2 * x * \lambda_r}{d_r * h_c} + x \right]} \quad \{\text{VI.17}\}$$

où le terme  $\frac{2 * \lambda_r}{d_r * h_c}$  représente l'inverse du nombre de Biot, noté  $1/Bi$ . Par ailleurs, la conductance thermique interfaciale  $h_c$  en  $W.m^{-2}.K^{-1}$  s'approxime comme suit [45] :

$$h_c \cong \frac{1}{2} * c_{p_m} * (\rho_m * c_m) * \left( \frac{c_m}{c_r} \right)^2 * \frac{\rho_m * c_m * \rho_r * c_r}{(\rho_m * c_m + \rho_r * c_r)^2} \quad \{\text{VI.18}\}$$

où  $c_m$  et  $c_r$  sont les vitesses de groupe de phonons respectivement dans la matrice et dans le renfort qui ne sont autres que la vitesse du son dans ces solides respectifs. Le plus souvent, cette vitesse de

phonons est assimilée à la vitesse de propagation longitudinale d'une onde mécanique dépendant du module de Young et de la masse volumique (équation {VI.19}).

$$C_m = \left( \frac{E_m}{\rho_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad C_r = \left( \frac{E_r}{\rho_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{{VI.19}}$$

### VI.7.2 MODELE DE HALL-PETCH POUR LA DURETE (CAS DU CERMET WC-Co)

Les cermets et les composites à matrice métallique obéissent à la relation de Hall-Petch qui fût à l'origine établie pour un matériau polycristallin. Cette loi définit la dureté en fonction de la taille des renforts utilisés. Une diminution de la taille des renforts entraîne un durcissement du matériau biphasé.

De nombreux auteurs ont travaillé sur une expression reliant la dureté à des paramètres microstructuraux, entre autres Roebuck [46], [47], Lee et Gurland [48], Chermant et al. [49], Grathwohl et Warren [50], Engqvist et al. [51] et Milman et al. [52]. Le modèle retenu dans le cas présent est le modèle de Roebuck [46], [47]. Ce modèle se prête bien aux nuances à gros carbures et définit la dureté en fonction de la taille des carbures utilisés ainsi que la fraction volumique de cobalt dans le cermet. Les paramètres  $HV_0$  et  $\alpha$  sont tous deux dépendants de la fraction volumique de cobalt.

$$HV_{WC-Co} = HV_0(V_{Co}) + \alpha(V_{Co}) * \frac{1}{\sqrt{d_{WC}}} \quad \text{{VI.20}}$$

$$HV_0(V_{Co}) = -266,51 * \ln(V_{Co}) + 334,07 \quad \text{{VI.21}}$$

$$\alpha(V_{Co}) = 389,28 * V_{Co}^{-0.148} \quad \text{{VI.22}}$$

## VI.8 CHOIX DES NUANCES POUR LES TROIS CERMETS

### VI.8.1 LIMITES DES MODELES AVANCES SELON LE CERMET CONSIDERE

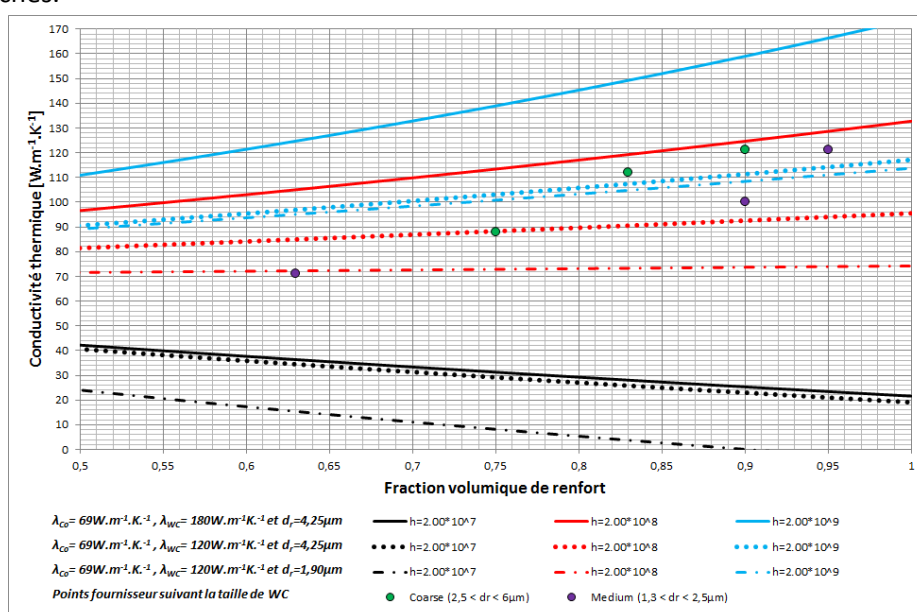
Dans la mesure du possible, le choix des fractions volumiques et des tailles de renfort, a été fait par l'emploi des modèles de Hasselman-Johnson et de Hall-Petch, permettant de répondre au cahier des charges et ainsi avoir une idée plus précise du design des poudres. Ces deux modèles, fonctions du diamètre et de la fraction volumique du renfort, ont pu être pleinement utilisés dans le cas du cermet WC-Co. Quant aux cermets WC-Cu et Si-SiC, le choix des diamètres de renfort, s'est fait uniquement au moyen du modèle de Hasselman-Johnson car le modèle de Hall-Petch souffre d'une méconnaissance de certains paramètres en fonction de la fraction volumique de matrice  $V_m$ . La dureté de ces deux cermets sera alors encadrée par le modèle à bornes de Reuss et de Voigt.

L'utilisation du modèle de Hasselman-Johnson demande l'évaluation de la conductance thermique interfaciale ( $h_c$ ). En effet, ce paramètre est peu connu et nécessite une approximation. Deux méthodes ont été retenues pour approcher cette valeur de  $h_c$ . La première consiste à discuter des valeurs que peuvent prendre la conductance et la taille du renfort afin que la conductivité thermique du cermet s'égalise à celle de la matrice ( $V_r=0$ ) et à celle du renfort ( $V_r=1$ ). La seconde méthode consiste à calculer la conductance thermique interfaciale ( $h_{m-r}=h_c$ ) pour chacun des trois cermets retenus en considérant les relations {VI.18} et {VI.19} et en s'aidant des données du Tableau VI-8.

Tableau VI-8: Conductance thermique interfaciale pour les trois cermets retenus

matrice-renfort	Co-WC	Cu-WC	Si-SiC
$\rho_m$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	8 860	8 960	2 340
$E_m$ [GPa]	211	130	113
$C_m$ [m.s <sup>-1</sup> ]	4 880	3 809	6 949
$Cp_m$ [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	421	385	705
$\rho_r$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	15 630	15 630	3 200
$E_r$ [GPa]	696	696	466
$C_r$ [m.s <sup>-1</sup> ]	6 673	6 673	12 068
$h_c = h_{m-r}$ [W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$2,01 \cdot 10^9$	$3,98 \cdot 10^8$	$3,96 \cdot 10^8$

La représentation de la conductivité thermique du cermet WC-Co en fonction de la fraction volumique de renfort ne permet pas une bonne approche de  $h_c$  (Figure VI.12). En effet, les quelques points expérimentaux pour une fine et une grosse taille des particules de WC ne sont pas toujours bien approchés.

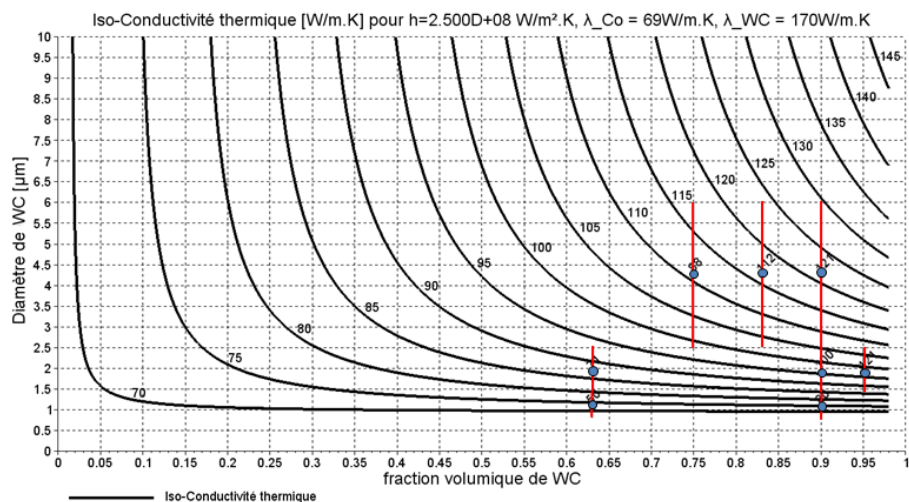
Figure VI.12: Evaluation de  $h_c$  [W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>] à partir d'une représentation de la conductivité thermique du cermet (cas du WC-Co) en fonction de la fraction volumique de renfort

La détermination de la valeur de  $h_c$  est rendu possible grâce à un script de calcul développé sous Scilab. Ainsi pour définir la meilleure plage de variation de  $h_c$ , la méthode a consisté à faire varier les conductivités thermiques des matrices et des renforts sur les plages de valeurs qui leurs sont propres telles que celles définies en Tableau VI-2 et Tableau VI-3. La variation de  $h_c$  et  $\lambda_{WC}$  sur le calage des iso-conductivités thermiques calculées par rapport aux points expérimentaux est représentée dans les cartographies  $d_{WC}$ - $V_{WC}$  de la Figure VI.13, pour le Co-WC. Le Tableau VI-9 rend compte de la plage de conductance déduite de cette approche pour 2 des 3 cermets retenus.

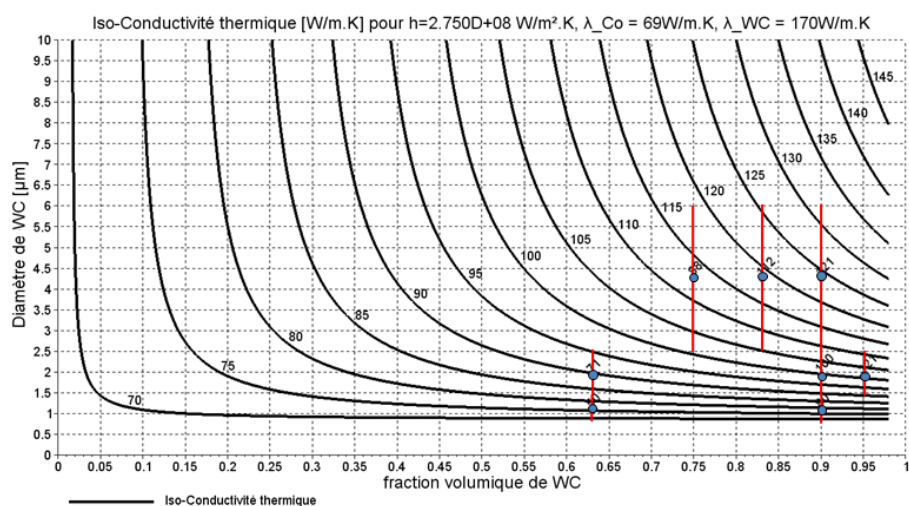
Toutefois, les quelques données de conductivité thermique du Si-SiC ne précisant pas la taille des particules de SiC, il a été supposé que la conductance à l'interface matrice/renfort était parfaite ( $h_c = \infty$ ).

Tableau VI-9: Plage de conductance thermique pour les différents cermets étudiés

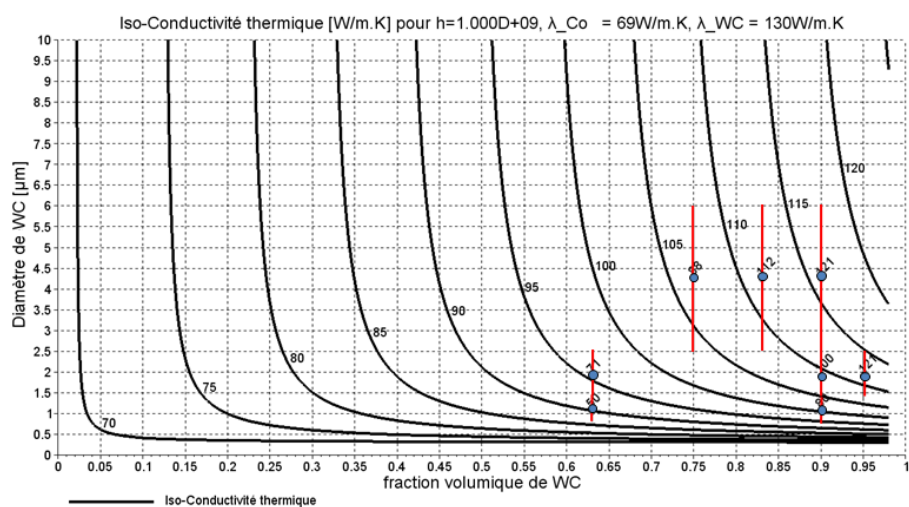
Matériau	Co-WC	Cu-WC	Si-SiC
Plage de conductance de $h_c$ [W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$> 2,0 \times 10^8$	$> 2,5 \times 10^7$	-



(a)



(b)



(c)

Figure VI.13: Exemples d'approche du paramètre  $h_c$  (noté  $h$  dans le titre des graphes), dans le cas du cermet WC-Co, pour différentes valeurs de  $\lambda_{WC}$  (la valeur de  $\lambda_{Co}$  restant égale à 69 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)



### VI.8.2 CHOIX DE LA COMPOSITION DE LA POUDRE

Comme indiqué précédemment, le choix des nuances des matériaux innovants s'est fait par l'emploi de modèles issus des CMM lesquels expriment la dureté et la conductivité thermique des cermets en fonction de la taille et de la fraction volumique du renfort.

Dans la suite de ce chapitre, deux cas seront traités afin de comprendre la méthode de sélection de la fraction volumique de matrice et du diamètre du renfort. Le premier cas concernera le cermet Co-WC dont la conductivité thermique et la dureté sont approchées par deux modèles explicites en fonction de la fraction volumique et de la taille des particules de renfort.

Le deuxième cas traitera des cermets Cu-WC et Si-SiC, car ils bénéficient de la même méthode d'approche. Leurs conductivités thermiques sont évaluées par le modèle de Hasselman-Johnson en fonction de la fraction volumique et de la taille du renfort alors que la dureté est approximée par le modèle à bornes. En effet, ces cermets ne possèdent pas assez de points expérimentaux pour que le modèle de Hall-Petch soit explicite en  $V_r$  et  $d_r$ .

#### VI.8.2.1 Cas du cermet Co-WC

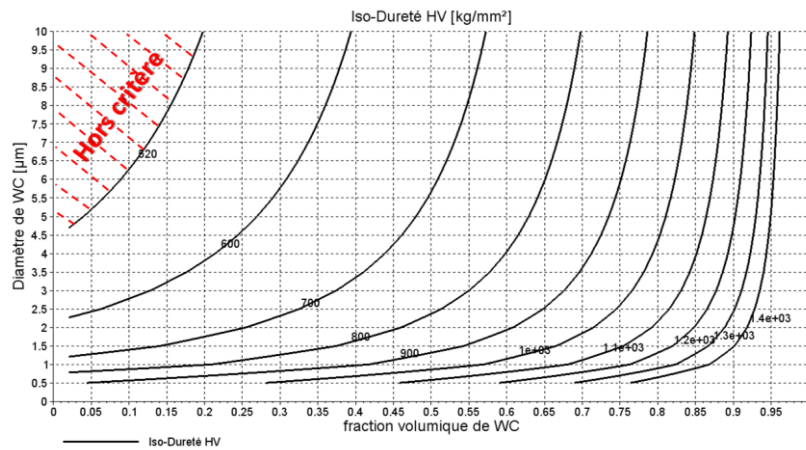
Le choix de la composition du Co-WC, repose donc sur le modèle de Hasselman-Johnson et le modèle de Hall – Petch. L'utilisation de chacun de ces deux modèles permet de définir des domaines de validité fonction de  $d_{WC}$  et  $V_{WC}$  sur lesquels il est possible de satisfaire le cahier des charges.

De chaque modèle, il est possible d'établir des cartographies d'iso-valeurs dans un diagramme diamètre de renfort fonction de la fraction volumique de renfort (Figure VI.14). Dans ces cartographies sont placées des données bibliographiques, issues de cermets denses élaborés par voie conventionnelle (frittage en phase liquide).

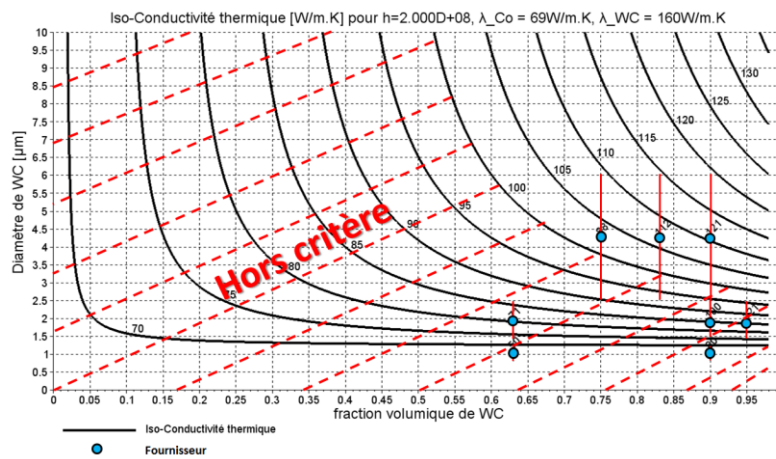
La comparaison des domaines de validité en dureté et en conductivité thermique permet de signaler que pour le matériau Co-WC, le paramètre limitant est la fraction volumique de renfort pour assurer la conductivité thermique désirée (Figure VI.14).

Enfin, la conductance thermique à l'interface matrice/renfort a été approximée par les valeurs de conductivité thermique de cermets WC-Co, issues de la bibliographie et des fournisseurs, et dont les valeurs sont supérieures à  $100W.m^{-1}.K^{-1}$ .

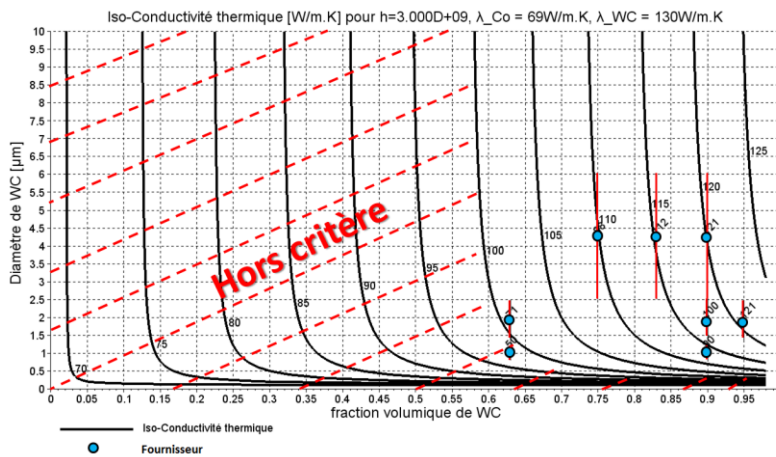
Ainsi, il est nécessaire, pour le cermet WC-Co, de sélectionner d'assez fortes fractions volumiques de renfort ( $V_r > 65\%$ ) et des tailles de renfort supérieures à  $1\mu m$  (Tableau VI-10).



(a)



(b)



(c)

Figure VI.14: (a) Iso-dureté Vickers [kg.mm<sup>-2</sup>] et (b, c) Iso-conductivité thermique [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>] en fonction du diamètre,  $d_{wc}$  [μm] et de la fraction volumique de WC,  $V_{wc}$  dans le cas du cermet WC-Co

### VI.8.2.2 Cas des cermets Cu-WC et Si-SiC

En théorie, la méthode appliquée pour le Co-WC, peut aussi être appliquée pour le Cu-WC et le Si-SiC. Mais l'obtention d'une expression de la dureté en fonction de la taille et de la fraction volumique de renfort reste problématique comme indiqué précédemment.

Une autre méthode moins précise a donc été utilisée pour ces deux derniers cermets. Cette méthode consiste à appliquer le modèle à bornes supérieure (Voigt) et inférieure (Reuss) pour encadrer la dureté des cermets en fonction uniquement de la fraction volumique de renfort puis de nouveau à considérer le modèle de Hasselman-Johnson, pour approcher la conductivité thermique des cermets, en fonction de la fraction volumique et de la taille du renfort.

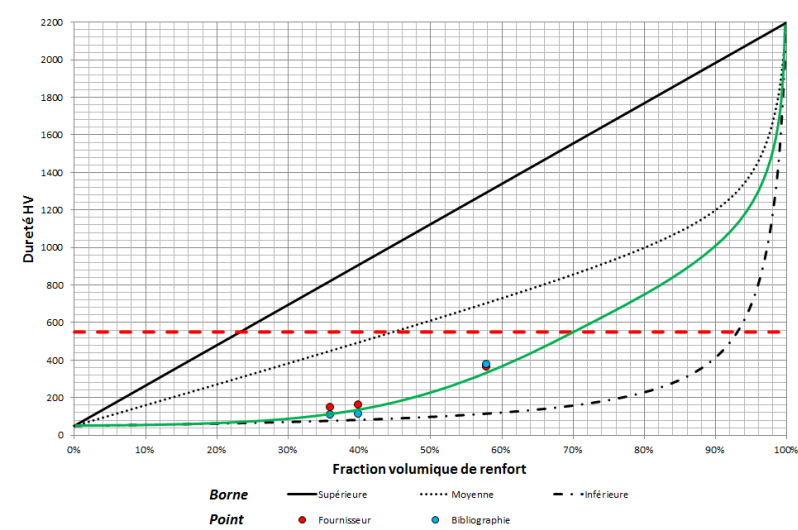
Pour le cermet WC-Cu (Figure VI.15), la dureté des points expérimentaux ne suivant pas la borne supérieure ou inférieure, il a été fait le choix de les approximer par une courbe passant au mieux à travers ces points. La valeur sélectionnée pour la fraction volumique de renfort minimale est l'intersection entre cette courbe et la limite de 550HV. La conductivité thermique étant toujours validée quelle que soit la fraction volumique de renfort, cette dernière permet de définir la taille minimale que peut prendre le renfort.

Pour le cermet Si-SiC (Figure VI.16), cette méthode a dû être appliquée avec une contrainte. Ne connaissant pas la taille des particules de SiC des valeurs fournisseurs et bibliographiques, la variation des autres paramètres pour le silicium et le carbure de silicium et notamment la conductance thermique  $h_c$ , a permis d'obtenir une fraction volumique et un diamètre minimum, pour lesquels la conductivité thermique est toujours valide. La dureté du cermet, est quant à elle toujours validée de par les propriétés de chaque constituant de l'innovant.

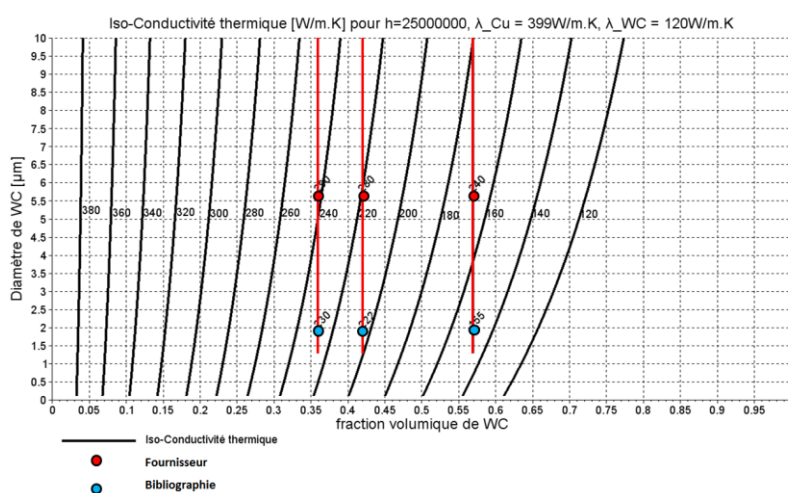
La composition de chaque type de poudre identifiée en Figure VI.11 a donc pu être définie grâce aux différents modèles issus des CMM. Ainsi, il est nécessaire, pour le Cu-WC, de posséder une fraction volumique de renfort supérieure à 70% et des tailles de renfort supérieures à  $1\mu\text{m}$ . Tandis que pour le Si-SiC, il ne faut pas dépasser une fraction volumique de renfort de 25% (Tableau VI-10).

Tableau VI-10: Diamètres des renforts pour chacun des matériaux, obtenus après calcul (cas des modèles avancés)

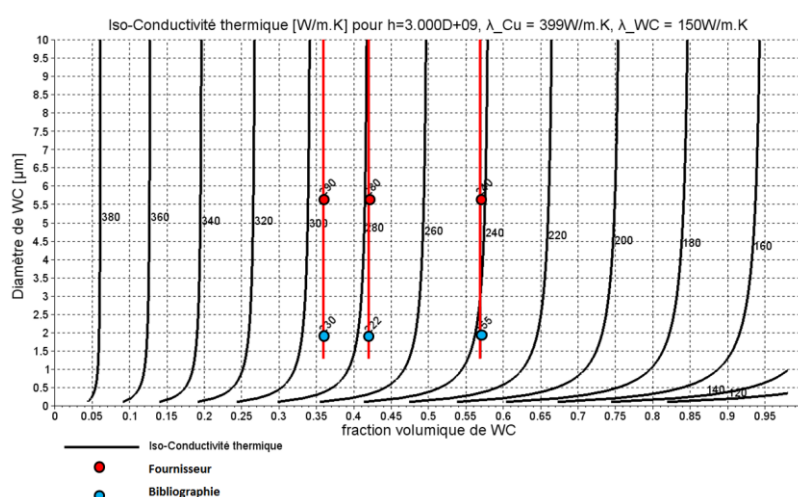
Matériau	Cu-WC	Co-WC	Si-SiC
Diamètre de renfort [ $\mu\text{m}$ ]	$1 \leq d_r \leq 5$	$1 \leq d_r \leq 5$	$1 \leq d_r \leq 10$
Fraction volumique de renfort [%]	70	65	25



(a)

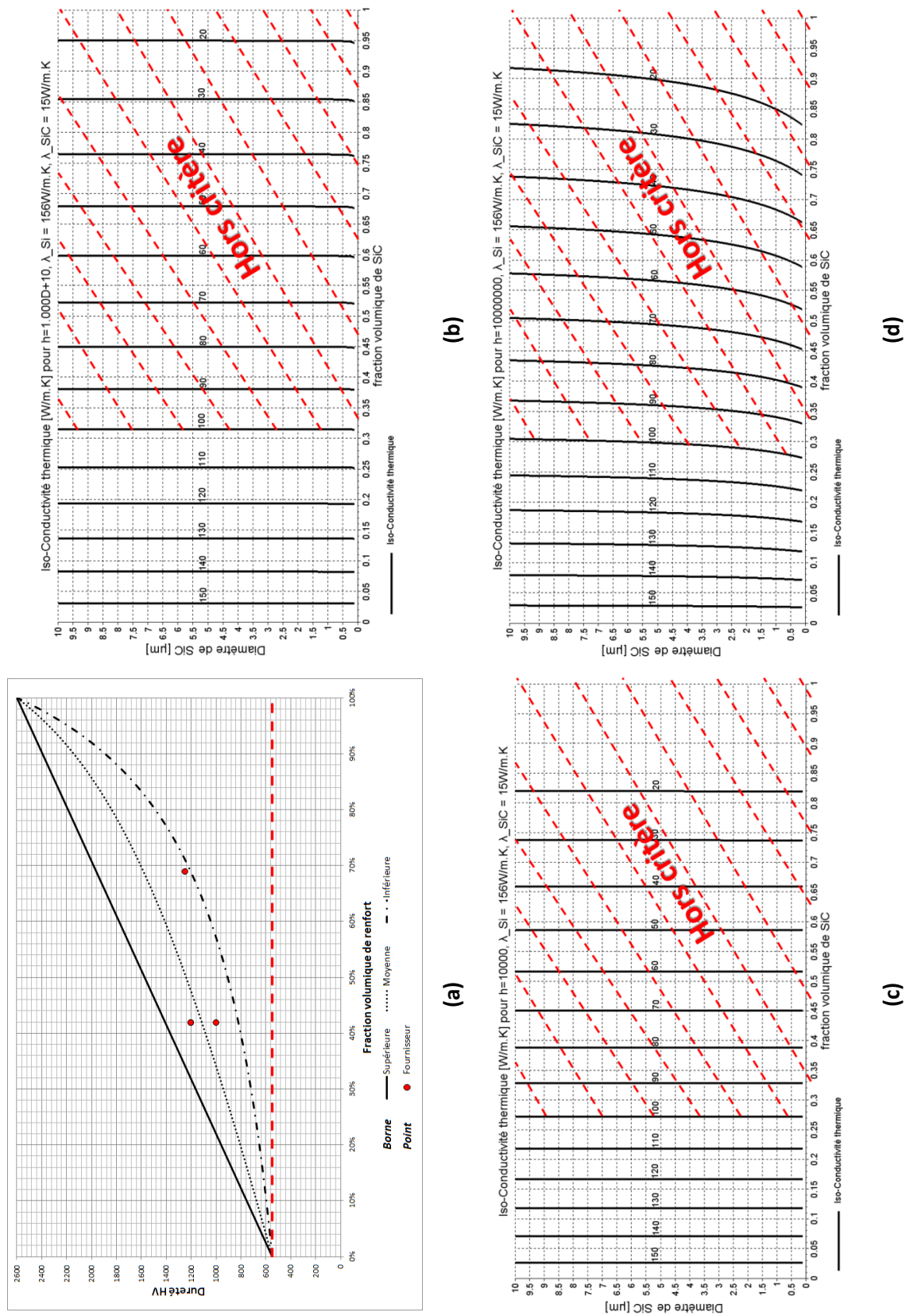


(b)



(c)

Figure VI.15: Choix de la nuance du Cu-WC : (a) plage de dureté obtenue avec le modèle à bornes, (b) iso-conductivité thermique obtenue avec le modèle de Hasselman-Johnson, approchant les données bibliographiques et (c) iso-conductivité thermique obtenue avec le modèle de Hasselman-Johnson, approchant les données fournisseurs



VI.8.2.3 Equivalence fraction massique-fraction volumique

Pour synthétiser une poudre, tout fournisseur a plus besoin de la fraction massique que de la fraction volumique. Pour ce faire, l’utilisation de l’équation {VI.23} est nécessaire. L’ensemble des conversions est donnée en Tableau VI-11.

$$X_m = \frac{\rho_m * V_m}{\rho_m * V_m + \rho_r * V_r} = \frac{\rho_m}{\rho_c} * V_m$$

{VI.23}

Tableau VI-11: Fraction massique de matrice, pour les différents innovants

Matériau	Cu-WC	Co-WC	Si-SiC
Fraction volumique de matrice [%]	30	35	75
Fraction massique de matrice [%]	20	23	69

La Figure VI.17 présente 3 exemples de conversion de fraction volumique à fraction massique, l’un concerne le Cu-WC, l’autre le Si-SiC et le troisième le Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans le cas des cermet WC-Co et WC-Cu,  $\rho_m < \rho_r$  ce qui équivaut à  $V_m > X_m$ . Le cermet Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet, quant à lui, de montrer que lorsque  $\rho_m > \rho_r$  alors  $V_m < X_m$ .

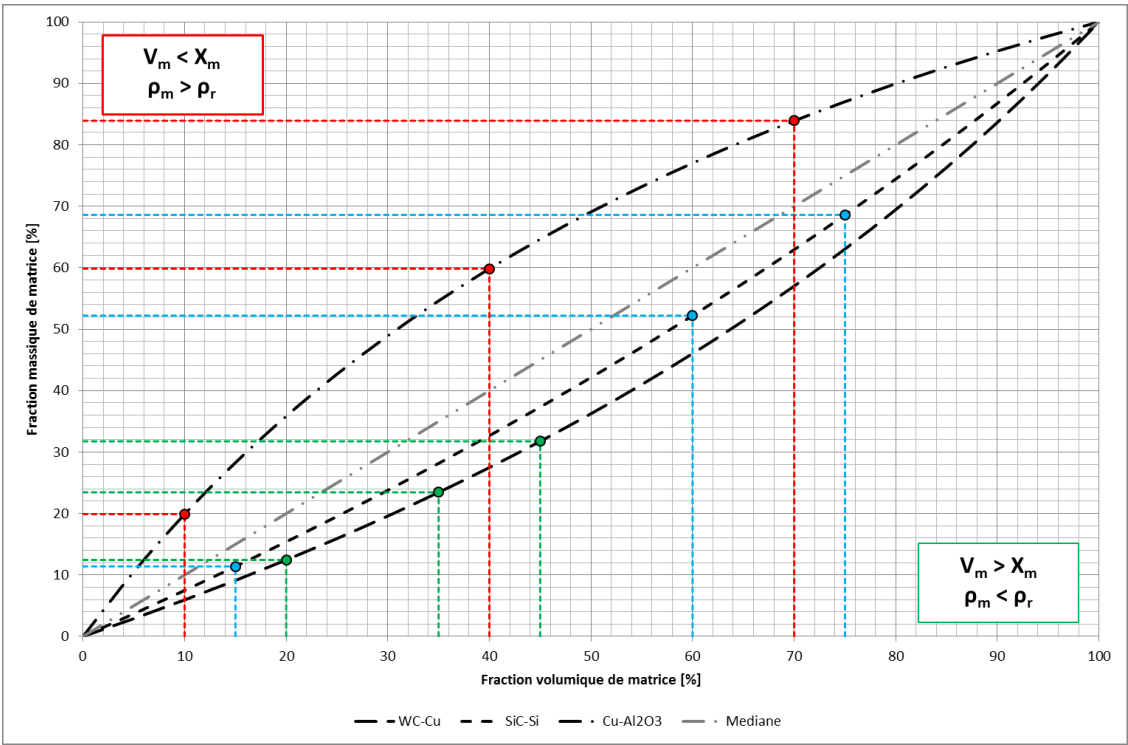
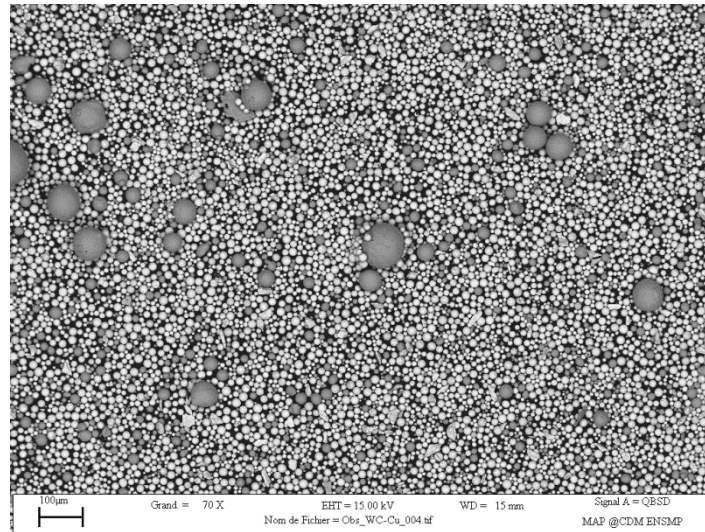


Figure VI.17: Graphe de conversion entre fraction volumique et fraction massique

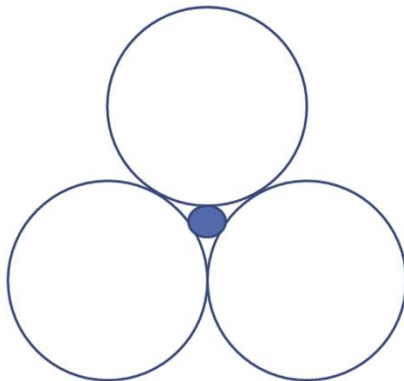


### VI.9 SYNTHÈSE DE POUDRES COMPOSITES

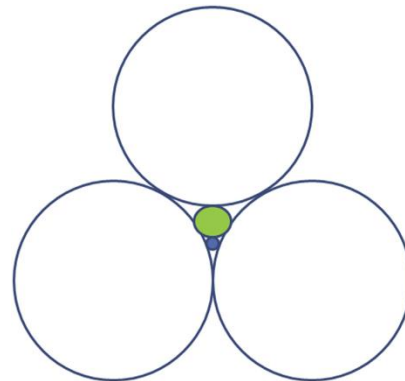
Pour les cermets, les poudres sont généralement issues d'un mélange entre des poudres de matrice et de renfort (Figure VI.18.a.). Suivant l'application, il est conseillé d'utiliser des répartitions granulométriques différentes pour chaque poudre afin d'avoir au global une répartition bimodale (Figure VI.18.b.) ou trimodale (Figure VI.18.c.). L'obtention d'une poudre multimodale a comme avantage de diminuer la porosité du lit de poudre et ainsi engendrer des pièces beaucoup plus denses [24].



(a)



(b)



(c)

Figure VI.18: (a) Exemple d'une poudre WC-54Cu (non bimodale) obtenue par mélange d'une poudre de WC (sphérique,  $d_{50}=45\mu\text{m}$ , Tekna) et de Cu (sphérique,  $d_{50}=90\mu\text{m}$ ), et principe de répartition (b) bimodale et (c) trimodale dans une poudre mélangée [24]

Néanmoins, le mélange de ces poudres nécessite toujours la connaissance de la fraction massique (ou volumique) de matrice et de renfort. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître la masse de chacun des constituants mélangés et d'en définir la fraction massique grâce à l'équation {VI.24}.

Dans le cas où la fraction massique de renfort a été définie au préalable, la masse de matrice sera déduite par l'équation {VI.25}, faisant intervenir la masse de renfort ( $m_r$ ) et la fraction massique de renfort désirée ( $X_r$ ).



$$X_r = \frac{m_r}{m_r + m_m} \quad \{\text{VI.24}\}$$

$$m_m = \frac{m_r}{X_r} * (1 - X_r) \quad \{\text{VI.25}\}$$

L'utilisation d'une poudre composite enrobée fait apparaître de prime abord des risques selon les matériaux considérés. Le caractère réfléchissant du Cu vis-à-vis du rayonnement laser Nd :YAG (paragraphe VI.5.3), rend difficilement densifiable les particules de WC enrobées de Cu par fusion de ce dernier, comme montré en Figure VI.19.

Cette mauvaise densification du cermet WC-Cu aura très certainement un impact sur les propriétés thermiques, notamment par la diminution de la conductivité thermique et sur les propriétés mécaniques, d'un matériau dur, fragile et donc sensible à la porosité.

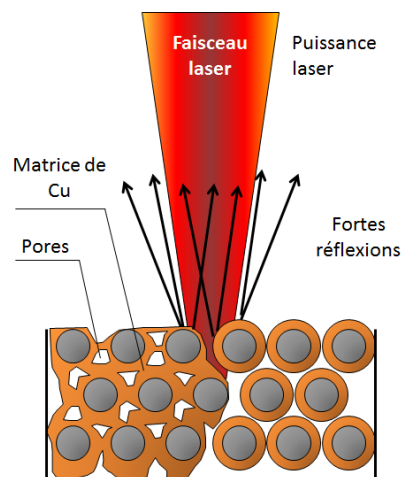


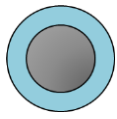
Figure VI.19: Effet de la réflexion du rayonnement laser Nd :YAG par l'enrobage de Cu sur la consolidation d'un lit de poudre WC-Cu

Ainsi, pour contrecarrer le problème de réflectivité de la poudre de WC enrobé de Cu lors de sa consolidation par LBM, il a été envisagé d'utiliser d'autres méthodes de synthèse de la poudre WC-Cu.

En effet, il peut être fait appel à plusieurs méthodes de synthèse de poudres « composites » pour la fabrication de pièces par LBM. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients distincts pour la mise en forme de tels matériaux par projection et fusion sélective d'un lit de poudre par laser. Trois de ces méthodes d'élaboration de poudre sont intéressantes pour les cermets retenus (WC-Co, WC-Cu et Si-SiC). Pour mieux comprendre les différentes méthodes de synthèse proposées, un bref descriptif de ces méthodes sera donné dans la suite de ce manuscrit.

## VI.9.1 ENROBAGE

### VI.9.1.1 Principe



Une particule de renfort est enrobée ou revêtue par le matériau servant de **matrice**. L'utilisation de cette méthode d'enrobage est bien maîtrisée par LIFCO sur des carbures et en particulier dans le cas des cermets Cu-WC et Co-WC.

Il existe plusieurs techniques d'enrobage dont les plus connues sont : enrobage sous vide en phase vapeur par voie chimique (CVD) ou par voie physique (PVD) ou par traitement thermochimique en lit fluidisé (voie sèche ou voie humide) ou encore par un traitement thermomécanique de type mécano-fusion.

### VI.9.1.2 Limitations

La technique d'enrobage, comme toute méthode de synthèse de poudre, doit répondre d'une part aux contraintes du procédé de mise en forme (LBM) et d'autre part au cahier des charges. Ainsi, une telle poudre demande à ce que la matrice soit absorbante vis-à-vis du faisceau laser Nd : YAG. Ce n'est pas le cas du cuivre pour le cermet WC-Cu dont la réflectivité est supérieure à 90%.

Par ailleurs, le renfort doit être de préférence dense et sphérique pour les besoins du LBM qui demande une compacité du lit de poudre la plus grande possible. Cette morphologie favorise l'étalement de la poudre et son réarrangement lors de la mise en couche [24].

Dans le cas du Si-SiC (Figure VI.20), un renfort de morphologie irrégulière pourrait créer des amorces de fissures dans la matrice de Silicium considérée comme fragile. Un renfort sphérique diminuerait fortement ce risque d'endommagement par fissuration de la matrice de Silicium.

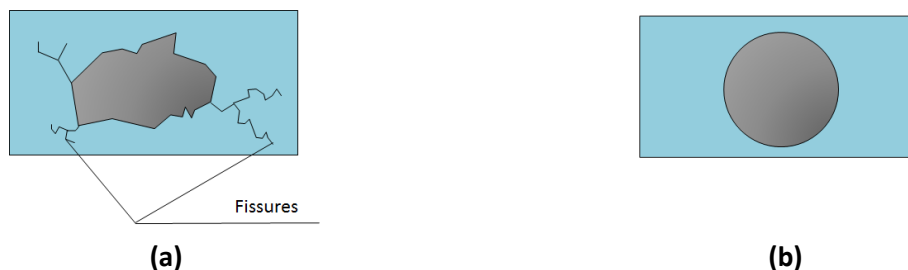


Figure VI.20: Comparaison de l'endommagement d'une matrice supposée fragile par un renfort non-sphérique (a) et un renfort sphérique (b) dans le cas du cermet Si-SiC

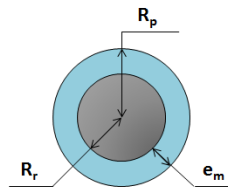
La taille moyenne et l'absorptivité des particules de renfort est importante puisque ce dernier ne doit en aucun cas être fondu par le procédé LBM. De préférence, on tâchera de faire passer à l'état liquide l'enveloppe métallique au moyen du faisceau laser. L'utilisation de particules trop fines imposerait une épaisseur d'enrobage trop faible, inférieure à ce que permet la technique d'enrobage pour réaliser un dépôt d'épaisseur homogène. Cependant, l'utilisation de trop grosses particules de renfort ( $d_r > 30\mu\text{m}$ ) ne satisferait pas les contraintes du procédé LBM qui demande la mise en couche d'un lit de poudre de 30 à 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

La technique d'enrobage permet un dépôt de faible à moyenne teneur en matrice, tout au plus 35% en volume. La poudre obtenue après traitement est une poudre dense, de préférence sphérique mais d'épaisseur d'enrobage et de composition hétérogène. En effet, la composition d'une particule à l'autre peut être légèrement variable.

L'application de cette méthode confère au cermet une dureté moyenne à forte puisque la technique de l'enrobage est plutôt destinée aux faibles à moyennes teneurs en matrice ( $V_m \leq 35\%$ ) et aux moyennes ou grosses particules de renfort ( $2 \mu m < d_r < 15 \mu m$ ).

### VI.9.1.3 Configuration de la poudre

Pour un CMM ou cermet composé de 2 matériaux, il est possible de connaître l'épaisseur d'enrobage ( $e_m$ ) et le rayon de la particule de renfort enrobé ( $R_p$ ), en fonction de la fraction volumique de renfort pour un rayon de renfort ( $R_r$ ) donné. Pour ce faire, il est nécessaire d'exprimer le volume de renfort ( $Vol_r$ ) et de matrice ( $Vol_m$ ) en fonction du rayon du renfort ( $R_r$ ) et du rayon de la particule enrobée ( $R_p$ ). Ceci étant connu, il convient d'exprimer la fraction volumique de renfort ( $V_r$ ) en fonction du volume de renfort et du volume de matrice. On obtient donc :



$$Vol_r = \frac{4}{3} * \pi * R_r^3 \quad \{VI.26\}$$

$$Vol_m = \frac{4}{3} * \pi * (R_p^3 - R_r^3) \quad \{VI.27\}$$

$$V_r = \frac{Vol_r}{Vol_m + Vol_r} \quad \{VI.28\}$$

En combinant les équations {VI.26}, {VI.27} et {VI.28}, il est possible d'exprimer la fraction volumique de renfort  $V_r$  en fonction de  $R_r$  et de  $R_p$  :

$$V_r = \left( \frac{R_r}{R_p} \right)^3 \quad \{VI.29\}$$

Le rayon de la particule enrobée se déduit par simple construction géométrique. Il s'agit de la somme du rayon du renfort et de l'épaisseur de la matrice ( $e_m$ ) :

$$R_p = e_m + R_r \quad \{VI.30\}$$

Ainsi en combinant les équations {VI.29} et {VI.30}, il est possible d'exprimer l'épaisseur de la matrice et le rayon de la particule enrobée :

$$e_m = R_r * \left( V_r^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) \quad \{VI.31\}$$

$$R_p = V_r^{-\frac{1}{3}} * R_r \quad \{VI.32\}$$

La Figure VI.21 illustre l'épaisseur d'enrobage et le rayon de la particule enrobée en fonction de la fraction volumique de renfort pour des rayons de renfort de 5, 10 et 15  $\mu m$ .

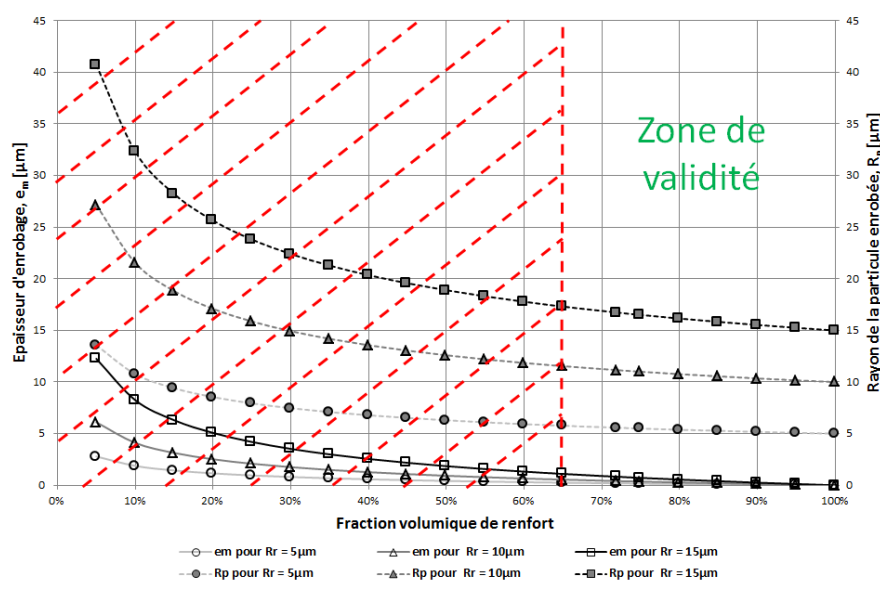
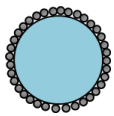


Figure VI.21: Épaisseur d'enrobage et rayon de la particule enrobée en fonction de la fraction volumique de renfort pour différents rayons de renfort (la zone hachurée est hors domaine de validité)

## VI.9.2 INCRUSTATION

### VI.9.2.1 Principe



Il s'agit d'une poudre réalisée par incrustation de fines particules dures d'une première poudre (**renfort**) à la surface de particules ductiles d'une seconde poudre (**matrice**) de plus grande taille. Cette poudre peut être réalisée au moyen d'une mécano-synthèse par attrition ou broyeur planétaire, consistant à mélanger à plus ou moins haute énergie, dans les proportions volumiques désirées, une poudre fine de dureté élevée avec une poudre grossière et ductile. Pour de plus hautes fractions volumiques de renfort, il convient alors de co-broyer par mécano-synthèse (« mechanical alloying » en anglais) sous de très hautes énergies ces deux mêmes poudres.

### VI.9.2.2 Limitations

La méthode d'incrustation demande l'emploi d'un renfort dont la morphologie est irrégulière. Cette morphologie permet aux particules dures de mieux pénétrer les particules ductiles et de s'y ancrer à la surface. La disposition du renfort en périphérie de la particule de matrice implique l'utilisation de petites particules de renfort dont la taille vis-à-vis de celle de la matrice dépendra de la fraction volumique de renfort souhaitée et de la dureté visée dans le cas où aucune dissolution du renfort ne s'opère dans la matrice liquide. La taille du renfort étant un paramètre limitant, la teneur en matrice ne peut que varier de moyenne à forte (au minimum 65% en volume de matrice).

Une telle technique permet d'obtenir une poudre dense imparfaitement sphérique et de composition légèrement hétérogène, de par un nombre plus ou moins variable de particules de renfort incrustées à la périphérie de chaque particule de matrice. Comme pour l'enrobage, il ne s'agit pas là d'une poudre « alliée » dont la composition serait considérée comme homogène, sauf si un intense broyage et malaxage mécanique s'opèrent entre ces deux poudres venant former un mélange intime.

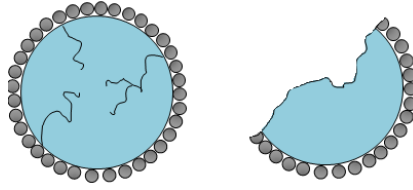


Figure VI.22: Fissuration probable du Si par le SiC lors de l'incrustation

Cette méthode d'incrustation demande à ce que la matrice soit ductile et est de ce fait inappropriée pour le cermet Si-SiC (Figure VI.22). Qui plus est, les propriétés optiques du renfort doivent être adaptées au rayonnement du laser Nd : YAG utilisé dans le cas présent, conférant à la poudre incrustée l'absorption en surface qu'il convient de mettre afin de fondre la matrice par conduction qu'elle soit absorbante ou non.

Une telle méthode de synthèse permet d'obtenir une plage de dureté de moyenne à forte avec pour seule limitation, la taille de la particule après incrustation qui doit rester dans les limites du procédé LBM ( $1\mu\text{m} \leq d_p = 2R_p \leq 20\mu\text{m}$ ). L'obtention d'une forte dureté demande à ce que la taille du renfort ( $d_r = 2R_r$ ) soit inférieure ou égale à  $2\mu\text{m}$ .

### VI.9.2.3 Configuration de la poudre

La définition de cette poudre passe par la détermination du nombre de particules de renfort pouvant être incrustées à la surface de la matrice dont le rayon est imposé. Pour cela, il est nécessaire d'exprimer la surface développée par la sphère de matrice ( $S_m$ ) de rayon  $R_m$ , grâce à l'équation {VI.33}.

$$S_m = 4 * \pi * R_m^2 \quad \{\text{VI.33}\}$$

En imposant, le rayon des particules de renfort ( $R_r$ ), il est possible de déterminer le nombre de particules ( $N_r$ ) pouvant être incrustées sur la profondeur d'un rayon à la surface enveloppe de la matrice, grâce à l'équation {VI.34}.

$$N_r = \frac{S_m}{\pi * R_r^2} \quad \{\text{VI.34}\}$$

A partir de la combinaison des équations {VI.33} et {VI.34}, le nombre de particules de renfort ( $N_r$ ) peut s'exprimer en fonction du rapport  $\frac{R_m}{R_r}$  :

$$N_r = 4 * \left(\frac{R_m}{R_r}\right)^2 \quad \{\text{VI.35}\}$$

Le rayon de la particule incrustée ( $R_p$ ) se déduit par simple construction géométrique à savoir :

$$R_p = R_m + R_r \quad \{\text{VI.36}\}$$

Il en résulte ainsi la possibilité de calculer la fraction volumique de renfort dans le cermet en reprenant sa définition donnée par l'équation {VI.28} et en posant  $Vol_r = \frac{4}{3} * \pi * N_r * R_r^3$  et  $Vol_m = \frac{4}{3} * \pi * R_m^3$  :

$$V_r = \frac{N_r * R_r^3}{R_m^3 + N_r * R_r^3} = \frac{N_r}{N_r + \left(\frac{R_m}{R_r}\right)^3} \quad \{\text{VI.37}\}$$

En combinant les équations {VI.35} et {VI.37}, la fraction volumique de renfort ( $V_r$ ) se simplifie et prend la forme suivante :

$$V_r = \frac{4}{4 + \left(\frac{R_m}{R_r}\right)} \quad \{\text{VI.38}\}$$

De ces différentes équations, il en résulte la possibilité de déterminer la fraction volumique de renfort ( $V_r$ ) et le nombre de particules ( $N_r$ ) de renfort pouvant être incrustées à la surface de la sphère de matrice en fonction du rapport  $\frac{R_m}{R_r}$ , (Figure VI.23).

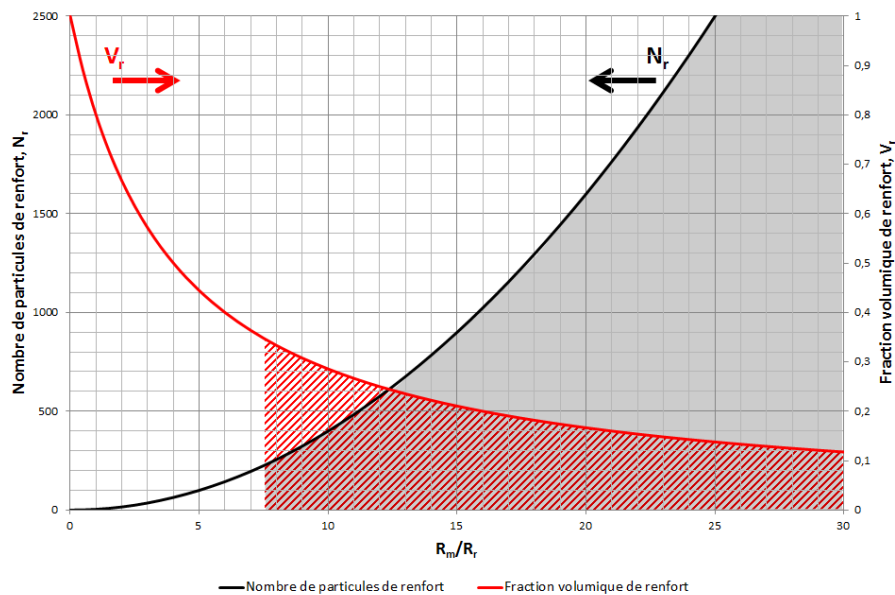
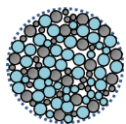


Figure VI.23: Fraction volumique et nombre de particules de renfort en fonction du rapport des rayons entre matrice et renfort (les zones grisée et hachurée constituent la zone de validité)

Néanmoins, ce modèle de détermination de la fraction volumique de renfort reste assez simple et repose sur plusieurs hypothèses : particules sphériques, profondeur d'incrustation égale au rayon de la particule de renfort et recouvrement maximale (sans espace libre) de la surface de la matrice par la surface des renforts. Il a donc été effectué des travaux complémentaires permettant de tenir compte de la sphéricité de la particule de matrice et surtout du nombre de contacts ou de plus proches voisins entre les particules de renfort.

### VI.9.3 AGGLOMERATION

#### VI.9.3.1 Principe



La poudre agglomérée est composée de plusieurs particules élémentaires, pouvant être métallique ou céramique, de différente taille, de forme et de composition chimique, à savoir dans le cas présent deux particules élémentaires, une métallique (**matrice**) et l'autre céramique (**renfort**).

Ces particules sont reliées (ou agglomérées) entre elles par un liant organique ou non organique formant une macro-particule. Ces macro-particules quasi-sphériques, obtenues par atomisation basse température ou « spray-drying » d'une barbotine, sont formées de particules disjointes tant

qu'une étape de consolidation par frittage n'a pas été entreprise. Cette étape de frittage permet d'éliminer l'essentiel du liant (déliantage) et de créer des ponts entre particules élémentaires.

### VI.9.3.2 Limitations

La méthode d'agglomération présente une souplesse que les deux autres techniques de synthèse n'offrent pas avec cependant les limitations du procédé LBM et les contraintes du cahier des charges à respecter. La morphologie du renfort peut ne pas être sphérique mais celle de la macro-particule doit l'être nécessairement.

Cependant, les particules de renfort doivent être de petites voire de moyennes tailles. Aussi, cette technique de synthèse de poudre convient à une large gamme de teneur en matrice ( $20\% < V_m < 65\%$ ).

S'il convient d'augmenter la taille du renfort à fraction volumique constant pour accroître la conductivité thermique du cermet, la technique d'enrobage sera plus appropriée que l'agglomération. La technique d'agglomération donne lieu à une poudre relativement homogène et sphérique mais non totalement dense.

La technique d'agglomération permet un lasage de la poudre même si la matrice utilisée est très réfléchissante, contrairement à l'enrobage où la matrice doit être nécessairement absorbante. La matrice peut être ductile ou non, autorisant l'agglomération pour la synthèse du Si-SiC dont la matrice Si est fragile ( $\approx 4.5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$ ). Une telle technique de synthèse permet d'obtenir une plage de dureté de moyenne à forte avec pour seule limitation la taille de la macro-particule qui doit rester dans les limites du procédé LBM ( $d_p \leq 20 \mu\text{m}$ ).

### VI.9.3.3 Configuration de la poudre

Il convient d'établir les nombres de particules de renfort ( $N_r$ ) et de matrice ( $N_m$ ) de la macro-particule en fonction de la fraction volumique ( $V_r$ ). Ces nombres de particules dépendent également des rapports entre rayon du renfort ( $R_r$ ), ou rayon de matrice ( $R_m$ ) et rayon de la macro-particule agglomérée ( $R_p$ ). Un autre paramètre intervient dans le décompte du nombre de particules de renfort et de matrice, il s'agit du nombre de coordination ( $n_c$ ). Ce nombre de coordination représente le nombre de contacts d'une particule d'un matériau donné avec les particules voisines d'un autre matériau (Figure VI.24).

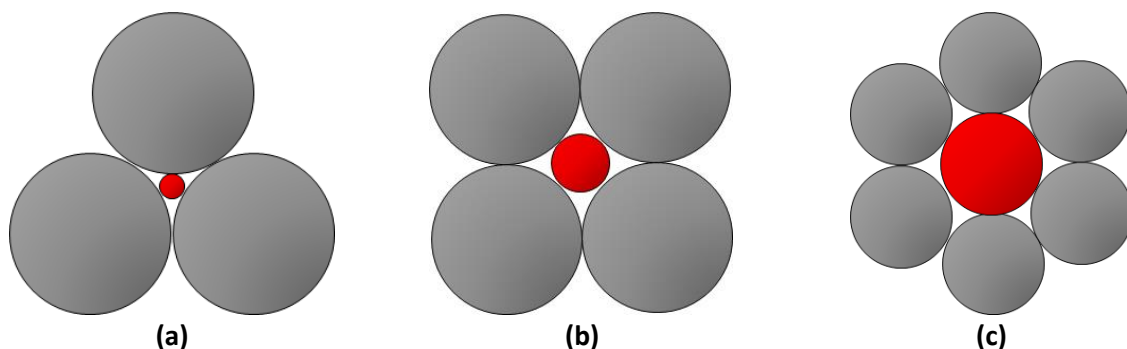


Figure VI.24: Nombre de coordination  $n_c$  pour un mélange homogène de deux poudres aux rayons dissemblables : (a)  $n_c=3$ , (b)  $n_c=4$  et (c)  $n_c=6$

Comme pour la poudre incrustée, il est possible de relier la fraction volumique de renfort du cermet après sa complète densification aux nombres de particules et aux rayons de la matrice et du renfort



(équation {VI.39}). De cette équation, il est possible d'exprimer le ratio du nombre de particule ( $N_m/N_r$ ) grâce à l'équation {VI.40}.

$$V_r = \frac{N_r * R_r^3}{N_r * R_r^3 + N_m * R_m^3} = \frac{1}{1 + \left(\frac{N_m}{N_r}\right) * \left(\frac{R_m}{R_r}\right)^3} \quad \{\text{VI.39}\}$$

$$\frac{N_m}{N_r} = \frac{V_r^{-1} - 1}{\left(\frac{R_m}{R_r}\right)^3} \quad \{\text{VI.40}\}$$

En définissant la densité relative ( $D_R$ ) de la macro-particule agglomérée (équation {VI.41}), en fonction de son volume théorique  $Vol_{th}$  supposé dense et son volume apparent  $Vol_{app}$ , il s'ensuit une expression en fonction de  $N_r$ ,  $R_r$ ,  $N_m$ ,  $R_m$  et  $R_p$  (équation {VI.42}).

$$D_R = \frac{Vol_{th}}{Vol_{app}} \quad \{\text{VI.41}\}$$

$$D_R = N_r * \left(\frac{R_r}{R_p}\right)^3 + N_m * \left(\frac{R_m}{R_p}\right)^3 \quad \{\text{VI.42}\}$$

La densité relative  $D_R$ , rend compte du volume de matière par rapport au volume de la macro-particule agglomérée laquelle contient de la porosité essentiellement ouverte (équation {VI.43}). La porosité  $P_0$  d'un mélange homogène de deux types de particules (matrice et renfort) de même taille ( $R_m = R_r$ ) est donnée par l'équation {VI.44} [53]. Il s'ensuit alors que la porosité et la densité relative est une fonction du nombre de coordination  $n_c$  (équation {VI.45})

$$D_R = 1 - P_0 \quad \{\text{VI.43}\}$$

$$P_0 = \frac{3 * n_c - 4}{n_c * (n_c - 1)} \quad \{\text{VI.44}\}$$

$$D_R = 1 - \frac{3 * n_c - 4}{n_c * (n_c - 1)} \quad \{\text{VI.45}\}$$

Ainsi en combinant l'équation {VI.42} avec l'équation {VI.40}, une expression de  $N_r$  et de  $N_m$  peuvent être établies en fonction de  $V_r$ ,  $R_r$ ,  $R_m$ ,  $R_p$  et  $D_R$  (et donc  $n_c$ ) (équations {VI.46} et {VI.47}).

$$N_r = \frac{V_r}{\left(\frac{R_r}{R_p}\right)^3} * D_R \quad \{\text{VI.46}\}$$

$$N_m = \frac{1 - V_r}{\left(\frac{R_m}{R_p}\right)^3} * D_R \quad \{\text{VI.47}\}$$

Grâce à ces différentes relations, il est possible d'établir un graphe montrant la dépendance de  $N_m$  ou  $N_r$  et  $\frac{N_m}{N_r}$  avec la fraction volumique de renfort  $V_r$  (Figure VI.25).

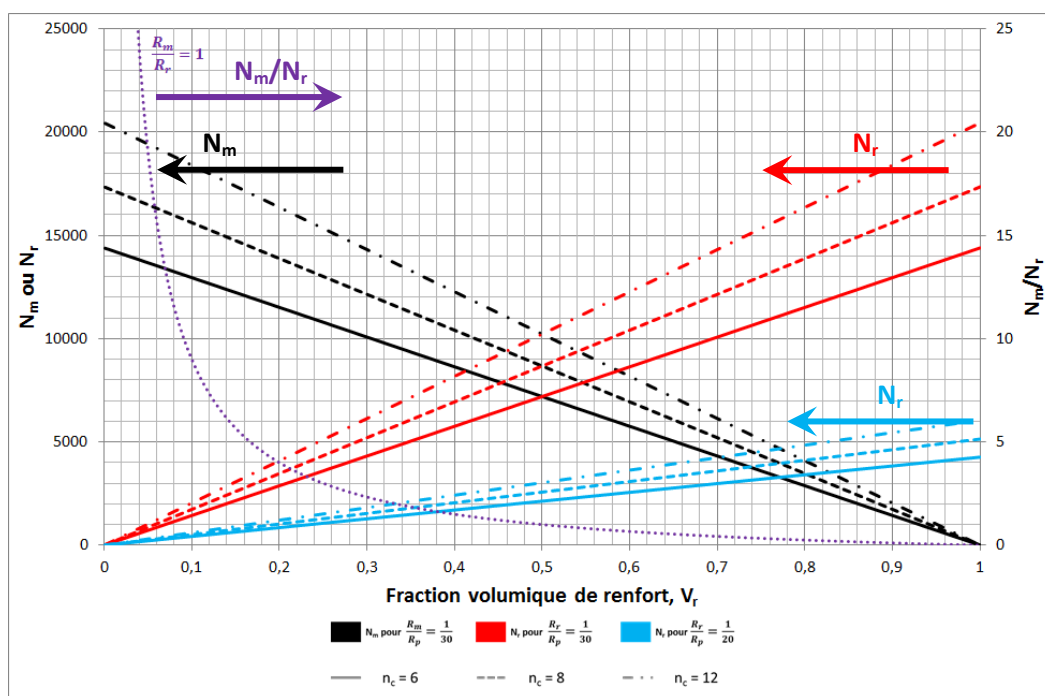


Figure VI.25: Nombre de particules de matrice, de renfort et leur rapport en fonction de la fraction volumique de renfort

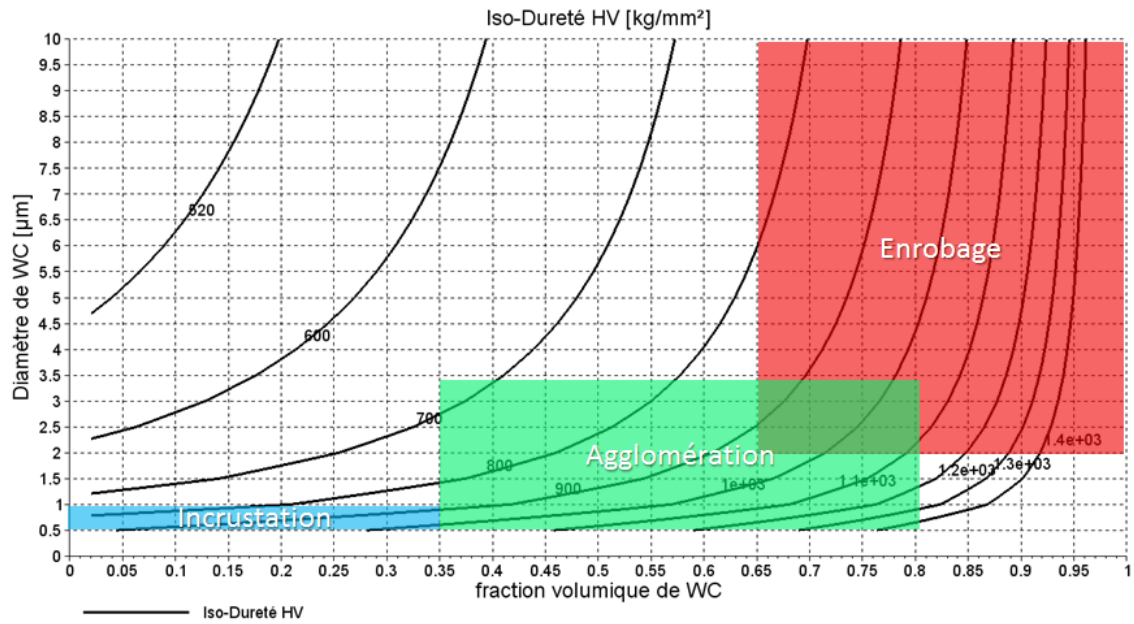
#### VI.9.4 CONCLUSIONS SUR LES POUDRES INNOVANTES

Grâce à l'établissement des différents modèles associés aux trois technologies d'élaboration des poudres retenues, il a été possible de définir leurs caractéristiques pour les 3 matériaux sélectionnés (Tableau VI-12). La Figure VI.26 rend compte de cartographies  $d_{WC}$ - $V_{WC}$  où figurent les iso-duretés et les iso-conductivités thermiques mais également les domaines d'influence de chaque méthode de synthèse de poudre (incrustation, agglomération et enrobage) pour le cermet WC-Co.

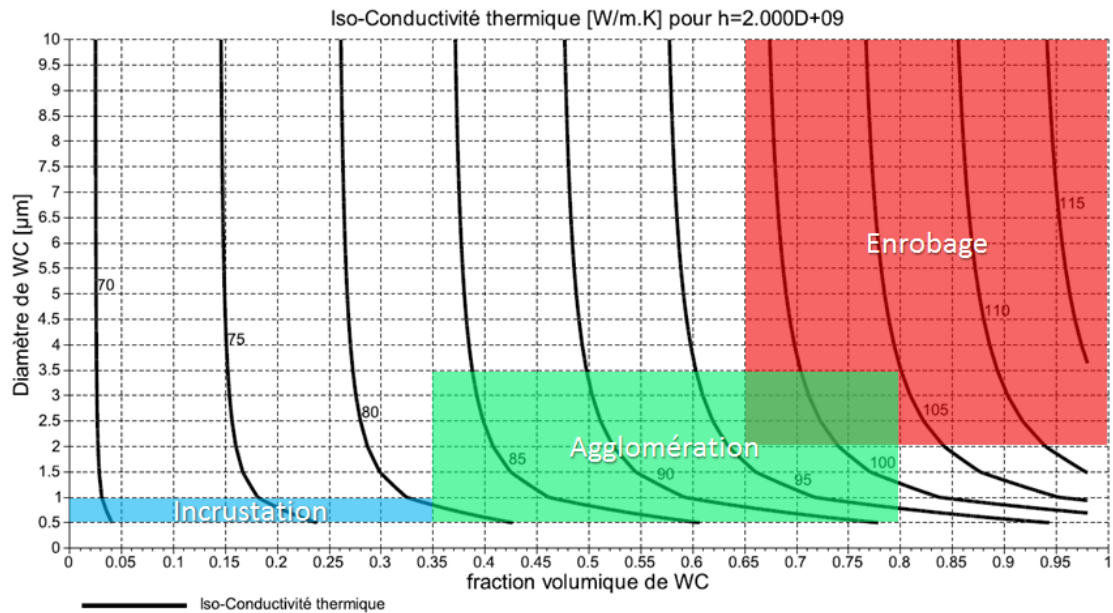
Tableau VI-12: Récapitulatif des différentes méthodes de synthèse de poudre pour les innovants

Techniques	WC-Co		WC-Cu		Si-SiC	
<b>Enrobage</b>	$V_r = 0,7$ $d_r \leq 10\mu m$ $e_m \leq 631nm$ $d_p \leq 11,3\mu m$	$V_r = 0,7$ $d_r \leq 5\mu m$ $e_m \leq 315nm$ $d_p \leq 5,6\mu m$	$V_r = 0,65$ $d_r \leq 10\mu m$ $e_m \leq 772nm$ $d_p \leq 11,5\mu m$	$V_r = 0,7$ $d_r \leq 5\mu m$ $e_m \leq 315nm$ $d_p \leq 5,6\mu m$	$V_r = 0,6$ $d_r \leq 15\mu m$ $e_m \leq 1392nm$ $d_p \leq 17,8\mu m$	$V_r = 0,6$ $d_r \leq 10\mu m$ $e_m \leq 928nm$ $d_p \leq 11,9\mu m$
<b>Incrustation</b>	$V_r = 0,45$ $d_r \leq 2\mu m$ $d_m \leq 10\mu m$ $d_p \leq 12\mu m$		$V_r = 0,45$ $d_r \leq 2\mu m$ $d_m \leq 10\mu m$ $d_p \leq 12\mu m$		Impossible matrice fragile	
<b>Agglomération</b>	$V_r = 0,80$ $d_r \leq 3\mu m$ $d_m \leq 1\mu m$ $d_p \leq 20\mu m$	$V_r = 0,75$ $d_r \leq 3\mu m$ $d_m \leq 1\mu m$ $d_p \leq 20\mu m$	$V_r = 0,65$ $d_r \leq 1\mu m$ $d_m \leq 1\mu m$ $d_p \leq 20\mu m$	$V_r = 0,70$ $d_r \leq 1\mu m$ $d_m \leq 1\mu m$ $d_p \leq 20\mu m$	$V_r = 0,35$ $d_r \leq 3\mu m$ $d_m \leq 1\mu m$ $d_p \leq 20\mu m$	$V_r = 0,4$ $d_r \leq 3\mu m$ $d_m \leq 1\mu m$ $d_p \leq 20\mu m$

Face à des problèmes techniques ou administratifs, il n'a pas été possible de réaliser l'ensemble des poudres. En effet, suite à un problème de temps, il a été nécessaire (1) de faire appel à un fournisseur extérieur au projet pour la synthèse de poudres agglomérées et (2) d'abandonner les poudres incrustées.



(a)



(b)

Figure VI.26: Cartographies  $d_{WC}-V_{WC}$  où figurent les iso-duretés (a) et les iso-conductivités thermiques (b) avec les domaines d'influence de chaque méthode de synthèse de poudre pour le cermet WC-Co ( $\lambda_{Co} = 69 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\lambda_{WC} = 130 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $h_c = 2 \cdot 10^9 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )

La poudre de Co-WC agglomérée se trouvant dans le commerce, il a été décidé d'acheter une poudre dont la composition et la granulométrie répondaient sensiblement au cahier des charges de la poudre. Il s'agit de la poudre WC-17Co Metco 73SF-NS de la société Oerlikon dont la composition (définie par  $V_v$ ) et la granulométrie (définie par  $d_p$ ) sont présentées au paragraphe VI.10.3.

De plus la société Oerlikon devait réaliser une poudre Cu-WC agglomérée. Après de longues négociations, Oerlikon a refusé de faire cette poudre agglomérée, son développement ne rentrant plus dans les nouveaux objectifs économiques imposés par la direction.

Enfin, la réalisation de la poudre Si-SiC enrobée, nécessitant un développement coûteux d'une poudre sphérique de SiC, cette poudre a été abandonnée. La réalisation de la poudre a été estimée à 10 000€ par la société Tekna.

Ainsi, seuls 2 matériaux, le Cu-WC et le Co-WC, ont été regardés. Le Cu-WC était disponible uniquement sous une forme enrobée alors que le Co-WC, était sous une forme enrobée et agglomérée.

### VI.10 ETUDES DES POUDRES INNOVANTES

#### VI.10.1 POUDRES DE BASE POUR ENROBAGE

Les paragraphes précédents ont permis de définir les poudres innovantes en liaison avec leurs techniques de synthèse afin de répondre au cahier des charges imposé par CEMA. Les deux techniques d'élaboration privilégiées ici sont l'enrobage et l'agglomération.

L'élaboration de poudres enrobées par la société LIFCO, partenaire du projet, a nécessité l'approvisionnement en poudres dites de base. Ces poudres, ayant servi à la synthèse des innovants par enrobage, sont issues du commerce et sont vendues sous la dénomination suivante (Tableau VI-13) :

Tableau VI-13: Fournisseur des poudres pour la synthèse des innovants par enrobage

Nom	Type	Fournisseur
Cu [MT100]	Cuivre	Neo Chimie
Co [6104]	Cobalt	Eurotungstène
WC [5722]	Carbure de tungstène	Eurotungstène
WC [5522]	Carbure de tungstène	Eurotungstène

Le choix des poudres de WC s'est porté sur des poudres de forme irrégulière (Figure VI.28.c. et d.) de la société Eurotungstène et non sur des poudres sphériques de chez Tekna [54] et Technogénia [55] (Figure VI.27). La raison principale de ce choix est qu'il s'agit de poudres constituées majoritairement de  $W_2C$  et non de WC, modifiant considérablement les propriétés de dureté et de conductivité thermique du renfort.

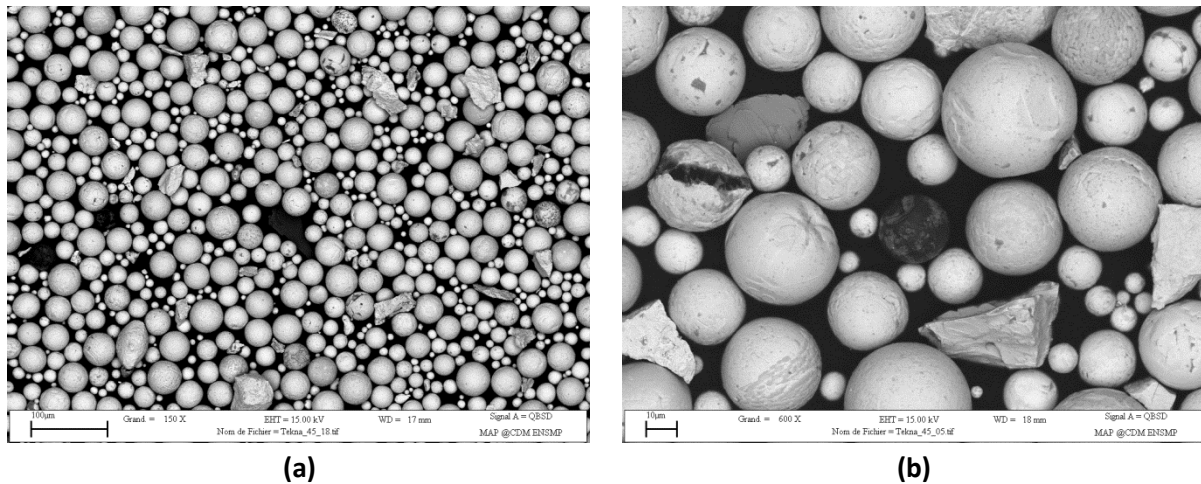


Figure VI.27: Poudre de WC de la société Tekna (poudre Tekna 45) observée au MEB en mode électrons retro-diffusés (a) grossissement X150 et (b) grossissement X600

Afin d'appréhender l'effet des poudres de base sur l'élaboration par enrobage des innovants, une étude préalable de ces poudres a été effectuée. C'est essentiellement la morphologie et la répartition granulométrique des renforts et matrices qui ont été regardées.

#### VI.10.1.1 Granulométrie

Comme montré dans le Chapitre III, l'étude des poudres commence par un contrôle de la répartition granulométrique au granulomètre laser. Pas moins de 20 mesures ont été effectuées afin d'en déduire une dispersion sur les valeurs mesurées. Les résultats sont présentés en Tableau VI-14.

Tableau VI-14: Granulométrie sur 20 mesures, de la poudre Cu[MT100], Co[6104], WC[5522] et WC [5722]

Granulométrie	Cu [MT100]	Co [6104]	WC [5522]	WC [5722]
$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$0,13 \pm 0,00$	$4,41 \pm 0,09$	$3,26 \pm 0,07$	$3,02 \pm 0,08$
$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$7,90 \pm 0,02$	$11,40 \pm 0,11$	$7,12 \pm 0,32$	$8,93 \pm 0,29$
$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$17,40 \pm 0,05$	$23,40 \pm 0,58$	$14,30 \pm 0,62$	$16,5 \pm 0,64$

A partir des mesures granulométriques effectuées sur les deux poudres de carbure de tungstène (WC[5522] et WC[5722]), on est en mesure de prédire l'épaisseur de l'enrobage de cobalt et de cuivre d'après l'équation {VI.31}. Ainsi, pour une fraction volumique de renfort de 70%, l'épaisseur de cuivre sur WC[5522] variera entre 205 et 902 nm, tandis que l'épaisseur de cobalt sur WC[5722] variera au moins de 190 à 1 040nm, pour une même valeur de  $V_r$ . Pour le respect des fractions volumiques du renfort WC indiquées en Tableau VI-12, les épaisseurs de cuivre ou de cobalt ne devraient pas dépasser les  $1\mu\text{m}$  d'épaisseur pour le diamètre  $d_{WC}$  envisagé (Tableau VI-15).

Tableau VI-15: Exemple d'épaisseur de cuivre enrobant un diamètre de WC donné pour assurer un  $V_r$  de 70%

WC-20Cu (%massique)	$d_{WC}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Epaisseur $e_m$ de Cu [nm]
1	5	315
2	10	631
3	15	947

#### *VI.10.1.2 Observations morphologiques*

A partir d'observations au MEB, il est possible d'en déduire la morphologie des poudres de base. Concernant la poudre de cuivre (Figure VI.28.(a)) sa morphologie dendritique souligne qu'elle est obtenue par électrolyse fournissant une haute pureté de cuivre. Les particules sont allongées dans la direction de la croissance dendritique. Ainsi, les particules de Cu sont fortement élancées et présentent l'avantage de ne pas former des agrégats. Une rare présence de particules irrégulières non dendritiques est parfois observée au sein des particules dendritiques.

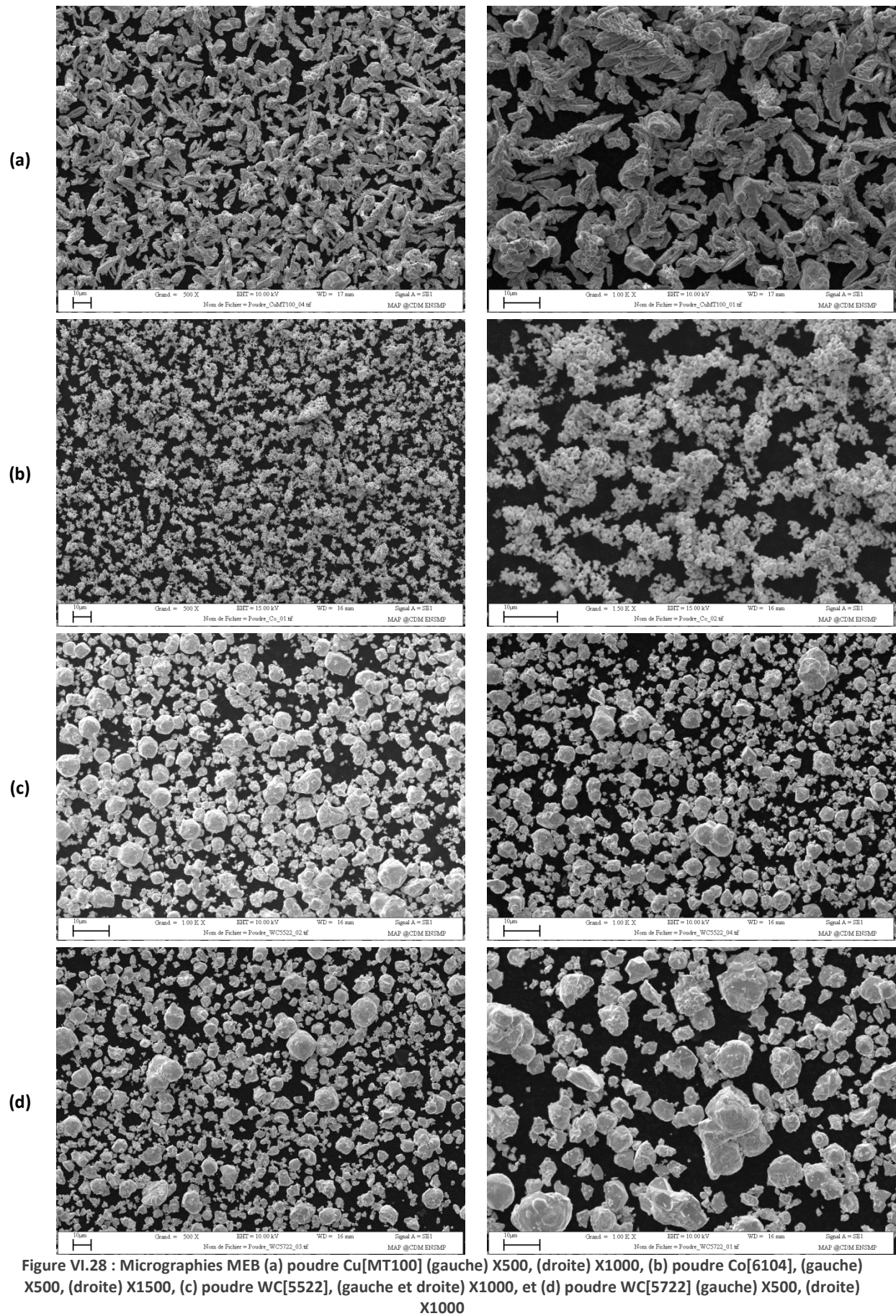
La poudre de cobalt présente des agrégats formés de fines particules sphériques de l'ordre de  $1\mu\text{m}$  (Figure VI.28.(b)). Il est fort probable que cette poudre de Co soit obtenue par réaction chimique et non par électrolyse : réduction d'un oxyde par un gaz ou précipitation d'un solide à partir de la réduction d'une solution aqueuse ou organique. Quoi qu'il en soit, le granulomètre laser détecte les agglomérats et non les fines particules.

Les poudres de carbure de tungstène, WC[5522] (Figure VI.28.(c)) et WC[5722] (Figure VI.28.(d)), sont formées de particules irrégulières, non agrégées et dont la taille varie entre 1 et  $20\mu\text{m}$ . Les observations au MEB confirme que la poudre [5722] présente une taille moyenne un peu plus importante que celle numérotée [5522].

La non sphéricité des poudres de WC va très certainement impacter la qualité de l'enrobage, l'homogénéité et la porosité du lit de poudre. Rappelons que la compacité du lit de poudre est dépendante de la taille moyenne des particules, de leur forme et de la répartition granulométrique.

Le carbure de tungstène est habituellement synthétisé à partir d'une poudre de tungstène métallique mélangée au carbone solide (noir de fumée, graphite, etc). L'ensemble est déposé dans une nacelle en graphite puis porté entre 1 500 et 2 000°C en four graphite sous flux d'hydrogène. Le tungstène métallique est issu de la réduction par  $\text{H}_2$  du paratungstate d'ammonium (APT) de formulation  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{N}_{12}\text{O}_{42}].x\text{H}_2\text{O}$  ou de l'acide tungstique ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) [56], [57].







## VI.10.2 POUDRES ENROBÉES

### VI.10.2.1 Caractéristiques dimensionnelles

Les poudres enrobées des cermets WC-20Cu et WC-20Co sont constituées d'un cœur en carbure de tungstène (renfort) enrobé d'une couche mince de cuivre ou de cobalt (matrice) déposée par PVD en lit fluidisé (Figure VI.29). L'épaisseur de matrice nécessaire à l'obtention d'une poudre conforme au cahier des charges a été précédemment calculée (Tableau VI-12 et Tableau VI-15).



Figure VI.29: Représentation schématique d'une poudre enrobée dont le cœur est en WC (noir) et la peau en Cu (orange)

Deux lots de chaque cermet ont été fournis par LIFCO : un lot de 90g pour le contrôle de la poudre et un lot de 500g pour les essais de fusion laser. Ces deux premiers lots ont été suffisants pour amorcer l'étude de fusion de lits de poudre sous faisceau laser et donner des directives pour la suite d'un futur projet.

Le Tableau VI-16 et Tableau VI-17 permettent de répertorier les granulométries ( $d_p$ ) des deux poudres enrobées, WC-20Cu et WC-20Co pour chaque lot.

Tableau VI-16: Granulométrie de la poudre enrobée WC-20Cu et WC-20Co, lot de 90g

Diamètre [ $\mu\text{m}$ ]	WC-20Cu	WC-20Co
$d_{10}$	0,03	14,40
$d_{50}$	3,95	33,20
$d_{90}$	9,27	64,10

Tableau VI-17: Granulométrie de la poudre enrobée WC-20Cu et WC-20Co enrobée, lot de 500g

Diamètre [ $\mu\text{m}$ ]	WC-20Cu	WC-20Co
$d_{10}$	3,70	8,36
$d_{50}$	7,85	21,50
$d_{90}$	20,00	54,00

Pour une fraction massique de cuivre ou de cobalt de 20% (soit 30% en volume), les épaisseurs d'enrobage devraient rester inférieures au micron pour des diamètres de WC inférieurs à  $15\mu\text{m}$ , comme il a été indiqué dans le Tableau VI-15. Ainsi, si la poudre de WC ne s'agrége pas lors de l'enrobage, il est possible de prédire l'épaisseur de matrice ( $e_m$ ) et la taille du renfort ( $d_r$ ) pour les différentes valeurs de  $d_p$  de chaque lot des deux poudres enrobées. Dans le cas présent, on présuppose donc que la fraction volumique de renfort  $V_r$  est de 70% pour les différentes valeurs de  $d_p$  mesurées au granulomètre laser, lesquelles figurent dans le Tableau VI-16 et Tableau VI-17.

Le calcul de  $d_r$  et de  $e_m$  repose sur les équations suivantes :

$$d_r = d_p * V_r^{\frac{1}{3}} \quad \{\text{VI.48}\}$$

$$e_m = \frac{d_p}{2} * (1 - V_r^{\frac{1}{3}}) \quad \{\text{VI.49}\}$$

Tableau VI-18: Evaluation de l'épaisseur de matrice et du diamètre du renfort pour les poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co de LIFCO pour  $V_r=0,7$

Lot		$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_r$ [ $\mu\text{m}$ ]	$e_m$ [ $\mu\text{m}$ ]
WC-20Cu (Lot 90g)	$d_{10}$	0,03	0,0270	0,0017
	$d_{50}$	3,95	3,51	0,22
	$d_{90}$	9,27	8,23	0,52
WC-20Co (Lot 90g)	$d_{10}$	14,40	12,79	0,81
	$d_{50}$	33,20	29,48	1,86
	$d_{90}$	64,10	56,91	3,59
WC-20Cu (Lot 500g)	$d_{10}$	3,70	3,29	0,21
	$d_{50}$	7,85	6,97	0,44
	$d_{90}$	20,00	17,76	1,12
WC-20Co (Lot 500g)	$d_{10}$	8,36	7,42	0,47
	$d_{50}$	21,50	19,09	1,21
	$d_{90}$	54,00	47,95	3,03

Des résultats du Tableau VI-18, on en déduit que seul le cermet WC-20Cu (lot 500g) respecte le CdC poudre par rapport à la répartition granulométrique mesurée du WC[5522]. Concernant le cermet WC-20Co, le CdC n'est pas respecté. Il se peut que le WC[5722] se soit agrégé lors de l'enrobage de cobalt ou que la fraction volumique de renfort est bien plus faible que 0,7.

#### VI.10.2.2 Observations au MEB des poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co

L'observation au MEB des poudres enrobées après polissage et étalement sur scotch double face, révèle de nombreuses informations relatives à la morphologie, l'épaisseur, le taux de recouvrement de l'enrobage, la qualité de l'interface et les éventuels agrégats de WC formés.

##### VI.10.2.2.1 Poudres déposées sur ruban adhésif

Les micrographies prises au MEB en électrons rétrodiffusés (Figure VI.30) permettent de distinguer les particules de WC et le revêtement de Cu pour les 2 lots de la poudre enrobée WC-20Cu. Certaines particules de WC du premier lot de 90g, ne sont pas complètement recouvertes de Cu. Le revêtement de cuivre est le plus souvent constitué de fines particules sphériques sub-microniques réparties de manière aléatoire à la surface du WC (Figure VI.30.b).

Le second lot de 500g présente un enrobage amélioré des carbures de tungstène par le cuivre. La totalité de la surface de ces particules de WC sont recouvertes de Cu, laissant entrevoir un aspect granuleux de la surface (Figure VI.30.d).

Toutefois, il peut être observé des excroissances géométriques à la surface de la couche de cuivre, recouvrant certaines particules de WC du lot de 500g (Figure VI.30.e et .f). Ces fines plaquettes polygonales de Cu se forment très certainement durant la phase finale du procédé de dépôt en phase vapeur où les conditions peuvent avoir été modifiées, laissant apparaître des cristaux à la surface du cuivre.

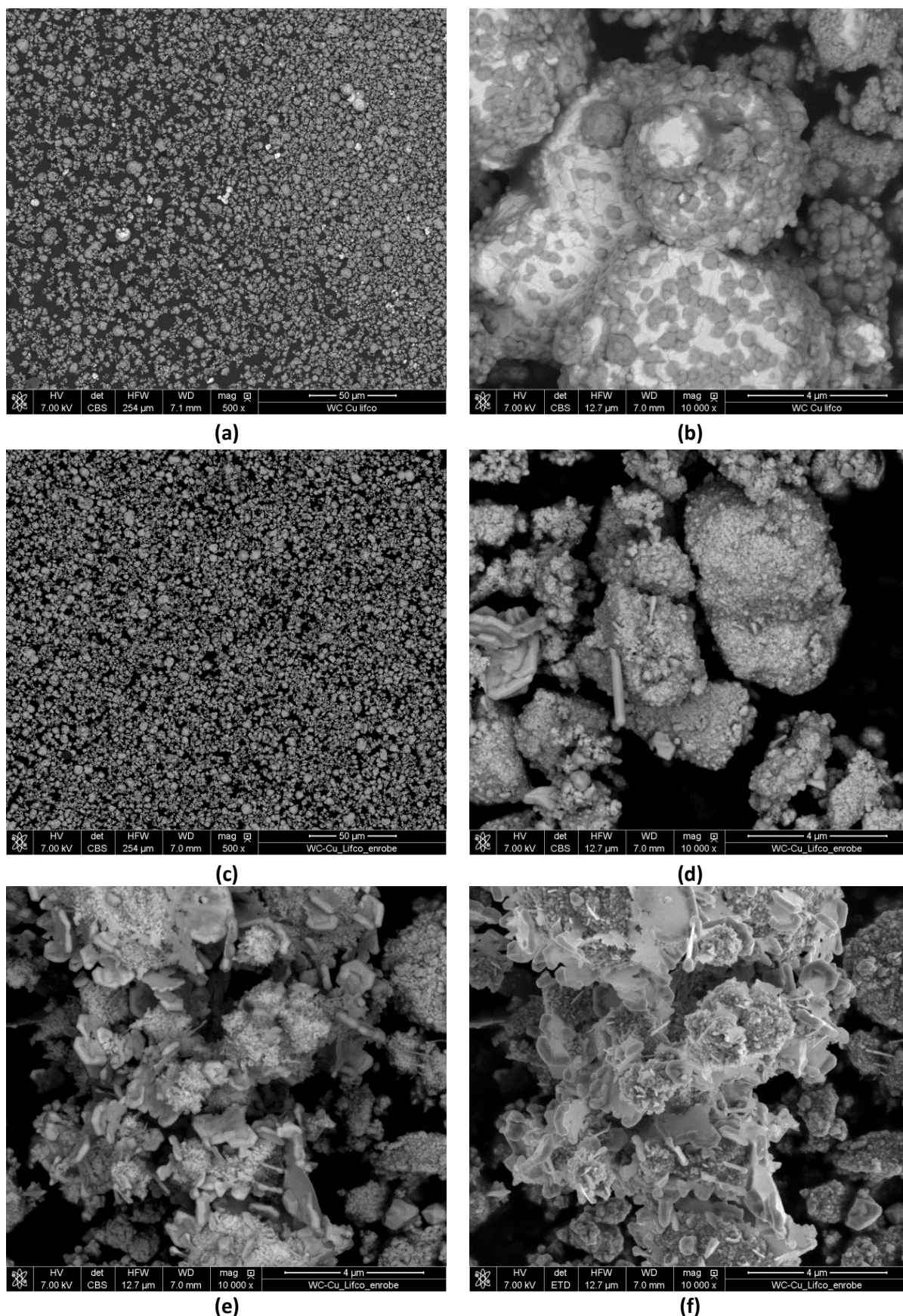


Figure VI.30 : Observation au MEB en mode rétrodiffusé de la poudre enrobée WC-20Cu du lot de 90g : (a) grossissement 500X, (b) grossissement 10 000X et du lot de 500g, (c) grossissement 500X, (d) et (e) grossissement 10 000X et observation au MEB en électrons secondaires des plaquettes de Cu (f) grossissement 10 000X

Les micrographies prises au MEB en électrons rétrodiffusés (Figure VI.31) mettent en évidence les particules de WC et le revêtement de Co pour les 2 lots de la poudre enrobée WC-20Co. Les Figure VI.31.a et Figure VI.31.b, mettent en avant les défauts constatés sur la poudre du lot de 90g. La Figure VI.31.a révèle que la poudre s'est agrégée, en plus de présenter de nombreux défauts d'enrobage.

Ces agrégats résultent de l'enrobage par le Co[6104] car ils ne se produisent pas avec le Cu. La formation de ces agrégats explique l'écart de granulométrie mesuré au granulomètre laser entre la poudre de base WC[5722] (Tableau VI-14) et la poudre enrobée WC-20Co (Tableau VI-18).

Contrairement à la poudre enrobée WC-20Cu, certains défauts d'enrobage de la poudre de WC-20Co sont liés à la fracturation de la couche de cobalt, comme montré en Figure VI.31.b., en plus du défaut de recouvrement (Figure VI.31.d).

Afin de solutionner éventuellement le problème d'agrégats du lot de 90g, un essai de tamisage, au tamis 20 $\mu$ m, a été effectué. Il en résulte une désagrégation conduisant à une modification de la granulométrie, comme constaté en Tableau VI-19 et Figure VI.31.c. Néanmoins, l'ensemble des agrégats n'ont pu être complètement séparés.

**Tableau VI-19: Granulométrie de la poudre enrobée WC-20Co du lot de 90g après tamisage au tamis de 20 $\mu$ m**

Granulométrie		Avant tamisage	Après tamisage
WC-20Co (lot 90g)	d <sub>10</sub> [ $\mu$ m]	14,40	6,66
	d <sub>50</sub> [ $\mu$ m]	33,20	12,54
	d <sub>90</sub> [ $\mu$ m]	64,10	21,74

Les Figure VI.31.e et Figure VI.31.f montrent la poudre enrobée WC-20Co du lot de 500g. Bien que les conditions utilisées pour synthétiser la poudre soient différentes, la formation d'agrégats et la présence de défauts d'enrobage existent toujours. Il s'agit plus d'anomalies de dépôt, qu'une fracturation et décollement de la couche d'enrobage. Un défaut, assimilé à un dégagement gazeux lors de l'enrobage, a pu être constaté (Figure VI.31.e).

Ainsi pour la poudre enrobée WC-20Co, une étape de tamisage au tamis de 20 $\mu$ m a été faite avant d'entreprendre une étude de fusion laser.

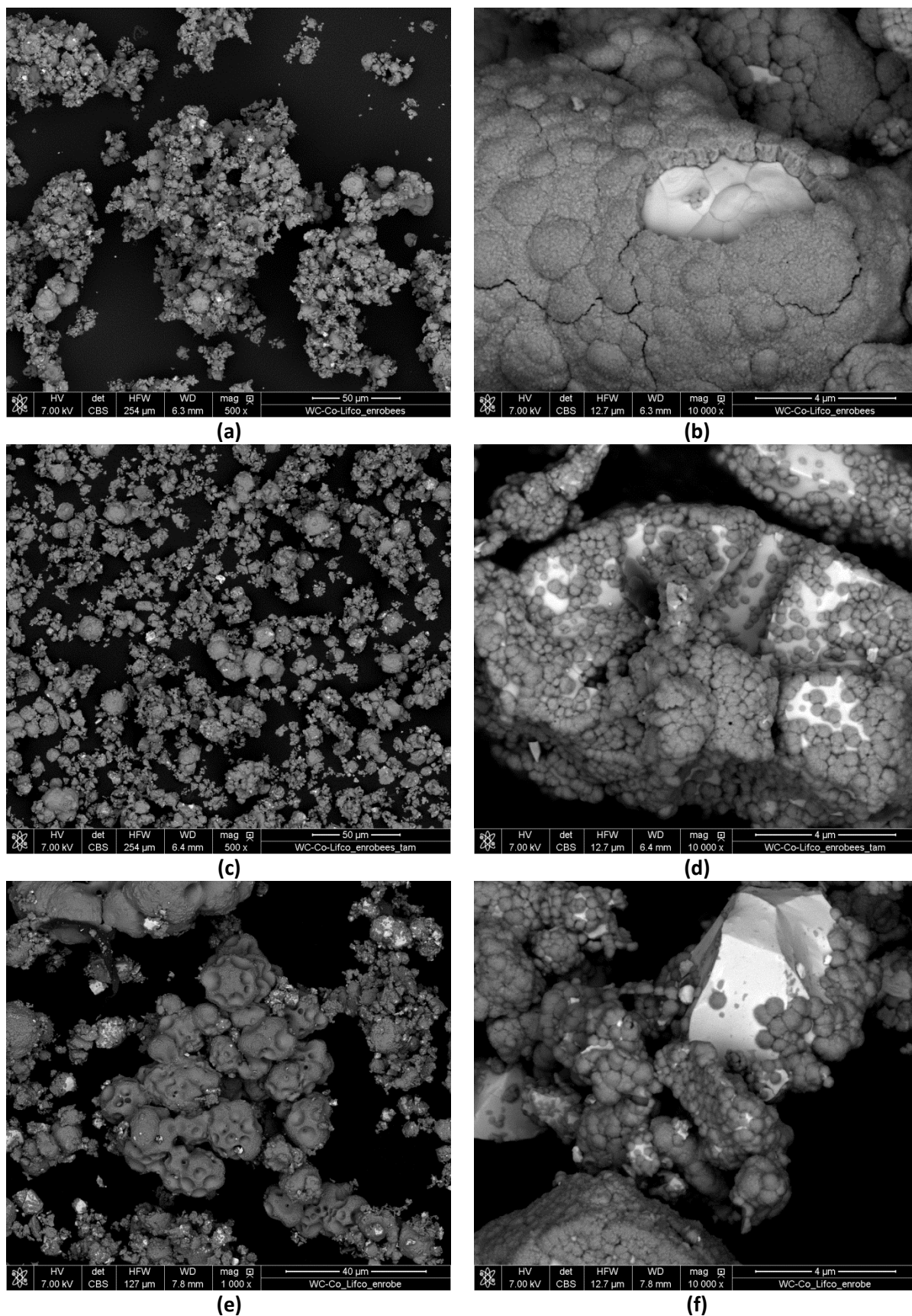


Figure VI.31 : Observation au MEB en mode rétrodiffusé de la poudre enrobée WC-20Co du lot de 90g, sans tamisage (a) grossissement 500X, (b) grossissement 10 000X, puis avec tamisage (c) grossissement 500X, (d) grossissement 10 000X et du lot de 500g sans tamisage, (e) grossissement 1 000X, (f) grossissement 10 000X

### VI.10.2.2.2 Poudres enrobées de résine puis polies

Le polissage des deux poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co de LIFCO permet d'apprécier avec une dispersion non négligeable l'épaisseur d'enrobage. En effet, il est difficile d'évaluer la hauteur à laquelle a été fait le polissage, d'autant plus que les poudres de WC utilisées ne sont pas sphériques mais de forme irrégulière et qu'elles ne sont pas toutes iso-dimensionnelles. Ainsi, il est fort probable qu'il y ait une variation d'épaisseur d'enrobage sur le plan de polissage, comme illustré en Figure VI.32.

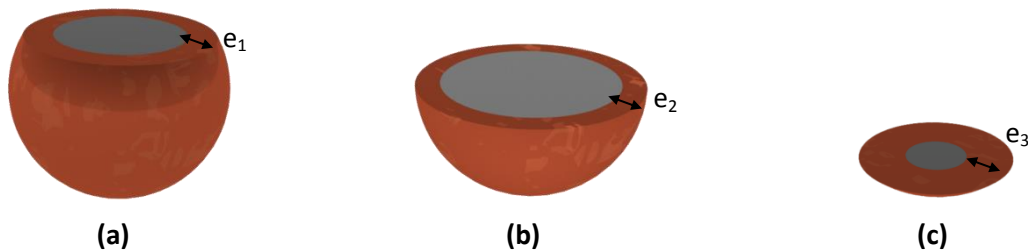


Figure VI.32: Différentes épaisseurs d'enrobage ( $e_1$ ,  $e_2$ ,  $e_3$ ) à différentes hauteurs de coupe d'une poudre enrobée de résine et polie : (a) coupe haute, (b) coupe milieu et (c) coupe basse tel que  $e_2 < e_1 < e_3$

La Figure VI.33 montre clairement une différence d'épaisseur d'enrobage pour les deux lots de chaque poudre enrobée WC-20Cu et WC-20Co. Pour les deux lots de la poudre enrobée WC-20Cu (Figure VI.33.a. et b.), il est constaté la présence de différentes épaisseurs d'enrobage.

Pour la poudre enrobée de WC-20Co, il est constaté un décollement de l'enrobage de cobalt, pour le lot de 90g (Figure VI.33.c.), comme cela était déjà le cas lors des observations de la poudre déposée sur ruban adhésif, soulignant la faible interface entre WC et Co.

Le lot de 500g ne présente toutefois pas ce défaut de décollement interfacial. La différence de conditions d'enrobage entre ces deux lots a donc permis, en plus de diminuer les défauts d'enrobage, de conférer à la couche de cobalt une meilleure adhérence avec le carbure.

Les mesures, effectuées sur les particules (Tableau VI-18), montrent clairement la différence d'épaisseur d'enrobage. Il est donc difficile d'établir, par simple mesure d'épaisseur, la réelle fraction volumique (ou fraction massique) de matrice et ainsi vérifier si la composition de la poudre est respectée. Tout calcul fait, on peut facilement montrer que la fraction volumique de matrice est loin de valoir 30%, on est plus entre 55 et 100%.

Ainsi, dans le but de mieux contrôler la composition de la poudre, il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques de contrôle plus volumiques. Ces techniques (pycnomètre à hélium et ATD) seront vues dans la suite de ce chapitre.



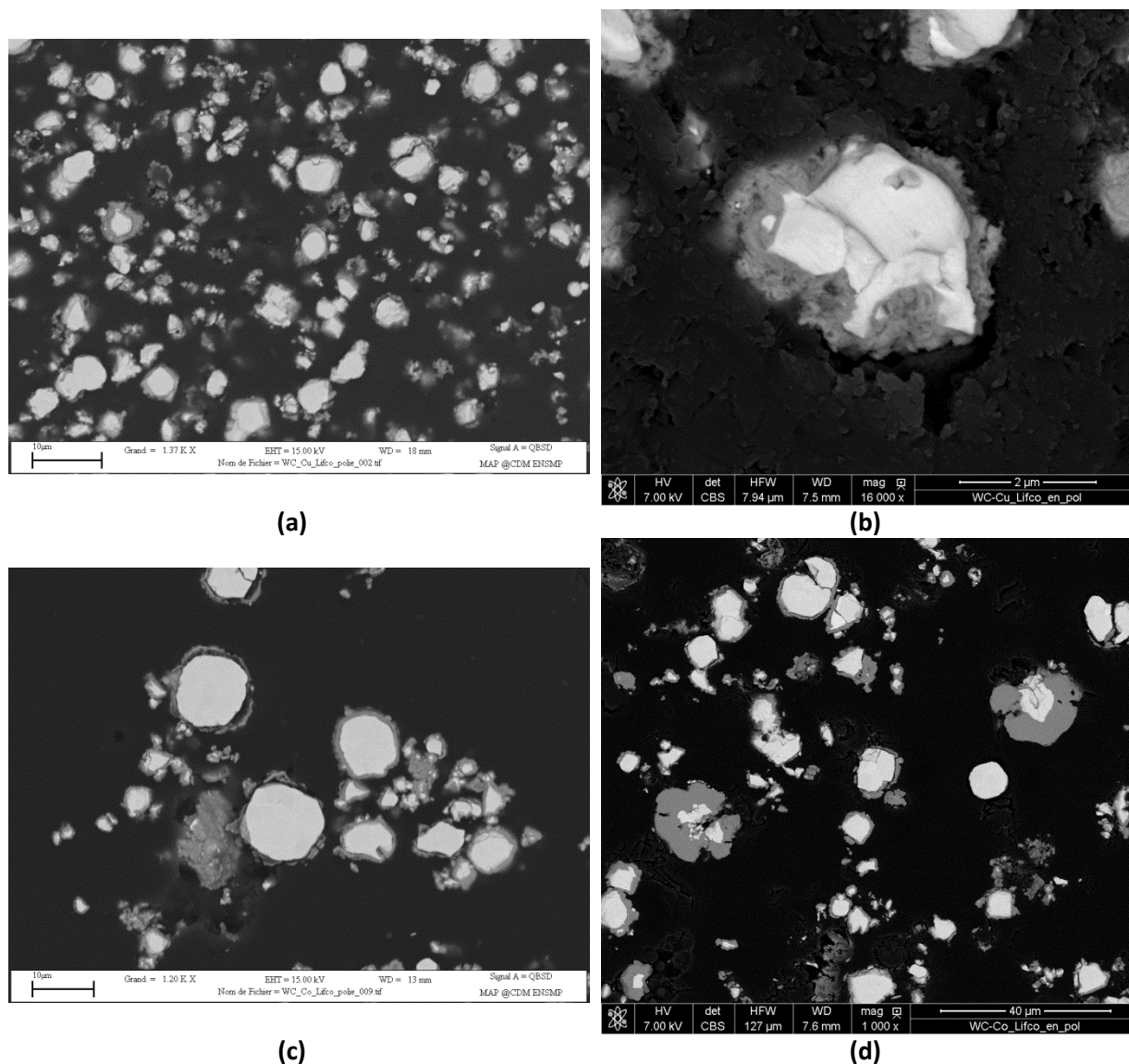


Figure VI.33: Différentes épaisseurs d'enrobage observées sur une poudre WC-20Cu enrobée de résine et polie du lot de 90g (a) et de 500g (b) et sur une poudre WC-20Co enrobée de résine et polie du lot de 90g (c) et de 500g (d)

Tableau VI-20: Evaluation de la fraction volumique de matrice  $V_m$  par mesure de l'épaisseur d'enrobage  $e_m$  et du diamètre du renfort  $d_{WC}$ , en considérant un renfort sphérique

Lot	$e_m$ [ $\mu m$ ]	$d_{WC}=d_r$ [ $\mu m$ ]	$V_m$ [%]
WC-20Cu (Lot de 90g)	0,634	2,792	67,5
	0,337	2,123	56,3
	0,864	4,858	59,9
WC-20Co (Lot de 500g)	6,123	6,078	96,3
	8,340	2,005	99,9
	9,207	4,251	99,3

### VI.10.2.3 Intervalles de fusion et de solidification

Il a été vu dans le Chapitre III que, l'analyse thermique différentielle (ATD) sous argon à 3l/h permet de repérer les transformations métallurgiques et changements d'état d'un matériau, lors d'une chauffe et d'un refroidissement avec toutefois une vitesse bien plus lente que celle induite par le laser. Il sera recherché prioritairement les températures de début et de fin de fusion et de solidification des cermets et de leurs matrices. La connaissance de la fraction volumique de matrice



présente dans les poudres enrobées par LIFCO demande la réalisation d'ATD des matrices seules. Pour la matrice cuivre, un Cu-ETP pur à plus de 99.90% est utilisé et pour la matrice cobalt, la poudre de Co[6104] de la société Eurotungstène est utilisée. La Figure VI.34 représente les premiers cycles des thermogrammes (thermogrammes complets en Annexe E) obtenus pour les 4 matériaux (Cu-ETP, WC-20Cu, Co[6104] et WC-20Co). Ces courbes permettent d'établir l'intervalle de fusion (IF) et de solidification (IS) de chaque matériau. Ces informations sont récapitulées dans le Tableau VI-21.

Pour le Cu-ETP (Figure VI.34.a. et b.), le pic endothermique au chauffage, caractérisant le passage de l'état solide à l'état liquide, indique un solidus à 1 070°C et un liquidus à 1 120°C, soit un intervalle de fusion de 50°C. Quant au pic exothermique observé au refroidissement et traduisant le passage de l'état liquide à l'état solide du matériau, le liquidus se situe vers 1 078°C et le solidus vers 1 030°C. L'intervalle de solidification est alors de 48°C, soit du même ordre de grandeur que l'intervalle de fusion.

Le thermogramme de la poudre enrobée WC-20Cu de LIFCO (Figure VI.34.c. et d.), montre la présence au chauffage de 2 pics endothermiques l'un de 1 072°C à 1 095°C qui persiste au second chauffage et l'autre de 1 095°C à 1 114°C qui en est exempt (Annexe E). Le pic exothermique observé au refroidissement s'étend de 1 082°C à 1 060°C. Il s'ensuit vraisemblablement un intervalle de fusion de 42°C, soit du même ordre de grandeur que celui du Cu-ETP. Inversement l'intervalle de solidification n'est que de 22°C, moitié moins important que l'intervalle de fusion. Il se pourrait qu'au premier chauffage, le cuivre réagisse avec le creuset alumine engendrant un second pic endothermique après la fusion du Cu.

Le thermogramme du Co[6104] pur (Figure VI.34.e. et f.), possède un premier pic endothermique à la chauffe, s'étendant de 1 485°C à 1 505°C, soit un intervalle de fusion de 20°C. Le second pic exothermique observé au refroidissement s'étend de 1 345°C à 1 335°C et est donc deux fois moins large que le premier pic. Contrairement à toutes les autres poudres, ce pic exothermique de forte amplitude est fortement retardé en température, traduisant un phénomène de surfusion lié au retard de germination du solide.

Pour la poudre enrobée WC-20Co de LIFCO (Figure VI.34.g. et h.), le pic endothermique intervient à bien plus basse température, soit 155°C plus bas que pour la poudre de cobalt pur. Signalons qu'il existe une réaction eutectique entre le WC et le Co à partir de 1 320°C. Le liquide n'est plus alors constitué que de Co mais contient du W et du C dissous, rendant la fraction volumique de liquide du cermet WC-20Co bien plus grande que celle du Co solide contenu dans le cermet à l'ambiante.

Tableau VI-21: Intervalles de fusion et de solidification pour les poudres enrobées et leurs matrices

Matériau	Au chauffage		Au refroidissement		IF [°C]	IS [°C]
	Solidus, $T_S^C$ [°C]	Liquidus, $T_L^C$ [°C]	Liquidus, $T_L^R$ [°C]	Solidus, $T_S^R$ [°C]		
Cu-ETP	1 070	1 120	1 078	1 030	50	48
WC-20Cu, Lifco	1 072	1 114	1 082	1 060	42	22
Co[6104], Eurotungstène	1 485	1 505	1 345	1 335	20	10
WC-20Co, Lifco	1 330	1 380	1 364	1 326	50	38

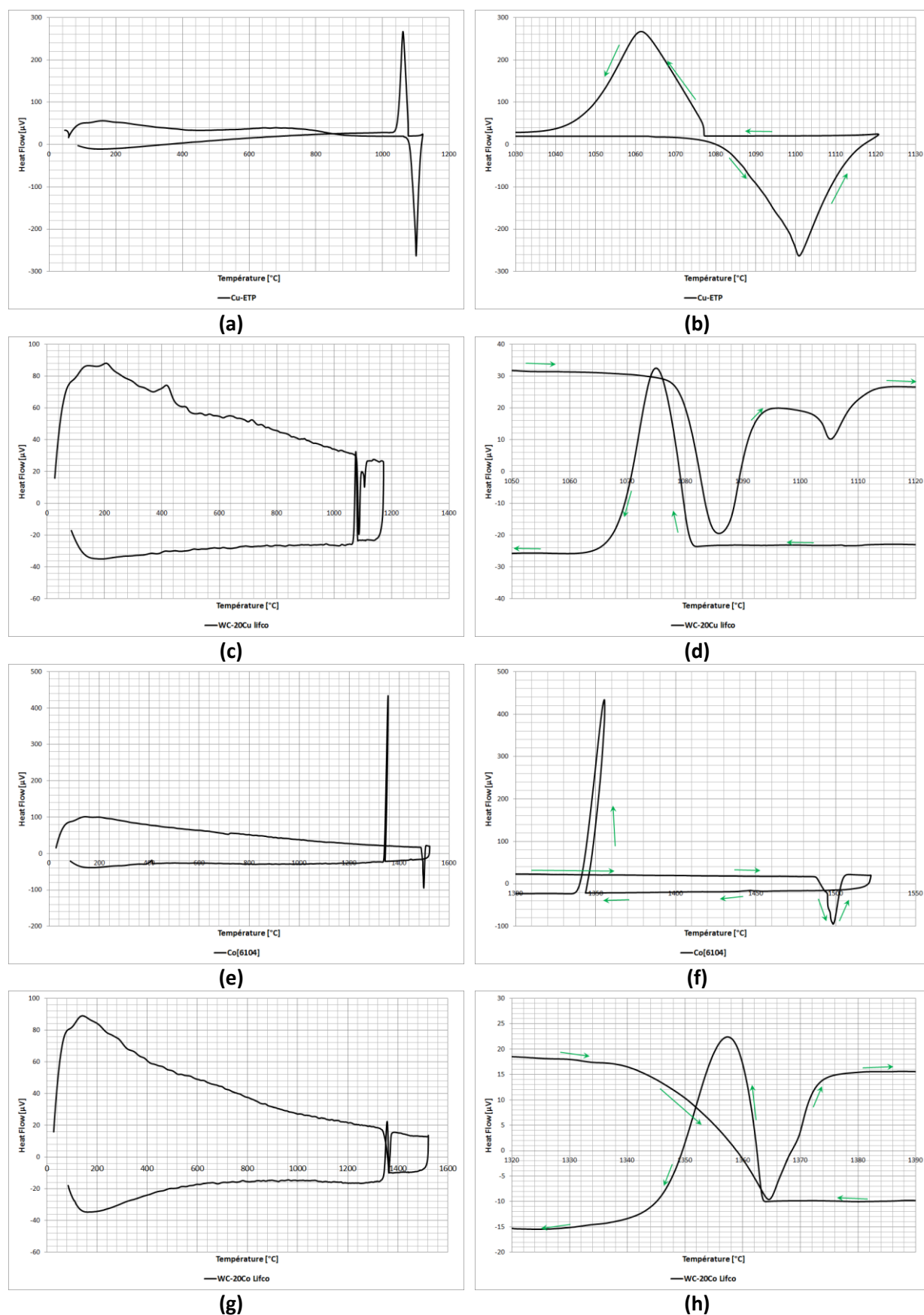


Figure VI.34: Thermogrammes du Cu-ETP (a) pleine échelle, (b) pic de fusion et de solidification, du WC-20Cu Lifco (c) pleine échelle, (d) pic de fusion et de solidification, du Co[6104] (e) pleine échelle, (f) pic de fusion et de solidification et du WC-20Co Lifco (g) pleine échelle, (h) pic de fusion et de solidification

#### VI.10.2.4 Contrôle de la fraction massique de matrice et de la masse volumique

##### VI.10.2.4.1 Par Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Grâce à l'analyse thermique différentielle, il est possible d'obtenir différentes grandeurs thermodynamiques propres au matériau. Moyennant la connaissance du coefficient d'étalonnage de l'ATD ( $k_{ATD}$ ), on est en mesure d'en déduire l'enthalpie massique de transition de phase ou de changement d'état ou encore de réaction de la masse  $M$  d'échantillon, en évaluant l'aire  $A$  du pic du thermogramme associée à la transformation détectée. Il permet également le dosage des phases (matrice ou renfort) d'un cermet. Il est à noter que les dispersions des valeurs mesurées sont de l'ordre de 2% [58].

Afin de quantifier la fraction massique de matrice d'un cermet en l'absence de toute réaction entre matrice et renfort, on évalue habituellement l'énergie dépensée par le cermet ( $\Delta H_{\text{cermet}}$ ) lors de la fusion de sa matrice. La comparaison de cette énergie de transformation de la matrice du cermet ( $\Delta H_{\text{cermet}}$ ), par rapport à celle nécessaire à la fusion de la matrice seule ( $\Delta H_{\text{matrice}}$ ) donne alors accès à la fraction massique de matrice ( $X_{\text{matrice}}$ ) qui se déduit par la relation {VI.51}.

$$\Delta H_{\text{cermet}} * M_{\text{cermet}} = \Delta H_{\text{matrice}} * M_{\text{matrice}} \quad \{\text{VI.50}\}$$

Il s'ensuit que :

$$X_{\text{matrice}} = \frac{M_{\text{matrice}}}{M_{\text{cermet}}} = \frac{\Delta H_{\text{cermet}}}{\Delta H_{\text{matrice}}} = \frac{k_{ATD} * A_{\text{cermet}}}{k_{ATD} * A_{\text{matrice}}} = \frac{A_{\text{cermet}}}{A_{\text{matrice}}} \quad \{\text{VI.51}\}$$

En règle générale, deux méthodes sont applicables pour déterminer  $\Delta H_{\text{cermet}}$  et  $\Delta H_{\text{matrice}}$ , à partir des thermogrammes fonction du temps. La première de ces méthodes consiste à approximer le pic par un triangle et à relever sa base ( $b$ ) et sa hauteur ( $h$ ) et à rapporter l'aire de ce pic ( $A = \frac{b*h}{2}$ ) à la masse ( $M$ ) de l'échantillon (Tableau VI-22 et Figure VI.35).

Tableau VI-22: Fraction massique de matrice des cermets enrobés, obtenue par un rapport d'aires des pics endothermiques approximées par des triangles

Matériau	Hauteur du pic [ $\mu\text{V}$ ]	Base de temps [s]	Masse échantillon [mg]	Aire = $A/M$ [ $\mu\text{V.s.mg}^{-1}$ ]	$X_{\text{matrice}}$ [%]
Cu-ETP	272,705	361	352,73	139,55	-
WC-20Cu, Lifco	46,685	256	190,03	31,65	22,7
Co[6104], Eurotungstène	114,065	135,2	70,74	109,00	-
WC-20Co, Lifco	26,185	239,8	92,06	34,10	31,3

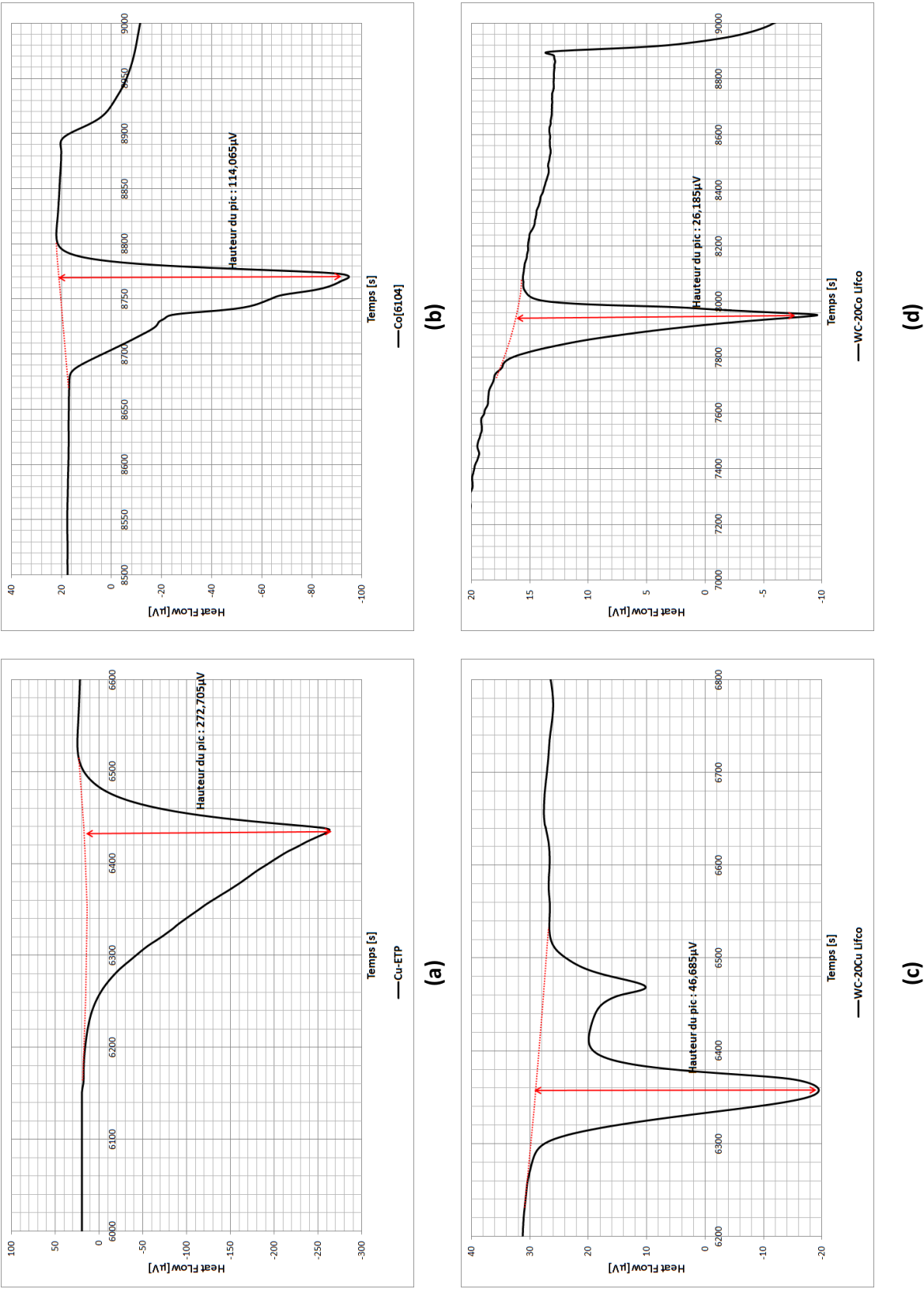


Figure VI.35: Pics endothermiques à la première chauffe en fonction du temps pour (a) Cu-ETP, (b) Co[6104], (c) WC-20Cu Lifco et (d) WC-20Co Lifco

La seconde méthode consiste à évaluer l'aire du pic endothermique au moyen du logiciel de l'ATD (Tableau VI-23).

Tableau VI-23: Fraction massique de matrice des cermet enrobés obtenue par un rapport d'aires des pics endothermiques évaluées directement au moyen du logiciel de l'ATD

Matériau	Aire [ $\mu\text{V.s.mg}^{-1}$ ]	$X_{\text{matrice}} [\%]$
Cu-ETP	88,30	-
WC-20Cu, Lifco	19,55	22,1
Co[6104], Eurotungstène	75,40	-
WC-20Co, Lifco	26,25	34,8

Le Tableau VI-24 récapitule les valeurs de fraction massique de matrice pour les deux types de mesure de l'aire du pic endothermique. Ces valeurs sont très peu différentes, quelle que soit la méthode envisagée. Si la fraction massique de Cu mesurée est effectivement égale à celle attendue dans le cermet WC-20Cu, celle du Co est bien trop haute (33% mesurée comparée à 20%).

Tableau VI-24: Fraction massique de matrice des cermet pour les 2 types de mesure

Matériau	Fraction massique de matrice [%]
WC-20Cu, Lifco, approximation par triangle	22,7
WC-20Cu, Lifco, évalué par logiciel ATD	22,1
WC-20Co, Lifco, approximation par triangle	31,3
WC-20Co, Lifco, évalué par logiciel ATD	34,8

Les fractions qui figurent en Tableau VI-24 correspondent à la proportion massique de Cu ou de Co pur, selon le cermet concerné qui passe à l'état liquide. Pour le WC-20Cu, la fraction massique de liquide est bien celle correspondant au cuivre pur. En revanche pour le WC-20Co, la fraction massique de liquide ne correspond pas et est bien plus grande que celle de Co pur. Rappelons qu'aux alentours de 1 320 – 1 330°C, le liquide du cermet est formé de Co et d'une certaine quantité de WC dissous. Le liquide se trouve alors proche de la composition eutectique définie par WC-65Co.

Pour mieux appréhender ce que l'on mesure par ATD d'une poudre enrobée WC-20Co, une réflexion sur la fraction volumique de liquide formée a été tenue après avoir atteint la température eutectique. Sa composition contient 65% en masse de cobalt (soit 76,5% en volume). L'équation {VI.52}, donne la fraction volumique de liquide (U) formée dans un cermet WC-Co hypo-eutectique ( $X_{Co} < 0,65$ ) à la température eutectique,  $T_E$ .

$$U = \frac{V_{Co}}{76,5} * 100 = \frac{100}{76,5} * \left[ \frac{X_{Co} * \rho_{WC}}{X_{Co} * \rho_{WC} + (1 - X_{Co}) * \rho_{Co}} \right] \quad \{\text{VI.52}\}$$

Grâce à cette équation, il est donc possible d'exprimer la fraction volumique de cobalt en fonction de la fraction volumique de liquide (équation {VI.53}).

$$V_{Co} = U * 0,765 \quad \{\text{VI.53}\}$$

Connaissant la relation liant la fraction massique à la fraction volumique (équation {VI.54}), il est possible d'établir une correspondance entre la fraction massique de cobalt, contenu dans le cermet, en fonction de la fraction volumique de liquide formé à la température eutectique lors de l'ATD (équation {VI.55}).

$$X_{Co} = \frac{\rho_{Co} * V_{Co}}{\rho_{Co} * V_{Co} + (1 - V_{Co}) * \rho_{WC}} = \frac{\rho_{Co}}{\rho_{cermet}} * V_{Co} \quad \{VI.54\}$$

$$X_{Co} = \frac{\rho_{Co} * U * 0,765}{\rho_{Co} * U * 0,765 + (1 - U * 0,765) * \rho_{WC}} \quad \{VI.55\}$$

La Figure VI.36 présente l'ATD du cermet WC-65Co dont le pic endothermique correspond à 100% de liquide eutectique à  $T=T_E$ . L'aire de ce pic endothermique rapportée à la masse du cermet WC-65Co représente l'enthalpie massique dépensée lors de sa fusion. Quant au cermet WC-20Co, l'aire du pic endothermique rapportée à sa masse correspond à une fraction volumique de liquide de U(%).

Ainsi, en utilisant l'équation {VI.56} liant la fraction volumique de liquide au rapport entre l'aire correspondant au liquide eutectique formé à partir du cermet WC-20Co et celle correspondant à 100% de liquide eutectique lors de la fusion du cermet WC-65Co, il est possible d'estimer la fraction volumique puis massique de cobalt présente dans la poudre enrobée de LIFCO (Tableau VI-25).

$$U(\%) = \frac{A_{WC-20Co}}{A_{WC-65Co}} * 100 = \frac{V_{Co}}{0,765} * 100 = \frac{X_{Co} * \rho_{WC-X_{Co}Co}}{0,65 * \rho_{WC-65Co}} * 100 \quad \{VI.56\}$$

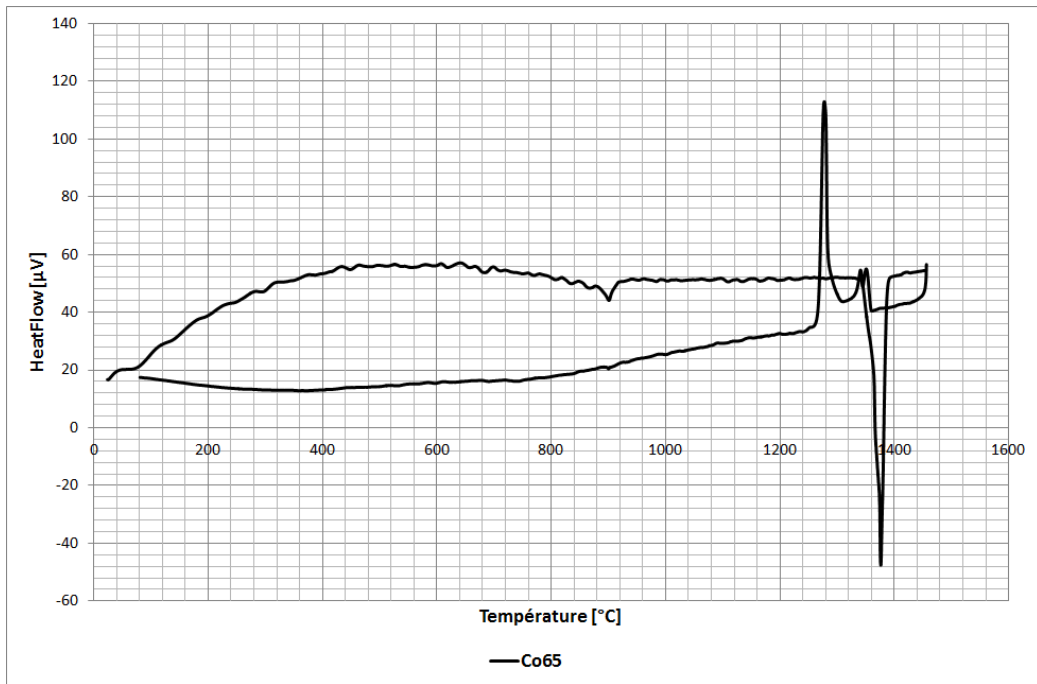
Tableau VI-25: Estimation de la fraction massique de cobalt dans la poudre enrobée WC-20Co à partir de la fraction volumique de liquide formé de composition Co65

Matériau	$A_{WC-65Co}$ [ $\mu V.s.mg^{-1}$ ]	$A_{WC-20Co}$ [ $\mu V.s.mg^{-1}$ ]	U(%) [%]	$V_{Co}(\%)=U(\%)*0,765$ [%]	$X_{Co}$ [%]
WC-20Co	56,99	26,25	46,06	35,24	23,69

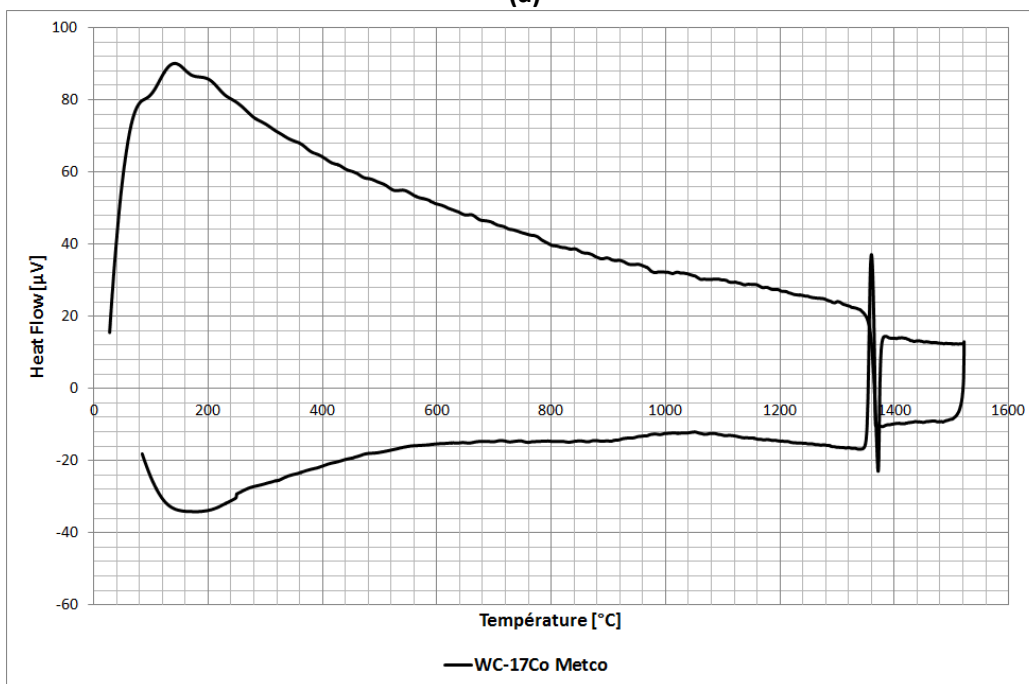
En comparant l'ATD du cermet WC-65Co à celle du cobalt pur, il est constaté que le rapport des aires rapportées à leurs masses respectives donne accès à la fraction volumique de cobalt dans le cermet WC-65Co (Tableau VI-26). Cela confirme donc l'équation {VI.56}. En conclusion, la fraction massique de cobalt détectée par ATD pour la poudre enrobée WC-20Co, est autour de 23 à 24% très proche de celle du WC-20Cu qui s'étend de 22 à 23% ( $\pm 2\%$ ).

Tableau VI-26: Comparaison des aires des pics de la fusion estimées par le logiciel ATD, entre le Co65 et le Co100 (cobalt pur)

Matériau	Aire [ $\mu V.s.mg^{-1}$ ]	Fraction volumique ( $V_{Co}$ ) [%]
Cobalt pur (Co100)	75,40	-
WC-65Co (Co65)	56,99	75,6



(a)



(b)

Figure VI.36: Thermogrammes des cermets WC-65Co (a) et WC-17Co (b) : Cycle mené au-delà de 1 450 $^{\circ}$ C pour une chauffe et un refroidissement de 10 $^{\circ}$ C.min $^{-1}$  et un balayage d'argon à 3L.h $^{-1}$



**VI.10.2.4.2 Par pycnomètre à hélium**

Le pycnomètre à hélium est un moyen de mesure du volume d'un échantillon solide (massif, divisé ou poreux), en utilisant la variation de pression entre deux chambres de volume connu dont l'une contient l'échantillon de masse connue. On est alors en mesure de déterminer sa masse volumique. Le principe de la mesure consiste à injecter un gaz (He) à une pression donnée dans une chambre de référence, puis à détendre ce gaz dans la chambre de mesure contenant l'échantillon et à mesurer la nouvelle pression du gaz. L'application de la loi de Mariotte permet alors d'établir la relation suivante :

$$P_1 * V_1 = P_2 * (V_0 + V_1 - V_E) \quad \{\text{VI.57}\}$$

La masse volumique de l'échantillon ( $\rho_{\text{éch}}$ ) peut alors s'écrire comme suit :

$$\rho_{\text{éch}} = \frac{M_E}{V_E} = \frac{M_E}{V_0 - V_1 * \left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)} \quad \{\text{VI.58}\}$$

avec  $M_E$  la masse de l'échantillon,  $V_1$  le volume de la chambre de référence,  $V_0$  le volume de la chambre de mesure,  $V_E$  le volume de l'échantillon,  $P_1$  la pression du gaz dans la chambre de référence et  $P_2$  la pression du gaz après détente dans l'enceinte de mesure.

Des mesures au pycnomètre à hélium ont donc été effectuées sur l'ensemble des poudres étudiées afin d'en déterminer leur masse volumique. Dans le cas de cermet, il est possible de remonter à la fraction volumique de renfort ou de matrice, grâce à la loi des mélanges {VI.7}. L'équation {VI.59} permet d'accéder à la fraction volumique de renfort dans la mesure où l'on considère l'absence totale de porosité fermée.

$$V_r = \frac{\rho_{\text{cermet}} - \rho_m}{\rho_r - \rho_m} = 1 - V_m \quad \{\text{VI.59}\}$$

Les mesures ont été effectuées 3 fois sur les lots de 500g de chaque poudre enrobée (WC-20Cu et WC-20Co). Un contrôle de la masse volumique des poudres de base a également été entrepris. La fraction volumique de renfort est calculée d'après l'équation {VI.59}, en prenant en compte les valeurs mesurées de chaque poudre (renfort, matrice et cermet). Les résultats sont regroupés en Tableau VI-27. Les différences constatées entre la masse volumique mesurée ( $\rho_{\text{mesurée}}$ ) et celle théorique ( $\rho_{\text{théorique}}$ ) sont certainement liées à la présence de porosité. Aussi, il apparaît opportun d'évaluer la porosité fermée. Ainsi la masse volumique mesurée s'apparente à une masse volumique effective et non plus à une masse volumique vraie. Néanmoins, les valeurs de fraction volumique sont proches de la composition demandée à 1 ou 2% près.

Tableau VI-27: Masse volumique mesurée par pycnomètre à hélium pour les différentes poudres étudiées

Matériau	Masse volumique mesurée [g.cm <sup>-3</sup> ]	Masse volumique théorique [g.cm <sup>-3</sup> ]	Fraction volumique de renfort
Cu[MT100]	8.61	8.96	-
Co[6104]	8.19	8.86	-
WC[5522]	15.37	15.63	-
WC[5722]	15.65	15.63	-
WC-20Cu	13.48	13.61	72%
WC-20Co	13.54	13.56	71%

**VI.10.2.5 Densités relatives tapée et versée**

Tel que décrit dans le Chapitre III, les densités relatives tapée et versée permettent un encadrement de la compacité du lit de poudre. Le Tableau VI-28 reprend les résultats obtenus pour les poudres de WC-20Cu et WC-20Co enrobées par LIFCO.

Tableau VI-28: Densités relatives versée et tapée des poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co par Lifco

Poudre		Densité relative [%]	Porosité du lit de poudre [%]
WC-20Cu	Versée	23	77
	Tapée (10 000 coups)	32	68
WC-20Co	Versée	25	75
	Tapée (10 000 coups)	33	67

Les densités relatives versée et tapée du WC-20Co et WC-20Cu sont quasiment identiques (Tableau VI-28). La valeur moyenne entre ces deux grandeurs rend compte de la compacité réelle du lit de poudre après sa mise en couche par le rouleau dans la machine Phénix PM100T. Elle est de 27.5% pour le WC-20Cu et de 29% pour le WC-20Co ce qui est bien plus faible comparée à la compacité du lit de poudre 42CD4 (Tableau VI-11). Cette compacité, d'environ 28.5%, implique que lors de la fusion du lit de poudre et après que la mise en couche et la consolidation se soient stabilisées, l'épaisseur de poudre à laser sera d'au moins 3.5 fois le  $\Delta Z_{\text{piston}}$  visé. Ainsi pour un  $\Delta Z_{\text{piston}}$  de 30 $\mu\text{m}$ , le régime stable correspondra à une épaisseur de poudre à laser de 105 $\mu\text{m}$  et à une hauteur consolidée  $H_{\text{app}} = 30\mu\text{m}$ . Les essais 1D pour les cermets WC-20Co et WC-20Cu de LIFCO devront donc se faire à la fois sur des épaisseurs de 30 $\mu\text{m}$  et 105 $\mu\text{m}$  afin de connaître, dans le premier cas, le comportement du milieu granulaire à la première couche puis après avoir atteint le régime stable, à paramétrie (P,V) identique.

Les observations qui découleront de ces essais 1D, permettront d'obtenir de précieuses informations concernant la stratégie à adopter pour la fabrication de draps puis de murs 2D et de cubes 3D.

La mesure de la compacité des poudres enrobées, permettent d'en déduire, les indices d'Hausner et de Carr, tel que montré dans le Chapitre III. L'indice d'Hausner permet de rendre compte de la capacité de la poudre à se réarranger sous vibration et ainsi évaluer la friction entre particules. Quant à l'indice de Carr, il permet de rendre compte de la coulabilité de la poudre. Le Tableau VI-29 synthétise les résultats pour les différentes poudres étudiées.

Tableau VI-29: Indices d'Hausner et de Carr pour les poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co par LIFCO

Poudre	Indice d'Hausner	Indice de Carr [%]
WC-20Cu	1,39	28
WC-20Co	1,32	24

Ainsi, les indices d'Hausner et de Carr obtenus pour les deux poudres enrobées, suggèrent une bonne densification de la poudre par vibration et une mauvaise coulabilité, confirmée par le test du cône de Hall.

**VI.10.3 POUDRE AGGLOMÉRÉE**

En plus des deux poudres enrobées de LIFCO, l'achat d'une poudre agglomérée WC-17Co (73SF-NS) de la société Oerlikon (Tableau VI-30) a été entreprise. Cette poudre agglomérée WC-17Co Metco 73SF-NS, va permettre une comparaison de la qualité de lasage par rapport aux poudres enrobées de LIFCO. De même que pour les poudres enrobées, une étude granulométrique et morphologique a été menée sur cette poudre.

Tableau VI-30: Désignation de la poudre agglomérée WC-Co de Oerlikon

Nom	Composition massique
WC-Co Metco 73SF-NS	17% de cobalt

**VI.10.3.1 Granulométrie**

D'après la granulométrie effectuée au granulomètre laser en voie humide, on en déduit trois tailles caractéristiques, récapitulées en Tableau VI-31. La granulométrie est proche de celle demandée et convient donc à une application LBM.

Tableau VI-31: Granulométrie de la poudre agglomérée WC-17Co

		Diamètre
Metco WC-17Co (Oerlikon)	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	7,0
	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	16,5
	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	31,8

**VI.10.3.2 Observations au MEB de la poudre déposée sur un ruban adhésif**

La Figure VI.37 montre plusieurs particules de WC-Co. Le plus souvent, ces particules sont relativement sphériques mais d'autres sont de plus petites tailles et filiformes. Il s'agit vraisemblablement de résidus de particules sphériques. La Figure VI.37.b souligne l'aspect multiphasé des particules de par l'emploi du mode électrons rétrodiffusés. Les zones plus sombres représentent le cobalt tandis que les plus claires représentent le carbure de tungstène. Il s'agit donc bien d'une poudre agglomérée, composée de fines particules de cobalt relativement sphériques, contrairement aux particules de carbure qui sont plus grossières et moins sphériques.

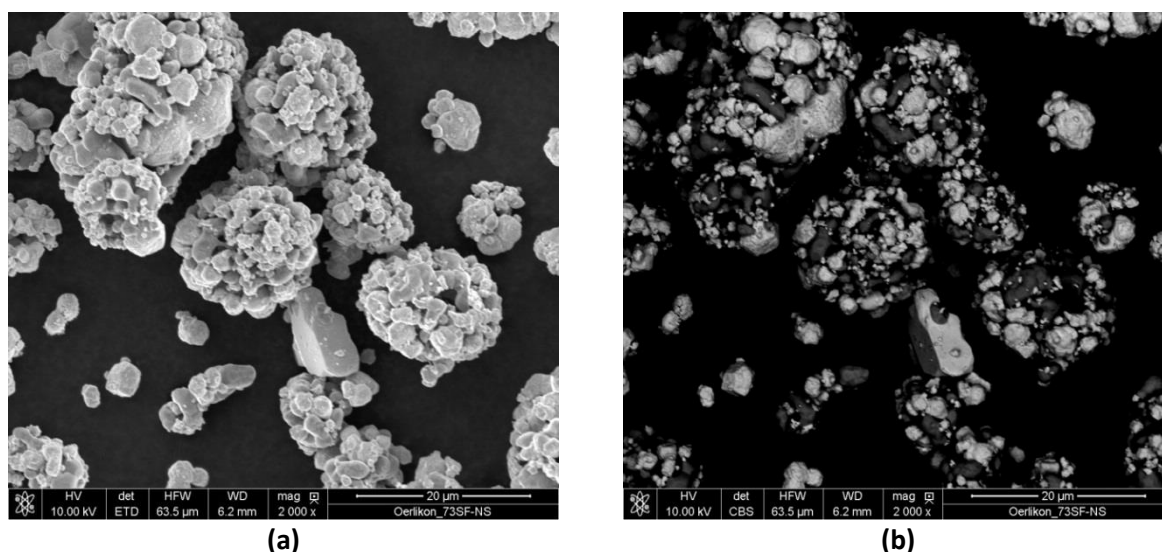


Figure VI.37: Observations de la poudre Metco 73SF-NS en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (b)

### VI.10.3.3 Contrôle de la fraction massique de matrice et de la masse volumique

#### VI.10.3.3.1 Par pycnomètre à hélium

Tout comme pour les poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co, une étude au pycnomètre à hélium a été menée sur la poudre agglomérée WC-17Co Metco 73SF - NS. La masse volumique mesurée est présentée dans le Tableau VI-32. Il est alors noté une légère différence entre la masse volumique théorique et la masse volumique mesurée. Ne pouvant effectuer la mesure sur les phases constitutives de la poudre agglomérée, la fraction volumique de renfort peut être affectée. Néanmoins, la fraction volumique mesurée (71%) est proche de celle attendue (73%).

Tableau VI-32: Masse volumique mesurée par pycnomètre à He pour la poudre agglomérée WC-17Co Metco 73SF-NS

Matériau	$\rho_{\text{mesurée}}$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	$\rho_{\text{théorique}}$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	$P_f$ [%]	$V_r$ [%]	$X_m$ [%]
WC-17Co Metco	13,65	13,83	1,30	71	19

#### VI.10.3.3.2 Par Analyse Thermique Différentielle (ATD)

De même que pour les poudres enrobées étudiées précédemment, la poudre agglomérée WC-17Co a été soumise à une ATD. Le cycle thermique appliqué est composé de deux pics triangulaires dont la température max est de 1500°C, avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C.min<sup>-1</sup> sous un balayage d'argon de 3l.h<sup>-1</sup>.

Le thermogramme de la Figure VI.38 montre deux pics, l'un endothermique se formant à la chauffe, et l'autre exothermique observé au refroidissement. Le pic endothermique se situe entre 1346°C et 1386°C, soit à des températures légèrement plus hautes de 6 à 16°C que celles déduites de l'ATD de la poudre enrobée WC-20Co de LIFCO.

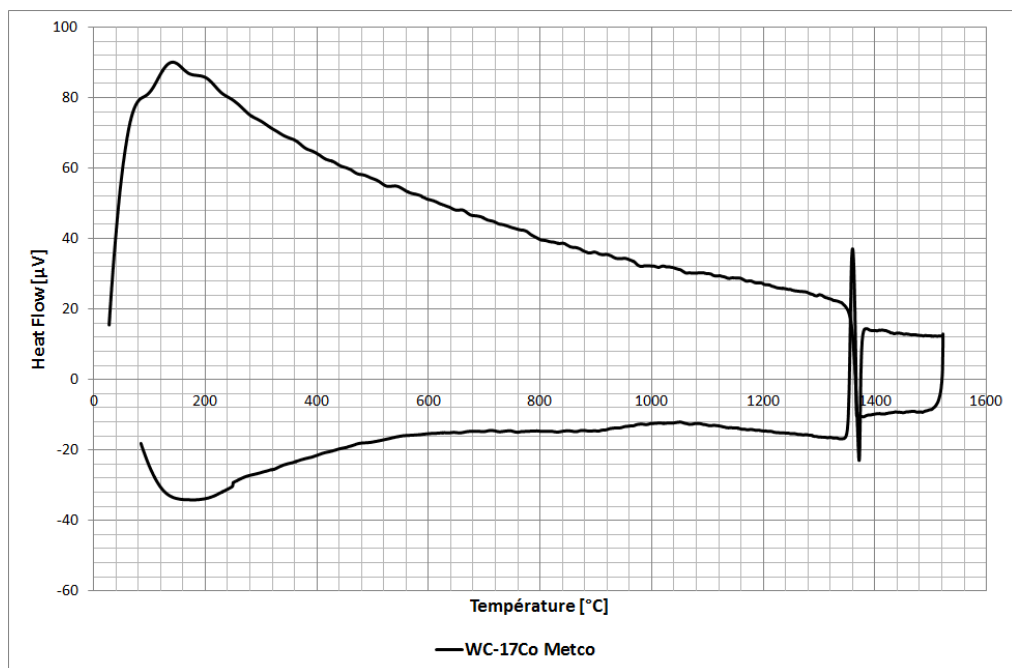
Le Tableau VI-33 et Tableau VI-34 regroupent les données servant à quantifier la fraction de matrice dans le cermet par la méthode de l'aire, comparée respectivement à celle du Co pur (ou Co100) et à celle du Co65. On constate une légère différence entre la fraction massique annoncée par l'élaborateur (17%) et la fraction massique calculée en prenant l'hypothèse d'une dissolution du WC dans le Co (15,4%). Toutefois, cette méthode de quantification, entraînant des erreurs pouvant atteindre 2%, les valeurs mesurées restent dans les limites acceptables.

Tableau VI-33: Estimation de la fraction massique de cobalt pour la poudre agglomérée WC-17Co par la méthode des aires calculées à partir du logiciel de l'ATD

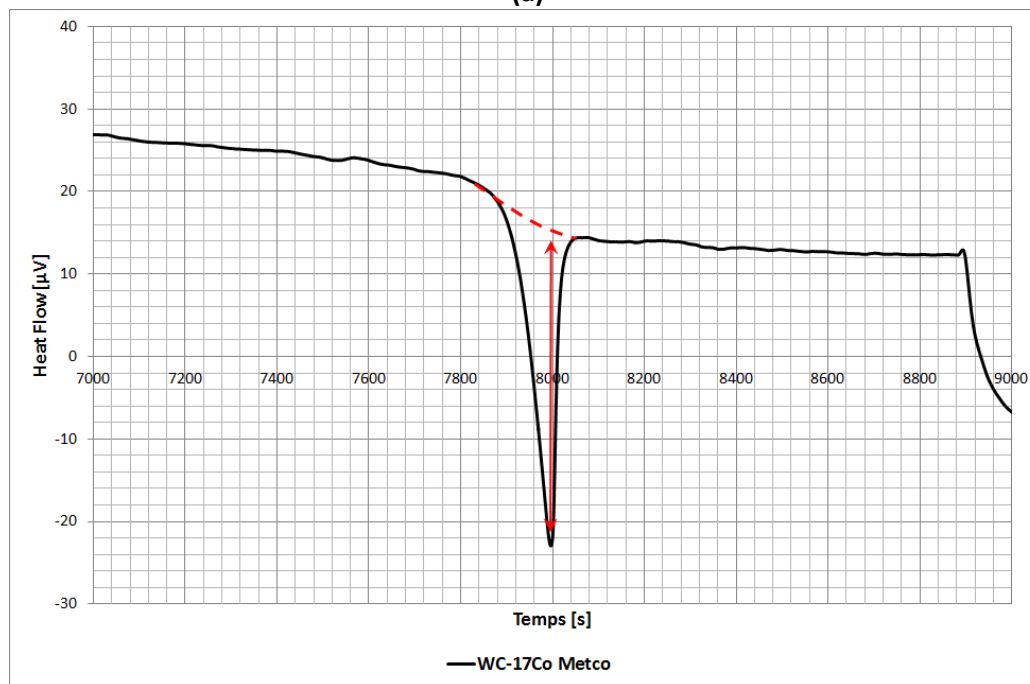
Matériau	Aire [ $\mu\text{V.s.mg}^{-1}$ ]	$X_m$ [%]	$V_m$ [%]
Co[6104], Eurotungstène	75,4	100	100
WC-17Co, Metco	18,1	24	35,8

Tableau VI-34: Estimation de la fraction massique de cobalt pour la poudre agglomérée WC-17Co à partir de la fraction volumique de liquide formé de composition Co65

Matériau	$A_{\text{Co65}}$ [ $\mu\text{V.s.mg}^{-1}$ ]	$A_{\text{WC-17Co}}$ [ $\mu\text{V.s.mg}^{-1}$ ]	$U$ (%) [%]	$V_{\text{Co}}$ (%) = $U(\%)*0,765$ [%]	$X_{\text{Co}}$ [%]
WC-17Co	56,99	18,11	31,78	24,31	15,39



(a)



(b)

Figure VI.38: Thermogrammes de la poudre agglomérée WC-17Co, Metco 73SF-NS de chez Oerlikon (Cycle à  $1\,500^{\circ}\text{C}$  pour une vitesse de chauffe et de refroidissement de  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  et un balayage d'argon à  $3\text{L}.\text{h}^{-1}$ ) : (a) Heatflow en fonction de la température, (b) Heatflow en fonction du temps

**VI.10.3.4 Densités relatives tapée et versée**

De même que pour les poudres enrobées, des mesures de densités relatives tapée et versée ont été effectuées sur la poudre agglomérée WC-17Co Metco 73SF-NS. Ces mesures synthétisées dans le Tableau VI-35 permettent d'encadrer la porosité du lit de poudre ( $71\% < P_t < 78\%$ ) et d'en déduire les indices d'Hausner (1.34) et de Carr (26%) (Tableau VI-36). L'ensemble de ces valeurs sont proches des valeurs obtenues par les poudres enrobées.

Tableau VI-35: Densités relatives tapée et versée de la poudre agglomérée WC-17Co, Metco 73SF-NS ainsi que la porosité du lit de poudre

Poudre	Densité relative [%]		Porosité du lit de poudre [%]	
	Versée	Tapée	Versée	Tapée
WC-17Co, Metco 73SF-NS	22	29	78	71

L'indice d'Hausner souligne que la poudre agglomérée WC-17Co présente une forte capacité à se réarranger par vibration tandis que l'indice de Carr rend compte de la mauvaise coulabilité de la poudre, comme en témoigne l'incapacité de la poudre à passer à travers l'orifice du cône de Hall.

Tableau VI-36: Indice d'Hausner et de Carr de la poudre agglomérée WC-17Co, Metco 73SF-NS

Poudre	Indice d'Hausner	Indice de Carr [%]
WC-17Co, Metco 73SF-NS	1,34	26

**VI.10.4 CONCLUSIONS DE LA CARACTERISATION DES POUDRES INNOVANTES (ENROBEE ET AGGLOMEREES)**

Bien que certaines concessions ont été effectuées (morphologie, homogénéité,...), il a été possible d'accéder à des poudres de WC-Co et WC-Cu correspondant aux attentes.

Ces poudres possèdent des petites tailles de renfort, n'excédant pas les 17 $\mu$ m. La fraction volumique de renfort correspond de nouveau assez bien aux attentes. Néanmoins, les caractéristiques du lit de poudre (porosité et coulabilité) laissent présager des difficultés de mise en couche et de lasage. La porosité moyenne du lit de poudre se situe autour de 72% alors que pour un lit de poudre métallique dont les particules sont sphériques (atomisation par un gaz) sa porosité tourne autour de 50%.

### **VI.11 CONCLUSIONS**

La recherche complémentaire de matériaux répondant au cahier des charges, dans le domaine des composites à matrice métallique, a permis d'identifier certaines familles de matériaux innovants pour l'industrie du moule d'injection et pour le procédé LBM. Bien que certains de ces matériaux soient disponibles dans le commerce, il n'en reste pas moins que pour le procédé LBM, il est nécessaire de posséder une poudre adaptée et spécifique pour le cahier des charges désiré.

Un ensemble de 14 matériaux issus de cermets et d'alliages lourds a été mis à l'étude. L'utilisation de modèles d'homogénéisation et phénoménologiques, a permis de définir les fractions volumiques et les tailles moyennes des renforts particuliers nécessaires à la synthèse de poudres CMM répondant au cahier des charges imposé par les industriels (haute conductivité thermique et haute dureté). Les matériaux retenus sont le Cu-WC, le Co-WC et le Si-SiC.

De plus, les contraintes imposées par l'utilisation de poudres composites (matrice/renfort) avec un procédé de mise en forme par laser ont poussé vers l'emploi de poudres obtenues par différentes techniques (incrustation, enrobage, agglomération). Bien que le design des innovants sélectionnés ait pu être effectué, des difficultés technologiques ont empêché la réalisation de certaines poudres (Si-SiC), la mise en œuvre de poudres incrustées et l'utilisation de géométries particulières (renforts sphériques pour l'enrobage).

Dans le cadre de l'étude, deux poudres enrobées (Cu-WC et Co-WC) ont été réalisées par un des partenaires du projet MOULINNOV. De plus, pour comparer les techniques de poudre, il a été fait l'achat d'une poudre agglomérée WC-17Co de la société Oerlikon, généralement utilisée pour le procédé plasma (revêtement anti-usure).

La caractérisation de ces poudres enrobées comme agglomérées a montré que les fractions volumiques de renfort demandées sont respectées. L'ATD est le meilleur moyen pour déterminer avec précision cette donnée. Dans le cas de la poudre enrobée Cu-WC, le revêtement recouvre assez bien les particules de WC et sont donc peu nombreuses à posséder des défauts d'enrobage. Dans le cas de la poudre enrobée Co-WC, le revêtement présente des manques de Co dus à un mauvais enrobage et a tendance à s'écailler. Qui plus est, les particules revêtues ont tendance à s'agréger, surévaluant la granulométrie par rapport à celle désirée. Aussi, un tamisage de cette poudre s'est avéré nécessaire pour s'approcher de la granulométrie désirée.

Les lots de poudres enrobées ont été réalisés en trop faibles quantités, leur production demandant beaucoup de temps pour le volume de réacteur utilisé. Néanmoins, comme il sera vu dans le Chapitre VII, ces lots de poudres ont permis une première étude sous faisceau laser et ont pu dégager des solutions répondantes aux différents problèmes rencontrés.



## VI.12 BIBLIOGRAPHIE

- [1] "Tuffalloy - Resistance Welding Products." [Online]. Available: <http://tuffalloy.com/index.php>.
- [2] CMWInc, "An innovative tool material for high stability in resistance welding - Elkonite(R) Copper-Tungsten." .
- [3] "Production Engineering," *Production Engineering*. [Online]. Available: <http://www.resistanceweldsupplies.com/bar-stock/elkonite.html>. [Accessed: 14-Jan-2017].
- [4] Torrey Hills Technologies, "A brief introduction to CTE and CuW, CuMo - Thermal Management Materials." .
- [5] Stanford Materials, "Tungsten Copper Composite," *Stanford Materials*. [Online]. Available: <http://www.stanfordmaterials.com/Tungsten-copper.html>. [Accessed: 14-Jan-2017].
- [6] Sumitomo Electric USA, "Copper Tungsten (CuW)," *Sumitomo Electric USA*. [Online]. Available: <http://www.sumitomoelectricusa.com/products/heatsinks/copper-tungsten>. [Accessed: 14-Jan-2017].
- [7] Plansee, "Alliages tungstène lourds," *Plansee*. [Online]. Available: <https://www.plansee.com/fr/materiaux/tungstene-metaux-lourds.html>. [Accessed: 14-Jan-2017].
- [8] M. Lungu *et al.*, "Development of W-Cu-Ni Electrical Contact Materials with Enhanced Mechanical Properties by Spark Plasma Sintering Process," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 125, no. 2, pp. 327–330, Jan. 2014.
- [9] Spectra-Mat, "Molybdenum-Copper Components," *Spectra-Mat, Inc.* [Online]. Available: [http://www.spectramat.com/pdf/thermal/PB-600-C\\_Molybdenum%20Copper%20Components\\_2014.pdf](http://www.spectramat.com/pdf/thermal/PB-600-C_Molybdenum%20Copper%20Components_2014.pdf). [Accessed: 14-Jan-2017].
- [10] Sumitomo Electric USA, "Copper Molybdenum (CuMo)," *Sumitomo Electric USA*. [Online]. Available: <http://www.sumitomoelectricusa.com/products/heatsinks/copper-molybdenum>. [Accessed: 14-Jul-2017].
- [11] P. Yih and D. D. L. Chung, "Titanium diboride copper-matrix composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 32, pp. 1703–1709, 1997.
- [12] Stanford Materials, "Tungsten Silver," *Stanford Materials*. [Online]. Available: <http://www.stanfordmaterials.com/Tungsten-silver.html>. [Accessed: 14-Jan-2017].
- [13] Metalor, "Silver Tungsten and Silver Tungsten Carbide," *Metalor*. [Online]. Available: <http://www.metalor.com/en/electrotechnics/Products/Silver-alloys/AgW-AgWC>. [Accessed: 14-Jan-2017].
- [14] Doduco, "Silver-Refractory Materials," *Doduco*. [Online]. Available: <http://www.doduco.net/en/doduco/products-services/contact-materials-and-semifinished-products/silver-refractory-materials.aspx>. [Accessed: 14-Jan-2017].
- [15] K.-M. Lee, D.-K. Oh, W.-S. Choi, T. Weissgärber, and B. Kieback, "Thermomechanical properties of AlN–Cu composite materials prepared by solid state processing," *J. Alloys Compd.*, vol. 434–435, pp. 375–377, May 2007.
- [16] F. Akhtar, S. J. Askari, K. A. Shah, X. Du, and S. Guo, "Microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and wear behavior of high volume TiC reinforced Cu-matrix composites," *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 4, pp. 327–336, Apr. 2009.
- [17] G. Celebi Efe, S. Zeytin, and C. Bindal, "The effect of SiC particle size on the properties of Cu–SiC composites," *Mater. Des. 1980-2015*, vol. 36, pp. 633–639, Apr. 2012.
- [18] A. S. Prosviryakov, "SiC content effect on the properties of Cu–SiC composites produced by mechanical alloying," *J. Alloys Compd.*, vol. 632, pp. 707–710, May 2015.
- [19] CeramTec, "Non-oxide Ceramics – Silicon Carbide (SiSiC/SSiC. A Ceramic Material Hard as Diamond.," *CeramTec The Ceramic Experts*. [Online]. Available: <https://www.ceramtec.com/ceramic-materials/silicon-carbide/>.
- [20] R. W. Armstrong, "The Hardness and Strength Properties of WC-Co Composites," *Materials*, vol. 4, no. 12, pp. 1287–1308, Jul. 2011.

- [21] Sumitomo Electric USA, "Aluminum Silicon Carbide (AlSiC)," *Sumitomo Electric USA*. [Online]. Available: <http://www.sumitomoelectricusa.com/products/heatsinks/aluminum-silicon-carbide>. [Accessed: 14-Jul-2017].
- [22] Sumitomo Electric USA, "Copper Diamond (DMCH)," *Sumitomo Electric USA*. [Online]. Available: <http://www.sumitomoelectricusa.com/products/heatsinks/copper-diamond>. [Accessed: 14-Jul-2017].
- [23] MTS, "TZM Molybdenum Physical Properties." .
- [24] S. Kumar, "Selective Laser Sintering/Melting," in *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, 2014, pp. 93–134.
- [25] Asm international, "Properties and selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials," in *Metals handbook*, 9th edition., vol. 2, 23 vols., Metals Park (Ohio): American Society for Metals, 1979.
- [26] G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, and C. Berger, "9. Data Collection of Properties," in *Handbook of Ceramic Hard Metals*, 2000th ed., Ralf Riedel, pp. 965–995.
- [27] "Crafts Technology," *Crafts TEchnology*. [Online]. Available: <http://www.craftstech.net/>.
- [28] R. Warren, "Solid liquid interfacial energy in binary and pseudo-binary systems," *J. Mater. Sci.*, no. 15, pp. 2489–2496, 1980.
- [29] G. A. Yasinskaya, "The wetting of refractory carbides, borides and nitrides by molten metals," *Poroshkovaya Metall.*, no. 7, pp. 55–56, Jul. 1966.
- [30] L. Lü, J. Y. H. Fuh, and Y. S. Wong, "Laser Sintering of Ceramics," in *Laser - induced materials and processes for rapid prototyping*, Springer Science + Business Media, LLC., 2001, pp. 187–199.
- [31] S. K. Rhee, "Wetting of AlN and TiC by liquid Ag and liquid Cu," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53, no. 12, pp. 639–641, 1970.
- [32] H.-C. Hsu, J.-Y. Chou, and W.-H. Tuan, "Preparation of AlN/Cu composites through a reactive infiltration process," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 4, no. 2, pp. 201–204, Jun. 2016.
- [33] N. Eustathopoulos, "Wetting by Liquid Metals—Application in Materials Processing: The Contribution of the Grenoble Group," *Metals*, vol. 5, no. 1, pp. 350–370, Mar. 2015.
- [34] A. Cornet and F. Hlawka, *Propriétés et comportement des matériaux - Du microscopique au macroscopique*. ellipses, 2003.
- [35] W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik," *B G Teubner*, 1910.
- [36] A. Reuss, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle," *Z Angew Math U Mech*, vol. 9, no. 1, pp. 49–58, 1929.
- [37] R. Hill, "Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 11, no. 5, pp. 357–372, 1963.
- [38] O. Wiener, "Abhandlungen der Mathematisch-Physischen Klasse der Königlischen Sächsischen gesellschaft der Wissenschaften," *Akad. Wiss.*, vol. 32, p. 509, 1912.
- [39] P. S. Turner, "Thermal Expansion Stresses in reinforced plastics," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 37, no. RP1745, pp. 239–250, Oct. 1946.
- [40] Z. Hashin and S. Shtrikman, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials," *J Mech Phys Solids*, vol. 11, pp. 127–140, 1963.
- [41] D. Bergman, J.-L. Lions, G. Papanicolaou, F. Murat, L. Tartar, and E. Sanchez-Palencia, *Les méthodes de l'homogénéisation - Théorie et applications en physique*. Eyrolles, EDF, 1985.
- [42] J. C. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*, vol. 1. Clarendon press, 1881.
- [43] Rayleigh, "LVI. On the Influence of Obstacles Arranged in Rectangular Order upon the Properties of a Medium," *Phylosophical Mag.*, vol. 34, no. 211, pp. 481–502, 1892.
- [44] D. P. H. Hasselman and L. F. Johnson, "Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance," *J. Compos. Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 508–515, 1987.
- [45] Q. Portella, "Discussion privée."
- [46] B. Roebuck, "Terminology, testing, properties, imaging and models for fine grained hardmetals," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 13, pp. 265–279, 1995.
- [47] B. Roebuck, "Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 24, pp. 101–108, 2006.

- [48] H. Lee and J. Gurland, "Hardness and deformation of cemented tungsten carbide," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 33, pp. 125–133, 1978.
- [49] J. L. Chermant, A. Deschanvres, G. Hautier, A. Iost, and G. Manier, "Etude de la variation de la dureté sous charge réduite de composites 'carbure-métal' en fonction de la composition," *Phys. Status Solidi A*, vol. 15, no. 2, 1973.
- [50] G. Grathwohl and R. Warren, "The effect of cobalt content on the microstructure of liquid-phase sintered TaC-Co alloys," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 14, no. 1, pp. 55–65, 1974.
- [51] H. Engqvist, S. Jacobson, and N. Axén, "A model for the hardness of cemented carbides," *Wear*, no. 252, pp. 384–393, 2002.
- [52] Y. V. Milman, S. Luyckx, and I. Northrop, "Influence of temperature, grain size and cobalt content on the hardness of WC-Co alloys," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, no. 17, pp. 39–44, 1999.
- [53] F. Delannay, D. Pardoën, and C. Colin, "Equilibrium distribution of liquid during liquid phase sintering of composition gradient materials," *Acta Mater.*, no. 53, pp. 1655–1664, 2005.
- [54] "TEKNA." [Online]. Available: <http://www.tekna.com/fr/>.
- [55] "TECHNOGENIA." [Online]. Available: <http://www.technogenia.com/fr/>.
- [56] H. Pastor, "Fabrication et propriétés d'utilisation des cermets carbure de tungstène-cobalt: prospective dans le domaine de la coupe," *Matér. Tech.*, no. 72, pp. 433–450, 1984.
- [57] H. Pastor, "Métallurgie du tungstène," *Tech. L'ingénieur*, no. M2378, 1988.
- [58] C. Eyraud and A. Accary, "Analyses thermique et calorimétrique différentielles," *Tech. Ing.*, no. P1295 V1, Oct. 1992.



## VII. Mise en forme des poudres innovantes (cermets) par LBM

*Les différentes études effectuées au cours du Chapitre VI, ont permis de sélectionner deux matériaux innovants (WC-Cu et WC-Co), répondant au cahier des charges de CEMA. Ces deux matériaux font partie de la famille des cermets. Dans ce chapitre, seront abordés différents essais laser effectués sur ces matériaux.*

*Une première partie consistera à décrire les systèmes ternaires représentatifs de ces matériaux, et leurs éventuelles transformations métallurgiques.*

*Une seconde partie sera consacrée, aux essais laser préliminaires effectués sur des substrats de même nature que les matériaux innovants, ou s'approchant de la matrice du cermet. Le choix du meilleur substrat y sera discuté démontrant l'intérêt de la nature du substrat sur la fabrication additive par LBM de pièces en cermet.*

*Une troisième partie abordera le lasage de la poudre enrobée WC-20Cu sur un substrat fritté dense en WC-20Cu. Les difficultés rencontrées lors des essais laser de ce matériau seront identifiées puis discutées. Des perspectives seront alors proposées pour maîtriser la fabrication additive de ce matériau.*

*Une quatrième partie sera consacrée aux essais laser effectués sur la poudre agglomérée WC-17Co, sur un substrat fritté dense en WC-17Co. La poudre enrobée WC-20Co n'étant pas disponible en quantité suffisante pour entreprendre une recherche paramétrique de même ampleur que pour la poudre agglomérée, on montrera les différentes étapes de développement d'un matériau sain et les possibles améliorations permettant l'obtention d'un matériau dense sans fissure. Une comparaison entre la poudre agglomérée et enrobée sera entreprise.*

*Une cinquième et dernière partie établira une comparaison entre les deux cermets WC-Cu et WC-Co et proposera une possible évolution de leurs compositions.*

<b>VII.</b>	<b>MISE EN FORME DES POUDRES INNOVANTES (CERMETS) PAR LBM .....</b>	<b>283</b>
VII.1	TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	285
VII.1.1	Figures.....	285
VII.1.2	Tableaux.....	287
VII.2	DEFINITIONS.....	288
VII.2.1	Abréviations utilisées .....	288
VII.2.2	Symboles utilisés .....	288
VII.3	INTRODUCTION .....	289
VII.3.1	Description du système ternaire W-C-Cu .....	289
VII.3.2	Description du système ternaire W-C-Co .....	292
VII.4	ESSAIS LASER PRELIMINAIRES SUR LES POUDRES INNOVANTES.....	298
VII.4.1	Substrats de différente nature .....	298

VII.4.2	<i>Poudre de carbure de tungstène-cuivre sur substrat Cu-ETP</i> .....	298
VII.4.3	<i>Poudre de carbure de tungstène-cobalt sur substrat HA188</i> .....	302
VII.4.4	<i>Conclusion partielle</i> .....	303
VII.5	POUDRE ENROBÉE WC-20Cu SUR SUBSTRAT WC-Cu .....	303
VII.5.1	<i>Essais laser sur plateau « coin »</i> .....	303
VII.5.1.1	Paramétries utilisées .....	303
VII.5.1.2	Morphologie des cordons .....	304
VII.5.1.3	Visualisation de la formation des cordons par caméra rapide .....	305
VII.5.1.4	Essais laser complémentaires .....	313
VII.5.2	<i>Conclusion partielle</i> .....	319
VII.6	POUDRE AGGLOMÉRÉE WC-17Co SUR SUBSTRAT WC-Co .....	319
VII.6.1	<i>Essais Laser</i> .....	319
VII.6.1.1	Interaction laser/substrat dense WC-17Co .....	320
VII.6.1.2	Mono-cordons 1D .....	323
VII.6.1.3	Cubes 3D .....	332
VII.6.2	<i>Conclusion partielle</i> .....	336
VII.7	COMPARAISON DES CERMETS WC-Cu ET WC-Co .....	336
VII.7.1	<i>Etude énergétique</i> .....	337
VII.7.1.1	Energie reçue par le lit de poudre .....	337
VII.7.1.2	Application au cermet WC-Cu .....	341
VII.7.1.3	Energie absorbée par le lit de poudre enrobée WC-20Cu .....	343
VII.7.1.4	Conclusion partielle .....	344
VII.8	CONCLUSIONS .....	345
VII.9	BIBLIOGRAPHIE .....	347

## VII.1 TABLE DES ILLUSTRATIONS

### VII.1.1 FIGURES

Figure VII.1: Différentes étapes pour l'infiltration du Cu liquide dans un lit de poudre de WC : (I) Dépôt d'un bloc massif de Cu sur le lit de poudre de WC, (II) Augmentation de la température jusqu'à la fusion du Cu et maintien en température et (III) Refroidissement jusqu'à la température ambiante .....	290
Figure VII.2: (a) Diagramme de phase Cu-W [1], (b) diagramme de phase Cu-C [6] et (c) diagramme de phase W-C [7].....	291
Figure VII.3: Observation au MEB en BSE d'un carbure cémenté présentant des lamelles de graphite le long des grains de WC (a) et (b) [22] et observation en optique d'une phase $\eta$ dans un cermet WC-Co (c) [23] et (d) [24].....	294
Figure VII.4: (a) Diagramme pseudo-binaire WC-Co [19] (b) diagramme ternaire Co-W -C à 1 425°C [20] et (c) coupe isoplèthe W-C du diagramme ternaire W-C-Co pour un cermet WC-20Co dont la teneur massique est de 20% [7] .....	295
Figure VII.5: (a) Mécanisme de densification du cermet WC-Co par frittage en phase liquide et (b) taux de densification en fonction du temps pour les différentes étapes [24] .....	296
Figure VII.6: Observation des 3 types de marquage observés avec la poudre enrobée WC-20Cu sur du Cu-ETP (après dépoudrage) pour une puissance de 150W : (à gauche) observation du cordon au moyen de la caméra numérique et (à droite) relevés profilométriques présentant les différents types de marquage (a) [Type A], (b) [Type B] et (c) [Type C] .....	299
Figure VII.7: Observations au MEB des sections transverses des marquages de Type B (a) et de Type C (b, c) laissés par le laser sur un lit de poudre enrobée WC-20Cu, déposé sur un disque de Cu-ETP .....	301
Figure VII.8: Exemple de cordons stables (après dépoudrage) réalisés à partir de la poudre enrobée en WC-20Co, déposée sur un plateau « coin » en HA188 : (a) $P=150W$ , $V=200mm.s^{-1}$ et (b) $P=150W$ , $V=600mm.s^{-1}$ .....	302
Figure VII.9: Section transverse d'un bain réalisé à $P=100W$ et $V=600mm.s^{-1}$ à partir de la poudre enrobée WC-20Co, déposée sur un plateau « coin » en Haynes® 188 : (a) observation de la moitié du bain et (b) observation d'un grain de WC non complètement dissout dans le bain riche en Co .....	302
Figure VII.10: (a) Formation d'un sillon au passage du laser sur le lit de poudre avant dépoudrage, (b) photo prise au MEB en mode SE des traces laissées par le laser sur le substrat WC-Cu après dépoudrage et (c) profilométrie laser de trois cordons avec et sans lit de poudre.....	304
Figure VII.11: Montage des moyens d'observation d'un essai laser sur lit de poudre .....	305
Figure VII.12: Spectre électromagnétique [32] .....	306
Figure VII.13: Observation du lit de poudre par réflexion de la source lumineuse de 808nm, les parties non éclairées ne seront pas visibles sur les films, le filtre de la caméra ne laissant pas passer la lumière dans le domaine du visible (coin bas-droit) .....	307
Figure VII.14: Rayonnement infrarouge (à $\lambda=808nm$ ) observable sur les films pour un mélange de poudres WC-20Cu .....	308
Figure VII.15: Observations des traits laser au moyen de la caméra rapide : à gauche se trouve la zone de fusion, à droite le sillon induit par le faisceau laser pour le mélange de poudres pour (a) $P=165W$ , $V=50mm.s^{-1}$ , (b) $P=165W$ , $V=100mm.s^{-1}$ .....	309
Figure VII.16: Observations des traits laser au moyen de la caméra rapide : à gauche se trouve la zone de fusion, à droite le sillon induit par le faisceau laser pour la poudre enrobée WC-20Cu pour (a) $P=165W$ , $V=50mm.s^{-1}$ et (b) $P=165W$ , $V=100mm.s^{-1}$ , et (c) pour de nouveau $P=165W$ et $V=50mm.s^{-1}$ avec une diminution de la hauteur du lit de poudre en aval de la zone de fusion pour un intervalle de temps de 1ms.....	310
Figure VII.17: Ejection des particules aux vitesses de balayage élevées pour (a) le mélange de poudres et (b) pour la poudre enrobée .....	312



Figure VII.18: Différence de dépôt de carbone aux abords de cordons réalisés par fusion laser d'une poudre enrobée WC-20Cu sous air et sous argon à P=165W pour différentes vitesses de balayage de 50 à 1 500mm.s <sup>-1</sup> de gauche à droite .....	313
Figure VII.19: Comparaison des sillons laissés sur le substrat WC-Cu infiltré dense après le passage du laser sur un lit de poudre enrobée WC-20Cu pour P= 165W et V= 100mm.s <sup>-1</sup> sous air (a,b) et sous argon (c,d) pour P= 165W et V= 1500mm.s <sup>-1</sup> sous air (e,f) et sous argon (g,h).....	314
Figure VII.20: (a) Sillon creusé dans le substrat WC-Cu infiltré dense après le passage du faisceau laser sous argon sur un lit de poudre enrobée WC-20Cu, (b) amas de WC fondu en bordure du sillon, (c) particules de WC de petites tailles reliées par du Cu (comparable à l'étape de réarrangement du frittage en phase liquide) (d) résidus de particules fondues de WC récupérées à la surface du lit de poudre .....	315
Figure VII.21: Schématisation des différentes zones au passage du faisceau laser sur un lit de poudre enrobée WC-20Cu .....	316
Figure VII.22: (a) Dessous du cordon consolidé et observé au MEB en BSE et (b) Cartographie P-V des différents types d'interaction laser/poudres enrobées .....	317
Figure VII.23: (a) Limite de transition entre la zone grise et la zone claire, (b) Retrait différentiel dans le cordon consolidé, (c) Perforation observée à l'extrémité du cordon, (d) et (e) Gros amas de particules de WC obtenus par fusion de plus petites particules contenues dans la poudre enrobée .....	318
Figure VII.24: Piston d'appoint placé au centre du piston d'alimentation, le ruban adhésif permet de masquer les accès au système de serrage de ce dernier .....	320
Figure VII.25: Observations MEB en mode BSE et analyses WDS des différents types d'interaction : (a) interaction de type A (P=1W, V=1 000mm.s <sup>-1</sup> ), (b) interaction de type B (P=50W, 1 000mm.s <sup>-1</sup> ) et (c) interaction de type C (P=125W, V=1 000mm.s <sup>-1</sup> ) .....	322
Figure VII.26: Comparaison du domaine LBM des matériaux métalliques avec les différentes paramétries ayant servi pour les essais laser sur substrat dense WC-17Co .....	323
Figure VII.27: Cartographies des typologies de cordons obtenues lors d'une « manip plat » pour un $\Delta Z_{\text{piston}}=30\mu\text{m}$ : (a) Cartographie P – V, (b) Cartographie $E_i - t_{\text{int}}$ , (c) Cartographie $e_{\text{app}} - V$ à P et $E_i$ constantes et (d) Cartographie $e_{\text{app}} - t_{\text{int}}$ à P et $E_i$ constantes .....	325
Figure VII.28: Observation au MEB en mode BSE (a) du cordon discontinu (P=50W et V=50mm.s <sup>-1</sup> ), (b) du marquage sur substrat dense WC-17Co (P=150W et V=1 500mm.s <sup>-1</sup> ), (c) de fissures transverses et des amas de Co et de WC en bordure du marquage et (d) des amas de WC-Co en bordure d'un cordon stable (P=100W et V=100mm.s <sup>-1</sup> ) .....	326
Figure VII.29: Observation au MEB en mode BSE d'une fissure transverse (repérée par une flèche rouge) le long d'une veine de WC .....	327
Figure VII.30: Observations de pores, liés à la décarburation du WC, de veines riches en WC et en Co et de très fines dendrites de WC .....	327
Figure VII.31: Observation au MEB en retro-diffusé de sections transverses de cordons de type (a) marquage (P=150W, V=450mm.s <sup>-1</sup> ), (b) discontinu (P=50W, V=50mm.s <sup>-1</sup> ) et (c) continu (P=100W, V=100mm.s <sup>-1</sup> ) .....	329
Figure VII.32: Observation au MEB de cordons à $\Delta Z_{\text{poudre}}$ variable en mode BSE (a) P=50W et V=50mm.s <sup>-1</sup> et en mode SE (b) P=150W et V=200mm.s <sup>-1</sup> (à gauche) et V=400mm.s <sup>-1</sup> (à droite) .....	331
Figure VII.33: Présence de pores de gaz occlus au cœur de grains de WC à la suite d'un rapide grossissement du WC (a) et (b), de micropores dans des phases relativement homogènes Co-W-C (c), de fissures (d) et d'un défaut de manque de matière (e) .....	333
Figure VII.34: (a) Micrographie BSE présentant une forte hétérogénéité chimique et microstructurale des cubes réalisés par LBM (b) et (c) cartographies X de deux zones distinctes, montrant la répartition des éléments Co, W et C.....	334
Figure VII.35: Taille de grain hétéroclite et fissure remplie par du cobalt lors de la fabrication .....	335
Figure VII.36: Fabrication d'une partie du cube en suspension sur le lit de poudre .....	336
Figure VII.37: Température de fusion et d'évaporation des différents constituants des cermets étudiés (WC-20Cu et WC-20Co) .....	337

Figure VII.38: Energie massique nécessaire pour fusionner, voire évaporer les différents constituants des cermets WC-20Cu et WC-20Co dans un domaine de température de 20 à 3 000°C .....	340
Figure VII.39: Valeurs seuils des paramètres (puissance et vitesse) pour fondre et évaporer le cuivre du lit de poudre de hauteur $\Delta Z_{\text{poudre}}=120\mu\text{m}$ avec un spot laser de $\Phi_L=70\mu\text{m}$ (cas du cermet WC-20Cu) .....	343

### VII.1.2 TABLEAUX

Tableau VII-1: Angle de mouillage pour le système WC-Cu.....	292
Tableau VII-2: Enthalpie de transformation des deux formes allotropiques du cobalt pur .....	293
Tableau VII-3: Différentes causes ayant pour conséquence une croissance normale et anormale des grains de WC pour le cermet WC-Co .....	297
Tableau VII-4: Eléments chimiques composant les substrats .....	298
Tableau VII-5: Paramétries utilisées pour les premiers essais laser sur les poudres innovantes .....	298
Tableau VII-6: Absorptivité des matériaux massifs et pulvérulents pour deux laser différents: Nd-YAG ( $\lambda=1.06\mu\text{m}$ ) et $\text{CO}_2$ ( $\lambda=10.6\mu\text{m}$ ).....	301
Tableau VII-7: Paramétries laser (P, V) utilisées pour la "manip coin" .....	303
Tableau VII-8: Paramétries utilisées pour les observations, avec caméra rapide, des essais laser sous air ...	306
Tableau VII-9: Caractéristiques des cordons lasés sous air et sur plateau WC-Cu « plat » pour le mélange de poudres WC-20Cu .....	308
Tableau VII-10: Paramétries utilisées pour les essais laser dans un domaine réduit de puissance et de vitesse .....	317
Tableau VII-11: Puissances utilisées avec une vitesse de balayage de $1000\text{mm.s}^{-1}$ pour évaluer les conséquences de l'interaction laser/substrat en WC-17Co .....	321
Tableau VII-12: Paramétries utilisées pour les essais laser sur substrat plan dit « manip plat » pour la poudre agglomérée WC-17Co .....	323
Tableau VII-13: Paramétries utilisées lors d'une « manip coin » avec la poudre agglomérée WC-17Co .....	330
Tableau VII-14: Différentes paramétries et stratégies utilisées pour les essais 3D en WC-Co .....	332
Tableau VII-15: Propriétés thermiques du cuivre et du cobalt avec celles du WC .....	336
Tableau VII-16: Valeurs des énergies massiques pour fusionner et évaporer les matrices des cermets WC-Cu et WC-Co puis celles de l'énergie massique pour échauffer dans le domaine solide le WC jusqu'à sa température de fusion .....	340
Tableau VII-17: Energie surfacique totale consommée par les cermets WC-20Cu et WC-20Co au centre de la piste.....	341
Tableau VII-18: Etats du cuivre dans le lit de poudre en fonction des paramètres procédé et valeurs d'énergie volumique et de rendement énergétique associées .....	344

## VII.2 DEFINITIONS

### VII.2.1 ABREVIATIONS UTILISEES

Abréviation	Définition
<i>CMM</i>	Composites à Matrice Métallique
<i>Co</i>	Cobalt
<i>Cr</i>	Chrome
<i>Cu</i>	Cuivre
$M_{12}C$	Formule réduite, d'un carbure formé de carbone et d'éléments métalliques dont la somme des stœchiométries de ces éléments est égale à 12, exemple : $Co_6W_6C$
$M_6C$	Formule réduite, d'un carbure formé de carbone et d'éléments métalliques dont la somme des stœchiométries de ces éléments est égale à 6, exemple : $Co_2W_4C$
<i>Ni</i>	Nickel
<i>W</i>	Tungstène
<i>WC</i>	Carbure de tungstène

### VII.2.2 SYMBOLES UTILISES

Symbole	Signification	Unité
$C_{pL}$	Chaleur spécifique à l'état liquide	$[J.K^{-1}.kg^{-1}]$
$C_{pS}$	Chaleur spécifique à l'état solide	$[J.K^{-1}.kg^{-1}]$
$L_e$	Chaleur latente d'évaporation	$[J.g^{-1}]$
$L_f$	Chaleur latente de fusion	$[J.g^{-1}]$
$m$	Masse de l'échantillon	$[g]$
$m_{Cu}$	Masse de Cu	$[g]$
$m_{WC}$	Masse de WC	$[g]$
$Q_E$	Energie nécessaire à l'évaporation complète de la masse m	$[J]$
$Q_F$	Energie nécessaire à la fusion complète de la masse m	$[J]$
$T_{amb}$	Température ambiante	$[K]$
$T_{évap}$	Température d'évaporation	$[K]$
$T_f$	Température de fusion	$[K]$
$X_{Cu}$	Fraction massique de Cu	-
$\lambda$	Conductivité thermique	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$

### VII.3 INTRODUCTION

Les composites à matrice métallique (CMM) renforcés par des particules de céramique, permettent l'obtention d'un bon compromis entre matériaux métalliques et céramiques. Comme montré au cours du Chapitre VI, leur utilisation permet de répondre généralement à des propriétés antagonistes que seuls des matériaux métalliques ne peuvent atteindre (Chapitre II). Afin de mieux comprendre les cermet utilisés, il sera effectué dans la suite de cette partie, un bref descriptif des systèmes mis en jeu.

#### VII.3.1 DESCRIPTION DU SYSTEME TERNAIRE W-C-Cu

Bien que le cermet WC-Cu nécessiterait une description de son diagramme de phases ternaires, il est possible de le comprendre au travers d'une réflexion sur les diagrammes de phases binaires. Ces derniers sont regroupés en Figure VII.2 et montrent clairement qu'il existe peu ou aucune solubilité entre les différents éléments.

Le diagramme de phase Cu-W (Figure VII.2.a.), décrit une insolubilité mutuelle de chaque constituant. En dessous de 3 422°C, le cuivre solide, liquide ou gazeux, ne réagit pas avec le tungstène solide [1]. Le cuivre passe en phase gazeuse aux alentours de 2 562°C. Après que le tungstène soit passé à l'état liquide à 3 422°C, le cuivre sous forme gazeuse ne se dissout pas dans le tungstène.

Le diagramme de phase Cu-C présenté en Figure VII.2.b., expose les équilibres de phases entre ces deux éléments. Dans le cas du lasage du système WC-Cu, l'apparition de carbone libre reste peu probable. Ce dernier n'apparaît qu'après une décarburation du WC, au passage de la réaction eutectique situé à 2 720°C (Figure VII.2.c.), soit une température supérieure à la température d'évaporation du cuivre.

Selon les données expérimentales de McLellan [2], le diagramme de phase Cu-C est de type péritectique  $L + (C) \leftrightarrow (Cu)$  environ vers 1 100°C juste au-dessus du point de fusion du cuivre. La solution solide (Cu) détient au maximum 0,04at% de carbone et la solution solide de graphite (C) ne présente aucune solubilité de Cu.

Le diagramme de phase W-C (Figure VII.2.c) admet 3 carbures, à savoir :

- Le  $W_2C$  hexagonal qui peut cristalliser sous 3 formes allotropiques ( $\beta$ ,  $\beta'$  et  $\beta''$ )
- Le sous-carbure cubique de  $WC_{1-x}$  noté  $\gamma$
- Le carbure hexagonal WC noté  $\delta$

Le composé binaire  $W_2C$  montre contrairement au WC un large domaine d'existence en tant que phase homogène à 2 715°C. Cette phase  $W_2C$  provient d'une réaction eutectoïde en montée de température entre le W élémentaire et le  $\delta$ -WC à 1 250°C. Elle passe à l'état liquide de façon congruente à 2 785°C. Le  $\beta$ - $W_2C$  réagit de façon eutectique avec une solution solide de W à 2 715°C et avec le  $\gamma$ - $WC_{1-x}$  à environ 2 758°C.

La phase  $\gamma$  provient d'une réaction eutectoïde en montée de température entre les phases  $\beta$  et  $\delta$  à 2 535°C et possède un point de fusion congruente aux alentours de 2 785°C. Cette phase peut être conservée à température ambiante par refroidissement très rapide. La phase  $\delta$ -WC est la seule phase binaire stable à température ambiante et ne possède pratiquement aucune solubilité à l'état solide jusqu'à 2 384°C.

Cependant, elle peut devenir déficiente en carbone entre cette température et son point de fusion incongruente (réaction péritectique formant à la chauffe du liquide et du graphite à 2 785°C à partir du WC). C'est en raison de cette décomposition péritectique que l'on peut obtenir du WC pur depuis l'état liquide.

La mise en forme conventionnelle du WC-Cu se fait généralement par frittage en phase liquide d'un mélange de WC et Cu [3], [4] ou de W, C et Cu [5]. Toutefois, l'infiltration de Cu liquide dans un lit de poudre ou dans un squelette de WC reste possible [4]. Ce procédé a d'ailleurs été utilisé afin de réaliser les substrats de WC-Cu pour les essais laser (Figure VII.1). Une littérature peu abondante rend compte avec succès de la mise en forme de cermets WC-Cu par LBM [3].

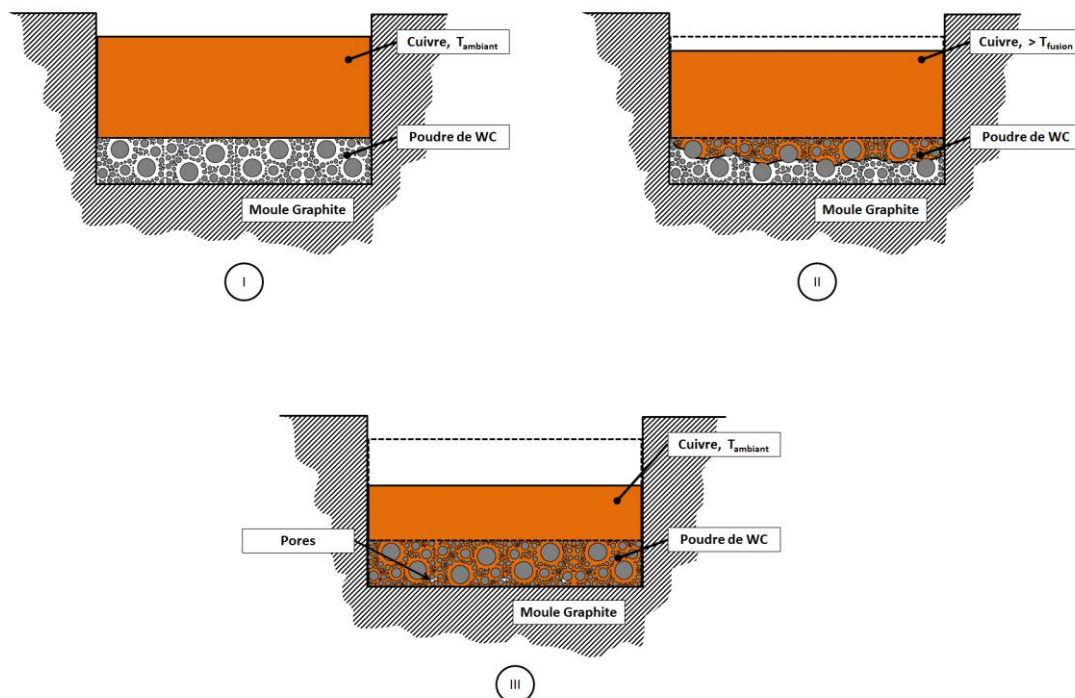
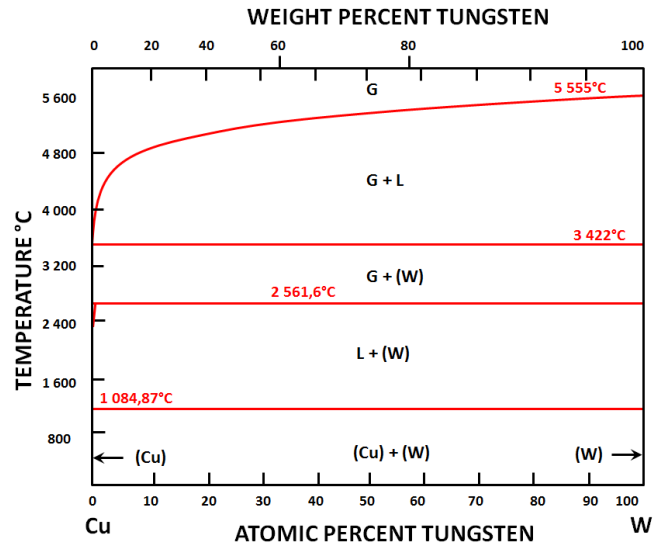
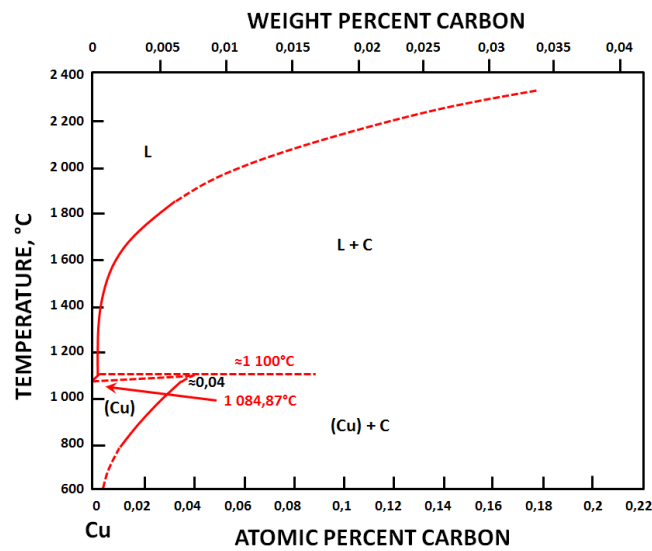


Figure VII.1: Différentes étapes pour l'infiltration du Cu liquide dans un lit de poudre de WC : (I) Dépôt d'un bloc massif de Cu sur le lit de poudre de WC, (II) Augmentation de la température jusqu'à la fusion du Cu et maintien en température et (III) Refroidissement jusqu'à la température ambiante

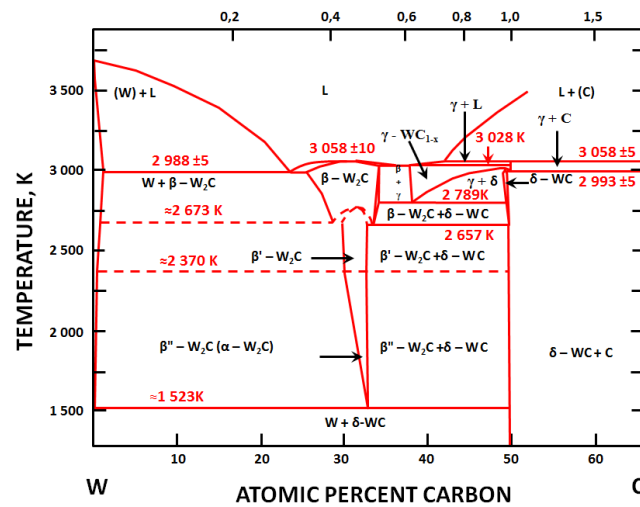


(a)



(b)

$$y = C/W$$



(c)

Figure VII.2: (a) Diagramme de phase Cu-W [1], (b) diagramme de phase Cu-C [6] et (c) diagramme de phase W-C [7]

Dans le cas du procédé d'infiltration, les différents paliers de stabilisation thermique et le temps de maintien à l'état liquide sont primordiaux. De plus la quantité de Cu déposée sur le lit de poudre va permettre l'obtention de différentes fractions volumiques de cuivre. Si le volume de Cu est supérieur au volume libre laissé par la porosité du lit de poudre de WC, la pièce sera composée de deux parties, une riche en WC dont la fraction volumique de Cu sera égale à la porosité du lit de poudre et l'autre composée majoritairement de Cu. Si le Cu est introduit en quantité restreinte, la fraction massique de Cu sera déterminée par l'équation {VII.1}.

$$X_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{m_{WC} + m_{Cu}} \quad \{\text{VII.1}\}$$

Les différentes recherches sur l'angle de mouillage au Chapitre VI, ont montré que le Cu possède une bonne mouillabilité vis-à-vis du WC (Tableau VII-1). La répartition du cuivre liquide autour du carbure de tungstène pourra donc se faire de manière relativement aisée, permettant ainsi la création d'une liaison entre les 2 matériaux.

Tableau VII-1: Angle de mouillage pour le système WC-Cu

Système	Angle de mouillage [°]	Température [°C]	Référence
Cu-WC	20	-	[8]
	22	1 367	[9]
	30	1 450	[10]
	31	-	[11]

Toutefois, la réflectivité du cuivre (Figure VI.3, Chapitre VI), ainsi que ses faibles épaisseurs mises en jeu (<1µm, Chapitre VI), lors du lasage de la poudre enrobée, constituent un véritable défi qu'il convient de relever. En effet, afin de conserver les propriétés de conductivité et de dureté recherchées, il est nécessaire de ne fondre que le cuivre tout en gardant intact la composition stœchiométrique du carbure de tungstène. De plus, la fusion du WC, entraînerait automatiquement l'évaporation du cuivre étant donné que  $T_f^{WC} > T_{\text{évap}}^{Cu}$ .

La fusion partielle de la poudre enrobée se rapproche plus du SLS (Selective Laser Sintering) que du LBM (Laser Beam Melting). Le SLS correspondant au frittage en phase liquide de la poudre enrobée au moyen d'un laser tandis que le LBM correspond à la fusion complète de cette poudre, conduisant très certainement à la présence de phases autres que Cu et WC.

### VII.3.2 DESCRIPTION DU SYSTEME TERNAIRE W-C-Co

Le système W-C-Co est un système bien différent du système W-C-Cu. Contrairement à ce dernier, il existe des réactions entre WC et Co pouvant influencer sur la taille des carbures, leurs natures ( $M_2C$ ,  $M_4C$ ,  $M_6C$ ,  $M_{12}C$ ) et la composition de la matrice.

Le cobalt possède deux formes allotropiques : la première,  $\epsilon$ , présente une structure hexagonale compacte à température ambiante tandis que la seconde,  $\alpha$ , présente à plus haute température est cubique face centrée.



Ces 2 phases possèdent une température de transition entre 417 [12] et 421,5°C [13]. La transformation allotropique du cobalt pur possède une variation d'énergie libre très faible. Cela résulte de la faible variation d'enthalpie (Tableau VII-2), aboutissant à une vitesse de changement cristallographique lente [14]. Bien évidemment, les propriétés du cobalt seront dépendantes de la forme allotropique.

Tableau VII-2: Enthalpie de transformation des deux formes allotropiques du cobalt pur

Enthalpie de transformation	[J.mol <sup>-1</sup> ]	[J.g <sup>-1</sup> ]	Référence
$\varepsilon \rightarrow \alpha$	500	8,5	[14]
	251 ±125	4,2 ±2,1	[15]
$\alpha \rightarrow \varepsilon$	360	6,1	[14]

Masse molaire du Co :  $M_{Co} = 58,93 \text{ g.mol}^{-1}$

Bien que la phase  $\alpha$  apparaisse à plus haute température, elle est présente à la température ambiante dans le cobalt pur à hauteur de 10% [16]. La proportion de cette phase peut néanmoins augmenter à température ambiante avec l'ajout de certains éléments en solution, comme le tungstène. De fait, elle sera en proportion importante pour les carbures cémentés WC-Co.

Lors d'un procédé classique d'obtention de WC-Co dense (frittage en phase liquide), le cobalt va dissoudre une partie du WC. Il en résultera un enrichissement de la matrice Co en W et C, formant ainsi une phase liante  $\beta$ . Des lors, le tungstène va se substituer au cobalt et le carbone va s'insérer dans les sites octaédriques de la maille du cobalt. Ces arrangements d'atomes auront pour effet de modifier les paramètres de maille du cobalt permettant une stabilisation de la phase cubique à température ambiante, cette stabilisation étant favorisée par le carbone. De plus, à teneur croissante en tungstène dissous dans le cobalt, la température de transition de  $\varepsilon$  à  $\alpha$  augmente [16] [17] [18] .

L'utilisation de plusieurs diagrammes de phases permet d'obtenir des informations quant à la stabilité du WC avec le cobalt. Un premier diagramme dit « pseudo-binaire » (Figure VII.4.a.) permet d'illustrer cet effet de stabilité du WC avec le cobalt [19]. Il s'agit du diagramme de phases WC-Co le plus simple qui ne peut en aucun cas rendre compte d'une solubilité du cobalt dans le WC, ni même de la présence de carbures ternaires ( $\text{CoW}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ) [19].

Aussi, il est nécessaire d'utiliser le diagramme ternaire W-C-Co, dont la référence en la matière est celui d'Akesson [20], (Figure VII.4.b.).

La coupe isoplèthe dans ce diagramme ternaire W-C-Co met en évidence un domaine biphasé WC- $\beta$  très étroit, dépendant de la teneur en carbone totale pour le cermet WC-Co considéré (Figure VII.4.c.). La description de ce domaine est obtenue grâce à l'équation {VII.2} issue des travaux d'Exner et Gurland [21].

$$6,13 - 0,0735 * X_{Co} < X_c < 6,13 \quad \text{\{VII.2\}}$$

La coupe isoplèthe montre également une dépendance du solidus et de la fraction de liquide avec la teneur en carbone totale du cermet. Cette température varie de 1 275°C (point eutectique, E) à 1 320°C (point péritectique, U). L'apparition de 2 phases indésirables hors composition stœchiométrique en carbone est mise en avant par ce même diagramme. Pour une composition sur-stœchiométrie en carbone, une phase graphite va apparaître dans le cermet (Figure VII.3.a. et b.). En revanche, pour une composition sous-stœchiométrique en carbone, une phase  $\eta$  va apparaître dans le cermet (Figure VII.3.c. et d.).

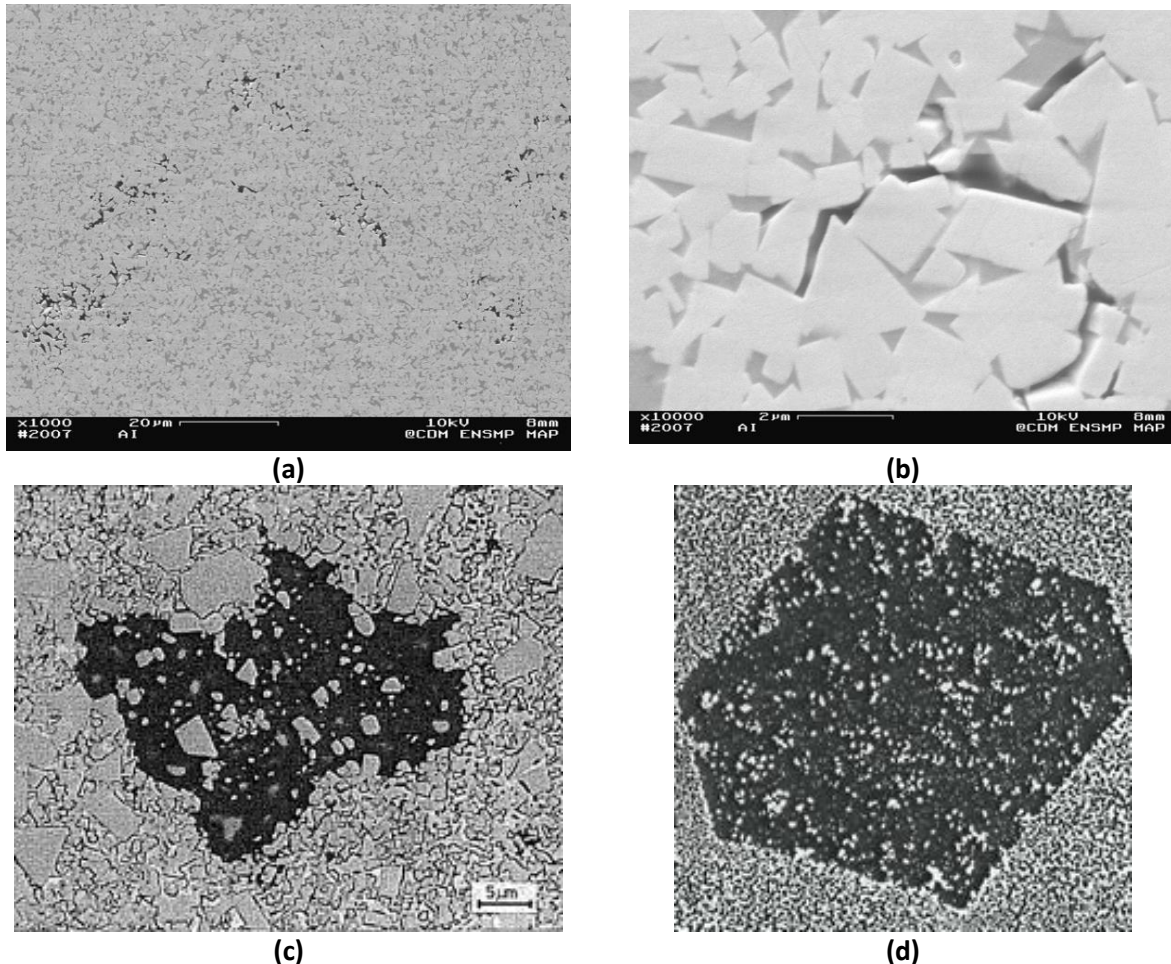
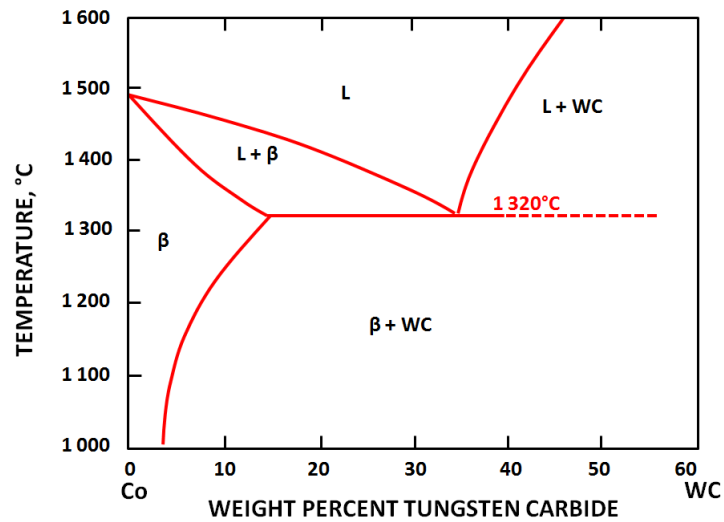


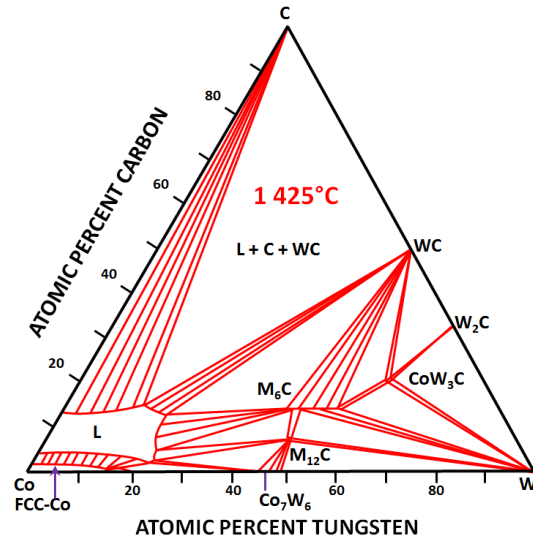
Figure VII.3: Observation au MEB en BSE d'un carbure cimenté présentant des lamelles de graphite le long des grains de WC (a) et (b) [22] et observation en optique d'une phase  $\eta$  dans un cermet WC-Co (c) [23] et (d) [24]

La phase  $\eta$  peut être de composition  $M_6C$  ou  $M_{12}C$ . Le carbure  $M_6C$  possède 3 formes  $Co_2W_4C$ ,  $Co_3W_3C$  et  $Co_4W_2C$ , dépendantes de la température, tandis que le carbure  $M_{12}C$  présente une unique forme  $Co_6W_6C$ .

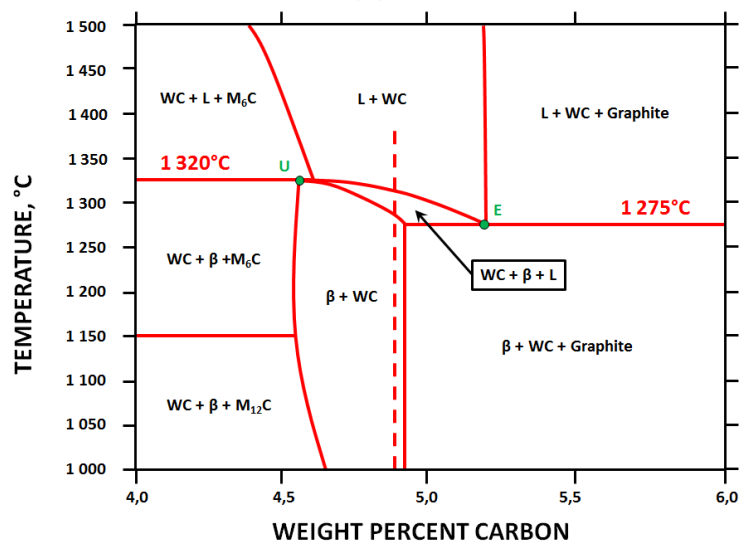
La formation de la phase  $\eta$ - $Co_3W_3C$ , fait suite à la décarburation du cermet WC-Co lors de sa mise en forme. Cette dernière conduit à une augmentation de la solubilité du W dans la phase liante entraînant la dissolution du WC et la formation de  $M_6C$ . Le carbone, alors en excès, va diffuser jusqu'en surface libre et être éliminé par la combinaison avec l'oxygène de l'atmosphère environnante [22].



(a)



(b)



(c)

Figure VII.4: (a) Diagramme pseudo-binaire WC-Co [19] (b) diagramme ternaire Co-W -C à 1 425°C [20] et (c) coupe isoplèthe W-C du diagramme ternaire W-C-Co pour un cermet WC-20Co dont la teneur massique est de 20% [7]

La nucléation de WC est favorisée par la présence de la phase  $\eta$ . En effet, la phase  $\eta$  ayant une croissance rapide, consomme plus de tungstène que de carbone. Il en résulte que la phase liante autour de cette phase  $\eta$  va être saturée en carbone. Cela aura pour effet de favoriser la croissance des grains de WC.

Le procédé couramment utilisé pour la mise en forme du cermet WC-Co est le frittage en phase liquide. Au cours du cycle thermique, la densification du matériau va se dérouler en 4 étapes (Figure VII.5).

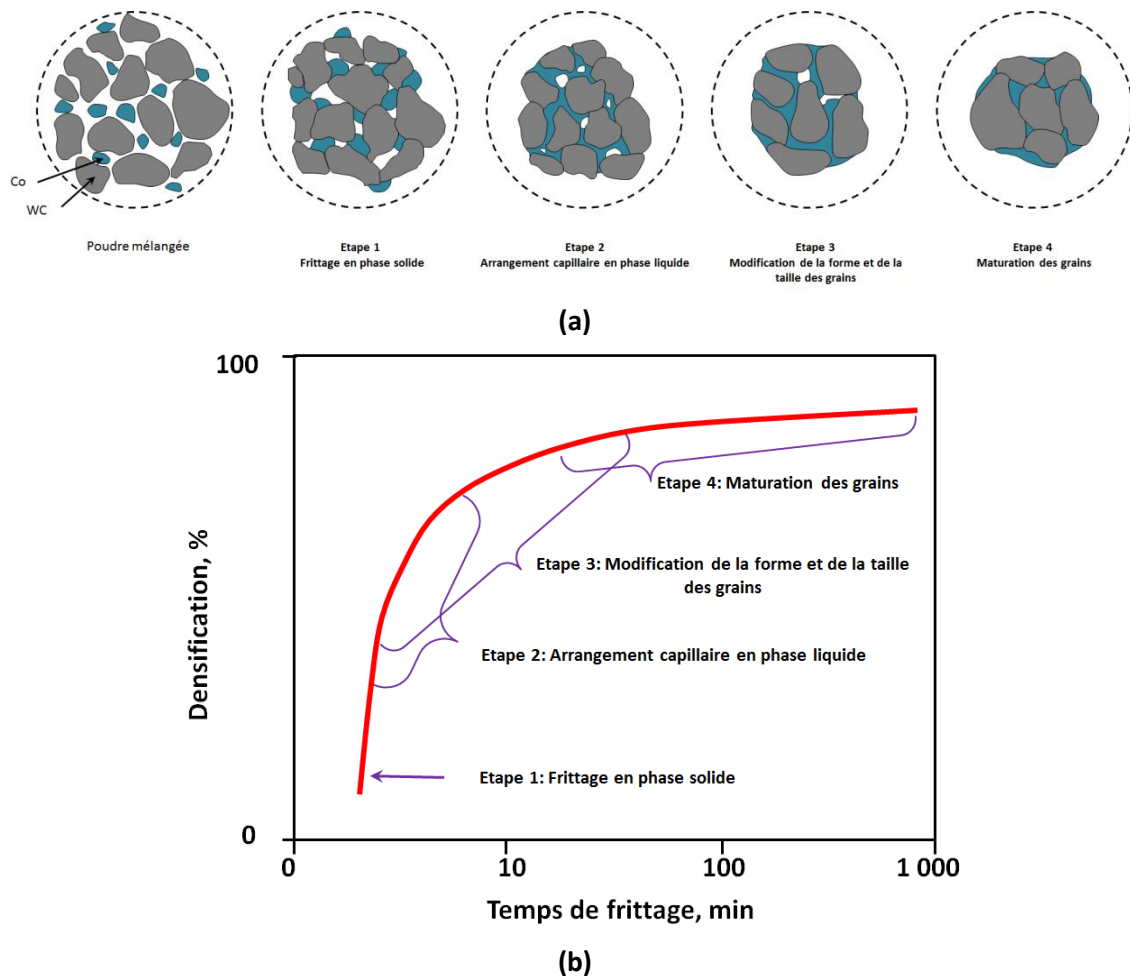


Figure VII.5: (a) Mécanisme de densification du cermet WC-Co par frittage en phase liquide et (b) taux de densification en fonction du temps pour les différentes étapes [24]

La **première étape** consiste en un frittage en phase solide. Ce frittage permet une densification relativement importante. Bien que la température soit en dessous de la température eutectique, le cobalt va s'infiltrer par diffusion entre les carbures WC-WC, conduisant à un retrait et à une consolidation (formation d'un squelette).

La **deuxième étape** consiste en un arrangement capillaire en phase liquide. Ce réarrangement participe fortement à la densification du cermet. La pression capillaire réorganise rapidement les grains de WC en un empilement plus compact, permettant le rapprochement des grains jusqu'à l'apparition de contacts WC-WC. Lors de cette étape, une partie des pores disparaissent, le système solide-liquide-gaz ne cessant de minimiser son énergie interfaciale en supprimant la phase gazeuse.

L'efficacité de ce mécanisme de densification dépend fortement de la quantité de liquide présente dans le système, de la taille des grains, de la solubilité du solide dans le liquide, de l'angle de mouillage  $\theta$  et de l'angle dièdre  $\psi$ . Signalons que pour le cermet WC-Co,  $\theta=\psi=0^\circ$  à 1 367°C, alors que pour le cermet WC-Cu,  $\theta=22^\circ$  et  $\psi=90^\circ$  à 1 367°C.

La **troisième étape**, consiste en une densification par modification de la forme, voire de la taille des grains. Cette modification de la microstructure intervient grâce à la dissolution des petits grains de WC qui vont précipiter sur les plus gros, la solubilité des grains étant inversement proportionnelle à leurs tailles. Ce mécanisme de dissolution-reprécipitation est appelé mûrissement d'Ostwald. Il est à l'origine des croissances et changement de forme des grains dans le cermet WC-Co, la croissance par coalescence des grains étant à ce stade bien plus rare. A l'issue de cette étape, il peut toutefois subsister des pores fermés. Ces derniers étant stables et en équilibre avec la pression du gaz occlus, ils vont demander un temps important pour disparaître.

La **quatrième et dernière étape**, consiste en une croissance des grains, appelée maturation. Cette maturation s'effectue majoritairement par mûrissement d'Ostwald et très peu par coalescence. La maturation n'a aucune incidence sur le réarrangement du squelette de WC, ou sur la densification du cermet. Ici, les modifications sont microstructurales et peuvent tout aussi bien concerner les grains de WC (taille, distribution, forme) que la répartition de la phase liante.

Le temps de frittage aura une incidence sur la taille des grains de WC tandis que la présence d'impuretés ou d'écarts à la stœchiométrie va entraîner une croissance anormale et localisée des grains (Tableau VII-3).

Tableau VII-3: Différentes causes ayant pour conséquence une croissance normale et anormale des grains de WC pour le cermet WC-Co

Conséquence	Causes
Croissance normale	Hautes températures de frittage
	Temps de frittage longs
	Distribution homogène de la taille des grains
	Hautes énergies surfaciques et haut degré de distorsion du réseau WC
	Haute teneur en C dans le cermet
	Haute teneur en Co dans le cermet
Croissance anormale	Agglomérats de WC
	Distribution inhomogène de la taille des grains
	Hétérogénéités dans les gros grains de WC
	Excès local en C
	Déficit local en C
	Taille de grains ultrafine ou nano

## VII.4 ESSAIS LASER PRELIMINAIRES SUR LES POUDRES INNOVANTES

### VII.4.1 SUBSTRATS DE DIFFERENTE NATURE

Le choix d'un substrat sur lequel va être construite la pièce, est un élément important en fabrication additive. Il existe différents critères quant à la sélection de ce dernier. Pour les innovants, deux choix de substrat s'offrent à nous : le substrat peut être réalisé par frittage conventionnel dans un matériau de composition identique ou proche de celle de la poudre. Qui plus est, on souhaite la fusion partielle des poudres innovantes et notamment de leur matrice (paragraphe VII.3.1). Ainsi, les premiers essais laser ont pu être effectués sur un substrat en Cu-ETP pour le WC-20Cu. Quant à la poudre WC-20Co, elle a été lasée sur un substrat en Haynes® 188 (Tableau VII-4).

Tableau VII-4: Eléments chimiques composant les substrats

Substrat	Eléments chimiques (wt%)
Cu-ETP	Cu, min 99,90%
Haynes® 188	Co-22Cr-22Ni-14,5W-1,5Fe-0,75Mn-0,35Si-0,1C-0,1B-0,07La

Pour les premiers essais laser, les paramètres présentées en Tableau VII-5, ont été utilisées dans le cas d'une « manip coin » sur un substrat cylindrique de diamètre 20mm, sablé par 4 passes de corindon (300µm). Chaque passe est orientée à 90° par rapport à la précédente. La génératrice du plateau coin a été obtenue par découpe d'une section du cylindre. L'angle d'inclinaison est réalisé avec une cale apposée sous le plateau. Les relevés effectués au profilomètre laser montrent une variation de 0 à 50µm de la hauteur du lit de poudre pour la poudre enrobée WC-20Cu et de 0 à 70µm pour la poudre enrobée WC-20Co.

Tableau VII-5: Paramétries utilisées pour les premiers essais laser sur les poudres innovantes

Puissance [W]	Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	Energie Linéique [J.mm <sup>-1</sup> ]
50	50	1
50	200	0,25
50	600	0,083
100	50	2
100	200	0,5
100	600	0,167
150	50	3
150	200	0,75
150	600	0,25

### VII.4.2 POUDRE DE CARBURE DE TUNGSTENE-CUIVRE SUR SUBSTRAT CU-ETP

Dans le cas de la poudre enrobée WC-20Cu, l'utilisation d'un substrat en Cu-ETP ne permet pas l'obtention de cordons continus, ancrés sur le substrat. L'observation du plateau à l'œil nu, ne permet pas de distinguer de cordons.

Après dépoudrage du substrat, son observation à l'aide de la caméra numérique du profilomètre laser, révèle cependant 3 types de marquage (Figure VII.6), dépendant de la vitesse de balayage (V) et de la hauteur de poudre ( $\Delta Z_{\text{poudre}}$ ).



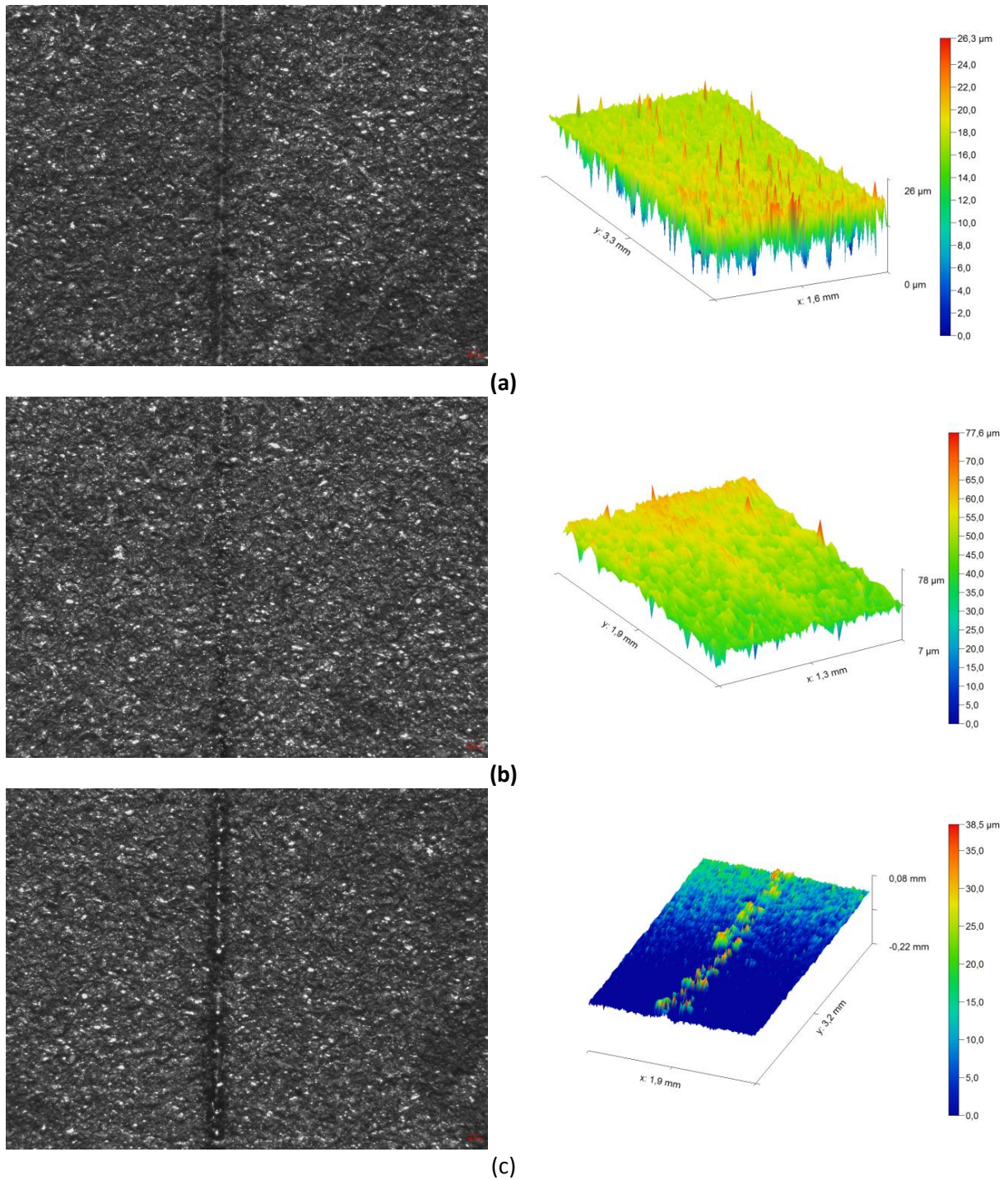


Figure VII.6: Observation des 3 types de marquage observés avec la poudre enrobée WC-20Cu sur du Cu-ETP (après dépoudrage) pour une puissance de 150W : (à gauche) observation du cordon au moyen de la caméra numérique et (à droite) relevés profilométriques présentant les différents types de marquage (a) [Type A], (b) [Type B] et (c) [Type C]



**Le marquage de type A** correspond très probablement à une faible trace de fusion du substrat, laissée par le passage du laser sur une très faible hauteur de poudre. De par les différentes mesures effectuées, il a été déterminé que la largeur moyenne de ces traces est proche du diamètre du faisceau laser (70 $\mu$ m).

**Le marquage de type B** prend la forme de gouttelettes ou de mouchetis. L'observation de la section transverse du marquage montre un sillon de faible profondeur ( $\leq 20\mu$ m) et de faible largeur ( $< 40\mu$ m). Des faibles épaisseurs de dépôts de matière, non fondue, peuvent être observées de part et d'autre de ce sillon (Figure VII.7.a.). On pourrait penser que ce sillon s'est formé par évaporation du Cu.

Enfin **le marquage de type C** correspond à une consolidation plus importante, par frittage de la poudre enrobée, à l'intérieur du sillon que pour le marquage de type A. Deux dépôts de matière fondue peuvent être observés de part et d'autre de ce sillon (Figure VII.7.b. et c.). On peut supposer que ces dépôts de matière fondue ont été formés par affaissement du lit de poudre dans la zone lasée et qu'un début de frittage, voire de fusion, s'est opéré. En effet, de la poudre de WC fondue, noyée dans du Cu, peut être observée à droite de la Figure VII.7.b. et à gauche de la Figure VII.7.c. du sillon creusé dans le substrat de Cu-ETP.

Le passage du WC à l'état liquide a très certainement permis de fondre, voire de vaporiser, le Cu par conduction thermique, car le WC absorbe beaucoup plus le rayonnement laser que le Cu (Tableau VII-6). La matière fondue étant sur les bords du sillon, induit par le faisceau laser, il est surprenant que la partie centrale du sillon soit composée uniquement de poudre frittée. En effet, l'intensité laser ayant une répartition gaussienne, le maximum de puissance fournie se situe au centre du sillon. Par ailleurs, la poudre frittée (Figure VII.7.b.) possède une faible accroche avec le substrat et un nettoyage par ultrasons, avant toute préparation métallographique, peut en désolidariser une grande partie.

Au vu des faibles profondeurs de sillons formés dans le substrat, ainsi que l'impossibilité d'obtenir des cordons continus et stables sur le substrat Cu-ETP, il a été mis en avant l'hypothèse selon laquelle la grande réflectivité du substrat, associée à sa forte conductivité thermique ne permet pas un bon lasage de la poudre enrobée WC-Cu sur un substrat en Cu.

L'apport énergétique ( $0.08 < E_l \text{ [J.mm}^{-1}] < 3$ ) semble parfois insuffisant pour fondre le substrat en Cu-ETP et y ancrer un cordon de matière WC-Cu dense et continue. Par la suite, grâce aux essais laser effectués sur un substrat dense en WC-Cu, cette hypothèse a été réfutée.

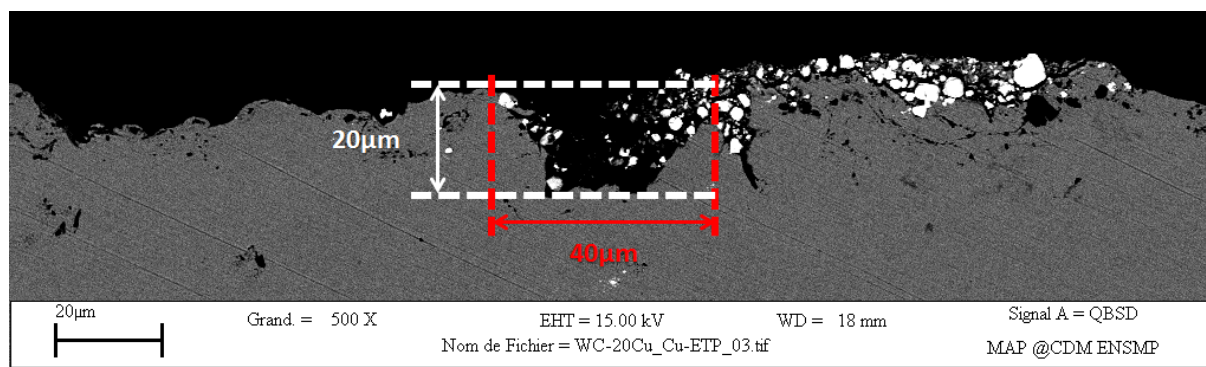
Cependant, l'absorptivité du substrat en Cu peut être améliorée soit par un dépôt de carbone [25], ou soit par la création d'une couche d'oxyde de cuivre (CuO, Cu<sub>2</sub>O) à la surface du substrat.

Finalement, il a été fait le choix de changer le substrat en Cu pour un substrat en WC-Cu obtenu par infiltration (Figure VII.1). L'utilisation du WC permet d'augmenter l'absorptivité du substrat, favorisant la fusion locale du Cu par conduction thermique du WC sans pour autant changer la composition du matériau à consolider.

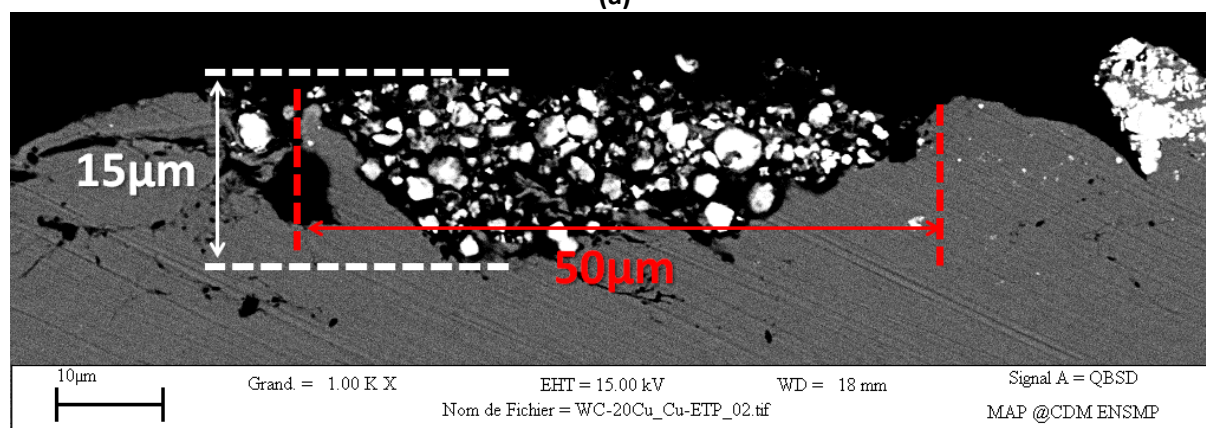
Tableau VII-6: Absorptivité des matériaux massifs et pulvérulents pour deux laser différents: Nd-YAG ( $\lambda=1.06\mu\text{m}$ ) et  $\text{CO}_2$  ( $\lambda=10.6\mu\text{m}$ )

Matériaux	Massif		Poudre	
	Nd-YAG ( $\lambda=1.06\mu\text{m}$ )	$\text{CO}_2$ ( $\lambda=10.6\mu\text{m}$ )	Nd-YAG ( $\lambda=1.06\mu\text{m}$ )	$\text{CO}_2$ ( $\lambda=10.6\mu\text{m}$ )
Co	26,7% [26]-31%[27]	2,6%[28]-5%[26]	58%[28]	-
Cu	2%[29]-10%[27]	1,0%[29]-1,5%[27]	59%[26]	26%[26]
WC	55%[27]	-	82%[30]	48%[30]
WC-20% <sub>pds</sub> Cu	41,5% <sup>(*)</sup>	-	75% <sup>(*)</sup>	41,5% <sup>(*)</sup>
WC-30% <sub>vol</sub> Cu				
WC-17% <sub>pds</sub> Co	48,5% <sup>(*)</sup>	-	75,5% <sup>(*)</sup>	-
WC-27% <sub>vol</sub> Co				
WC-20% <sub>pds</sub> Co	47,5% <sup>(*)</sup>	-	74,5% <sup>(*)</sup>	-
WC-31% <sub>vol</sub> Co				

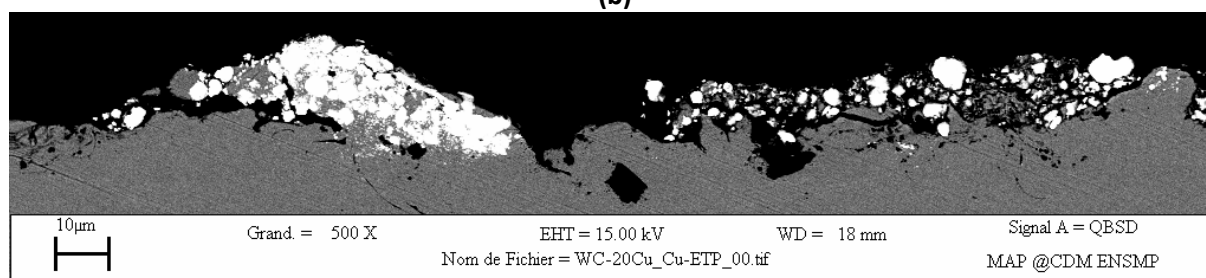
(\*) Valeur d'absorptivité calculée au moyen de la loi des mélanges en prenant la fraction volumique de l'absorbance de chacun des constituants (avec  $A_{\text{Co}}^{\text{massif}}=31\%$  et  $A_{\text{Cu}}^{\text{massif}}=10\%$ )



(a)



(b)



(c)

Figure VII.7: Observations au MEB des sections transverses des marquages de Type B (a) et de Type C (b, c) laissés par le laser sur un lit de poudre enrobée WC-20Cu, déposée sur un disque de Cu-ETP

### VII.4.3 POUDRE DE CARBURE DE TUNGSTENE-COBALT SUR SUBSTRAT HA188

Les essais laser de la poudre enrobée WC-20Co sur substrat HA188 ont montré que des cordons pouvaient être formés, et que certains d'entre eux répondaient aux critères de stabilité évoqués au Chapitre IV (Figure VII.8.a. et b.).

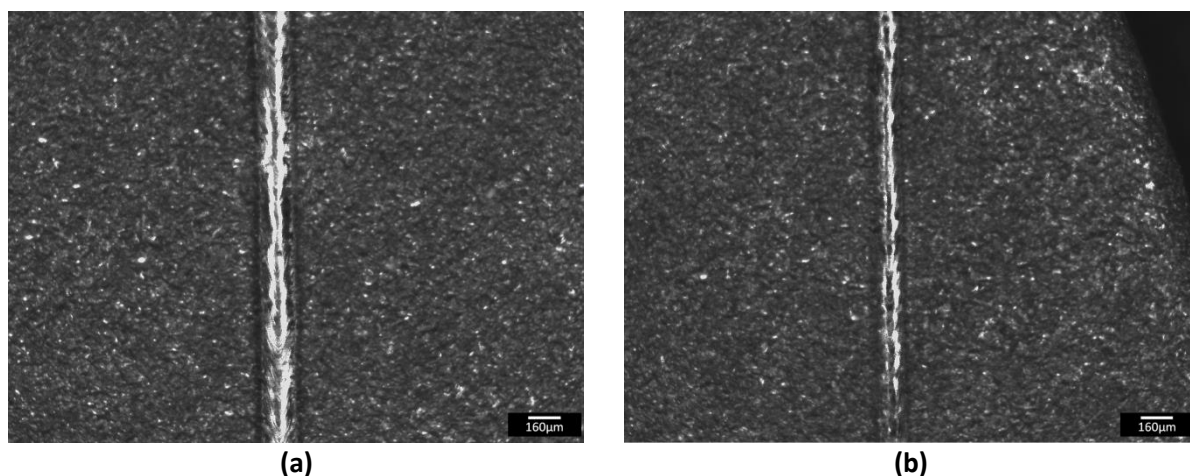


Figure VII.8: Exemple de cordons stables (après dépoudrage) réalisés à partir de la poudre enrobée en WC-20Co, déposée sur un plateau « coin » en HA188 : (a)  $P=150W$ ,  $V=200mm.s^{-1}$  et (b)  $P=150W$ ,  $V=600mm.s^{-1}$

Les observations effectuées sur les sections transverses des cordons et de leurs zones refondues révèlent une dissolution rapide et importante des renforts de WC dans le HA188 (Figure VII.9). Les traînées blanchâtres riches en W et les résidus de particules de WC qui s'en suivent, soulignent les mouvements de convection de Marangoni dans le bain (Figure VII.9).

Il serait tout à fait envisageable de réaliser des essais laser 2D et 3D avec de tels cordons car aucune fissure n'est observée dans le bain. Bien que les carbures WC se soient assez bien dissous dans le Haynes® 188, les températures mises en jeu au cours de la fabrication 3D vont permettre très certainement l'activation du procédé de maturation et de grossissement des grains de WC. Ici, la différence de composition chimique entre substrat et poudre enrobée reste limitant, mais tout au plus sur les 30 premières couches consolidées [31].

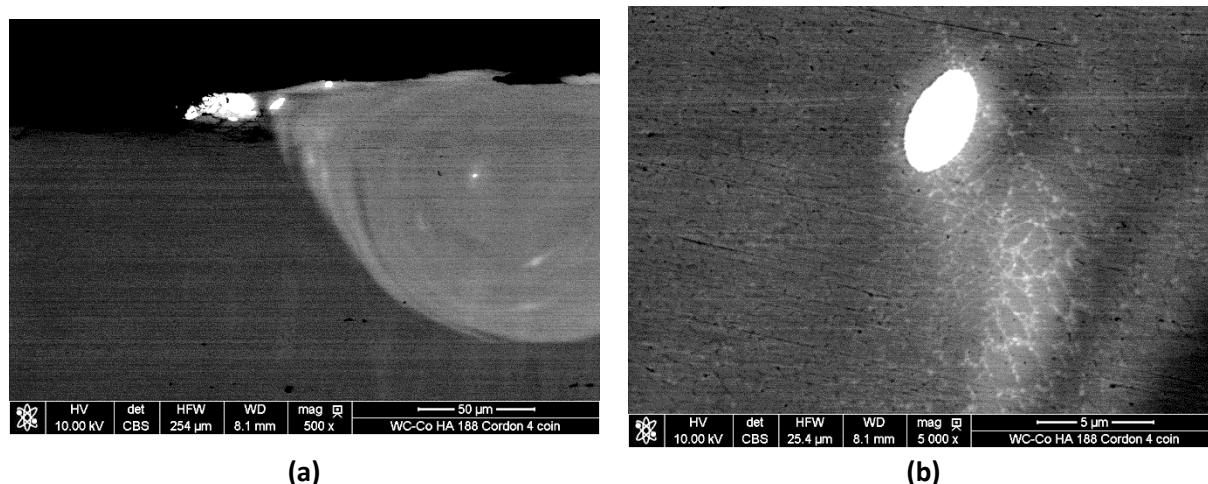


Figure VII.9: Section transverse d'un bain réalisé à  $P=100W$  et  $V=600mm.s^{-1}$  à partir de la poudre enrobée WC-20Co, déposée sur un plateau « coin » en Haynes® 188 : (a) observation de la moitié du bain et (b) observation d'un grain de WC non complètement dissout dans le bain riche en Co

Dans la suite de ce chapitre, on verra qu'au cours de l'empilement successif de couches et malgré un retour à la composition nominale de la poudre enrobée, un changement de stabilité des cordons peut s'opérer. L'ancrage et la stabilité des cordons dépendent fortement de la nature et de la température de la couche précédente. De plus, la modification de composition du bas de la pièce conduit nécessairement à un gradient de propriétés qu'il convient de tenir compte.

Comme pour la poudre enrobée WC-20Cu sur substrat Cu-ETP, il a été fait le choix de changer le Haynes 188 en un substrat de composition similaire à la poudre enrobée WC-20Co. Un tel substrat a été réalisé par frittage en phase liquide à partir d'un compact de poudre agglomérée WC-17Co 73SF-NS (ANNEXE G).

#### VII.4.4 CONCLUSION PARTIELLE

Les essais laser sur les poudres enrobées (WC-20Cu et WC-20Co) ont montré des résultats forts différents selon les cermets envisagés. Pour le WC-Cu, les essais monocordons 1D sur Cu-ETP ne permettaient pas un bon ancrage du cordon sur le substrat et le cordon était difficilement continu, rectiligne et dense, caractéristiques d'un cordon instable. Pour le WC-Co sur substrat Haynes 188 et malgré l'obtention de cordons répondant aux critères de stabilité, un changement de substrat a été décidé. En effet, une complète dissolution du WC par le Haynes liquide conduit à une modification de la composition du substrat et du cordon, pouvant influencer la stabilité de construction au-delà des premières couches et les propriétés mécaniques au bas des pièces.

Le choix s'est donc porté sur des substrats de même composition que les poudres innovantes. Dans le cas du WC-Cu, la présence de WC dans le substrat en cuivre diminuerait sa réflectivité et sa conductivité thermique. Dans le cas du WC-Co, la suppression d'un gradient de composition à l'interface substrat/pièce devrait éviter toute rupture prématurée à cette interface au cours de la construction. En effet, les recuits successifs de la zone contaminée pourraient y précipiter des carbures de types  $M_6C$  et  $M_{12}C$  réputés fragiles.

### VII.5 POUDRE ENROBÉE WC-20Cu SUR SUBSTRAT WC-Cu

#### VII.5.1 ESSAIS LASER SUR PLATEAU « COIN »

##### VII.5.1.1 Paramétries utilisées

La réalisation par infiltration d'un substrat WC-Cu de diamètre 100mm, a permis le lasage sous argon de cordons selon la « manip coin ». Les paramétries utilisées sont présentées en Tableau VII-7 et sont identiques à celles utilisées pour l'étude du 42CD4 (Chapitre IV). Les relevés de  $\Delta Z_{\text{poudre}}$  effectués par profilomètre laser montrent une variation de la hauteur du lit de poudre de 5 à 90  $\mu\text{m}$ .

Tableau VII-7: Paramétries laser (P, V) utilisées pour la "manip coin"

Puissance [W]	50	100	150	165	Energie linéique [J/mm]
Cordon 1, Vitesse [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	50	100	150	165	1,00
Cordon 2, Vitesse [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	100	200	300	330	0,50
Cordon 3, Vitesse [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	150	300	450	495	0,33
Cordon 4, Vitesse [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	200	400	600	660	0,25
Cordon 5, Vitesse [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	250	500	750	825	0,20
Cordon 6, Vitesse [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	67	133	200	220	0,75
Cordon 7, Vitesse [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	500	1000	1500	-	0,10
Cordon 8, Vitesse [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	1000	-	-	-	0,05



### VII.5.1.2 Morphologie des cordons

Bien que la nature du substrat ait été changée, l'ensemble des cordons réalisés sur plateau incliné, présentent la même morphologie que lors du lasage sur substrat Cu-ETP. En effet, la formation d'un cordon WC-20Cu avec ses phénomènes associés, diffère très peu d'un substrat Cu-ETP à un substrat WC-Cu. Au passage du faisceau laser sur le lit de poudre, un sillon est creusé un tant soit peu dans le substrat WC-Cu et trois zones distinctes peuvent être observées : une **zone Z1** centrale constituée par le sillon et **deux zones (Z2 et Z3)** à la périphérie et de chaque côté du sillon (Figure VII.10.a. et b.). Les relevés profilométriques, au travers des deux sillons de la Figure VII.10.b, montrent qu'ils sont remplis par de la poudre enrobée WC-20Cu (Figure VII.10.c.).

L'hypothèse précédente d'une trop forte réflectivité du substrat est donc ici écartée au profit d'une incompatibilité de la poudre enrobée de cuivre à être lasée. Le substrat WC-Cu présente, après dépoudrage, des sillons d'évaporation de cuivre pour l'essentiel (Figure VII.10.c.).

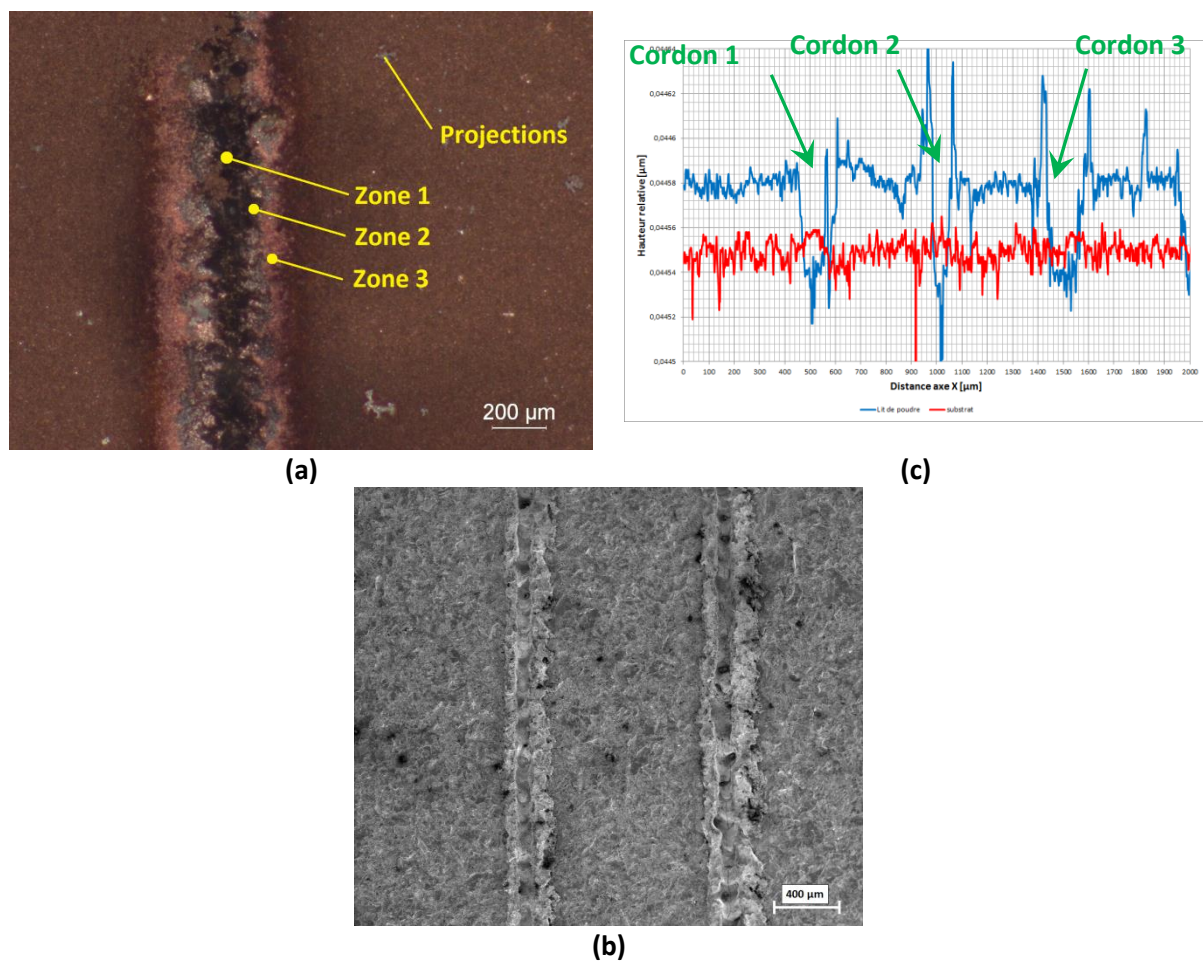


Figure VII.10: (a) Formation d'un sillon au passage du laser sur le lit de poudre avant dépoudrage, (b) photo prise au MEB en mode SE des traces laissées par le laser sur le substrat WC-Cu après dépoudrage et (c) profilométrie laser de trois cordons avec et sans lit de poudre

Cette poudre de WC enrobée de Cu présente donc des difficultés à être lasée par un rayonnement de 1 064nm. La forte réflectivité du cuivre à cette longueur d'onde et les faibles épaisseurs d'enrobage (de 0,2 à 1,0μm) sont ici mises en cause. Afin de répondre à ces différentes interrogations, plusieurs études ont été menées. La première de ces études (paragraphe VII.5.1.3), consiste à filmer la formation des cordons à partir d'un mélange de poudre en vrac WC-20Cu et d'une poudre enrobée

de Cu de même composition, au moyen d'une caméra rapide. La seconde étude consiste à valider les phénomènes observés à la suite d'essais laser complémentaires avec une atmosphère variable (paragraphe VII.5.1.4). Ces différents essais sont présentés dans la suite de ce manuscrit.

### VII.5.1.3 Visualisation de la formation des cordons par caméra rapide

#### VII.5.1.3.1 Protocole d'observation

Comme signalé dans le paragraphe précédent, il est observé 3 zones distinctes après passage du faisceau laser sur le lit de poudre enrobée WC-20Cu. Au-dessus du lit de poudre, des projections issues du bain peuvent apparaître. Dans le but de mieux observer et comprendre les phénomènes se produisant au cours de la fusion de ce lit de poudre, des acquisitions d'images à haute fréquence du lasage du lit de poudre ont été menées au moyen d'une caméra rapide.

Pour ce faire, il a été utilisé une caméra FASTCAM MC2 de la société PHOTRON permettant l'acquisition de 2 000 images.s<sup>-1</sup> à pleine résolution (512x512) et pouvant aller jusqu'à 10 000 images.s<sup>-1</sup> avec une résolution réduite. Cette caméra est munie d'un capteur CMOS, dont la résolution par pixel est de 10µm. Elle est équipée d'un objectif, permettant l'observation de zones réduites (≈9mm<sup>2</sup>) et d'un filtre à bande passante de 808nm afin de limiter les interactions avec la lumière ambiante et le faisceau laser. Pour permettre l'observation du lit de poudre, une source lumineuse à 808nm est mise en place pour éclairer de manière synchrone ce dernier (Figure VII.11).

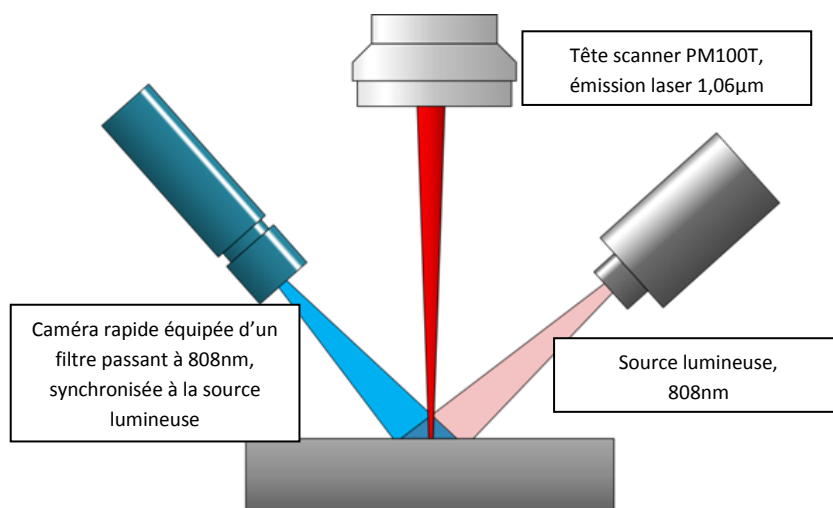


Figure VII.11: Montage des moyens d'observation d'un essai laser sur lit de poudre

Signalons que contrairement aux essais précédents, les essais laser ont été effectués sous air sur plateau WC-Cu infiltré dense, l'encombrement de la caméra rapide ne permettant pas la fermeture du sas et donc sa mise sous argon.

Ce changement d'atmosphère de travail n'est pas sans conséquence sur les mécanismes réactionnels. Il faut savoir que les oxydes de cuivre favorisent le mouillage entre WC et Cu et qu'ils absorbent plus le rayonnement concerné que le cuivre non oxydé. Les paramètres utilisés sont données en Tableau VII-8. La hauteur de couche considérée ( $\Delta Z_{\text{piston}} = \Delta Z_{\text{poudre}}$ ) est de 30µm.

Tableau VII-8: Paramétries utilisées pour les observations, avec caméra rapide, des essais laser sous air

Puissance [W]	Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	Energie linéique [J.mm <sup>-1</sup> ]
165	50	3,30
165	100	1,65
165	250	0,66
165	500	0,33
165	750	0,22
165	1 000	0,165
165	1 500	0,11

Comme élément de comparaison, des essais laser avec les mêmes moyens d'observation sont entrepris sur une poudre WC-20Cu obtenue par mélange à sec de poudres de Cu[MT100] et de WC[5522] (pendant 2h). Tout comme la poudre enrobée WC-20Cu, le mélange à sec ne permettra pas l'obtention de cordons stables.

Pour bien comprendre ce que les films permettent d'observer, il est nécessaire de faire un bref rappel sur les ondes électromagnétiques et plus précisément sur les ondes lumineuses. Ces dernières sont composées de 3 domaines spectraux, fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence (Figure VII.12).

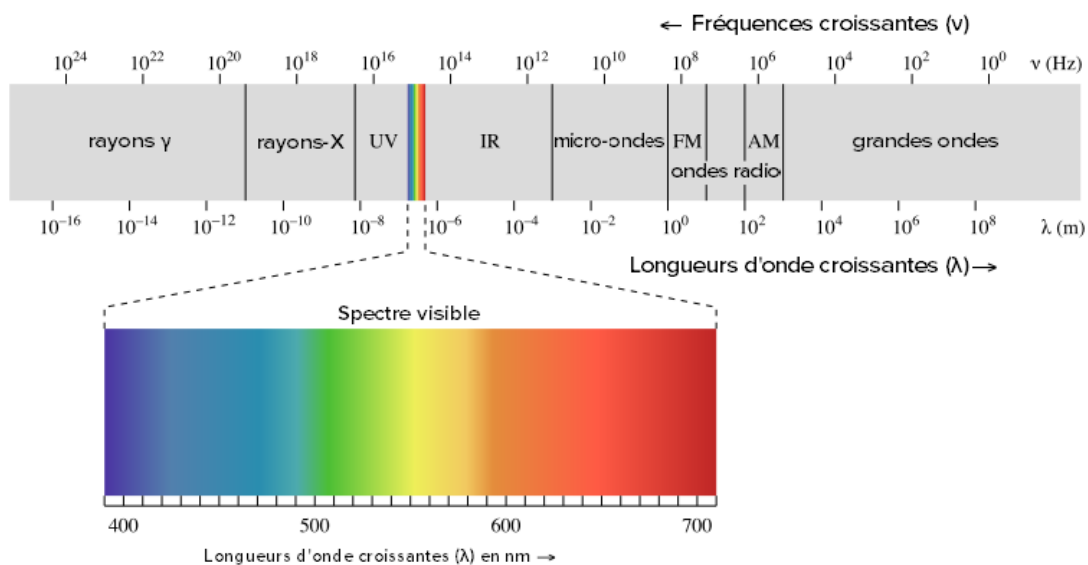


Figure VII.12: Spectre électromagnétique [32]

Le domaine des ultraviolets (UV) est caractérisé par une longueur d'onde comprise entre  $10^{-8}$  et  $4 \cdot 10^{-7}$  m. Le domaine du visible, dont le spectre de la lumière blanche fait partie, est décrit pour une longueur d'onde qui varie entre  $3,8 \cdot 10^{-7}$  et  $6,7 \cdot 10^{-7}$  m. La longueur d'onde  $3,8 \cdot 10^{-7}$  m définit la frontière entre le violet du visible et les UVA, tandis que la longueur d'onde de  $6,7 \cdot 10^{-7}$  m correspond à la frontière entre le rouge profond du visible et les infrarouges (IR). Et enfin, le domaine des infrarouges est un domaine spectral dont la plage en longueur d'onde est comprise entre  $8 \cdot 10^{-7}$  et  $4 \cdot 10^{-4}$  m.



Les émissions d'UV et de rayonnements dans le domaine du visible sont issues d'une excitation électrique, ou de rayonnements d'un corps très chaud. Les infrarouges, quant à eux, proviennent du rayonnement thermique propre au matériau.

La source lumineuse monochromatique de 808nm (Figure VII.11), émet donc dans le domaine infrarouge. Si maintenant le plateau, surmonté du lit de poudre (avant lasage) est éclairé par la source lumineuse, la longueur d'onde de 808nm va être réfléchi vers le filtre passant de la caméra qui est alors sensible à la longueur d'onde utilisée. Cette réflexion de la longueur d'onde de 808nm va permettre l'observation du lit de poudre telle que montré en Figure VII.13.

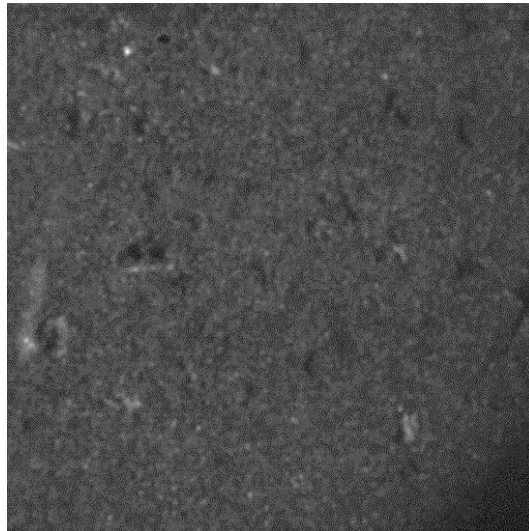


Figure VII.13: Observation du lit de poudre par réflexion de la source lumineuse de 808nm, les parties non éclairées ne seront pas visibles sur les films, le filtre de la caméra ne laissant pas passer la lumière dans le domaine du visible (coin bas-droit)

Dans le cas où le faisceau laser est actif, dont longueur d'onde est de 1 064nm, celle-ci ne pourra pas être observée par la caméra, son filtre ne laissant pas passer cette longueur d'onde. Pour les mêmes raisons, toutes les réflexions de la longueur d'onde du laser par le lit de poudre ne pourront être observées sur les films.

Toutefois, lorsque le lit de poudre est soumis au rayonnement laser, sa température augmente produisant une émission dans les domaines de l'infrarouge et du visible. Le filtre ne laissant passer qu'une partie des infrarouges (808nm), ce rayonnement sera donc observable sur les films (Figure VII.14.a.). Il sera donc possible d'observer une zone d'interaction avec le laser due aux émissions thermiques, ainsi que toute projection de matière fondue, ou toute évaporation, réfléchissant la source lumineuse de 808nm (Figure VII.14.b.).

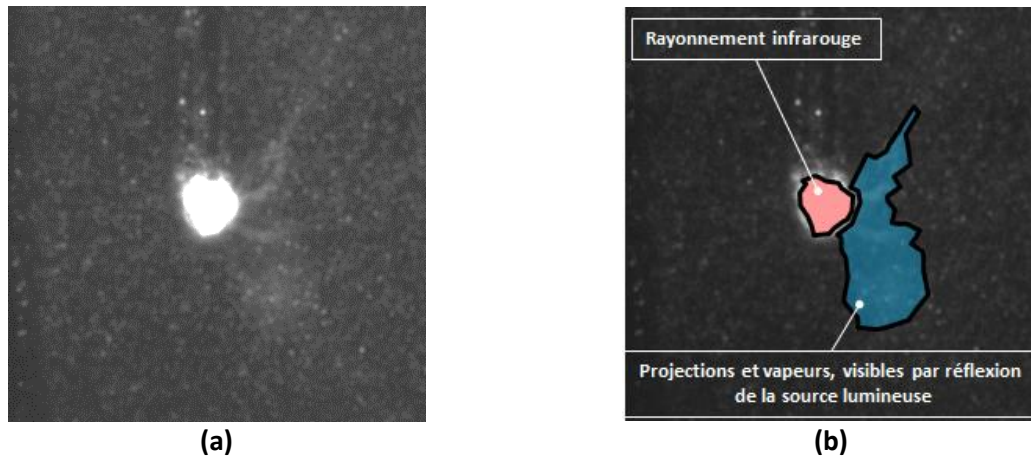


Figure VII.14: Rayonnement infrarouge (à  $\lambda=808\text{nm}$ ) observable sur les films pour un mélange de poudres WC-20Cu

### VII.5.1.3.2 Exploitation des films

Les films réalisés au cours des essais laser et sous air, révèlent deux types de comportement qui dépendent de la vitesse de balayage (et donc de l'énergie linéique).

Dans ce qui suit, les films décrivent le comportement sous faisceau laser et sous air d'un mélange de deux poudres WC et Cu dont la teneur massique en cuivre est de 20%. Une comparaison est ensuite faite avec la poudre enrobée WC-20Cu, pour des conditions de fusion similaire.

#### VII.5.1.3.2.1 Comportement à vitesses lentes

Aux faibles vitesses de balayage et donc pour des énergies linéiques importantes ( $E_l > 1\text{J.mm}^{-1}$ ), il est observé, avec le mélange de poudres (Figure VII.15), la formation d'un sillon dont la largeur est identique à la zone d'émission infrarouge (ZEI). On peut alors supposer valide le modèle de consolidation rapide comme suggéré par Gusarov et Smurov [33]. Aussi, pour de telles conditions de lasage, le bain liquide se consolide à peu près à la même vitesse que celle du déplacement du faisceau laser.

Le sillon est rectiligne et régulier et peu de projections apparaissent lors de ces essais laser. La ZEI a quant à elle, une surface régulière tout au long du déplacement laser (Figure VII.15. et Tableau VII-9).

Tableau VII-9: Caractéristiques des cordons lasés sous air et sur plateau WC-Cu « plat » pour le mélange de poudres WC-20Cu

Paramétrie	Diamètre ZEI [ $\mu\text{m}$ ]	Largeur sillon [ $\mu\text{m}$ ]		Caractéristiques
		Poudre	Substrat	
P=165W, V=50mm.s <sup>-1</sup>	212 $\pm$ 16	213 $\pm$ 8	76 $\pm$ 8	Vapeurs et projections en faible quantité
P=165W, V=100mm.s <sup>-1</sup>	204 $\pm$ 17	205 $\pm$ 11	74 $\pm$ 8	Vapeurs et projections en faible quantité

La poudre enrobée WC-20Cu, soumise aux mêmes paramétries que le mélange de poudres, possède un comportement fort différent. En effet, comme vu précédemment (Figure VII.10.a.), le lit de poudre enrobée après lasage, sous argon comme sous air, se décompose en 3 zones.

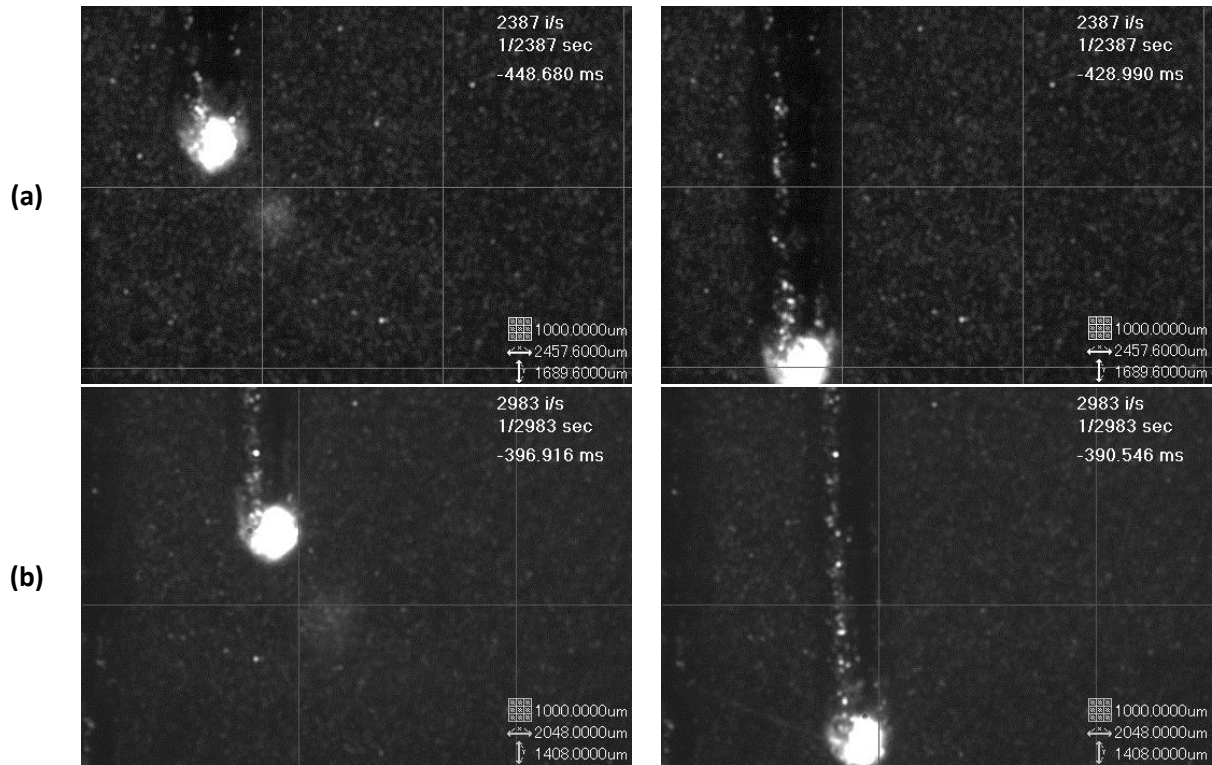


Figure VII.15: Observations des traits laser au moyen de la caméra rapide : à gauche se trouve la zone de fusion, à droite le sillon induit par le faisceau laser pour le mélange de poudres pour (a)  $P=165W$ ,  $V=50mm.s^{-1}$ , (b)  $P=165W$ ,  $V=100mm.s^{-1}$

La formation de larges résidus (vapeurs et projections), en plus grande quantité, ne se limite pas au niveau de la ZEI, mais peut se produire en avant et en périphérie de cette zone dans le cas d'une poudre enrobée. Cela a pour effet de masquer une partie du lit de poudre durant le lasage, phénomène signalé par l'émission dans l'infrarouge des agrégats éjectés du lit de poudre (Figure VII.16.b.).

De plus, la hauteur de poudre lasée sera diminuée et inférieure à  $\Delta Z_{piston}$  (Figure VII.16.c.). Néanmoins, il subsistera de la poudre pour le passage du laser. Soulignons que ce manque de poudre, en suivant le modèle de consolidation des lits de poudre métallique (Chapitre IV), entraînerait une faible hauteur consolidée, étant donné que le lit de poudre enrobée possède une porosité d'environ 70%.

Les contours des sillons après le passage du laser sont irréguliers (Figure VII.16) et présentent une couleur grise bien plus claire que pour le mélange de poudres (Figure VII.15). On peut d'ailleurs voir que des amoncellements de WC bordent les extrémités des sillons, phénomène observable sur les photos du lit de poudre (Figure VII.16.c.). La ZEI présente une forme très variée et très irrégulière, comme montré en Figure VII.16.

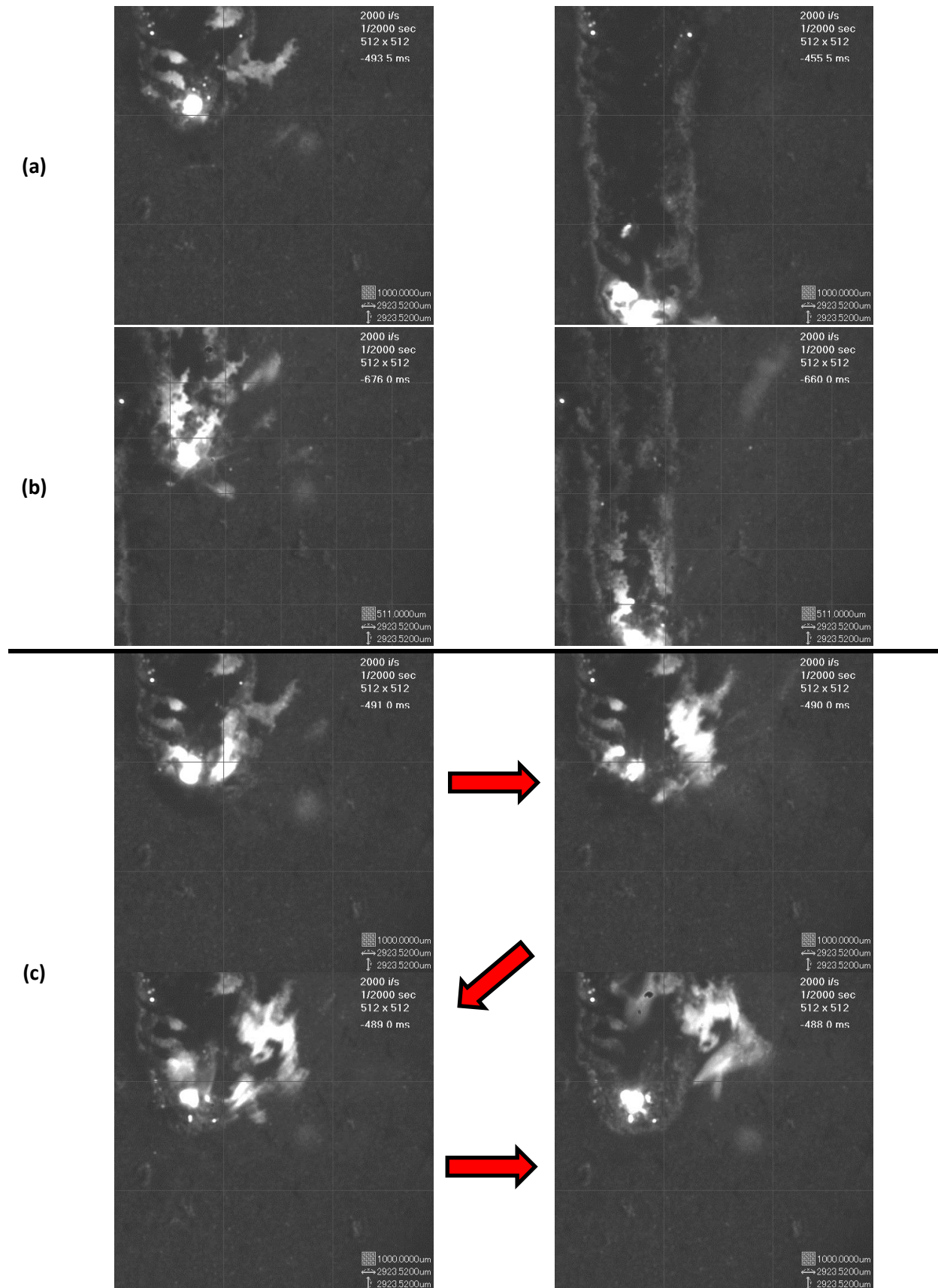


Figure VII.16: Observations des traits laser au moyen de la caméra rapide : à gauche se trouve la zone de fusion, à droite le sillon induit par le faisceau laser pour la poudre enrobée WC-20Cu pour (a)  $P=165W$ ,  $V=50mm.s^{-1}$  et (b)  $P=165W$ ,  $V=100mm.s^{-1}$ , et (c) pour de nouveau  $P=165W$  et  $V=50mm.s^{-1}$  avec une diminution de la hauteur du lit de poudre en aval de la zone de fusion pour un intervalle de temps de 1ms

La comparaison des deux techniques de poudre (mélange et enrobage) laisse penser que malgré la forte réflectivité du cuivre par rapport à la longueur d'onde du laser, la poudre enrobée monte plus vite en température et fond une plus grande quantité de WC que la poudre mélangée. Ce n'est pas tant les multi-réflexions du lit de poudre qui sont la cause de ce phénomène mais plutôt le meilleur coefficient d'échange thermique entre le Cu et le WC de la poudre enrobée, comparé à celui du mélange des deux poudres.

On peut donc supposer que (i) la rapidité d'échange de calories entre Cu et WC, (ii) l'apport conséquent d'énergie surfacique au centre du cordon et (iii) la faible épaisseur d'enrobage, entraînent une forte évaporation du Cu et une fusion du WC. Il est alors fort probable que la quantité de gaz formé, à la suite de l'évaporation du cuivre, soit en surpression et provoque le soulèvement de particules individuelles ou d'agglomérats de WC fondues, formant les résidus observés sur les films.

#### *VII.5.1.3.2.2 Comportement à vitesses élevées*

A l'inverse du comportement à vitesses lentes, les films (Figure VII.17) montrent clairement l'éjection de particules à vitesses élevées pour les deux techniques de poudre (enrobage et mélange). Notons que ce phénomène a également été observé pour le matériau 42CD4 (ANNEXE F).

Néanmoins, pour les deux types de poudre, des différences de comportement de l'interaction laser/lit de poudre sont perceptibles. Dans le cas du mélange de poudres, il est constaté qu'à vitesse croissante, la ZEI a une tendance à s'allonger dans la direction de balayage et à se séparer en deux (Figure VII.17.a.). Les bords des sillons deviennent de plus en plus irréguliers. De plus, l'apparition de « lambeaux » et la quantité de particules projetées sont de plus en plus importantes, à mesure que la vitesse de balayage augmente. Toutefois, ces particules projetées, comparées à celles observées avec la poudre enrobée à vitesse de balayage identique, semblent de taille plus importante. Les traînées lumineuses laissées par les projections de particules incandescentes émettent plus à 808nm dans le cas du mélange de poudres que dans le cas de la poudre enrobée.

Concernant la poudre enrobée, à mesure que la vitesse de balayage augmente, la ZEI va se déformer (Figure VII.17.b.). Elle s'allonge dans la direction de déplacement du laser et s'amincit dans le sens perpendiculaire. Cette différence est due à la vitesse d'acquisition qui est insuffisamment élevée pour les plus hautes vitesses de balayage. De plus, on constate que les bords des sillons deviennent réguliers, la formation de résidus diminuant fortement avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Les projections occasionnées par le passage du laser, sont de plus petites tailles et forment un nuage pulvérulent.

#### *VII.5.1.3.2.3 Conclusion partielle*

Les différents films permettent de définir le comportement sous faisceau laser ( $\lambda=1,06\mu\text{m}$ ) et sous air de la poudre WC-20Cu préparée de deux manières différentes (mélange et enrobage). Dans les deux cas, on ne parvient pas à former des cordons que l'énergie linéique soit faible ou grande. Rappelons que les essais laser ont été effectués sous air avec un plateau infiltré dense en WC-Cu. On peut alors considérer qu'en présence d'air, la décarburation du WC ( $\text{WC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{W} + \text{CO}_2$ ) est d'avantage favorisée avec un mélange de poudres qu'avec une poudre enrobée. Ainsi, la réalisation d'essais laser complémentaires sous atmosphère variable est nécessaire pour déterminer la véritable cause du comportement de chacune de ces deux poudres sous faisceau laser Yb :YAG et sous argon.



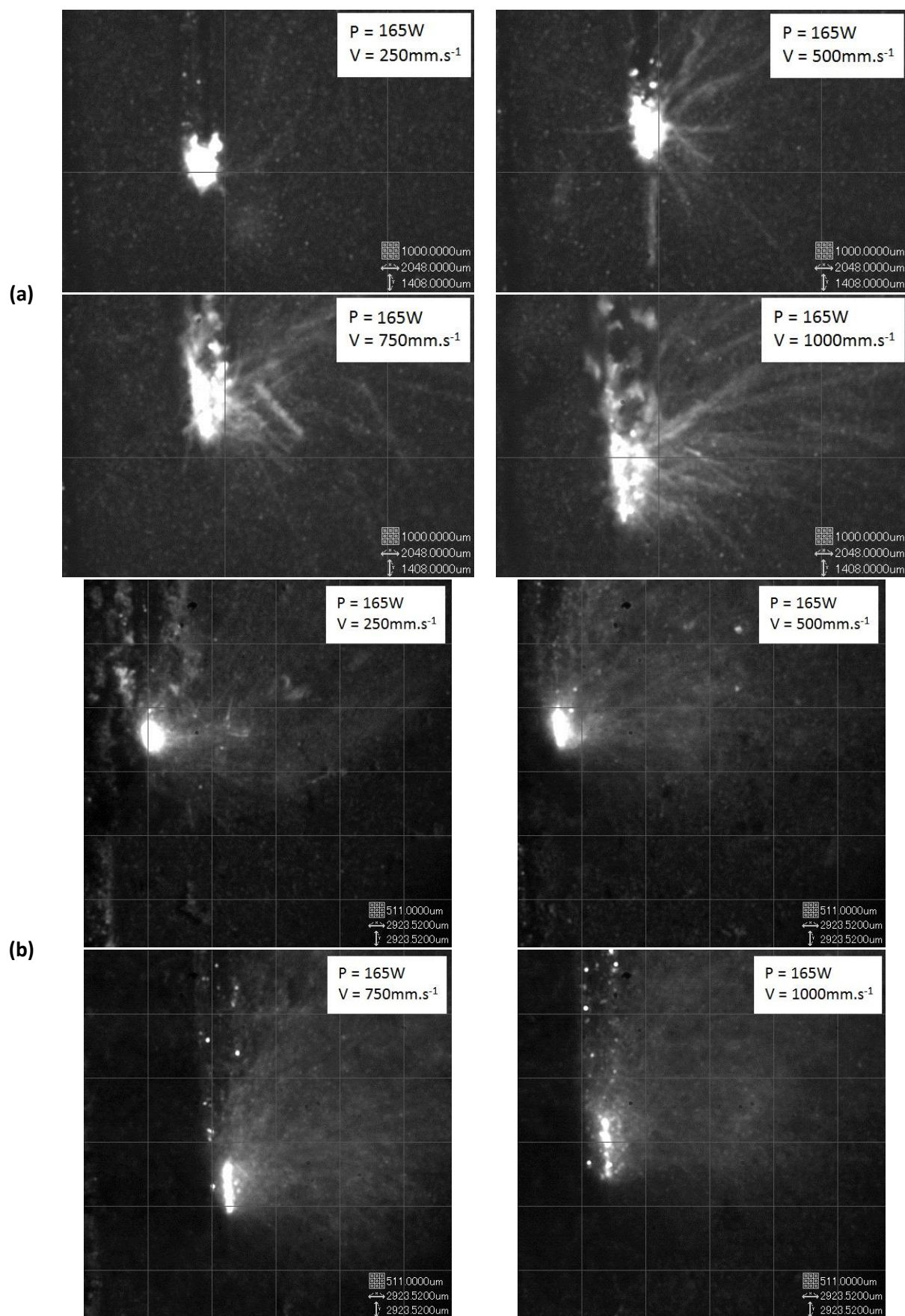


Figure VII.17: Ejection des particules aux vitesses de balayage élevées pour (a) le mélange de poudres et (b) pour la poudre enrobée

#### VII.5.1.4 Essais laser complémentaires

Plusieurs films ont été enregistrés sur la fusion de lits de poudre enrobée ou mélangée au moyen de la caméra rapide. De ces enregistrements, trois informations supplémentaires ont été recherchées. La **première** consiste à évaluer l'impact de l'atmosphère de travail (air et argon) sur la fusion laser d'un lit de poudre déposé sur substrat WC-Cu infiltré dense. La **seconde** information concerne l'observation des résidus de poudre et des sillons laissés sur le substrat par le passage du laser (sous Ar). Enfin, la **troisième** information consiste à diminuer les énergies linéiques mises en jeu, afin de vérifier l'hypothèse de l'évaporation du Cu.

##### VII.5.1.4.1 Comparaison de l'atmosphère de travail

Afin d'évaluer l'effet de l'atmosphère (argon ou air) sur la fusion laser d'un lit de poudre enrobée WC-20Cu, les paramétries ayant servi aux essais laser sous air ont été réutilisées.

Dans un premier temps, il est constaté l'apparition d'un dépôt carboné en grande quantité aux abords et sur le cordon lors du lasage sous atmosphère d'argon et aux fortes  $E_l$  (Figure VII.18). C'est l'inverse qui se produit sous air car le carbone formé à la suite d'une décarburation du WC ( $WC + O_2 \rightarrow W + CO_2$ ) peut réagir en montée de température avec l'oxygène pour former du CO ou du  $CO_2$ . Sous argon, ces composés gazeux ne peuvent se former aussi facilement, la présence d'oxygène de l'argon dans la chambre étant très faible (200ppm). Au refroidissement, les fumées carbonées peuvent alors se condenser et se déposer aux abords du cordon.

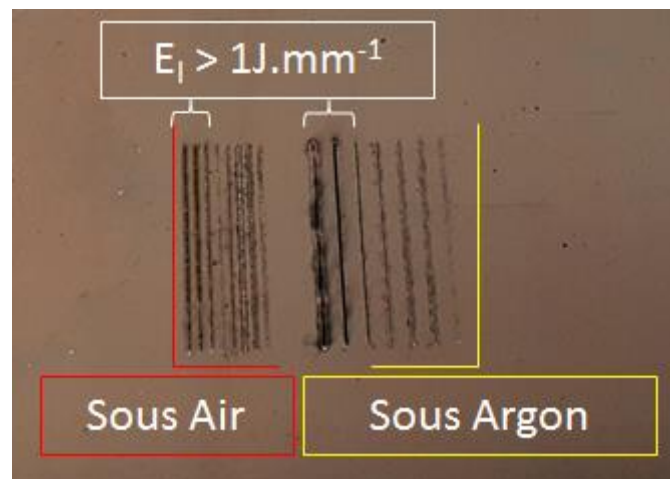


Figure VII.18: Différence de dépôt de carbone aux abords de cordons réalisés par fusion laser d'une poudre enrobée WC-20Cu sous air et sous argon à  $P=165W$  pour différentes vitesses de balayage de 50 à 1 500mm.s<sup>-1</sup> de gauche à droite

Les différences constatées avant dépoudrage, ne sont pas conservées après dépoudrage. En effet, l'aspect du cordon fondu sur le substrat, à paramétrie égale semble être le même pour les deux atmosphères (Figure VII.19). Les sillons laissés par le passage du laser sur le substrat WC-Cu ont la même largeur et ont constamment un bord moins régulier que l'autre. Les cordons présentés en Figure VII.19.a. et c. ont été réalisés pour  $P= 165W$  et  $V= 100mm.s^{-1}$  et possèdent une largeur d'environ 70 $\mu m$  tandis que celle des cordons présentés en Figure VII.19.e. et g. ( $P= 165W$  et  $V= 1500mm.s^{-1}$ ) avoisine les 30 $\mu m$ .



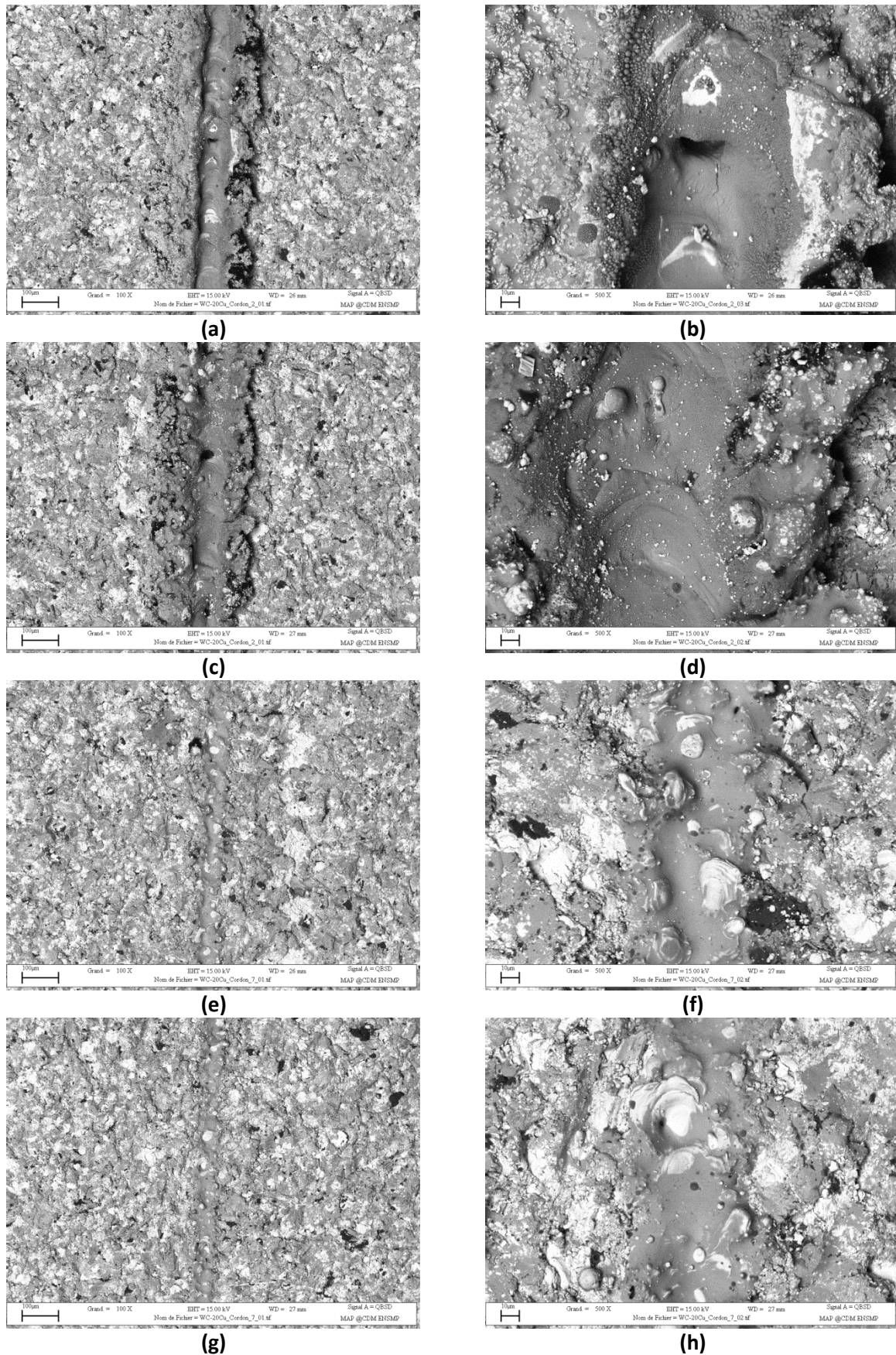


Figure VII.19: Comparaison des sillons laissés sur le substrat WC-Cu infiltré dense après le passage du laser sur un lit de poudre enrobée WC-20Cu pour  $P=165\text{W}$  et  $V=100\text{mm.s}^{-1}$  sous air (a,b) et sous argon (c,d) pour  $P=165\text{W}$  et  $V=1500\text{mm.s}^{-1}$  sous air (e,f) et sous argon (g,h)

L'énergie reçue est suffisante pour laisser un sillon dans le substrat. Dans le cas de l'énergie linéique la plus faible ( $E_l=0,11\text{J.mm}^{-1}$ ), du WC fondu est présent en surface du sillon (Figure VII.19.f. et h.). Pour une forte énergie linéique ( $E_l>1\text{J.mm}^{-1}$ ), une assez grande quantité de Cu s'évapore au centre du sillon (Figure VII.19.b. et d.). De part et d'autres des sillons, se trouvent des résidus de WC fondus, mélangés à du Cu fondu. A mesure que l'on s'éloigne du centre du sillon, un mélange intime d'infondus de WC avec du Cu fondu apparaît et est le résultat d'une consolidation par conduction thermique entre WC et Cu de la poudre enrobée.

#### VII.5.1.4.2 Observation des résidus

De nouveaux cordons ont été réalisés sur un plateau « plat » en WC-Cu infiltré dense avec les mêmes paramètres (P, V) que précédemment de façon à observer les résidus issus de la fusion par laser de la poudre enrobée WC-20Cu. Pour cela, le plateau ne subit pas un nettoyage aux ultrasons, mais seulement un dépoufrage délicat au pinceau.

Il est ainsi possible d'observer les sillons laissés par le faisceau laser sur le substrat ainsi que les résidus récupérés sur le lit de poudre aux abords des sillons (Figure VII.20). De ces diverses observations, il apparaît 3 zones distinctes lors de la formation du sillon au passage du laser (Figure VII.21).

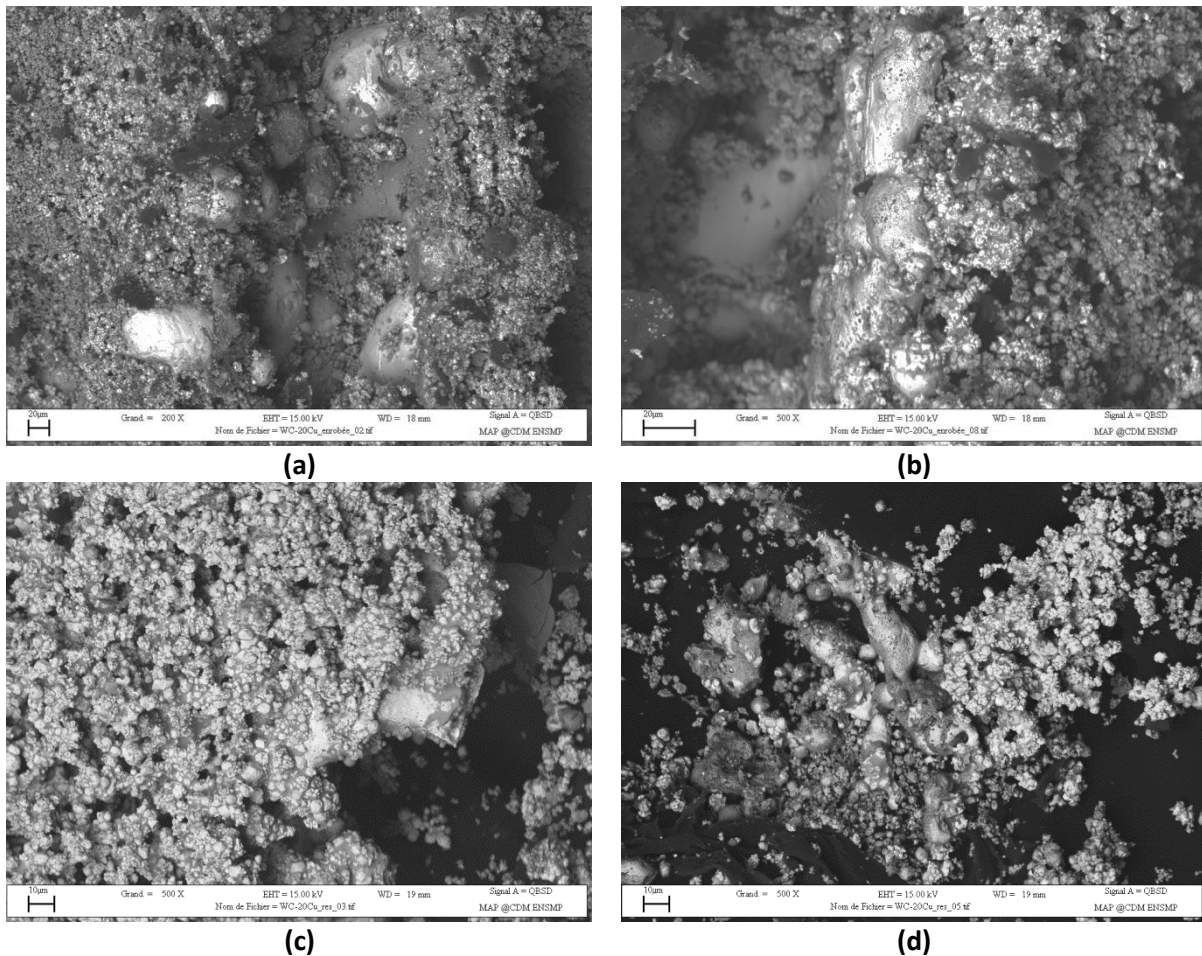


Figure VII.20: (a) Sillon creusé dans le substrat WC-Cu infiltré dense après le passage du faisceau laser sous argon sur un lit de poudre enrobée WC-20Cu, (b) amas de WC fondu en bordure du sillon, (c) particules de WC de petites tailles reliées par du Cu (comparable à l'étape de réarrangement du frittage en phase liquide) (d) résidus de particules fondues de WC récupérées à la surface du lit de poudre

**La première zone** correspond à l'interaction maximale entre laser et lit de poudre (Figure VII.20.a.). Il s'agit de la zone centrale du sillon où aucun cordon n'apparaît. L'énergie délivrée par le laser y est maximale et permet d'une part de fusionner le WC et d'autre part d'évaporer une grande partie du Cu (Figure VII.20.a.). Ceci est souligné par l'observation de particules fondues de WC au fond du sillon, creusé dans le substrat et en parfait accord avec les films.

**La seconde zone**, en périphérie du sillon, correspond à de gros amas de particules fondues de WC à proximité desquels de petites particules fondues sont noyées dans du cuivre (Figure VII.20.b.). En effet, bien que l'énergie du laser évapore le Cu et fond le WC de la zone 1, les abords de cette seconde zone sont affectés par le laser et les multi-réflexions (ZEI). Il en résulte une augmentation suffisante de la température pour fondre en grande partie la faible épaisseur de cuivre, et induire la fusion du WC par sa propre absorptivité, le mouillage imparfait du Cu laissant à nu du WC. Cette réaction étant plus lente aux abords du sillon qu'au centre, l'intégrité du lit de poudre de cette seconde zone n'est pas très affectée.

**La troisième et dernière zone** correspond à un frittage partiel de la poudre enrobée WC-20Cu (Figure VII.20.c.). La température atteinte par le cuivre est bien supérieure à la température de Tamman ( $0,6T_f$ ) à partir de laquelle le frittage en phase solide s'opère. Le frittage s'effectue ici essentiellement en phase liquide par conduction thermique du WC qui stocke les calories et les restitue au Cu qui fond puis mouille le WC. Il s'ensuit la formation d'amas frittés de poudres enrobées WC-20Cu, posés sur le substrat. Un nettoyage aux ultrasons peut désolidariser certains amas du substrat, comme le montrent les images en Figure VII.19.

De plus, la récupération de projections ou d'éjections sur le lit de poudre au passage du faisceau laser, permet de confirmer que les « lambeaux », observés en Figure VII.16, sont constitués de résidus de particules fondues de WC sur lesquelles du Cu fondu subsiste (Figure VII.20.d.). La projection de ces lambeaux encore chauds sur le lit de poudre enrobée permet, à leurs contacts, le frittage d'une certaine quantité de poudre enrobée WC-20Cu, à droite de la Figure VII.20.d.

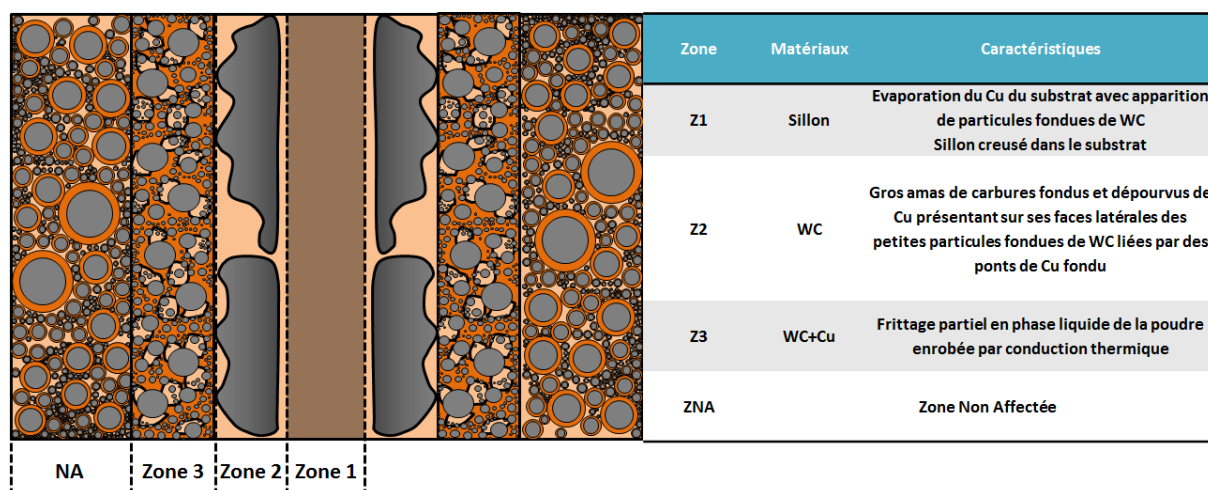


Figure VII.21: Schématisation des différentes zones au passage du faisceau laser sur un lit de poudre enrobée WC-20Cu

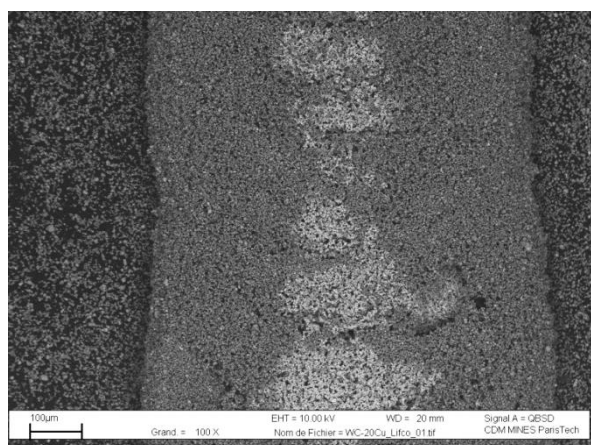


### VII.5.1.4.3 Fenêtre de construction dans un domaine réduit de puissance et de vitesse

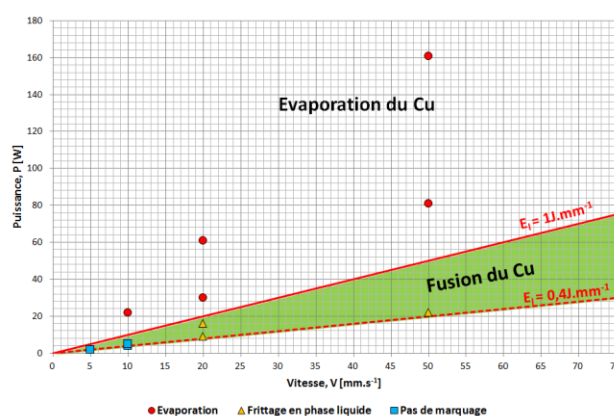
Les essais laser dans un domaine de faibles puissances et de faibles vitesses (Tableau VII-10) avec un  $\Delta Z_{\text{piston}}=30\mu\text{m}$ , ont pour but de mettre en évidence les différents types d'interaction du laser avec le lit de poudres enrobées, et déposées sur le substrat WC-Cu infiltré dense. Ces différents essais laser ont permis d'obtenir des cordons non ancrés au substrat (Figure VII.22.a). Ces cordons, trop fragiles pour être manipulés, n'ont pu être observés qu'à partir de leurs parties inférieures.

Tableau VII-10: Paramétries utilisées pour les essais laser dans un domaine réduit de puissance et de vitesse

Puissance [W]	Vitesse [ $\text{mm.s}^{-1}$ ]	$E_l$ [ $\text{J.mm}^{-1}$ ]	Types d'interaction
30	20	1,50	Evaporation
81	50	1,62	Evaporation
22	10	2,20	Evaporation
61	20	3,05	Evaporation
161	50	3,22	Evaporation
22	50	0,44	Frittage en phase liquide
9	20	0,45	Frittage en phase liquide
16	20	0,80	Frittage en phase liquide
2	5	0,40	Pas de marquage
4	10	0,40	Pas de marquage
5	10	0,50	Pas de marquage



(a)



(b)

Figure VII.22: (a) Dessous du cordon consolidé et observé au MEB en BSE et (b) Cartographie P-V des différents types d'interaction laser/poudres enrobées

Sur la Figure VII.22.a, il apparaît 2 zones bien distinctes : une zone grise homogène de 750µm de large au milieu de laquelle se trouve une zone claire discontinue de 100 à 300µm de large. Un grandissement de la zone claire est illustré à gauche de la Figure VII.23.a.. Y sont observées des particules de WC exemptes de Cu ou parsemées de nodules de cuivre, démontrant un mouillage imparfait entre le Cu liquide et le WC solide. La zone grise représente de la poudre enrobée faiblement consolidée. A plus fort grandissement, à droite de la Figure VII.23.a., des ponts de Cu se sont formés par frittage grâce à la conduction thermique dans le lit de poudre. Qui plus est, il apparaît un retrait différentiel dans certaines parties du cordon (Figure VII.23.b.), faisant apparaître des décohésions dans la partie consolidée du cordon.

Par l'observation des débuts et fins de cordon, on constate une perforation du cordon à la suite d'une temporisation du laser (Figure VII.23.c.). Ces perforations sont généralement accompagnées de gros amas de particules fondues de WC obtenus par la fusion des plus petites et contenues initialement dans la poudre enrobée (Figure VII.23.d. et e.).

Bien que les puissances et vitesses utilisées ici soient faibles, le Cu est évaporé lors du passage laser, laissant le WC à nu ou fondu dans les parties supérieures du cordon. L'épaisseur de couche est donc trop faible pour permettre une consolidation de la poudre par uniquement fusion du Cu.

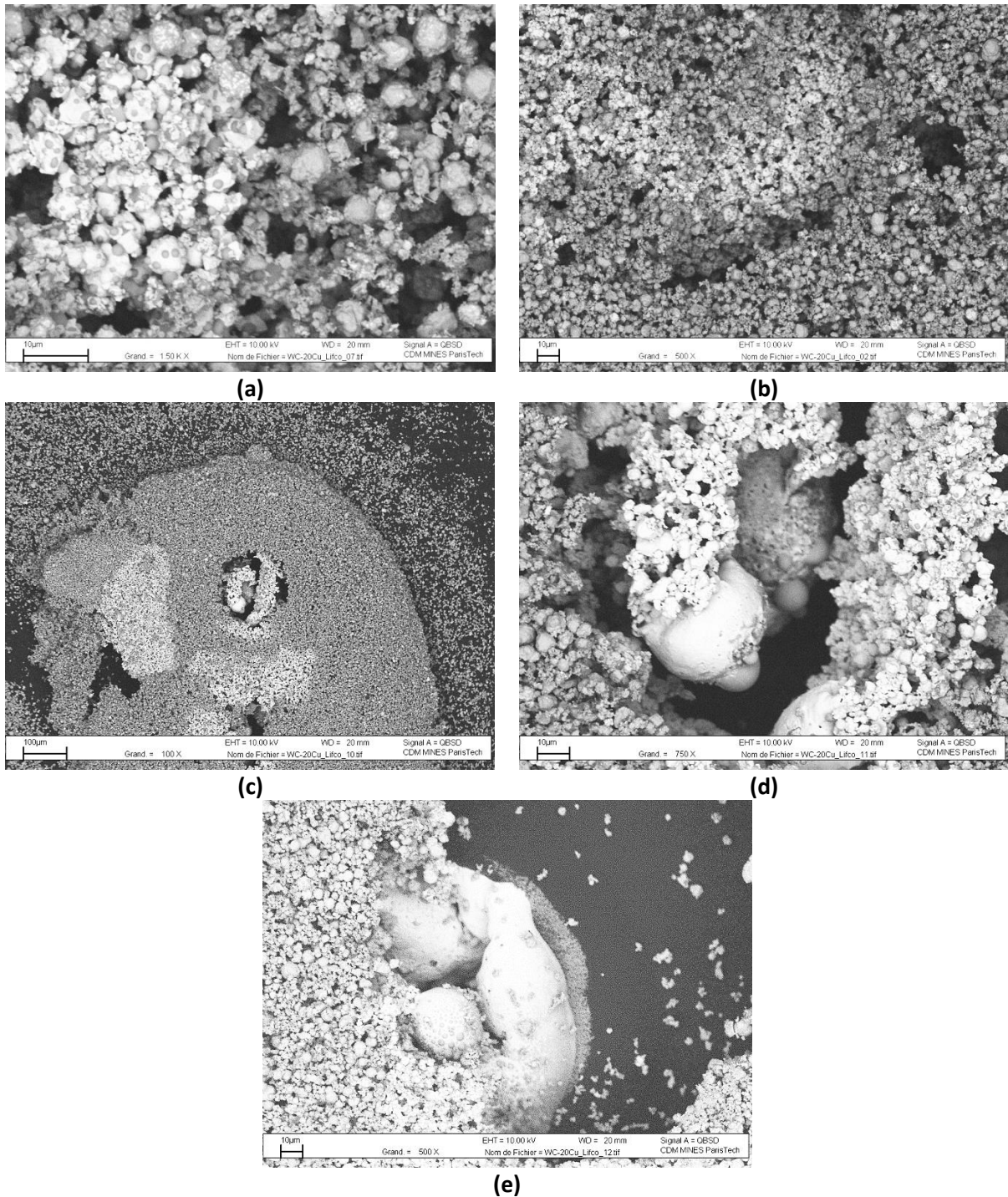


Figure VII.23: (a) Limite de transition entre la zone grise et la zone claire, (b) Retrait différentiel dans le cordon consolidé, (c) Perforation observée à l'extrémité du cordon, (d) et (e) Gros amas de particules de WC obtenus par fusion de plus petites particules contenues dans la poudre enrobée

### VII.5.2 CONCLUSION PARTIELLE

La poudre enrobée WC-20Cu ne se prête pas au LBM. Les différentes observations et analyses ont montré que l'incapacité à former des cordons, résultait de l'évaporation du cuivre liée à l'interaction entre laser et poudre enrobée. Cette interaction est accentuée par les multi-réflexions du rayonnement dans le lit de poudre et la réflectivité du substrat.

Pour aboutir à des résultats convaincants, il convient d'envisager une modification de la granulométrie de la poudre enrobée. Il s'agit d'augmenter la taille de WC et donc l'épaisseur d'enrobage de Cu (Chapitre VI). L'augmentation de l'épaisseur et donc de la masse de Cu autour de chaque particule de WC fait que l'énergie nécessaire pour la fusion de ce Cu sera plus importante (paragraphe VII.7). Il sera donc plus difficile d'évaporer le Cu. Dai et Gu [3] ont montré qu'une poudre de WC-Cu mélangée en vrac pouvait atteindre une densification de 94% avec un passage du Cu à l'état liquide. La poudre ayant un ratio volumique de 15:55:30 (WC-Cu-gaz) et des diamètres moyens de  $d_{Cu}=15\mu m$  et  $d_{WC}=0,6\mu m$ .

A la suite des résultats d'essais laser dans un domaine réduit de puissance et de vitesse de balayage, une modification de la distribution de puissance du laser peut être envisagée. Ainsi, il serait intéressant de voir quel est l'effet de l'interaction d'un mode TEM<sub>10</sub> par rapport au mode TEM<sub>00</sub> sur la poudre enrobée WC-20Cu (Chapitre IV).

Enfin, compte tenu des conclusions tirées sur la poudre enrobée et le mélange de poudres, une mise en garde doit être effectuée quant à l'utilisation d'une technique d'incrustation, évoquée au Chapitre VI. En effet, la puissance fournie par le laser a permis la fusion du carbure de WC[5522] enrobé de cuivre. Cette poudre possédait un  $d_{10}$  de 3,26 $\mu m$ , soit une taille de particule bien supérieure à ce que l'on peut attendre pour une poudre incrustée ( $d_{10}<1\mu m$ ). Ainsi, l'utilisation d'une telle technique de poudre, dans les conditions actuelles de lasage, entraînerait la fusion du WC incrusté en surface de la particule de Cu. Les résultats pourraient être similaires à ce qui a été observé pour la poudre enrobée WC-20Cu.

## VII.6 POUDRE AGGLOMEREE WC-17Co SUR SUBSTRAT WC-Co

### VII.6.1 ESSAIS LASER

Contrairement au WC-Cu, le cermet WC-Co a permis l'obtention de cordons, ainsi que des pièces 3D de formes simples (cubes).

Ces essais n'ont pas pu être réalisés sur la poudre enrobée WC-20Co. L'approvisionnement de cette dernière a été insuffisant pour entreprendre une étude paramétrique complète. Comme pour l'ensemble des poudres innovantes, les recherches paramétriques sur la poudre agglomérée WC-17Co, ont été menées sur la machine Phenix PM100T du Centre des Matériaux.

Le substrat WC-17Co est obtenu par frittage en phase liquide après compactage sous pression uniaxiale (ANNEXE G). Les différents substrats utilisés ont un diamètre de 20mm et une hauteur de 5 à 6mm. Ils ont subi un sablage au corindon (300 $\mu m$ ) de 4 passes orientées à 90°, les unes par rapport aux autres. Tous les essais ont été réalisés sous atmosphère d'argon.

Afin de diminuer les pertes en poudre, un piston d'appoint de 30 mm de diamètre a été conçu pour s'adapter à l'intérieur du piston d'alimentation en poudre de la PM100T (Figure VII.24).

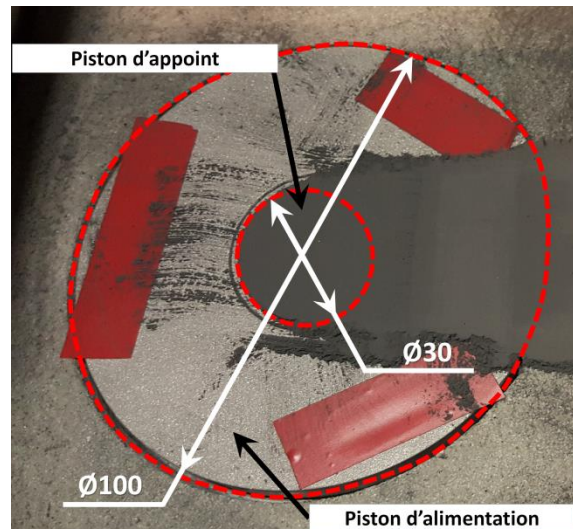


Figure VII.24: Piston d'appoint placé au centre du piston d'alimentation, le ruban adhésif permet de masquer les accès au système de serrage de ce dernier

Au cours du Chapitre IV, une attention toute particulière a été portée à la méthode de sélection des jeux de paramètres servant à la fabrication de pièces de démonstration. Cependant, dans le cas de la poudre agglomérée WC-17Co, l'accent est mis plus du côté métallurgique que du côté de la méthode de sélection des différentes paramétries pour l'obtention de cordons stables et sains métallurgiquement.

En plus des études paramétriques classiques, une étude d'interaction laser/substrat dense WC-Co sans lit de poudre a été menée. Cette étude a pour but de mieux comprendre les phénomènes métallurgiques et d'interaction du rayonnement laser lors de la fusion sélective d'un lit de poudre pour l'ancrage d'un cordon dans un matériau massif de composition semblable.

#### VII.6.1.1 Interaction laser/substrat dense WC-17Co

Afin de déterminer quel serait l'effet du rayonnement laser sur un substrat dense WC-Co en l'absence de lit de poudre, des essais à différentes puissances et une vitesse de balayage constante ont été menés (Tableau VII-11).

L'étude porte donc sur les différents types de transformations métallurgiques intervenant à la surface et dans la profondeur du substrat, ainsi que sur l'énergie linéique associée à ces différentes transformations. Il a été fait le choix de fixer la vitesse de balayage à  $1\,000\text{mm.s}^{-1}$ , ce qui peut paraître important dans le cas d'un lit de poudre mais qui présente ici l'avantage d'engendrer des énergies linéiques suffisantes pour provoquer une zone affectée thermiquement (ZAT) avec une zone fondue (ZF) ou non dans le substrat dense. Les essais laser sur substrat fritté dense font apparaître 3 types d'interaction (A, B et C).

**L'interaction de type A** correspond à l'absence de zone affectée par le passage du laser (Figure VII.25.a.). A l'échelle du MEB, l'énergie linéique apportée par le laser n'est pas suffisante pour fondre le Co et dissoudre le WC. Les images X du tungstène et du cobalt, réalisées à la sonde de Castaing, démontrent qu'aucun phénomène de diffusion marquée à l'état solide et de dissolution à l'état liquide ne peuvent être activés pour d'aussi faibles énergies linéiques ( $0,01 \leq E_l [\text{J.mm}^{-1}] \leq 0,025$ ).



Tableau VII-11: Puissances utilisées avec une vitesse de balayage de  $1000\text{mm.s}^{-1}$  pour évaluer les conséquences de l'interaction laser/substrat en WC-17Co

Nom	Puissance [W]	Energie linéique [J/mm]	Type d'interaction
Cordon 1	1	0,001	A
Cordon 2	10	0,010	A
Cordon 3	25	0,025	B
Cordon 4	50	0,050	B
Cordon 5	75	0,075	C
Cordon 6	100	0,100	C
Cordon 7	125	0,125	C
Cordon 8	150	0,150	C

**L'interaction de type B** correspond à une faible profondeur ( $<10\mu\text{m}$ ) de zone affectée thermiquement (ZAT) par le laser (Figure VII.25.b.). L'apparition d'une piste de lasage sur le substrat, ainsi que l'observation d'une section transverse à la composition modifiée suggèrent dans un premier temps un enrichissement en W de la phase  $\beta\text{-Co}$ . L'énergie linéique est donc ici suffisante pour modifier la composition de la phase  $\beta\text{-Co}$  sans pour autant permettre la dissolution de gros carbures ( $>10\mu\text{m}$ ) de WC. Toutefois, de fins carbures ( $<2\mu\text{m}$ ) peuvent être dissous par le cobalt à l'état solide. Aussi, l'énergie linéique est suffisante pour activer le phénomène de dissolution en phase solide. Les images X de W et de Co soulignent un enrichissement en W de la phase cobalt dans la ZAT, s'accompagnant probablement d'un enrichissement en carbone.

Enfin, **l'interaction de type C** présente une zone profondément affectée ( $>20\mu\text{m}$ ) par le laser, laquelle est constituée d'une zone fondue (ZF) relativement homogène, suivie d'une ZAT de composition hétérogène (Figure VII.25.c.). Les gros carbures parviennent à se dissoudre dans le Co liquide. Les différentes analyses WDS à la sonde de Castaing démontrent une composition moyenne de la zone fondue de  $10\pm 3,5\%\text{Co}_{\text{pds}}$ ,  $83,9\pm 1,3\%\text{W}_{\text{pds}}$  et de  $7,4\pm 1,3\%\text{C}_{\text{pds}}$ , au lieu de  $17\%\text{Co}_{\text{pds}}$ ,  $77,9\%\text{W}_{\text{pds}}$  et  $5,1\%\text{C}_{\text{pds}}$ , soulignant une forte perte en cobalt par rapport à la composition initiale de la poudre agglomérée et contrôlée au Chapitre VI. Cette zone fondue présente une multitude de micropores attestant d'une décarburation du WC (Figure VII.25.c.). Cette décarburation est liée à l'action de l'oxygène contenu dans l'argon et dans la chambre de travail à haute température. Le gaz CO ou  $\text{CO}_2$  ainsi formé ne peut s'échapper complètement du bain à la suite d'une trop grande vitesse de solidification.

La formation de cette zone fondue relativement homogène composée de Co-W-C laisse parfois apparaître des fissures se propageant selon l'axe Z. La vitesse de refroidissement et la fragilité d'une telle phase peuvent entraîner une fissuration de la zone fondue. Le Tableau VII-11 associe les trois types d'interaction aux différentes paramétries (P, V) et donc à l'énergie linéique.

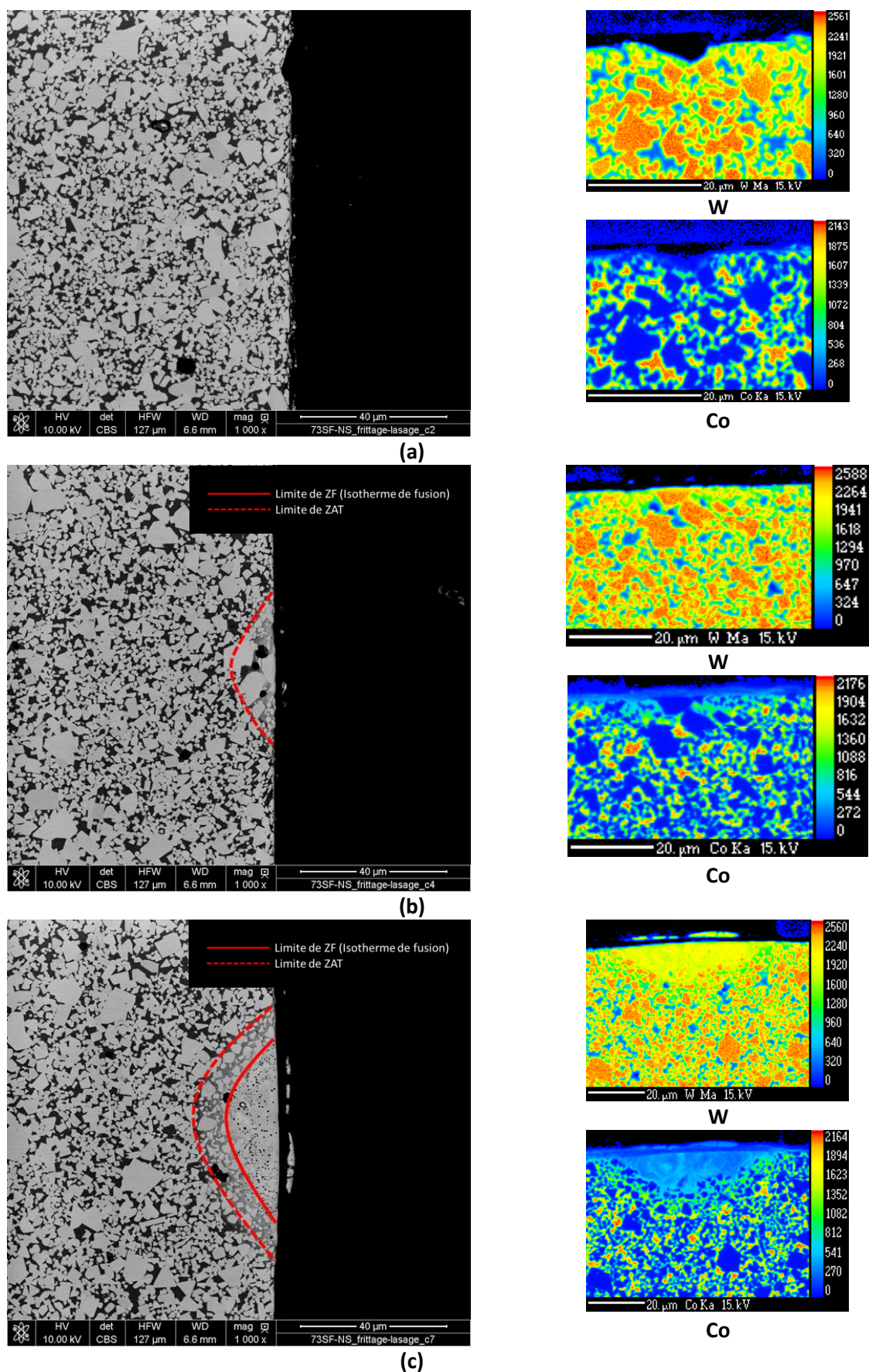


Figure VII.25: Observations MEB en mode BSE et analyses WDS des différents types d'interaction : (a) interaction de type A ( $P=1W$ ,  $V=1\,000\text{mm.s}^{-1}$ ), (b) interaction de type B ( $P=50W$ ,  $1\,000\text{mm.s}^{-1}$ ) et (c) interaction de type C ( $P=125W$ ,  $V=1\,000\text{mm.s}^{-1}$ )

Ces essais laser sur cermet dense montrent que l'énergie minimum, impactant la phase  $\beta$ -Co et les gros carbures de WC, se situe au-dessus de  $0,075 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-1}$ , soit en dessous de la limite inférieure du domaine LBM des matériaux métalliques ( $0,1 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-1}$ , Chapitre IV). Aussi, la Figure VII.26 montre comment s'insère le domaine LBM des métaux par rapport aux différents types d'interaction entre le laser et le substrat dense WC-17Co. Il apparaît clairement que les cordons qui seront obtenus dans ce domaine, présenteront une interaction avec le substrat. Cependant, il est difficile d'affirmer que l'interaction du cordon avec le substrat sera de type C car la hauteur de poudre à laser écrantera le rayonnement laser qui sera transmis au substrat et ce indépendamment du fait que le lit de poudre possède une meilleure absorptivité que le substrat rectifié et sablé [34].

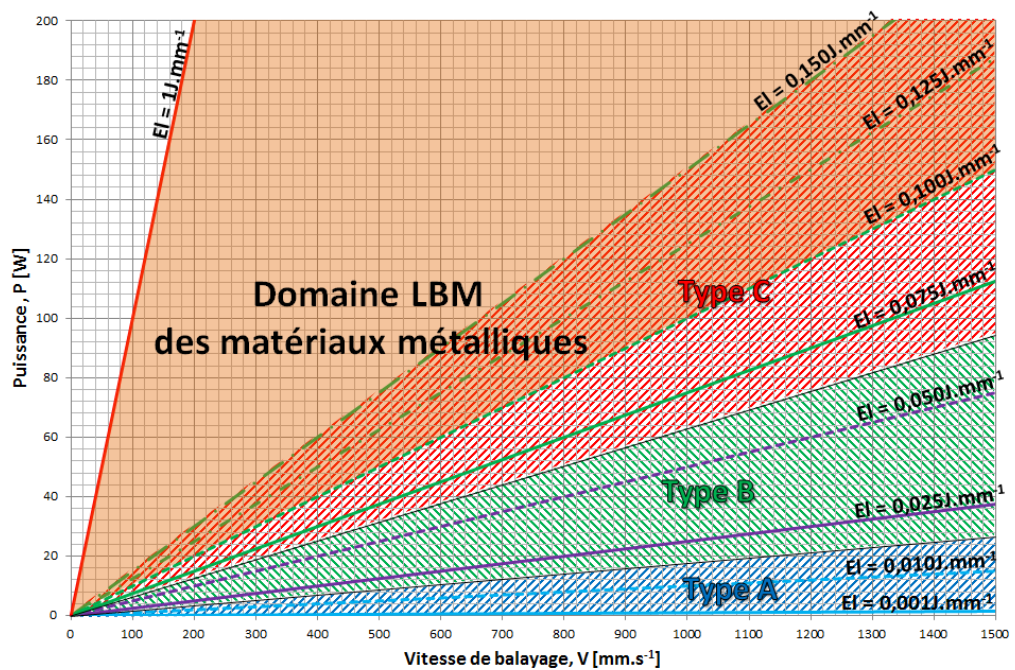


Figure VII.26: Comparaison du domaine LBM des matériaux métalliques avec les différentes paramétries ayant servi pour les essais laser sur substrat dense WC-17Co

### VII.6.1.2 Mono-cordons 1D

#### VII.6.1.2.1 « Manip plat »

Comme pour l'acier 42CD4 et le cermet WC-20Cu (mélangé et enrobé), la poudre agglomérée WC-17Co de la société Oerlikon, a été lasée sur un substrat plan dit « manip plat ». Les différentes paramétries utilisées sont données en Tableau VII-12.

Tableau VII-12: Paramétries utilisées pour les essais laser sur substrat plan dit « manip plat » pour la poudre agglomérée WC-17Co

Vitesse [ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	50W	100W	150W	El [ $\text{J} \cdot \text{mm}^{-1}$ ]
Cordon 1	50	100	150	1
Cordon 2	100	200	300	0,5
Cordon 3	150	300	450	0,33
Cordon 4	200	400	600	0,25
Cordon 5	250	500	750	0,20
Cordon 6	500	1 000	1 500	0,10

L'étude paramétrique, effectuée avec un  $\Delta Z_{\text{piston}}=30\mu\text{m}$ , a permis de faire ressortir un ensemble de cordons quasi-stables (Figure VII.27.a), répondant en grande partie aux critères de stabilité établis au Chapitre IV. Tout comme pour l'acier 42CD4, on constate une différence de comportement des cordons entre la puissance de 50W et les autres puissances. Cette différence avait d'ailleurs été mise en avant lors du contrôle de stabilité des cordons 42CD4 avec la « manip coin ».

Le cordon WC-17Co discontinu, obtenu avec la paramétrie  $P=50\text{W}$  et  $V=50\text{mm.s}^{-1}$  (Figure VII.28.a.) ne relève pas du type continu (stable), présenté au Chapitre IV dans le cas de l'acier 42CD4. La discontinuité du cordon acier était liée à l'absence de dilution avec le substrat et au déséquilibre du bain liquide lorsque la tension de surface du liquide  $\gamma_{lv}$  n'était plus assez importante pour contrecarrer la force exercée par le déplacement du bain à la vitesse  $V$  fixée. Ce phénomène se produisait généralement pour le 42CD4 aux faibles énergies linéiques, c'est-à-dire aux fortes vitesses de balayage du faisceau laser à puissance constante. Contre toute attente, des billes de liquide se forment ici pour l'énergie linéique la plus importante ( $E_l=1\text{J.mm}^{-1}$ ) et le temps d'interaction le plus long ( $t_{\text{int}}=1,4\text{ms}$ ). On ne peut croire que la puissance soit trop faible pour que la matière fondue n'adhère pas au substrat (Figure VII.27 et Figure VII.28.a.). Ce jeu de paramètres (P50V50) aurait mérité d'être répété afin de confirmer ou d'infirmer la morphologie du cordon en forme de billes.

Le marquage est une typologie particulière qui n'a pas été rencontrée pour l'acier 42CD4. Dans le cas présent après impact par le laser du substrat WC-17Co (Figure VII.28.b.), sa rugosité est améliorée par la fusion locale, sans pour autant former une hauteur conséquente de cordon ( $H_{\text{app}}$ ). Cette typologie intervient pour des énergies linéiques inférieures à  $0,30\text{J.mm}^{-1}$  et des temps d'interaction inférieurs à  $0,4\text{ms}$  (Figure VII.27.a. et b.). De plus, les largeurs apparentes de ces marquages ( $e_{\text{app}}$ ) mettent en évidence que la largeur de leur zone refondue est inférieure ou égale au diamètre  $\phi_L$  du faisceau laser (Figure VII.27.c. et d.). En comparant ces largeurs à celles des zones refondues, obtenues sur substrat nu (absence de lit de poudre), il apparaît que ces dernières sont du même ordre de grandeur. De plus, l'apparition d'amas sphériques de Co-WC, en bordure du marquage, suggère une fusion de la phase  $\beta\text{-Co}$  par conductivité thermique du WC qui absorbe plus de rayonnement laser que le Co (Tableau VII-6). Ce type de marquage, associé à une fusion relativement conséquente du substrat, semble équivalent au marquage observé avec le WC-Cu (Figure VII.19). Rappelons que ce marquage du substrat résultait également d'une éjection de poudre par le passage du laser à vitesse élevée.

L'hypothèse qui peut être émise et qui sera confirmée par l'observation des sections transverses, est que la poudre de cermet exposé au faisceau laser est de nouveau, pour l'essentiel, éjectée du substrat. Il est à noter que ces résidus sphériques ou amas frittés en phase liquide peuvent apparaître, dans une moindre mesure, sur des cordons stables (Figure VII.28.c. et d.). Les observations des cordons (stables ou instables) révèlent l'apparition de fissures et d'un changement de microstructure à leurs surfaces. L'apparition de fissures transverses dans la piste de lasage (Figure VII.28.c.) n'est pas exclusive au marquage.

De telles fissures apparaissent à la surface de cordons stables. Elles se propagent généralement le long de veines riches en WC (Figure VII.29). Ces phases fragiles supportent difficilement les contraintes résiduelles liées au refroidissement brutal du bain. Les veines riches en WC ne sont visibles qu'en surface libre des cordons, comme indiqué au paragraphe VII.6.1.2.2.



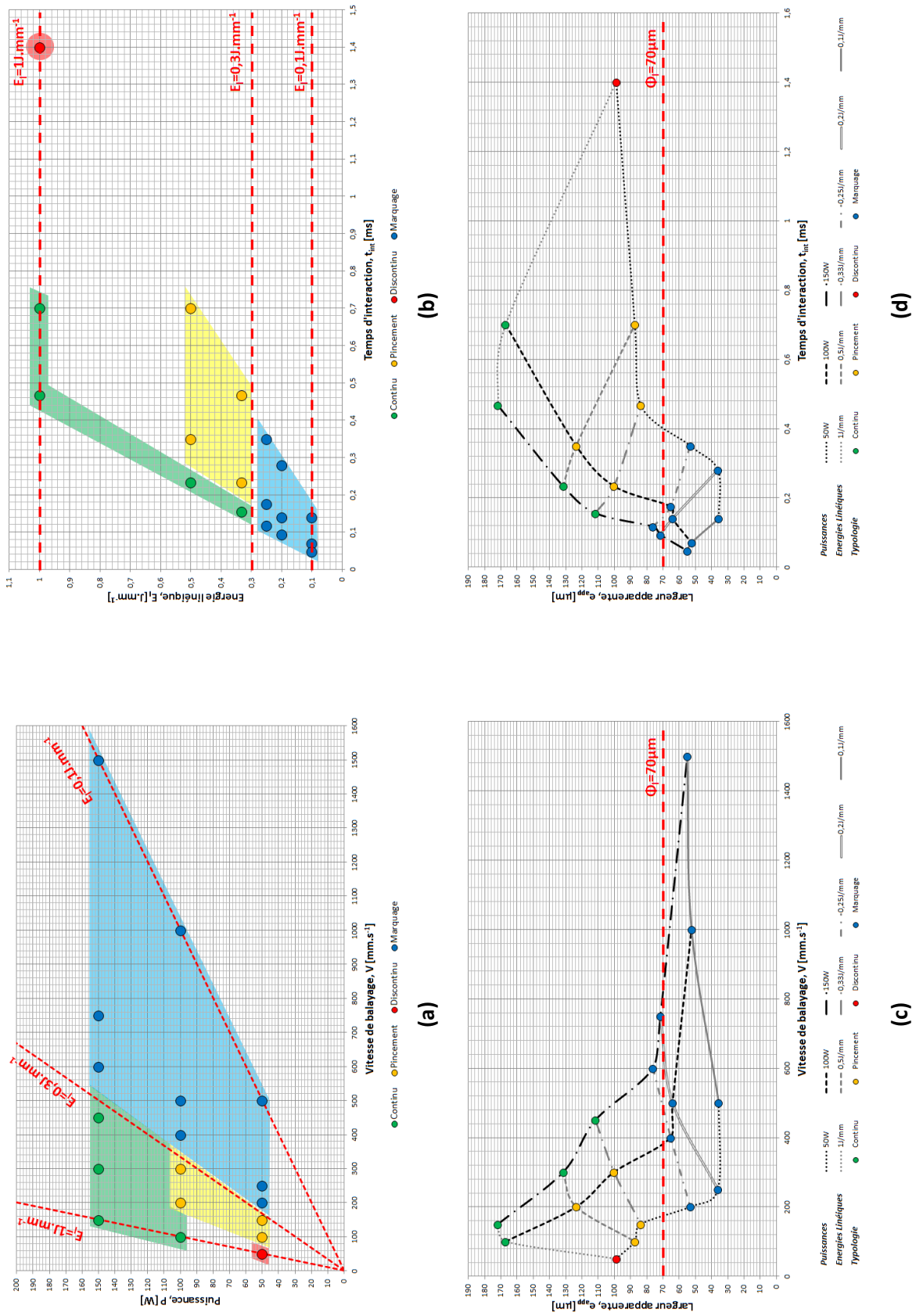


Figure VII.27: Cartographies des typologies de cordons obtenues lors d'une « manip plat » pour un  $\Delta Z_{piston} = 30 \mu\text{m}$  : (a) Cartographie  $P - V$ , (b) Cartographie  $E_i - t_{int}$ , (c) Cartographie  $e_{app} - V$  à  $P$  et  $E_i$  constantes et (d) Cartographie  $e_{app} - t_{int}$  à  $P$  et  $E_i$  constantes

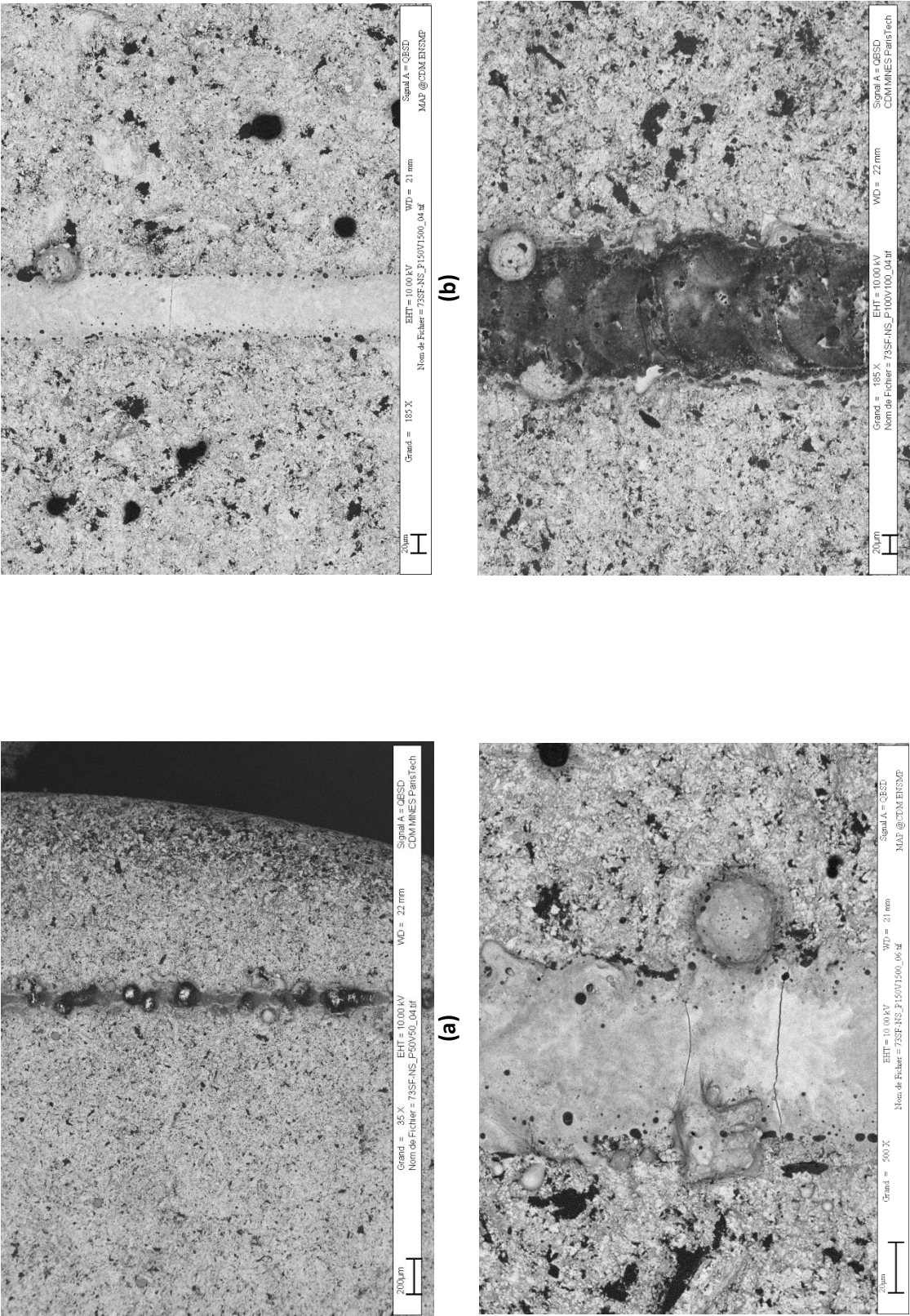


Figure VII.28: Observation au MEB en mode BSE (a) du cordon discontinu (P=50W et V=50mm.s<sup>-1</sup>), (b) du marquage sur substrat dense WC-17Co (P=150W et V=1500mm.s<sup>-1</sup>), (c) de fissures transverses et des amas de Co et de WC en bordure du marquage et (d) des amas de WC-Co en bordure d'un cordon stable (P=100W et V=1000mm.s<sup>-1</sup>)

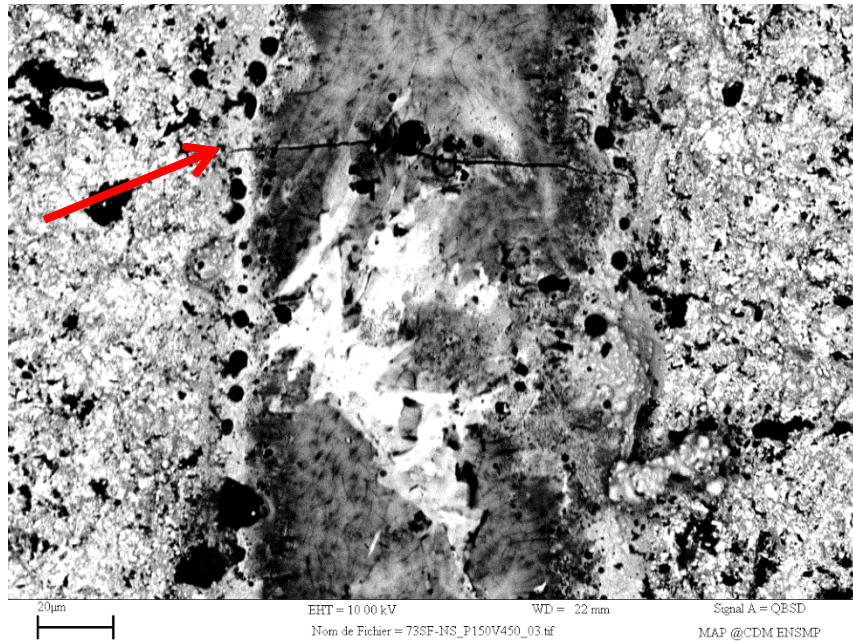


Figure VII.29: Observation au MEB en mode BSE d'une fissure transverse (repérée par une flèche rouge) le long d'une veine de WC

De plus, il apparaît clairement des hétérogénéités microstructurales dans les cordons. L'apparition de pores en surface suggère une décarburation du WC. Ce phénomène est vérifié par l'apparition de veines riches en WC. Les dendrites de WC et les veines de Co, observées en surface (Figure VII.30), suggèrent un bain hétérogène.

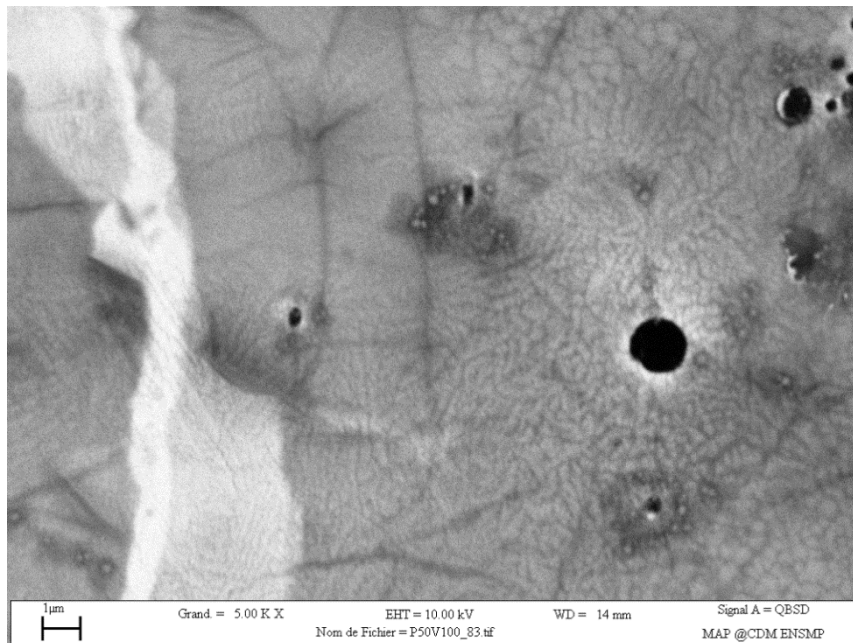


Figure VII.30: Observations de pores, liés à la décarburation du WC, de veines riches en WC et en Co et de très fines dendrites de WC

Ces premiers essais laser d'un lit de poudre WC-17Co sur un substrat dense de même composition, permettent de confirmer l'hypothèse suggérée après le lasage de ce même substrat en l'absence de lit de poudre, à savoir : la poudre et le substrat « fondent » ou plus exactement le carbure WC se



dissout complètement dans le  $\beta$ -Co liquide formant une phase relativement homogène. On se refuse de penser que le WC atteint sa température de fusion qui est voisine de la température d'évaporation du Co pur (Figure VII.37).

Il apparaît que pour les essais sur « manip plat », des paramètres stables se prêtent à des constructions 2D et 3D mais avec la présence de défauts, tels que des fissures et des pores.

#### VII.6.1.2.2 Sections transverses des bains

Les essais laser sur substrat sablé, en l'absence de lit de poudre, ont montré que l'ensemble des paramètres WC-Co situées dans le domaine LBM des métaux (Figure VII.26) seraient susceptibles de relever d'une interaction avec le substrat de type B ou C, selon l'épaisseur de poudre à laser. Les différentes investigations, menées sur les mono-cordons 1D, ont permis d'obtenir des cordons répondant aux critères de stabilité.

L'étude des sections transverses des bains confirme ces différentes hypothèses. L'intégralité des paramètres issues du domaine LBM, sauf P50V50, relèvent de l'interaction de type C (Figure VII.31.a. et c.). La mise en solution de WC dans  $\beta$ -Co liquide entraîne l'apparition de pores au sein du cordon. Comme déjà expliqué précédemment, la présence de ces pores est due à la décarburation du WC par la présence d'oxygène résiduel dans la chambre de travail ( $WC + O_2 \rightarrow W + CO_2$ ) ou par la combinaison du C dissous dans Co avec l'oxygène résiduel ( $3WC + 3Co \rightarrow Co_3W_3C + 2(C)_{Co}$  et  $(C)_{Co} + O_2 \rightarrow CO_2$ ). La taille des pores semble varier en fonction de l'énergie linéique apportée au matériau. Les plus gros pores pourraient s'expliquer par l'emprisonnement d'argon du lit de poudre dans le liquide.

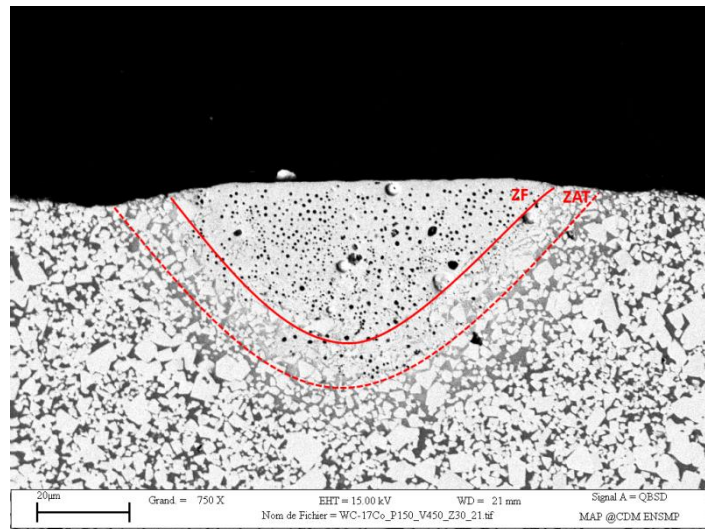
De plus, l'apparition de telles phases (W et  $M_6C$ ) entraîne une fragilisation du cordon. Cette fragilisation peut avoir 2 effets : la désolidarisation du dôme supérieur du bain et la propagation de fissures au sein du cordon après enrobage effectué à chaud sous 180bar (Figure VII.31.b. et c.).

Il apparaît une forme et une taille de zone fondue (ZF) et de zone affectée thermiquement (ZAT) qui sont différentes selon les typologies de cordon. En effet, pour les **cordons de type « pincement » et « continu »**, la profondeur de ZF ne dépasse pas  $e_{app}$ . Etant donné que le rayonnement laser se propage à la vitesse de la lumière dans un lit de poudre, le substrat est bien souvent impacté au même moment que la poudre et ce d'autant plus que la compacité du lit de poudre est faible.

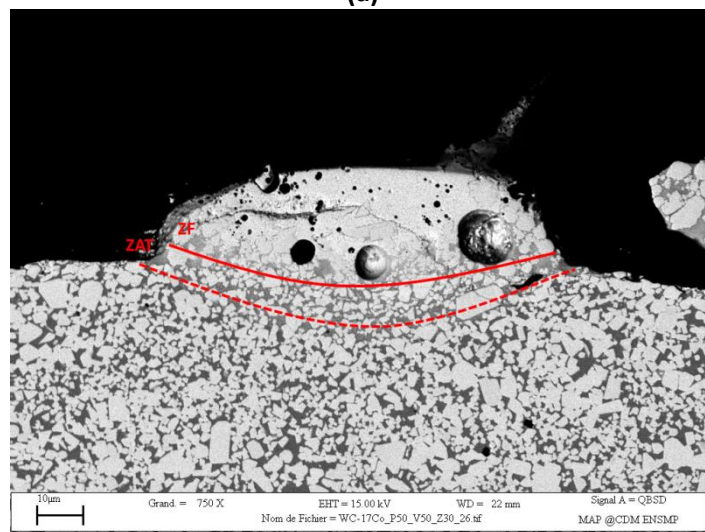
Pour le **cordon de type « discontinu »**, les profondeurs de ZF et de ZAT sont très faibles, voire quasiment nulles au niveau de la formation des billes (Figure VII.31.b.).

Enfin, pour les **cordons de type « marquage »**, la ZAT se propage de part et d'autre du bain de fusion (Figure VII.31.a), possédant ainsi un même aspect que l'impact du laser sur le substrat nu (Figure VII.25.c.). La hauteur du cordon ( $H_{app}$ ) étant voisine de zéro, on peut en déduire qu'aucun apport de matière a été consolidé. La poudre est éjectée du substrat lors du passage du faisceau laser à grande vitesse, le substrat « fusionnant » par interaction directe avec le laser.

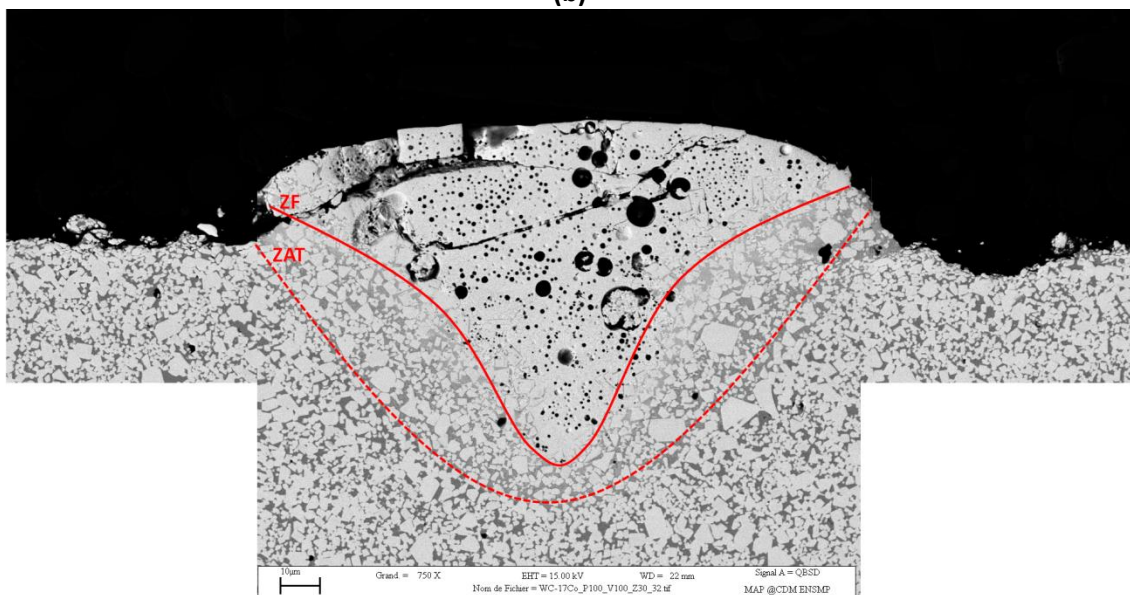
Malgré les défauts observés, il est possible de poursuivre les essais laser par la construction de géométries 3D avec les paramètres de cordons de type « continu ». En effet, le lasage des cubes permettra de supprimer certains types de défauts grâce aux refusions successives et aux transformations métallurgiques propres au système ternaire W-C-Co [35]–[38].



(a)



(b)



(c)

Figure VII.31: Observation au MEB en retro-diffusé de sections transverses de cordons de type (a) marquage ( $P=150W$ ,  $V=450mm.s^{-1}$ ), (b) discontinu ( $P=50W$ ,  $V=50mm.s^{-1}$ ) et (c) continu ( $P=100W$ ,  $V=100mm.s^{-1}$ )

L'énergie apportée par les passages répétés du faisceau laser et la rapide diffusion des calories dans les couches inférieures de par la haute conductivité thermique du matériau, vont permettre l'activation des différentes transformations métallurgiques, comme signalé au paragraphe VII.3.2. Les couches inférieures des cubes vont donc voir leurs microstructures changées (paragraphe VII.6.1.3).

#### VII.6.1.2.3 Identification du domaine de stabilité par la « manip coin »

Comme montré dans le Chapitre IV, l'étude de la stabilité des différentes paramétries (P, V) sélectionnées à partir d'une « manip plat » permet d'identifier la fenêtre de construction après qu'un régime stable de mise en couche ait été atteint. En temps normal, il est possible d'effectuer cette étude sur un même substrat. Cependant, les substrats utilisés ayant un diamètre de 20mm, il est difficile d'effectuer l'ensemble de ces essais sur un même substrat.

L'étude de la stabilité se fait généralement avec une hauteur de poudre constante. Elle consiste à faire l'étude des mono-cordons sur une hauteur de couche équivalente à celle de la couche stable (Chapitre IV). En considérant le modèle de consolidation du cordon introduit au Chapitre IV, ainsi qu'un facteur d'anisotropie  $\psi$  de retraits du cordon, la hauteur de couche lasée en régime stabilisé de mise en couche équivaut à  $4 \times \Delta Z_{\text{piston}}$ , pour un lit de poudre dont la porosité est de 70% et le retrait axial est de 75%. La hauteur  $\Delta Z_{\text{piston}}$  étant fixée à 30 $\mu\text{m}$ , cela revient à faire une étude des mono-cordons sur une hauteur de poudre de 120 $\mu\text{m}$ . Rappelons que ce modèle de consolidation du cordon, couche après couche, s'applique généralement à des matériaux métalliques et non à des cermets.

Afin d'identifier le domaine de stabilité des cordons pour la construction de formes 3D, une « manip coin » a été effectuée avec différentes paramétries (Tableau VII-13), en considérant que la hauteur de poudre à consolider en régime stable de mise en couche est de 120 $\mu\text{m}$ .

Tableau VII-13: Paramétries utilisées lors d'une « manip coin » avec la poudre agglomérée WC-17Co

Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	50W	El [J.mm <sup>-1</sup> ]	100W	El [J.mm <sup>-1</sup> ]	150W	El [J.mm <sup>-1</sup> ]	165W	El [J.mm <sup>-1</sup> ]
Cordon 1	50	1	50	2	50	3	50	3,3
Cordon 2	100	0,5	100	1	100	1,5	100	1,65
Cordon 3	200	0,25	200	0,5	200	0,75	200	0,825
Cordon 4	400	0,125	400	0,25	400	0,375	400	0,4125

Les substrats sont préparés suivant le même protocole que pour la « manip plat ». Les hauteurs de poudre à laser varient de 30 à 140 $\mu\text{m}$ . Les paramétries à 50W permettent de contrôler l'équivalence entre la « manip plat » et la « manip coin ». La paramétrie P=50W et V=50mm.s<sup>-1</sup> permet de vérifier cette équivalence des manips. Quelle que soit la hauteur de poudre, le cordon P50V50 présentera le même aspect que lors de la « manip plat ».

Les paramétries stables, identifiées lors de la « manip plat » engendrent lors de la « manip coin » une augmentation de la taille et de la quantité des amas de particules sphériques de WC-Co, présents en bordure de cordon. Si ces résidus sphériques ne sont pas refondus d'une couche sur l'autre, ils pourraient entraîner l'apparition de défauts et aboutir à des arrêts de fabrication.



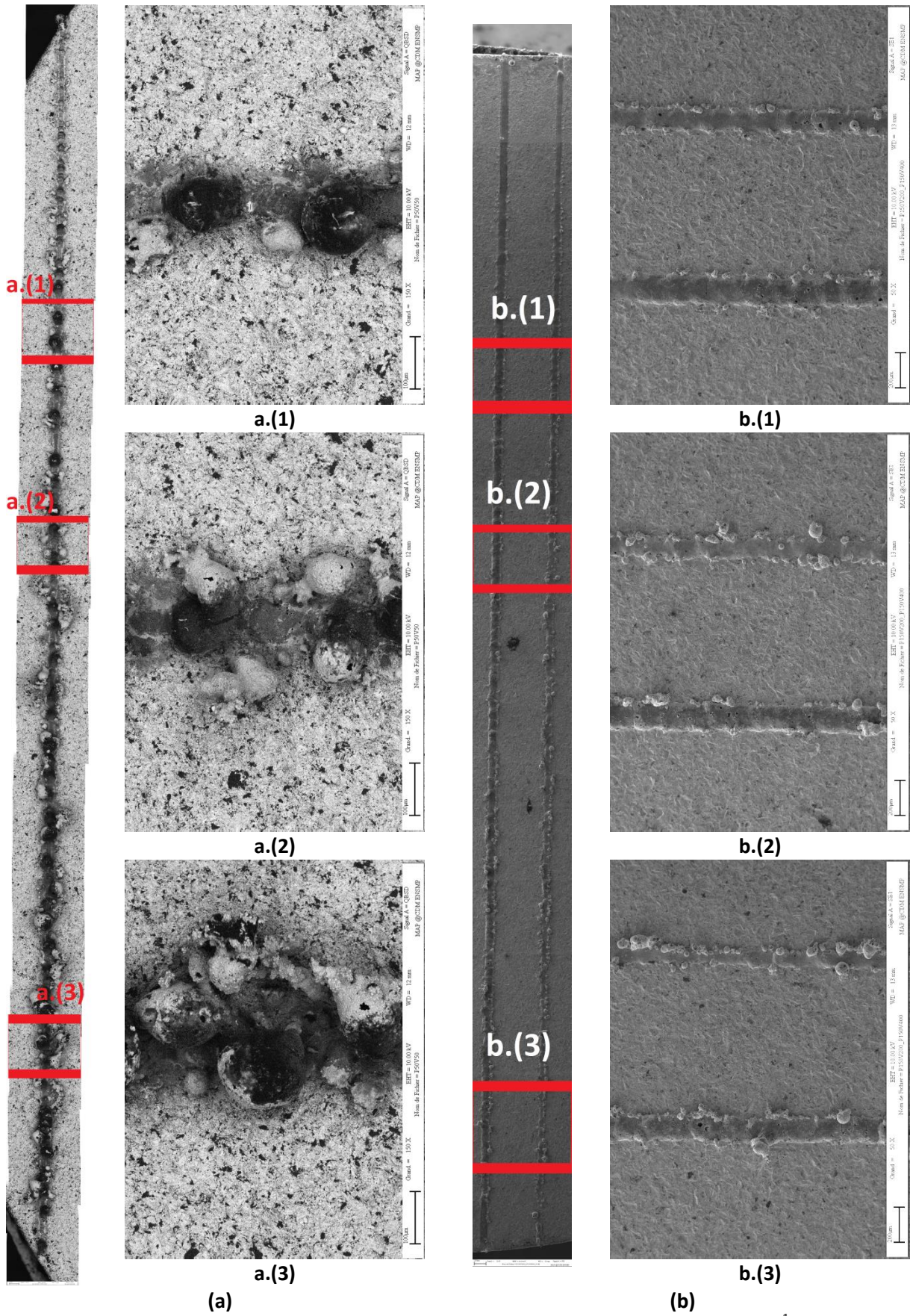


Figure VII.32: Observation au MEB de cordons à  $\Delta Z_{\text{poudre}}$  variable en mode BSE (a)  $P=50\text{W}$  et  $V=50\text{mm.s}^{-1}$  et en mode SE (b)  $P=150\text{W}$  et  $V=200\text{mm.s}^{-1}$  (à gauche) et  $V=400\text{mm.s}^{-1}$  (à droite)

#### VII.6.1.2.4 Conclusions des essais mono-cordons 1D

Les essais mono-cordons ont montré que certaines paramétries pouvaient être viables pour la construction d'objets 2D et 3D. Il s'agit de paramétries dont la puissance laser est au-delà de 100W et l'énergie linéique est comprise entre 0,3 et 1J.mm<sup>-1</sup> pour une hauteur de poudre à laser de 30µm. Ceci étant, les fortes vitesses sont à condamner car elles engendrent des marquages du fait qu'elles favorisent l'éjection des particules.

Toutefois des défauts tels que des fissures et des pores subsistent dans le cas de cordons stables. De plus, l'apparition d'amas de WC-Co sphériques sur les bords des cordons instables comme stables pourraient engendrer des instabilités lors de constructions 3D. En effet, ces amas sphériques peuvent ne pas être évacués par le passage du laser, voire refusionnés.

En tenant compte des transformations de phases du système ternaire W-C-Co, la microstructure des cordons, pourrait être modifiée. Les températures de recuit, induites par le procédé tout au long de la fabrication, peuvent être bénéfiques aux transformations métallurgiques. Les constructions 3D vont permettre de confirmer le changement microstructurale du matériau.

#### VII.6.1.3 Cubes 3D

Suite à une quantité de poudre insuffisante, l'ensemble des paramétries n'ont pu être testées. Néanmoins, les différents essais effectués ici apportent une compréhension sur l'évolution microstructurale et structurale du matériau, s'opérant au sein de cubes fabriqués.

Le jeu de paramètres à P=150W et V=150mm.s<sup>-1</sup> a servi de référence pour les essais laser mais deux autres paramétries moins énergétiques auraient été intéressantes à essayer (P150V200 et P100V200). L'ensemble des stratégies utilisées sont présentées en Tableau VII-14. Le volume du cube est de 5x5x5mm<sup>3</sup>

Tableau VII-14: Différentes paramétries et stratégies utilisées pour les essais 3D en WC-Co

Puissance [W]	Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	$\tau_R$ [%]	Stratégie	Progression d'angle
150	150	30	A-R*	90°
150	150	40	A-R*	90°
150	150	30	A-R*	180°
150	150	40	A-R*	180°

\*A-R : Aller - Retour

Les différents cubes obtenus présentent une porosité importante. Cette porosité est le résultat de plusieurs phénomènes combinés. La rapide montée en température du WC et du Co permet d'atteindre le liquidus de la phase  $\beta$ -Co. Il s'ensuit un arrangement capillaire en phase liquide des grains de WC dont la taille et la forme se modifient à la suite de l'élévation de la température et de la proportion de liquide. Ceci peut conduire à l'emprisonnement de gaz au sein des gros grains de WC (Figure VII.33.a. et b.).

L'autre origine de la porosité est liée à la transformation des phases Co-W-C par les recuits successifs induits par le procédé additif. Ces phases relativement homogènes redeviennent biphasées WC-Co en engendrant de la microporosité (Figure VII.33.c.). Enfin, les Figure VII.33.d. et e. font apparaître des fissures et des gros pores au sein de la pièce.

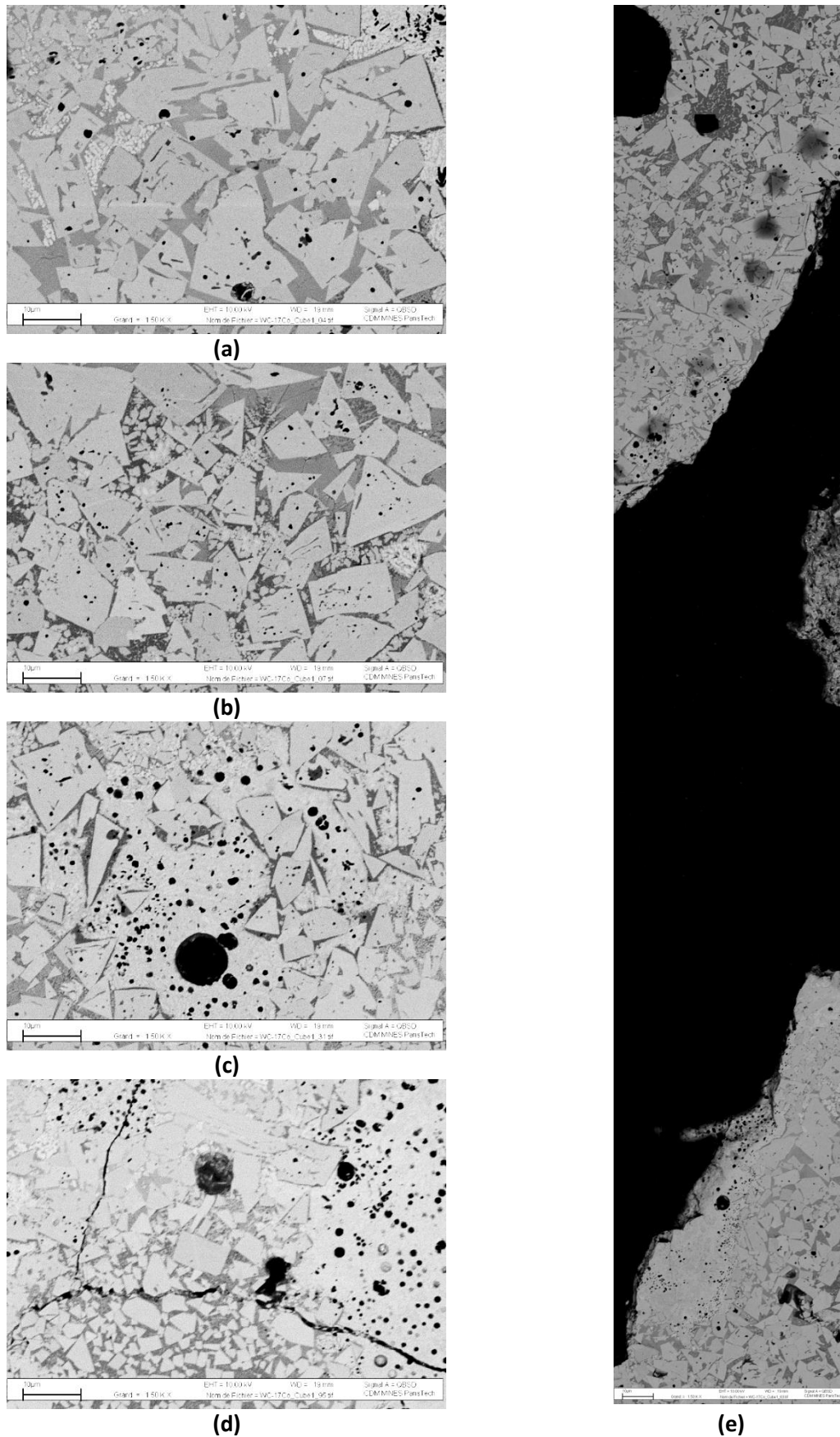


Figure VII.33: Présence de pores de gaz occlus au cœur de grains de WC à la suite d'un rapide grossissement du WC (a) et (b), de micropores dans des phases relativement homogènes Co-W-C (c), de fissures (d) et d'un défaut de manque de matière (e)



Les cubes présentent une microstructure très hétérogène (Figure VII.33 et Figure VII.34). Dans certaines zones, on note la présence de larges phases de cobalt sursaturées en W et en C et juxtaposées à de gros grains de WC. Lors des recuits successifs, certaines parties de ces phases se décomposent en une fine phase WC et une phase très riche en Co, suggérant une décomposition eutectoïde. D'autres zones sont constituées de phases cobalt plus pauvres en W et en C au contact d'arêtes de gros grains de WC (Figure VII.34). Certains gros grains de WC laissent apparaître des petits précipités clairs indiquant très certainement la présence de phases  $W_2C$  ou de grains WC enrichis en W.

La croissance des grains de WC au sein des cubes se fait majoritairement par mûrissement d'Ostwald, mais aussi par coalescence. L'apparition de petits germes de WC à la périphérie de gros grains de WC, attestent d'une maturation par mûrissement d'Ostwald (Figure VII.34.a.). Par ailleurs, la présence de phase cobalt piégée au sein de très gros grains de WC confirme la croissance par coalescence de grains de WC [36].

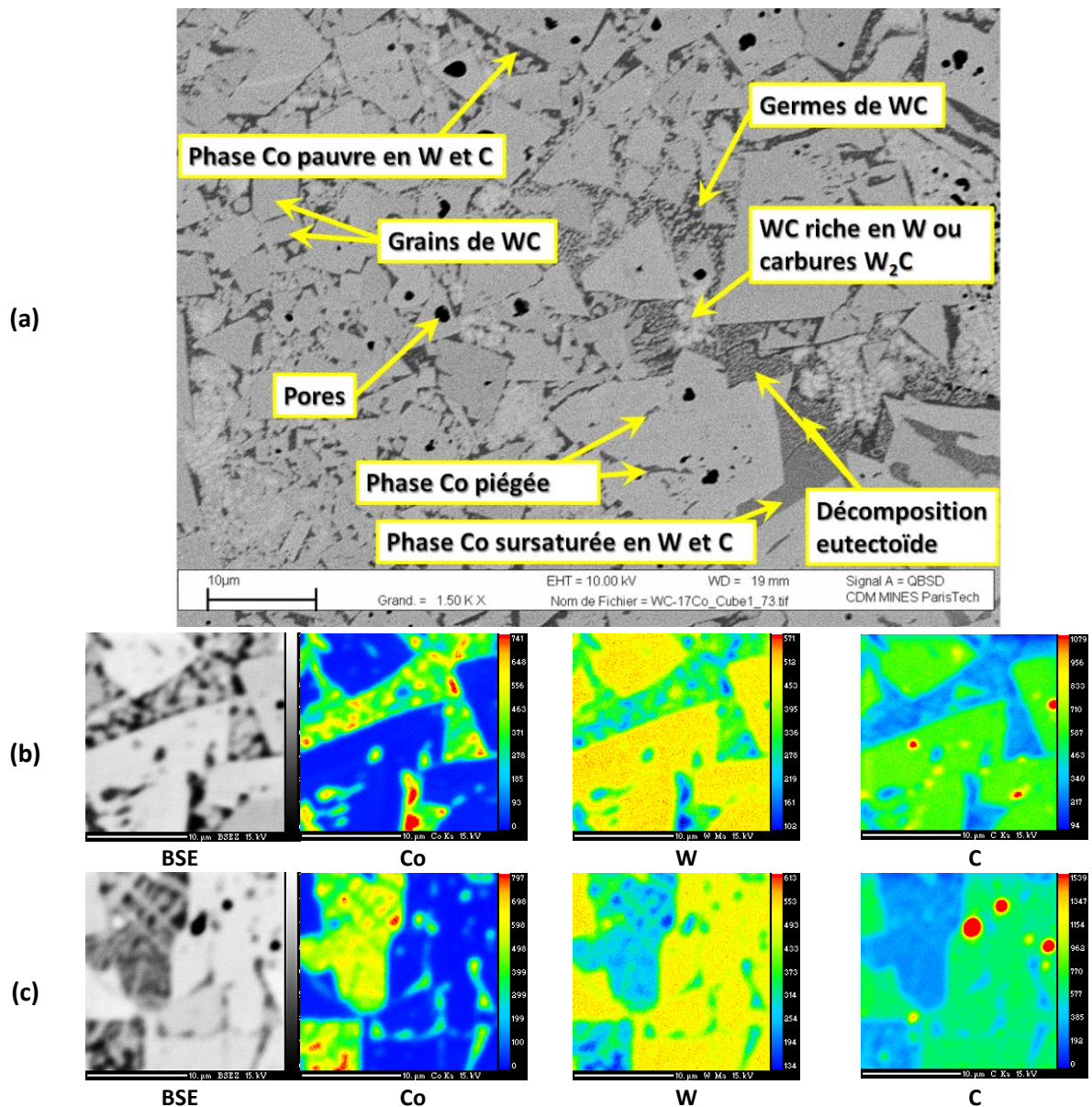


Figure VII.34: (a) Micrographie BSE présentant une forte hétérogénéité chimique et microstructurale des cubes réalisés par LBM (b) et (c) cartographies X de deux zones distinctes, montrant la répartition des éléments Co, W et C



Dans quelques rares occasions, une croissance dendritique a été observée dans la phase riche en Co (Figure VII.33.b. et Figure VII.34.c.). Les analyses chimiques révèlent que ces dendrites sont riches en W et présentent très peu de C. Il s'agit très certainement de dendrites  $W_2C$  ou d'une phase riche en tungstène. Leur croissance appauvrit en W la phase environnante  $\beta$ -Co qui devient alors plus riche en Co.

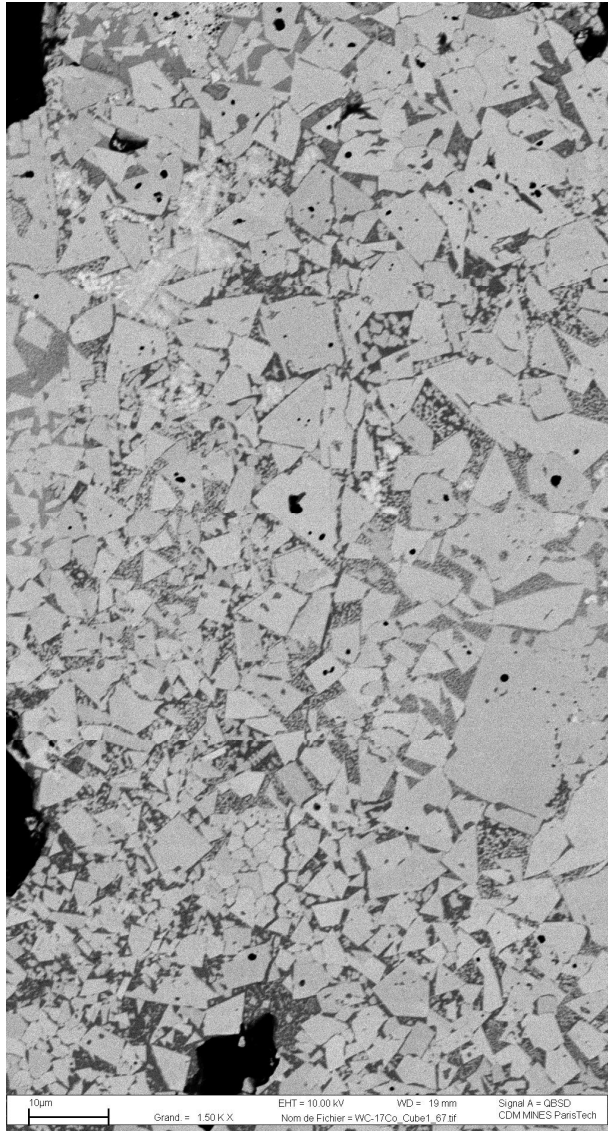


Figure VII.35: Taille de grain hétéroclite et fissure remplie par du cobalt lors de la fabrication

Certaines fissures au sein du cube apparaissent post-fabrication, d'autres se forment clairement durant la fabrication car elles sont comblées par du cobalt (Figure VII.35). Les fissures ouvertes non remplies de Co se propagent au sein du cube (Figure VII.33.d.) et en particulier à partir de défauts ou de zones fragiles (phase  $\eta$ - $M_6C$ , phase W,...).

Ces fissures sont engendrées par d'importants gradients thermiques, suite aux fortes vitesses de solidification après lasage. De surcroît, le lasage permet de créer des écarts importants de température et donc de dilatation entre deux zones proches, engendrant des contraintes résiduelles suffisantes pour fissurer les phases les plus fragiles.

Dans tous les cas, les fissures sont la conséquence combinée d'un fort gradient thermique et d'une structure fragile. L'hypothèse qui peut être avancée est que l'énergie linéique mise en jeu ( $E_l = 1J.mm^{-1}$ ), est bien trop importante. La paramétrie  $P=150W$  et  $V=150mm.s^{-1}$  ne serait donc pas adaptée à la formation d'une microstructure peu fragile et peu contrainte.

La première observation nous permettant de confirmer cette hypothèse, fait suite à une erreur de positionnement du laser sur le

plateau de fabrication lors de la construction de cubes (Figure VII.36). Un des deux cubes n'a subi aucun affaissement au niveau de sa partie suspendue au-dessus d'une hauteur de poudre équivalente à  $h_{substrat} + \Delta Z_{piston}$ . L'énergie linéique fournie par le couple (P-V) a été suffisante pour fondre la poudre et créer une base suffisamment solide pour la fabrication du cube. Au vue de ce résultat, il est possible de se demander si cette énergie linéique ne devient pas trop importante à mesure que les couches s'empilent, engendrant une construction instable.

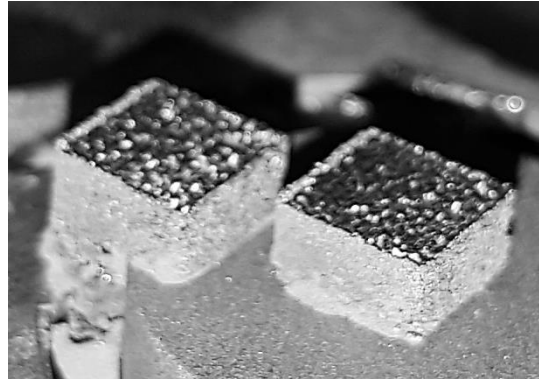


Figure VII.36: Fabrication d'une partie du cube en suspension sur le lit de poudre

### VII.6.2 CONCLUSION PARTIELLE

Grâce aux différents essais effectués sur la poudre agglomérée WC-17Co, il a été montré que cette dernière était lasable et que la fabrication de cubes était possible. Les différentes hypothèses émises au cours de l'étude ont toutes été confirmées. La fabrication 3D dans une condition un peu trop énergétique donne lieu à l'apparition de gros grains de WC par mûrissement d'Ostwald et par coalescence au sein des cubes et de phases  $\beta$ -Co sursaturées en W et C dont une partie de ces phases peuvent subir une décomposition eutectoïde suite aux recuits successifs. Les défauts tels que les fissures et les pores sont de nouveau associés à la forte énergie linéique mise en jeu.

### VII.7 COMPARAISON DES CERMETS WC-Cu ET WC-Co

Le cuivre et le cobalt sont deux matériaux aux propriétés optiques et thermiques différentes. D'un point de vue optique, il est communément admis que le cuivre possède une plus grande réflectivité que le cobalt (Chapitre VI). Concernant les propriétés thermiques, c'est essentiellement la conductivité thermique et donc la diffusivité thermique qui diffèrent entre ces deux matériaux. L'ensemble des propriétés thermiques de ces matériaux sont regroupées en Tableau VII-15 avec ceux du WC.

Bien que les plages de fusion soient quelque peu différentes entre le cuivre et le cobalt (Tableau VII-15 et Figure VII.37), il en est autrement si on compare ces plages à celle du WC qui commence à fondre après que le cuivre ait largement commencé à s'évaporer et que le cobalt soit tout proche de s'évaporer.

Tableau VII-15: Propriétés thermiques du cuivre et du cobalt avec celles du WC

Propriétés	Cu	Co	WC
Masse volumique à $T_{amb}$ ( $\rho_s$ ) [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]	8 960	8 860	15 630
Masse volumique à $T_f$ ( $\rho_L$ ) [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]	8 000	7 760	-
Conductivité thermique ( $\lambda$ ) à $T_{amb}$ [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]	398	69	120
Température de fusion ( $T_f$ ) [ $^{\circ}\text{C}$ ]	1 084	1 495	2 870
Température d'évaporation ( $T_{\text{évap}}$ ) [ $^{\circ}\text{C}$ ]	2 562	2 927	6 000
Chaleur latente de fusion ( $L_f$ ) [ $\text{J.g}^{-1}$ ]	205	263	-
Chaleur latente d'évaporation ( $L_{\text{évap}}$ ) [ $\text{J.g}^{-1}$ ]	4 797	6 482	-
Chaleur spécifique à $T_{amb}$ ( $C_p$ ) [ $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ]	385	421	200
Chaleur spécifique à $T_f$ ( $C_{pL}$ ) [ $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ]	495	590	-
Diffusivité thermique à $T_{amb}$ ( $a$ ) [ $10^{-6}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]	115,4	18,5	38,4

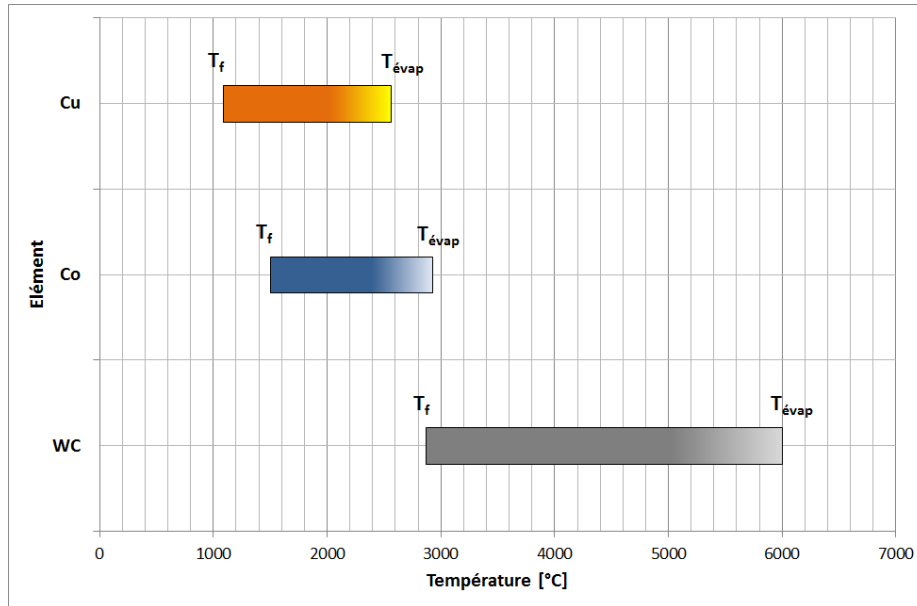


Figure VII.37: Température de fusion et d'évaporation des différents constituants des cermets étudiés (WC-20Cu et WC-20Co)

### VII.7.1 ETUDE ENERGETIQUE

La densité d'énergie apportée par le laser est un paramètre déterminant de la mise en forme des cermets (WC-Cu et WC-Co) par LBM. Il est constitué de trois facteurs : la puissance  $P$ , la vitesse de balayage  $V$  et la taille de faisceau  $\Phi_L = 2r_0$ . La connaissance de l'énergie transférée au lit de poudre voire le plus souvent au système lit de poudre/substrat est une étape préalable, voire indispensable à une évaluation de la température du bain et qui est essentielle à la validation du mécanisme de consolidation du lit de poudre. On s'attendrait à ce que le mécanisme soit de la fusion partielle ou complète (LBM) ou encore de la densification à l'état solide (SLS), mais en aucun cas il est souhaité la formation d'une phase gazeuse. En effet, une telle phase engendrerait la présence de défauts (gaz occlus) dans la pièce et une modification de sa composition chimique.

#### VII.7.1.1 Energie reçue par le lit de poudre

L'intensité  $I(x,y)$  du faisceau laser ou encore sa densité de puissance est donnée par la relation {VII.3} dans le cas d'une source surfacique :

$$I(x, y) = \frac{2 * P}{\pi * r_0^2} * e^{\frac{-2*(x^2+y^2)}{r_0^2}} \quad \text{{VII.3}}$$

où  $P$  et  $r_0$  représentent respectivement la puissance totale fournie par le laser et le rayon du laser correspondant à une intensité laser égale à  $\frac{I_{max}}{e^2} = 0,135 * I(0, 0)$ . L'énergie effectivement apportée par le laser lors du balayage dépend de la vitesse de déplacement selon l'axe  $x$  ( $x=V*t$ ).

Il s'ensuit que l'énergie surfacique  $E_s(x, y)$  apportée par le laser en chaque point du lit de poudre est donnée par la relation {VII.4} ci-après, les bornes d'intégration variant de  $t=0$  à  $t=+\infty$  par commodité de calcul.

$$E_s(x, y) = \int_0^{+\infty} I(x + V * t, y) * dt \quad \text{{VII.4}}$$

L'énergie surfacique maximale  $E_S^{max}$  est apportée par le laser au milieu de la piste. Son expression est facilement calculable à partir de l'équation suivante :

$$E_S^{max} = E_S(0, 0) = \int_0^{+\infty} \frac{2 * P}{\pi * r_0^2} * e^{\frac{-2 * V^2 * t^2}{r_0^2}} dt = \frac{2 * P}{\pi * r_0^2} * \int_0^{+\infty} e^{\frac{-2 * V^2 * t^2}{r_0^2}} dt \quad \{\text{VII.5}\}$$

Rappelons que l'intégrale de Gauss est reliée à la constante  $\pi$  par la formule suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b * x^2} * dx = \sqrt{\frac{\pi}{b}} = 2 * \int_0^{+\infty} e^{-b * x^2} * dx \quad \{\text{VII.6}\}$$

Soit encore :

$$\int_0^{+\infty} e^{-b * x^2} * dx = \frac{1}{2} * \sqrt{\frac{\pi}{b}} \quad \{\text{VII.7}\}$$

Ainsi, en s'aidant de la relation {VII.7}, l'équation {VII.5} prend la forme suivante :

$$E_S^{max} = E_S(0, 0) = \frac{2 * P}{\pi * r_0^2} * \frac{1}{2} * \sqrt{\frac{\pi}{2}} * \frac{r_0}{V} = \frac{1}{\sqrt{2} * \pi} * \frac{P}{V * r_0} = \frac{1}{\sqrt{2} * \pi} * \frac{E_l}{r_0} = \frac{2 * E_l}{\sqrt{2} * \pi * \Phi_L} \quad \{\text{VII.8}\}$$

D'autre part, l'énergie  $Q_1$  nécessaire pour augmenter d'une valeur  $\Delta T_f$  la température d'un corps monophasé de masse  $m$  et de chaleur spécifique  $Cp_s$  est donnée par la relation {VII.9} :

$$Q_1 = m * Cp_s * \Delta T_f = m * Cp_s * (T_f - T_{amb}) \quad \{\text{VII.9}\}$$

où  $T_{amb}$  et  $T_f$  sont respectivement la température ambiante et la température de fusion du corps considéré. Si une masse  $m$  du lit de poudre est répartie sur une surface de substrat  $S_{sub}$ , l'énergie surfacique  $Q_{1s}$  nécessaire pour augmenter la température moyenne du lit de poudre de  $\Delta T_f$  est définie par la relation {VII.10} :

$$Q_{1s} = \frac{m}{S_{sub}} * Cp_s * \Delta T_f \quad \{\text{VII.10}\}$$

où  $\frac{m}{S_{sub}}$  peut s'écrire en fonction de la porosité totale  $P_t$ , de la hauteur  $\Delta Z_{poudre}$  du lit de poudre et de la densité théorique  $\rho_{th}$  du matériau concerné. Pour ce faire, on exprime la densité relative du lit de poudre qui s'écrit comme suit :

$$1 - P_t = \frac{m}{\Delta Z_{poudre} * S_{sub} * \rho_{th}} \quad \{\text{VII.11}\}$$

Soit encore,

$$\frac{m}{S_{sub}} = (1 - P_t) * \Delta Z_{poudre} * \rho_{th} \quad \{\text{VII.12}\}$$

La chaleur latente de fusion du matériau,  $L_f$ , étant connue, l'énergie surfacique  $Q_{2s}$  nécessaire pour fondre toute la masse  $m$  du lit de poudre présente sous le faisceau laser, prend la forme suivante :

$$Q_{2s} = \frac{m}{S_{sub}} * L_f \quad \{\text{VII.13}\}$$

Enfin, si le domaine d'évaporation devait intervenir, l'énergie surfacique  $Q_{3s}$  nécessaire pour augmenter d'une valeur  $\Delta T_{\text{évap}}$  la température d'un corps de masse  $m$  et de chaleur spécifique  $C_{pL}$  est donnée par la relation {VII.14} :

$$Q_{3s} = \frac{m}{S_{sub}} * C_{pL} * \Delta T_{\text{évap}} = \frac{m}{S_{sub}} * C_{pL} * (T_{\text{évap}} - T_f) \quad \{\text{VII.14}\}$$

où  $T_{\text{évap}}$  est la température d'évaporation. Dans la mesure où l'ensemble de la masse du lit de poudre s'évapore sous le faisceau laser, l'énergie surfacique nécessaire  $Q_{4s}$  est donnée par la relation {VII.15} :

$$Q_{4s} = \frac{m}{S_{sub}} * L_{\text{évap}} \quad \{\text{VII.15}\}$$

où  $L_{\text{évap}}$  représente la chaleur latente d'évaporation. Selon le mécanisme de consolidation du lit de poudre qui sera observé (évaporation complète ou partielle, fusion complète ou partielle ou densification à l'état solide), l'énergie surfacique totale  $Q_{\text{total},s}$  consommée par le corps monophasé de masse  $m$  au centre de la piste pourra prendre diverses formes :

-Densification à l'état solide d'un lit de poudre constitué d'une seule phase et porté à  $T=T_f$  :

$$Q_{1s} = \frac{m}{S_{sub}} * C_{pS} * (T_f - T_{\text{amb}}) \quad \{\text{VII.16}\}$$

-Fusion d'un lit de poudre constitué d'une seule phase et porté à  $T=T_f$  :

$$Q_{1s} + Q_{2s} = \frac{m}{S_{sub}} * [C_{pS} * (T_f - T_{\text{amb}}) + L_f] \quad \{\text{VII.17}\}$$

-Fusion d'un lit de poudre constitué d'une seule phase et porté à  $T=T_{\text{évap}}$  :

$$Q_{1s} + Q_{2s} + Q_{3s} = \frac{m}{S_{sub}} * [C_{pS} * (T_f - T_{\text{amb}}) + L_f + C_{pL} * (T_{\text{évap}} - T_f)] \quad \{\text{VII.18}\}$$

-Evaporation totale d'un lit de poudre constitué d'une seule phase et porté à  $T=T_{\text{évap}}$  :

$$Q_{1s} + Q_{2s} + Q_{3s} + Q_{4s} = \frac{m}{S_{sub}} * [C_{pS} * (T_f - T_{\text{amb}}) + L_f + C_{pL} * (T_{\text{évap}} - T_f) + L_{\text{évap}}] \quad \{\text{VII.19}\}$$

Dans le cas de cermets, WC-20Cu et WC-20Co, on peut tracer en fonction de la température l'énergie par unité de masse du cermet,  $\frac{Q}{m_{\text{cermet}}}$ , qu'il convient d'apporter **séparément** à la matrice (Cu ou Co) et au renfort (WC) pour les porter à la température de  $T_f$ , avant et après fusion, puis à  $T_{\text{évap}}$ , avant et après évaporation (Tableau VII-16 et Figure VII.38).

Pour ce faire, il convient d'utiliser les relations {VII.16} à {VII.19} pour chaque constituant (matrice, renfort) des cermets étudiés, en considérant que :

$$X_m = \frac{m_m}{m_{cermet}} \quad \{VII.20\}$$

où  $X_m$  est la fraction massique de matrice dans le cermet et  $m_m$  est la masse de matrice dans le cermet. On peut alors exprimer le rapport  $\frac{m_m}{S_{sub}}$  par la relation suivante :

$$\frac{m_m}{S_{sub}} = \frac{m_{cermet}}{S_{sub}} * X_m \quad \{VII.21\}$$

Il s'ensuit alors une relation entre l'énergie et l'énergie surfacique par unité de masse du cermet, à savoir :

$$\frac{Q_m}{m_{cermet}} = \frac{S_{sub}}{m_{cermet}} * Q_{m,s} = \frac{S_{sub} * X_m}{m_m} * Q_{m,s} \quad \{VII.22\}$$

Cette équation {VII.22} est valable pour la matrice,  $m$ , du cermet mais également pour le renfort, WC. Il suffit de remplacer  $X_m$  et  $m_m$  par  $X_{WC}=1-X_m$  et  $m_{WC}$ .

A partir de l'ensemble de ces équations, il est possible d'évaluer l'énergie massique nécessaire au changement d'état (S->L et L->V) de chaque phase des deux cermets étudiés (Figure VII.38 et Tableau VII-16). Chacune de ces phases est supposée rester pure et donc ne pas réagir ensemble. Si cela peut tout à fait s'appliquer au cermet WC-Cu, c'est loin d'être le cas pour le cermet WC-Co.

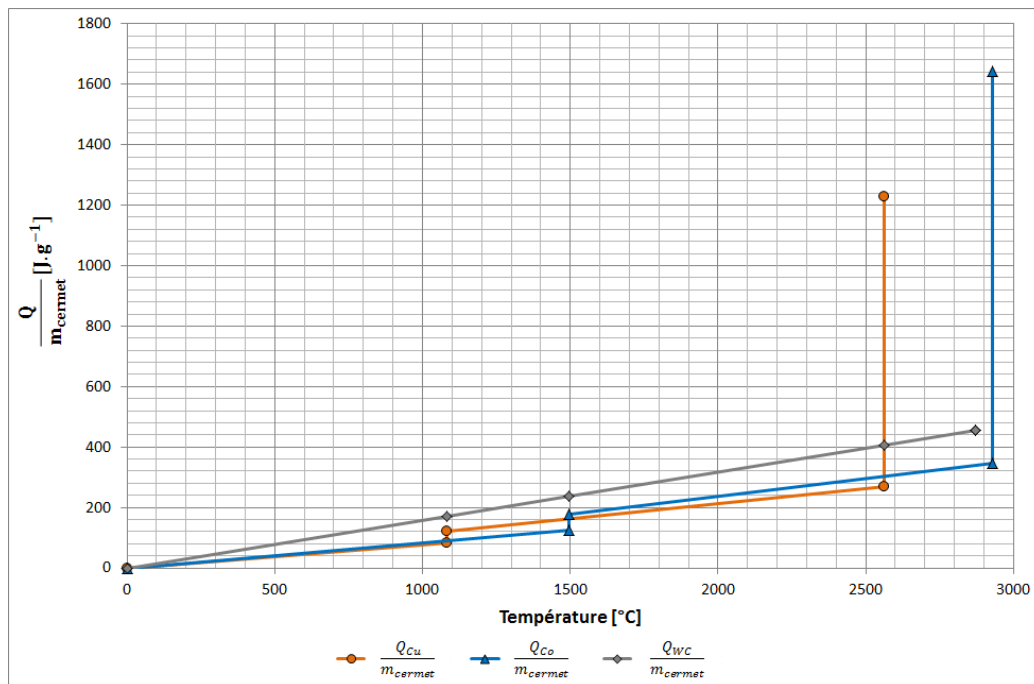


Figure VII.38: Energie massique nécessaire pour fusionner, voire évaporer les différents constituants des cermets WC-20Cu et WC-20Co dans un domaine de température de 20 à 3 000°C

Tableau VII-16: Valeurs des énergies massiques pour fusionner et évaporer les matrices des cermets WC-Cu et WC-Co puis celles de l'énergie massique pour échauffer dans le domaine solide le WC jusqu'à sa température de fusion

$\frac{Q}{m_{cermet}}$ [J.g <sup>-1</sup> ]	$\frac{Q_{solide}^m}{m_{cermet}}(T_{f,m})$	$\frac{Q_{liquide}^m}{m_{cermet}}(T_{f,m})$	$\frac{Q_{solide}^m}{m_{cermet}}(T_{\text{évap},m})$	$\frac{Q_{\text{évap},m}}{m_{cermet}}(T_{\text{évap},m})$	$\frac{Q_{solide}^{WC}}{m_{cermet}}(T_{f,m})$	$\frac{Q_{solide}^{WC}}{m_{cermet}}(T_{\text{évap},m})$	$\frac{Q_{solide}^{WC}}{m_{cermet}}(T_{f,WC})$
$X_{Cu}=0,2$	81,928	122,928	269,250	1 228,650	170,240	406,720	456,000
$X_{Co}=0,2$	124,195	176,795	345,771	1 642,171	236,000	465,120	456,000

La Figure VII.38 démontre que l'apport d'énergie massique est plus important pour chauffer le WC des cermets WC-20Cu et WC-20Co, non loin de sa température de fusion, comparé à celui qu'il

convient de fournir pour fusionner les matrices, juste avant d'atteindre leurs températures d'évaporation. Ceci est lié à la haute fraction massique de renfort détenue dans les cermet. Par ailleurs, la proportion de chaleur latente d'évaporation des matrices reste bien plus grande que l'énergie massique pour porter le WC juste avant sa température de fusion.

#### VII.7.1.2 Application au cermet WC-Cu

Concernant la fusion ou l'évaporation partielle d'une des deux phases d'un cermet dont la phase renfort est insoluble dans la matrice solide comme liquide, on viendra attribuer la quantité d'énergie surfacique nécessaire à l'état physique (solide, liquide ou vapeur) de chacune des deux phases observées au centre du passage du laser. On en déduira ainsi l'énergie surfacique totale consommée par le cermet.

Dans le cas où la fusion est partielle, la matrice du cermet fusionne et le renfort s'échauffe à l'état solide. L'énergie surfacique totale consommée par le cermet au centre de la piste peut alors s'écrire comme suit :

$$Q_{total,S}^{fusion\ partielle} = \frac{m_{cermet}}{S_{sub}} * [(X_m * Cp_{S,m} + X_r * Cp_{S,r})(T_{f,m} - T_{amb}) + X_m * L_{f,m}] \quad \{VII.23\}$$

où  $X_m$  et  $X_r$  sont respectivement les fractions massiques de matrice et de renfort du cermet lesquelles sont liées par la relation  $X_m + X_r = 1$ .

En appliquant l'équation {VII.23} aux poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co (en ne considérant pas la dissolution du WC par le Co), on trouve que l'énergie surfacique totale nécessaire pour la fusion du cobalt est 1,4 fois plus importante que celle nécessaire pour la fusion du cuivre.

Tableau VII-17: Energie surfacique totale consommée par les cermet WC-20Cu et WC-20Co au centre de la piste

Cermet	WC-20Cu	WC-20Co
$Q_{total,S}^{fusion\ partielle}$	$293,17 * \frac{m_{cermet}}{S_{sub}}$	$412,79 * \frac{m_{cermet}}{S_{sub}}$

Si maintenant c'est l'évaporation partielle qui s'applique au cermet, sa matrice s'évapore et le renfort fusionne si  $T_{\text{évap},m} \geq T_{f,r}$  ou reste à l'état solide dans le cas contraire. L'énergie surfacique totale consommée par le cermet au centre de la piste prend la forme suivante :

Si  $T_{\text{évap},m} \geq T_{f,r}$  : Evaporation de la matrice avec fusion du renfort (cas du cobalt)

$$Q_{total,S}^{évap. part.} = \frac{m_{cermet}}{S_{sub}} * \{X_m * [Cp_{S,m} * (T_{f,m} - T_{amb}) + L_{f,m} + Cp_{l,m} * (T_{\text{évap},m} + T_{f,m}) + L_{\text{évap},m}] + X_r * [Cp_{S,r} * (T_{f,r} - T_{amb}) + L_{f,r} + Cp_{l,r} * (T_{\text{évap},r} + T_{f,r})]\} \quad \{VII.24\}$$

Si  $T_{\text{évap},m} < T_{f,r}$  : Evaporation de la matrice sans fusion du renfort (cas du cuivre)

$$Q_{total,S}^{évap. part.} = \frac{m_{cermet}}{S_{sub}} * \{X_m * [Cp_{S,m} * (T_{f,m} - T_{amb}) + L_{f,m} + Cp_{l,m} * (T_{\text{évap},m} + T_{f,m}) + L_{\text{évap},m}] + X_r * [Cp_{S,r} * (T_{\text{évap},m} - T_{amb})]\} \quad \{VII.25\}$$

En supposant que la fusion partielle est le mécanisme prépondérant de la consolidation du lit de poudre, on peut égaler les équations {VII.8} et {VII.23}. Une représentation P-V (Figure VII.39) peut être déduite pour un diamètre de spot laser de 70µm et un  $\Delta Z_{\text{piston}}$  de 30µm, attribuant des valeurs seuils aux paramètres puissance (P) et vitesse de balayage (V) pour obtenir la fusion de la phase la



moins réfractaire du cermet WC-Cu. On est alors en mesure de déterminer un domaine hachuré intitulé « absence de fusion du cuivre » où la fusion du cuivre est impossible en présence de 80% de renfort solide WC. Ce domaine est délimité par une droite représentée par l'équation {VII.28} :

$$\frac{2}{\sqrt{2} * \pi} * \frac{E_l}{\Phi_L} = \frac{m_{cermet}}{S_{sub}} * [(X_m * Cp_{S,m} + X_r * Cp_{S,r})(T_{f,m} - T_{amb}) + X_m * L_{f,m}] \quad \{VII.26\}$$

$$\frac{2}{\sqrt{2} * \pi} * \frac{E_l}{\Phi_L} = (1 - P_t) * \rho_{th} * \Delta Z_{poudre} [(X_m * Cp_{S,m} + X_r * Cp_{S,r})(T_{f,m} - T_{amb}) + X_m * L_{f,m}] \quad \{VII.27\}$$

$$E_l = \frac{P}{V} = \frac{\sqrt{2} * \pi}{2} * \rho_{th} * \Phi_L * \Delta Z_{piston} [(X_m * Cp_{S,m} + X_r * Cp_{S,r})(T_{f,m} - T_{amb}) + X_m * L_{f,m}] \quad \{VII.28\}$$

où  $\Delta Z_{piston} = (1 - P_t) * \Delta Z_{poudre}$  est l'incrément de descente du piston de fabrication à chaque couche et  $\rho_{th}$  est la densité du cermet WC-20Cu supposé dense ( $\rho_{th}=13\ 605\text{kg.m}^{-3}$ ) Après application numérique l'équation {VII.28} se résume à :

$$P = V * 10^{-2} \quad \{VII.29\}$$

De façon plus générale, les paramètres limites pour avoir une fusion de la matrice du cermet sont donnés par la relation {VII.30} :

$$\Gamma = \frac{P}{V * \Phi_L * \Delta Z_{piston}} \geq \frac{\sqrt{2} * \pi}{2} * \rho_{th} * [(X_m * Cp_{S,m} + X_r * Cp_{S,r})(T_{f,m} - T_{amb}) + X_m * L_{f,m}] \quad \{VII.30\}$$

où  $\rho_{th} = \rho_{th}^{cermet} = \frac{\rho_{S,m} * \rho_{S,r}}{X_m * \rho_{S,r} + X_r * \rho_{S,m}}$  est la densité théorique du cermet. Cette inéquation {VII.30} peut se mettre sous une forme plus compacte, à savoir :

$$\Gamma = E_{v1} = \frac{P}{V * \Phi_L * \Delta Z_{piston}} \geq \beta \quad \{VII.31\}$$

Le facteur  $\Gamma$  regroupe toutes les grandeurs contrôlées dans le procédé ( $P, V, \Phi_L, \Delta Z_{piston}$ ) et a une dimension d'énergie volumique  $E_{v1}$  en  $\text{J.mm}^{-3}$  (équation IV.5 du chapitre IV). Cette valeur de  $E_{v1}$  est à comparer à la grandeur  $\beta$  qui représente l'énergie volumique nécessaire pour fusionner le cuivre et pour échauffer le renfort à  $T_{f,m}=1\ 084^\circ\text{C}$ .

Ce même raisonnement peut être tenu dans le cas d'une évaporation de la matrice cuivre sans fusion du renfort WC. Ainsi ce domaine « évaporation du cuivre avec WC solide » est délimité par une droite définie par l'équation {VII.32}, en égalant les équations {VII.8} et {VII.25} :

$$E_l = \frac{P}{V} = \frac{\sqrt{2} * \pi}{2} * \rho_{th} * \Phi_L * \Delta Z_{piston} * \{X_m * [Cp_{S,m} * (T_{f,m} - T_{amb}) + L_{f,m} + Cp_{l,m} * (T_{\text{évap},m} - T_{f,m}) + L_{\text{évap},m}] + X_r * [Cp_{S,r} * (T_{\text{évap},m} - T_{amb})]\} \quad \{VII.32\}$$

Après application numérique pour le cermet WC-20Cu, cette précédente équation se résume à :

$$P = 5,85 * 10^{-2} * V \quad \{VII.33\}$$

Les relations {VII.29} et {VII.33} délimiteront dans une cartographie P-V les domaines respectifs de fusion et d'évaporation du cuivre en présence de renfort solide WC (Figure VII.39). Signalons qu'il est ici supposé un transfert complet de l'énergie du laser à la matrice comme au renfort, matrice et renfort étant constamment en équilibre thermique et ne réagissant pas l'un envers l'autre. Il ne faut

cependant pas oublier que l'absorption du substrat n'est ici pas prise en compte et que les pertes par rayonnement et convection sont négligées (système fermé sans échange avec l'extérieur).

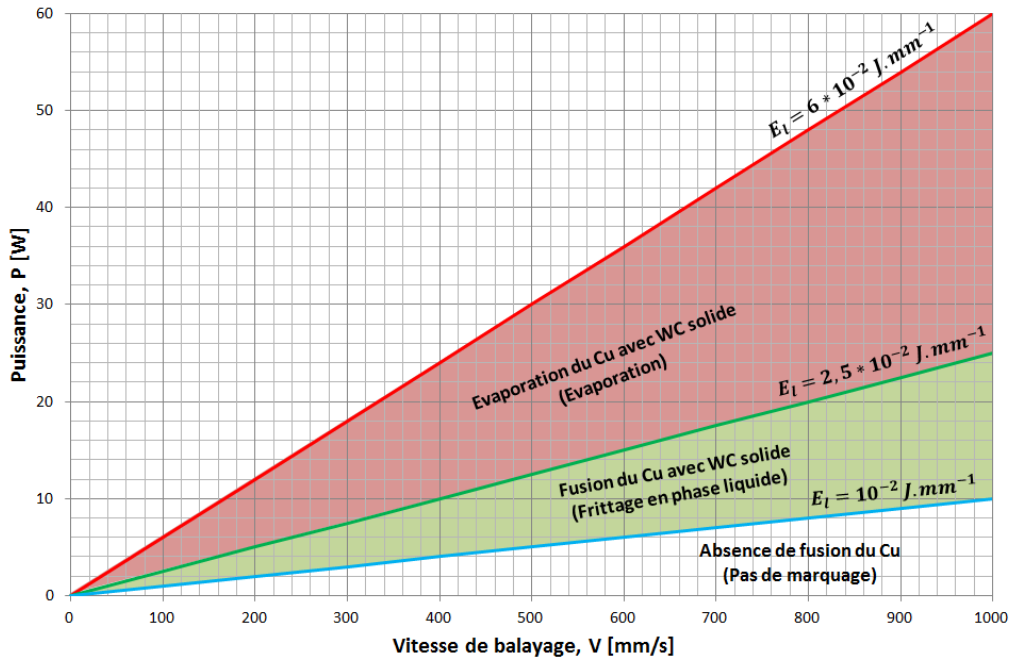


Figure VII.39: Valeurs seuils des paramètres (puissance et vitesse) pour fondre et évaporer le cuivre du lit de poudre de hauteur  $\Delta Z_{\text{poudre}} = 120 \mu\text{m}$  avec un spot laser de  $\Phi_L = 70 \mu\text{m}$  (cas du cermet WC-20Cu)

On peut noter un écart d'un facteur de 40 pour les énergies linéiques associées aux différents domaines observés (comparaison entre la Figure VII.22.b. et la Figure VII.39). Cette différence est en grande partie liée à la non prise en compte de l'absorptivité du rayonnement émis par le substrat.

### VII.7.1.3 Energie absorbée par le lit de poudre enrobée WC-20Cu

Plusieurs expériences ont été menées (Tableau VII-10) afin de comparer l'état du lit de poudre et en particulier l'état du cuivre après un passage laser à différentes valeurs de  $E_{v1} = \Gamma$ . Pour ce faire, rappelons que  $\Phi_L$  est fixée à  $70 \mu\text{m}$  et  $\Delta Z_{\text{piston}}$  à  $30 \mu\text{m}$ . Les valeurs seuils de  $E_{v1}$  sont déduites de la Figure VII.22.b. et ont pour valeurs  $190.5$  et  $476.2 \text{ J.mm}^{-3}$ , selon que la phase cuivre du cermet se trouve respectivement à l'état solide (Pas de marquage) ou à l'état liquide (Frittage en phase liquide). Après passage laser, le centre des pistes est observé au microscope électronique à balayage pour contrôler l'état du cuivre (évaporé, fondu ou intact) et le marquage d'une trace laser sur le substrat WC-Cu.

L'énergie totale reçue par le lit de poudre,  $E_{\text{tot}}$ , est la somme de l'énergie réfléchie par sa surface supérieure  $E_{\text{réf}}$ , de l'énergie transmise par sa surface inférieure,  $E_{\text{trans}}$ , et de l'énergie absorbée,  $E_{\text{abs}}$ , par le lit de poudre lui-même.

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{réf}} + E_{\text{trans}} + E_{\text{abs}} \quad \{\text{VII.34}\}$$

Par définition, on pose que :

$$\eta_A = \frac{E_{\text{abs}}}{E_{\text{tot}}} \quad \{\text{VII.35}\}$$

$$\eta_T = \frac{E_{\text{trans}}}{E_{\text{tot}}} \quad \{\text{VII.36}\}$$

$$\eta_R = \frac{E_{réf}}{E_{tot}} \quad \{\text{VII.37}\}$$

avec  $\eta_A$ ,  $\eta_T$  et  $\eta_R$  le rendement d'absorption, de transmission et de réflexion. Il ne s'agit pas là de paramètres optiques mais plutôt de rendements énergétiques absorbés, transmis et réfléchis. Après la détermination expérimentale d'une valeur seuil de  $E_{V1} = \Gamma_{seuil}$  entre deux états distincts du cermet (par exemple entre non-fusion et fusion du cuivre, Figure VII.39), au centre de la piste du lasage, il est noté une différence entre cette valeur fonction des paramètres du procédé et celle de l'énergie volumique  $\beta$  nécessaire pour fusionner le cuivre laquelle ne dépend que des propriétés thermo-physiques de chacune des deux phases du cermet. Cette différence peut être attribuée au coefficient d'absorption globale du lit de poudre ou plus largement à celui du bain liquide. Une estimation du rendement d'absorption  $\eta_A$  est alors faite à partir de la relation {VII.38} :

$$\eta_A = \frac{E_{abs}}{E_{tot}} = \frac{\beta}{\Gamma_{seuil}} \quad \{\text{VII.38}\}$$

Soit encore :

$$\eta_A * \Gamma_{seuil} = \beta \quad \{\text{VII.39}\}$$

Cette valeur de  $\eta_A$  est tabulée dans le Tableau VII-18, ci-après.

Tableau VII-18: Etats du cuivre dans le lit de poudre en fonction des paramètres procédé et valeurs d'énergie volumique et de rendement énergétique associées

Puissance [W]	Vitesse [mm.s <sup>-1</sup> ]	E <sub>i</sub> [J.mm <sup>-1</sup> ]	Γ [J.mm <sup>-3</sup> ]	Types d'interaction	β [J.mm <sup>-3</sup> ]	β/Γ [%]	Γ <sub>seuil</sub> [J.mm <sup>-3</sup> ]	β/Γ <sub>seuil</sub> [%]
30	20	1,50	723,8	Evaporation	27,9	3,85	-	-
81	50	1,62	766,7	Evaporation		3,64		
22	10	2,20	1 023,8	Evaporation		2,72		
61	20	3,05	1 452,4	Evaporation		1,92		
161	50	3,22	1 538,1	Evaporation		1,81		
22	50	0,44	204,8	Frittage en phase liquide	7,1	3,47	476,2	1,49
9	20	0,45	214,3	Frittage en phase liquide		3,31		
16	20	0,80	385,7	Frittage en phase liquide		1,84		
2	5	0,40	171,4	Pas de marquage		2,51		
4	10	0,40	171,4	Pas de marquage		2,51		
5	10	0,50	257,1	Pas de marquage	4,3	1,67	190,5	2,26

#### VII.7.1.4 Conclusion partielle

Les essais laser effectués sur les cermets entre 0,1 et 1J.mm<sup>-1</sup> ont montré une différence de comportement entre ceux à base de Cu et ceux à base de Co. Les cermets à base de cuivre ne forment pas de cordons à la suite d'une évaporation précoce de la matrice. Le cuivre étant peu absorbant au rayonnement laser utilisé, il aurait dû montrer une évaporation difficile sous exposition au faisceau laser. Dans le cas du lasage des poudres enrobées WC-20Cu et WC-20Co, l'épaisseur d'enrobage de chacune de ces deux poudres était assez proche. Le lasage de la poudre agglomérée WC-17Co a, quant à elle, permit la réalisation de cordons 1D et de cubes 3D entre 0,3 et 1J.mm<sup>-1</sup> sur un substrat fritté dense en WC-17Co.

La différence majeure entre les cermets WC-Co et WC-Cu, réside dans la solubilité du renfort avec la matrice Co et avec celle de Cu. En effet, comme montré précédemment, le WC se dissout facilement dans le cobalt avant même d'atteindre la température de fusion du cobalt, amenant à des

changements de la taille des grains de WC et de la composition chimique de la matrice Co. Toutefois, l'existence d'un intime contact entre matrice et renfort est nécessaire et le temps d'interaction doit être suffisamment important, ce qui est incompatible avec la fusion laser.

Ces modifications métallurgiques du cermet WC-Co demandent nécessairement une augmentation de sa température engendrant une consommation d'énergie en plus de celle qu'il convient d'ajouter pour le changement d'état de la matrice. Comme déjà dit plus haut, cette élévation de la température du cermet WC-Co change la composition du Co qui s'enrichit en W et en C.

Ce changement de composition de la phase cobalt aura donc pour effet de modifier ses propriétés thermiques et donc l'énergie nécessaire à sa fusion et à son évaporation. Mais cela reste négligeable selon nous. Au contraire, le cermet WC-Cu ne présente aucune réaction et ses propriétés thermiques résultent des éléments purs. Aussi, l'énergie apportée par le laser sera donc uniquement utilisée pour échauffer le cermet (à la fois le Cu et le WC) puis fondre le cuivre et l'évaporer avant de fondre le WC, si toutefois l'absorptivité du Cu et du WC était la même en montée de température.

Au vu de ces phénomènes, une évolution de la poudre de WC-Cu serait à envisager afin d'y introduire des éléments mouillants ou réactifs qui favoriseraient le mouillage et la dissolution du WC, tout en permettant une meilleure absorptivité du cuivre sans trop réduire sa conductivité thermique.

Les travaux de Gu et Shen [39], sur une poudre de WC-10Co/Cu obtenue par mélange d'une poudre de Cu ( $d_{Cu}=15\mu m$ ), et d'une poudre de nano-composites de WC-10Co suivant le ratio massique 71,5 :28,5 (Cu :WC-10Co), ont montré qu'il était possible d'obtenir des pièces 3D.

Ainsi, une proposition d'amélioration de la poudre WC-Cu, basée sur les compositions déjà connues consisterait à mélanger la poudre agglomérée WC-17Co avec une poudre de Cu [39] ou à synthétiser une poudre enrobée WC-Co-Cu suivant le ratio massique 80 :10 :10, couplée à l'utilisation de grosses particules de WC. De telles particules permettent l'augmentation de l'épaisseur d'enrobage.

La réalisation de pièces avec de telles compositions, pourra aussi être envisagée avec la formation d'un squelette en WC-Co (LBM ou SLS) suivie d'une infiltration de Cu liquide au sein de ce dernier [38] [40].

## ***VII.8 CONCLUSIONS***

Les différents essais laser, effectués sur les deux cermets (WC-Cu et WC-Co), ont montré des comportements différents au rayonnement laser Yb :YAG suivant la matrice de base utilisée.

Les essais avec la poudre enrobée WC-20Cu sur substrat dense Cu-ETP et substrat infiltré dense WC-Cu, ont montré l'impossibilité de former un cordon de matière. Soumise à de faibles comme à de fortes énergies linéiques et à une multi-réflexion du lit de poudre, la poudre enrobée de faible granulométrie et de faible épaisseur d'enrobage (0.2 à 1.0 $\mu m$ ) voit son cuivre s'évaporer pour de nombreuses conditions paramétriques. Malgré un substrat moins réfléchissant et moins conducteur, un sillon est creusé dans le substrat WC-Cu au passage du faisceau laser sur le lit de poudre, preuve qu'une évaporation du cuivre s'opère de nouveau. Aussi, la poudre enrobée WC-Cu n'est pas adaptée au lasage.

Ces essais laser ont aussi permis une mise en garde quant à l'éventuelle utilisation d'une poudre incrustée en WC-Cu. En effet, au vu des faibles dimensions des particules de WC utilisées pour une telle poudre, le risque de fusion de ces particules de WC aurait été très important car directement exposées au faisceau laser. Le WC liquide, étant atteint pour une température supérieure à la température d'évaporation du Cu, la poudre incrustée pourrait occasionner une évaporation du cuivre et dans le meilleur des cas de la porosité dans les cordons. Tout comme la poudre enrobée WC-20Cu, le mélange à sec WC+Cu de même composition ne permet pas l'obtention de cordons stables. Toutefois, la poudre enrobée monte plus vite en température et fond une plus grande quantité de WC que le mélange de poudre grâce à un meilleur coefficient d'échange thermique entre le Cu et le WC. En deçà de  $0.4\text{J}\cdot\text{mm}^{-1}$ , il est observé aucun marquage sur le substrat WC-20Cu. Entre  $0.4$  et  $1\text{J}\cdot\text{mm}^{-1}$  la fusion du Cu de la poudre enrobée s'opère par conduction thermique du WC qui stocke les calories et les restitue au Cu qui fond puis mouille le WC. Au-delà de  $1\text{J}\cdot\text{mm}^{-1}$  c'est l'évaporation du Cu qui est le phénomène prédominant.

La poudre enrobée WC-20Co n'a pu être convenablement lasée sur un substrat HA-188, riche en Co. Ce substrat a montré sa forte capacité à dissoudre complètement le WC. C'est donc pour des raisons de modification de la composition chimique du cordon qu'un changement de substrat a été effectué.

De nouveaux substrats, obtenus par frittage en phase liquide d'un compact de poudre agglomérée de WC-17Co, ont pu être utilisés. Toutefois la poudre enrobée WC-20Co n'étant pas suffisamment approvisionnée, son comportement au rayonnement laser sur un tel substrat n'a pas été étudié. Néanmoins, le lasage de la poudre agglomérée de WC-17Co, sur un substrat dense de même nature, a permis de faire émerger les transformations métallurgiques au sein du matériau et de comprendre la différence de comportement sous faisceau laser entre WC-Cu et WC-Co. Contrairement au Cu, le liant Co a la capacité de dissoudre le WC et de s'enrichir en W et C, permettant un changement microstructural favorable au lasage.

Les essais laser sur la poudre agglomérée WC-17Co ont donc montré une bonne aptitude à former des cordons stables et des pièces 3D de forme simple (cubes).

De ces différentes observations, il est possible d'envisager une modification de la poudre WC-Cu par l'introduction d'éléments réactifs, tout en conservant les propriétés du cahier des charges, afin d'augmenter la mouillabilité et l'énergie nécessaire à l'évaporation du Cu.

## VII.9 BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Vijayakumar, A. M. Sriramamurthy, and S. V. Nagender Naidu, "Calculated phase diagrams of Cu-W, Ag-W and Au-W binary systems," *CALPHAD*, vol. 12, no. 2, pp. 177–184, 1988.
- [2] R. B. McLellan, *Scr. Metall.*, no. 3, pp. 389–391, 1969.
- [3] D. Dai and D. Gu, "Thermal behavior and densification mechanism during selective laser melting of copper matrix composites: Simulation and experiments," *Mater. Des.*, vol. 55, pp. 482–491, Mar. 2014.
- [4] P. K. Deshpande, J. H. Li, and R. Y. Lin, "Infrared processed Cu composites reinforced with WC particles," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 429, no. 1–2, pp. 58–65, Aug. 2006.
- [5] M. Yusoff, R. Othman, and Z. Hussain, "Mechanical alloying and sintering of nanostructured tungsten carbide-reinforced copper composite and its characterization," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 6, pp. 3293–3298, Jun. 2011.
- [6] P. R. Subramanian and D. E. Laughlin, "Binary Alloy Phase Diagrams C-Cu (Carbon-Copper)."
- [7] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, "Tungsten carbides and W-C phase diagram," *Inorg. Mater.*, vol. 42, no. 2, pp. 121–127, Feb. 2006.
- [8] R. Warren, "Solid liquid interfacial energy in binary and pseudo-binary systems," *J. Mater. Sci.*, no. 15, pp. 2489–2496, 1980.
- [9] A. Lisovsky, "Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials," *Res. Dev.*, no. 26, pp. 45–49, 1990.
- [10] L. Lü, J. Y. H. Fuh, and Y. S. Wong, "Laser Sintering of Ceramics," in *Laser - induced materials and processes for rapid prototyping*, Springer Science + Business Media, LLC., 2001, pp. 187–199.
- [11] G. A. Yasinskaya, "The wetting of refractory carbides, borides and nitrides by molten metals," *Poroshkovaya Metall.*, no. 7, pp. 55–56, Jul. 1966.
- [12] J. B. Hess and C. S. Barrett, "Transformation un cobalt nickel alloys," *Trasnsaction AIME*, no. 194, pp. 645–647, 1952.
- [13] W. Betteridge, "Cobalt and its alloys," no. 24, pp. 149–173, 1982.
- [14] G. S. Upadhyaya, "Materials science of cemented carbides—an overview," *Mater. Des.*, vol. 22, no. 6, pp. 483–489, 2001.
- [15] L. Habraken, "Etudes et propriétés des métaux," vol. TI551, 2013.
- [16] B. Roebuck, E. A. Almond, and A. M. Cottenden, "The influence of composition, phase transformation and varying the relative FCC and HCP phase contents on the properties of dilute Co-W-C alloys," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 66, no. 2, pp. 179–194, 1984.
- [17] C. H. Vassel, A. D. Krawitz, E. F. Drake, and E. A. Kenik, "Binder deformation in WC-(Co, Ni) cemented carbide composites," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 16, no. 12, pp. 2309–2317, 1985.
- [18] K. P. Mingard, B. Roebuck, J. Marshall, and G. Sweetman, "Some aspects of the structure of cobalt and nickel binder phases in hardmetals," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 6, pp. 2277–2290, Apr. 2011.
- [19] H. Pastor, "Fabrication et propriétés d'utilisation des cermets carbure de tungstène-cobalt: prospective dans le domaine de la coupe," *Matér. Tech.*, no. 72, pp. 433–450, 1984.
- [20] L. Akesson, "An experimental and thermodynamic study of the Co-W-C system in the temperature range 1470-1700K," *Sci. Hard Mater.*, pp. 71–82, 1983.
- [21] H. Exner and J. Gurland, "Review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloys," *Powder Metall.*, no. 13, pp. 13–31, 1970.
- [22] E. Sorlier, "Développement d'un procédé de graduation des carbures cimentés WC-Co basé sur l'imbibition, amélioration de la durée de vie des taillants de forage," Ecole des Mines de paris, 2009.
- [23] V. Sarin, "Morphology of eta phase in cemented WC-Co alloys," *Mod. Dev. Powder Metall.*, no. 10, pp. 553–565, 1977.
- [24] R. M. German, P. Suri, and S. Park, "Review : liquid phase sintering," *J. Mater. Sci.*, no. 44, pp. 1–39, 2009.

- [25] S. Menecier, "Réactivité entre le cuivre et l'alumine sous irradiation laser," Université de Limoges, 2006.
- [26] R. Glardon, N. Karapatis, V. Romano, and G. N. Levy, "Influence of Nd:YAG Parameters on the Selective Laser Sintering of Metallic Powders," *CIRP Ann.*, vol. 50, no. 1, pp. 133–136, Jan. 2001.
- [27] A. V. Gusarov and J.-P. Kruth, "Modelling of radiation transfer in metallic powders at laser treatment," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 48, no. 16, pp. 3423–3434, Jul. 2005.
- [28] P. Fischer, V. Romano, H. P. Weber, N. P. Karapatis, E. Boillat, and R. Glardon, "Sintering of commercially pure titanium powder with a Nd:YAG laser source," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 6, pp. 1651–1662, Apr. 2003.
- [29] L. Froyen, J. P. Kruth, T. Laoui, and X. Wang, "Lasers and materials in selective laser sintering," *Assem. Autom.*, vol. 23, no. 4, pp. 357–371, Dec. 2003.
- [30] Y. V. Khlopkov, M. B. Ignatiev, S. E. Mozzharov, T. Laoui, V. I. Titov, and N. K. Tolochko, "Absorptance of powder materials suitable for laser sintering," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 6, no. 3, pp. 155–161, Sep. 2000.
- [31] K. Nguyen, "Dimensionnement d'un plateau de fabrication additive pour procédé SLM," MINES ParisTech, Rapport bibliographique, 03-18.
- [32] *Spectre électromagnétique UC Davis ChemWiki, CC-BY-NC-SA 3.0.*
- [33] A. V. Gusarov and I. Smurov, "Modeling the interaction of laser radiation with powder bed at selective laser melting," *Phys. Procedia*, vol. 5, pp. 381–394, 2010.
- [34] T. Vilaro, "Fabrication directe de pièces aéronautiques et spatiales en Nimonic 263 et A360 par le procédé de fusion sélective par laser: approche thermique, microstructurale et mécanique," Mines Paristech, 2011.
- [35] Y. Xiong, J. E. Smugeresky, and J. M. Schoenung, "The influence of working distance on laser deposited WC–Co," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 10, pp. 4935–4941, Jun. 2009.
- [36] Y. Xiong, J. E. Smugeresky, L. Ajdelsztajn, and J. M. Schoenung, "Fabrication of WC–Co cermets by laser engineered net shaping," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 493, no. 1–2, pp. 261–266, Oct. 2008.
- [37] C. P. Paul, H. Alemohammad, E. Toyserkani, A. Khajepour, and S. Corbin, "Cladding of WC–12 Co on low carbon steel using a pulsed Nd:YAG laser," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 464, no. 1–2, pp. 170–176, Aug. 2007.
- [38] S. Kumar, "Manufacturing of WC–Co moulds using SLS machine," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 8, pp. 3840–3848, Apr. 2009.
- [39] D. Gu and Y. Shen, "Direct laser sintered WC–10Co/Cu nanocomposites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 13, pp. 3971–3978, Apr. 2008.
- [40] T. Laoui, L. Froyen, and J. P. Kruth, "Effect of mechanical alloying on selective laser sintering of WC–9Co powder," *Powder Metall.*, vol. 42, no. 3, pp. 203–205.



---

## Conclusions et perspectives

---



---

---

## Conclusions et perspectives

---

*Au début de ce manuscrit, le projet FUI14 MOULINNOV a été introduit, comme un projet à fort caractère industriel dont le but était de rechercher des matériaux de préférence existants ou à formuler, afin de répondre à des propriétés mécaniques et thermiques antagonistes tout en pouvant se mettre sous forme de poudre et être fusionnés par laser dans le proche IR.*

*La question qui se pose ici est : A-t-on répondu à la demande du consortium industriel et quels ont été les apports originaux de cette thèse ?*

*Les différents travaux effectués au cours de cette thèse ont permis de mettre l'accent sur la difficulté de trouver des candidats répondant à ce couple de propriétés antagonistes : forte dureté ( $\geq 50\text{HRC}$ ) et haute conductivité thermique ( $>100\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Signalons qu'avec une telle conductivité, cela a permis à l'industriel, CEMA technologies, de démontrer en interne des gains de cycles de refroidissement de 80% pour certaines de ses pièces sans être contraint d'introduire dans les inserts du moule des canaux de refroidissement interne lesquels posent encore aujourd'hui à la communauté FA des problèmes de dépoudrage et de parachèvement de surface .*

*La deuxième partie de cette thèse, a montré que l'acier 42CrMo4 était une bonne alternative à l'acier Maraging M333 conventionnellement utilisé par les moulistes de l'injection plastique. Bien que sa conductivité thermique soit en-dessous de celle imposée par le cahier des charges, sa dureté, après un traitement thermique approprié, lui permet d'être utilisé en production grande série (supérieure au million de pièces). D'ailleurs, son utilisation améliore grandement la qualité des pièces produites et les temps de cycle, suite aux essais effectués par CEMA technologies. Cet acier constitue donc un avantage non négligeable pour le secteur de l'injection plastique. Des deux démonstrateurs réalisés en 42CrMo4 par LBM durant cette thèse, un des deux a fissuré à sa base, à partir d'un défaut macroscopique en surface. A ce propos, il est bon de rappeler que le 42CrMo4 est un acier faiblement allié à fort taux de carbone, présentant une aptitude à être auto-trempant et dur à l'état brut de LBM, le rendant susceptible de se fissurer pendant la construction LBM.*

*D'un point de vue plus méthodologique, la « manip coin » a démontré toute son utilité et sa rapidité dans le choix des hauteurs maximales de poudre ( $\Delta Z_{\text{poudre}}$ ) que l'on peut fondre avec différents couples ( $P, V$ ), tout en conservant une stabilité de bain. Cependant, il a été démontré un petit écart de morphologie des bains entre la « manip coin » et la « manip plat », sans pour autant remettre en cause la recherche du domaine de stabilité des bains et donc celle de la fenêtre de construction.*

*La comparaison, à paramétrie égale ( $P, V, \Delta Z_{\text{poudre}}$ ), des deux machines LBM (Phénix PM100T et EOS M290), différentes de par leur diamètre de spot laser, leur système de mise en couche et de flux de gaz d'évacuation des fumées, a démontré que si la largeur apparente du mono-cordon était étonnamment peu différente et le domaine de continuité des cordons sensiblement le même, la typologie des bains pouvait être fortement modifiée.*

*Par ailleurs, il est tout à fait possible d'améliorer les paramétries pour réduire les temps de fabrication de ces inserts en 42CrMo4. Ici, l'intégralité du développement de cet acier a été renseignée. En effet, les travaux de cette thèse traitent de l'élaboration de la poudre, de sa mise en forme par LBM jusqu'à la proposition de différents post-traitements thermiques (détentionnement et durcissement). Un*

---

développement complémentaire de cet acier faiblement allié sur de nouvelles machines avec des lasers plus puissants, permettra l'obtention de paramètres de fabrication plus performantes. L'augmentation de la puissance laser permettra d'augmenter la vitesse de balayage, réduisant le temps de fabrication.

Cette étude sur cet acier faiblement allié, au vu du contexte du projet, permet d'indiquer, que la demande initiale de matériaux permettant une rupture technologique et un gain de compétitivité est en partie satisfaite. De plus, elle permet d'enrichir la liste des aciers pouvant être utilisés par le procédé LBM. Des partenaires du projet ont déjà mis en avant cet acier, comme le montre la prospective sur la fabrication additive éditée par la DGE en 2017.

Concernant les matériaux innovants de type CMM ou cermet, une bonne prédiction de leur conductivité thermique et dureté a demandé la recherche de modèles dont les principales variables sont les caractéristiques microstructurales des particules de renfort. En premier lieu, il convient de cerner ou d'encadrer leur taille et leur fraction volumique. Parfois, ces modèles sont enrichis de la conductance thermique interfaciale et/ou d'un facteur de forme des renforts autre que sphérique.

Des cartographies, taille versus fraction volumique de renfort, ont été construites où figurent tour à tour les iso-conductivités thermiques et les iso-duretés avec les domaines d'influence de chaque méthode de synthèse de poudre envisagée (enrobage, agglomération et incrustation). Cependant, de telles cartographies n'ont de sens et d'intérêt que si l'interaction laser/poudre n'entraîne pas de modification conséquente de taille, de composition ou de fraction volumique du renfort par dissolution-reprécipitation (encore appelé phénomène de mûrissement d'Ostwald). Toutefois, il est bien connu en frittage en phase liquide qu'un tel phénomène favorise le mouillage et la pénétration du liquide entre les particules de renfort.

La troisième et dernière partie de cette thèse, propose donc de fusionner par laser des composites à matrice métallique et plus particulièrement deux cermets (WC-Cu et WC-Co) permettant de remplir très exactement les propriétés (mécanique et thermique) imposées par le cahier des charges de CEMA technologies. Le problème de mise en forme de ces matériaux par fusion laser réside dans la mouillabilité et la solubilité du renfort solide vis-à-vis de la matrice liquide et de leur absorptivité vis-à-vis du rayonnement laser. Les différentes méthodes de synthèse des poudres auxquelles il a été fait appel ici peuvent fortement modifier le comportement de ces poudres sous le faisceau laser, et notamment leur absorptivité et le transfert thermique entre particules.

Par exemple, l'obtention de cordons stables avec une poudre enrobée WC-20Cu est très difficile en l'état. Il est alors nécessaire de faire évoluer la poudre. La première évolution envisagée est un changement de sa granulométrie par une modification d'épaisseur d'enrobage. En effet, une plus forte épaisseur de cuivre limitera la fusion du WC et l'évaporation du Cu par un surplus de consommation d'énergie. La seconde évolution concerne un changement de composition du Cu par l'ajout d'éléments chimiques permettant soit (i) d'augmenter la mouillabilité du Cu liquide vis-à-vis du WC solide, (ii) d'accroître l'absorptivité du Cu et (iii) de permettre une certaine dissolution du WC par le Cu liquide et ainsi consommer de nouveau un surplus d'énergie fournie par le laser. Cette plus grande consommation d'énergie va permettre d'éviter la fusion du renfort WC et in fine l'évaporation du Cu. Le WC-Cu peut donc être un matériau de choix pour le secteur de l'injection plastique, à condition de développer un « design » de poudre ou une composition adaptée à la fabrication additive par fusion laser. Si de telles modifications devaient entraîner un non-respect du cahier des charges

---

*(perte trop importante de dureté ou de conductivité thermique), le seul procédé laser adapté à ce cermet dont la température de fusion du renfort est similaire à la température d'évaporation de la matrice laquelle possède une trop faible absorptivité, est le procédé SLS (Selective Laser Sintering). Il s'agit là d'un procédé additif indirect car il demande deux étapes : une étape de mise en forme, l'autre de densification par infiltration de Cu liquide ou par frittage sans pression ou sous pression isostatique. Les quelques essais menés durant cette thèse sur ce cermet WC-Cu ont montré qu'un plateau de fabrication en cuivre pur était à proscrire et qu'il n'était pas envisageable de fondre le Cu sans, un tant soit peu, une évaporation du cuivre et une fusion du WC. Par ailleurs, la poudre agglomérée se prêterait mieux encore au SLS que la poudre enrobée. Que dire du mélange de poudre et de l'effet de l'oxygène de l'air.*

*Pour le cermet WC-Co, c'est le développement des paramètres qui reste à finaliser. Comme montré au Chapitre VII, l'emploi d'un substrat dense de composition voisine au cermet est souhaitable mais pas une nécessité en soi. En effet, le plateau en HA188 riche en Co est à l'origine d'une forte modification de la composition des premiers cordons mais à aucun moment ces derniers ont montré une sensibilité à la fissuration. Aussi, le développement d'un tel cermet par SLM reste envisageable. Il possède un fort potentiel pour le secteur de l'injection plastique mais aussi pour d'autres secteurs industriels.*

*Bien que les premiers essais laser aient montré des difficultés liées au développement de nouvelles poudres enrobées pour ce système WC-Co, l'obtention et l'optimisation de paramètres viables est envisageable pour de tels matériaux avec la poudre agglomérée de Oerlikon.*

---

---

## Annexes

---



---

# Annexe A

## A. ESSAI DE DURETE

### A.1 ESSAI DE DURETE BRINELL

L'essai de dureté Brinell normalisé en 1901 [1] consiste à indenter le matériau cible avec une bille et d'en mesurer le diamètre (Figure A.1) [2]. La bille utilisée pour l'indentation peut être en acier trempé (dureté HBS < 350HB pour les matériaux très peu durs) ou en carbure de tungstène (dureté HBW < 650HB pour les matériaux durs), comme spécifié en [3].

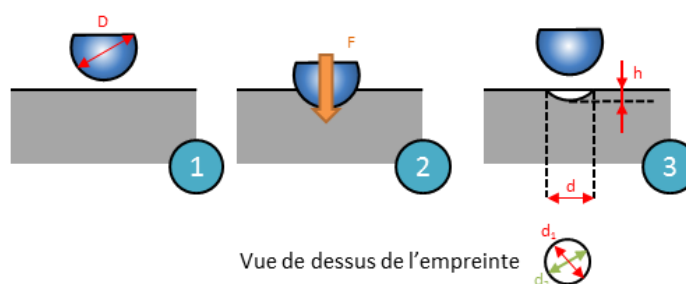


Figure A.1: Principe de mesure de la dureté Brinell : (1) positionnement de l'échantillon, (2) application de la charge F, (3) déchargement et mesure de l'empreinte [4]

La mesure d'une dureté Brinell s'effectue au moyen de la relation {A.2}. Les mesures de dureté Brinell sont comparables à même charge et pour des matériaux dont la dureté s'élève jusqu'à 600-650HB. Au-delà, il est préférable d'utiliser une méthode où le pénétrateur est en diamant, comme pour les essais de dureté Vickers [5]. Dans le cas des aciers, il est possible de mettre en évidence la relation liant  $R_m$  à HB, relation {A.1}, dans la limite d'une résistance mécanique de 1500N/mm<sup>2</sup>.

$$R_m \cong 3,5 * HB \quad \{A.1\}$$

Une telle relation permet un contrôle non destructif de la résistance des pièces ayant subi un traitement thermique [6]. La dureté Brinell n'est pas utilisable pour des matériaux très durs ou pour des fines couches superficielles tels que, des revêtements, des couches cémentées ou des tôles. La charge (F) est choisie dans une gamme normalisée, adaptée au diamètre de la bille et au matériau testé [5], [6].

$$\begin{cases} HBW \\ HBS \end{cases} = 0,102 * \frac{2F}{\pi * D^2 * \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{d^2}{D^2}\right)}\right)} \quad \{A.2\}$$

Symbole	Définition	Unité
F	Charge appliquée	[N]
D	Diamètre de la bille	[mm]
d	Diamètre moyen de l'empreinte	[mm]
0,102	Facteur de conversion de kgf en N	

## A.2 ESSAI DE DURETE VICKERS

L'essai de dureté Vickers, apparu en 1922 [1], consiste à indenter le matériau avec une pyramide à base carrée, de mesurer les diagonales de l'empreinte pour une charge donnée et d'en déduire la valeur de dureté (Figure A.2) [7]. La pointe de l'indenteur est en diamant, avec un angle au sommet entre faces opposées de 136°, conformément à la norme [8]. Cet essai de dureté le plus précis et le plus répandu de tous les essais en vigueur [6].

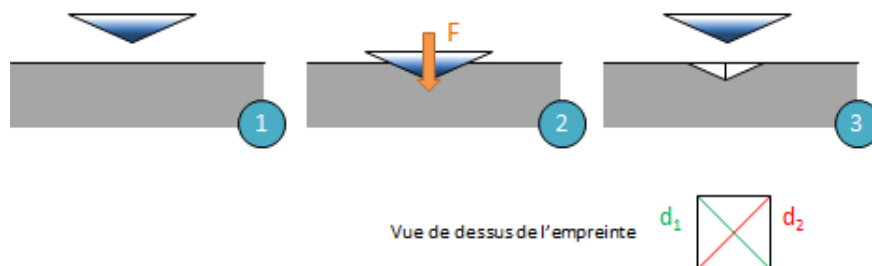


Figure A.2: Principe de mesure de la dureté Vickers : (1) positionnement de l'échantillon, (2) application de la charge F, (3) dégageant et mesure des diagonales de l'empreinte [4]

L'essai de dureté Vickers ne présente pas de limite et s'applique aussi bien pour des matériaux mous que pour des matériaux durs allant même jusqu'à des matériaux durs frittés [6]. Qui plus est, il s'applique aussi bien sur des solides massifs et homogènes que sur des couches superficielles durcies. Cependant, des précautions seront nécessaires dans ce dernier cas, notamment avec le choix d'une charge ne laissant pas de déformation après application et une épaisseur de couche supérieure à 1,5 fois la diagonale de l'empreinte. La plage d'efforts applicables, pour cet essai de dureté, est assez étendue  $0,0098\text{N} \leq F < 981\text{N}$ . Là encore, il sera nécessaire de prendre quelques précautions suivant la plage de sélection de l'effort. Pour une plage d'effort variant entre 98,1N (10kg) et 981N (100kg), la charge devra être sans influence sur la mesure de dureté et donc il faudra évidemment faire attention aux déformations induites par de telles charges [6]. Pour une plage d'effort variant entre 2N (200g) et 49N (5kg), plage préconisée pour des échantillons minces et de petite surface, il sera nécessaire d'avoir une surface polie. Dans ce cas, on parlera d'essai de dureté Vickers sous charge réduite [6]. Pour une plage d'effort inférieur à 2N (200g), la surface devra être obligatoirement polie et aucune déformation ne devra être présente autour de l'empreinte. Dans ce cas, on parlera d'essai de microdureté Vickers [6].

$$HV = 0,102 * \frac{2 * F * \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2}$$

Soit

$$HV = 0,189 * \frac{F}{d^2}$$

{A.3}

Symbole	Définition	Unité/Valeur
F	Charge appliquée	[N]
d	Moyenne des 2 diagonales	[mm]
$\alpha$	Angle entre les faces opposées au sommet du pénétrateur pyramidal	136°
0.102	Facteur de conversion de kgf en N	

### A.3 ESSAI DE DURETE ROCKWELL

Les essais de dureté Rockwell permettent de caractériser le matériau suivant une échelle spécifique représentative d'une famille de matériaux [9]. Cette dureté n'est pas représentée par le rapport d'une force à la surface de l'empreinte mais par la profondeur de l'empreinte (Figure A.3) [5], [9], [10].

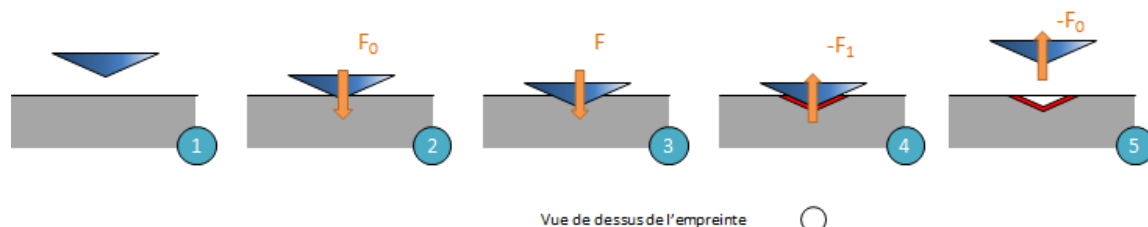


Figure A.3: Principe de mesure de la dureté Rockwell C: (1) positionnement de l'échantillon, (2) application de la charge préliminaire  $F_0$ , (3) application de la charge totale  $F$  ( $F_0+F_1$ ), (4) retrait de la charge complémentaire  $F_1$ , (5) retrait de la charge préliminaire  $F_0$  [4]

La mesure de dureté Rockwell se passe en deux étapes. La première consiste à appliquer une charge préliminaire  $F_0$  qui va éliminer l'influence du support et du jeu, fournissant ainsi une base de référence pour la mesure de la profondeur de pénétration [9], [10]. La charge est ensuite augmentée jusqu'à la charge d'essai  $F$  ( $F_0+F_1$ ). Après un temps d'attente de 4 secondes, la charge  $F_1$  est retirée, la hauteur de déplacement  $h$  de l'indenteur est mesurée et la dureté Rockwell est exprimée grâce à la relation {A.4}.

Les différents types de dureté Rockwell dépendent de la pointe utilisée. Il peut s'agir d'une pointe conique en diamant ou d'une sphère en acier trempé conforme à la norme [11]. A chaque type d'essais (HRA, HRB, HRC...) correspond une pointe et une constante de pleine échelle spécifique.

Les échelles A à K sont utilisées pour les métaux, L à V pour les polymères. Des échelles HRN et HRT sous faibles charges existent également pour tester les produits minces et les revêtements.

$$\text{Dureté Rockwell} = N - \frac{h}{S} \quad \{A.4\}$$

Symbole	Définition	Unité/Valeur
N	Constante de pleine échelle, spécifique à l'échelle (A, B, C, ...)	
	Rockwell A et C	100
	Rockwell B	130
S	Constante d'échelle, spécifique à l'échelle (A, B, C, ...)	[mm]
h	Profondeur de pénétration rémanente dépendant de $F_0$ et $F_1$	[mm]
$F_0$	Force d'essai préliminaire	[N]
	Rockwell A, B et C	98,07 N
$F_1$	Force d'essai complémentaire ( $F-F_0$ )	[N]
F	Force d'essai total	[N]
	Rockwell A	588,7 N
	Rockwell B	980,7 N
	Rockwell C	1 471 kN

A.4 ESSAI DE DURETE KNOOP

L’essai de dureté Knoop apparu en 1939 [1], consiste à indenter le matériau avec une pyramide à base rhombique et à mesurer la plus grande diagonale après retrait de l’effort (Figure A.4) [12]. L’essai de dureté Knoop fait partie des tests dits de microdureté, comme l’essai de dureté Vickers pour des charges inférieures à 2N.

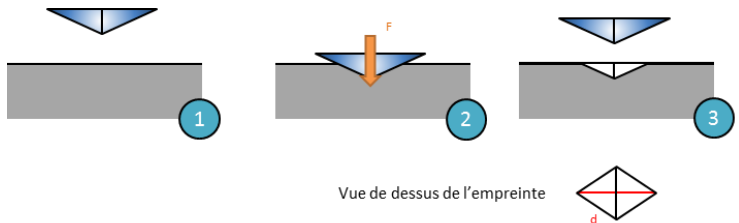


Figure A.4: Principe de mesure de la dureté Knoop : (1) positionnement de l’échantillon, (2) application de la charge F, (3) dégagement et mesure de la grande diagonale de l’empreinte [4]

L’évaluation de la dureté Knoop, pour une charge donnée, se fait par la mesure de la plus grande diagonale du losange tel que décrit par la relation {A.5}. Cet essai permet la mesure de la dureté sous faibles charges et ainsi évalue la dureté d’une couche mince ou de différentes phases constitutives d’un matériau. De plus, l’utilisation d’un tel essai permet de mesurer la ténacité des matériaux fragiles [10]. La pointe utilisée pour le test de dureté Knoop est une pointe diamant pyramidale à base losange, conformément à la norme [13].

$$HK = 0,102 * \frac{F}{c * d^2}$$
$$HK = 1,451 * \frac{F}{d^2}$$

{A.5}

Symbole	Définition	Unité/Valeur
F	Charge appliquée	[N]
d	Longueur de la plus grande diagonale	[mm]
α et β	angles entre les bords opposés au sommet de la pyramide en diamant	136°
c	Constante définie par les angles entre les bords opposés au sommet (α et β)	0,07028
0.102	Facteur de conversion de kgf en N	

---

## A.5 BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Cornet and F. Hlawka, "Chapitre XII - Essais mécaniques," in *Propriétés et comportement des matériaux - Du microscopique au macroscopique*, ellipses, 2003, pp. 217–226.
- [2] AFNOR, "NF EN ISO 6506-1 Matériaux métalliques - Essai de dureté Brinell," Nov. 2014.
- [3] AFNOR, "NF EN ISO 6506-2 Matériaux métalliques - Essai de dureté Brinell," Nov. 2014.
- [4] J. Barralis and G. Maeder, "Méthodes d'essais mécaniques," in *Précis de métallurgie Elaboration, Structure-Propriétés, Normalisation*, Nathan, 2005, pp. 186–206.
- [5] D. Francois, "Essais mécaniques des métaux," *Essais Dureté Tech. L'ingénieur Matér. Métalliques MB2 M123 M*, vol. 123, 2004.
- [6] S. Degallaix and B. Ilschner, "Chapitre 7 - Caractérisation de la dureté des matériaux," in *Caractérisation expérimentale des matériaux 1 - Propriétés physiques, thermiques et mécaniques*, Première., vol. 2, 12 vols., Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007, pp. 173–186.
- [7] AFNOR, "NF EN ISO 6507-1 Matériaux métalliques - Essai de dureté Vickers," Mar. 2006.
- [8] AFNOR, "NF EN ISO 6507-2 Matériaux métalliques - Essai de dureté Vickers," Mar. 2006.
- [9] AFNOR, "NF EN ISO 6508-1 Matériaux métalliques - Essai de dureté Rockwell," Avril 2015.
- [10] S. Degallaix and B. Ilschner, *Caractérisation expérimentale des matériaux 1 - Propriétés physiques, thermiques et mécaniques*, Première., vol. 2, 12 vols. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007.
- [11] AFNOR, "NF EN ISO 6508-2 Matériaux métalliques - Essai de dureté Rockwell," Avril 2015.
- [12] AFNOR, "NF EN ISO 4545-1 Matériaux métalliques - Essai de dureté Knoop," Mar. 2006.
- [13] AFNOR, "NF EN ISO 4545-2 Matériaux métalliques - Essai de dureté Knoop," Mar. 2006.





# Annexe B

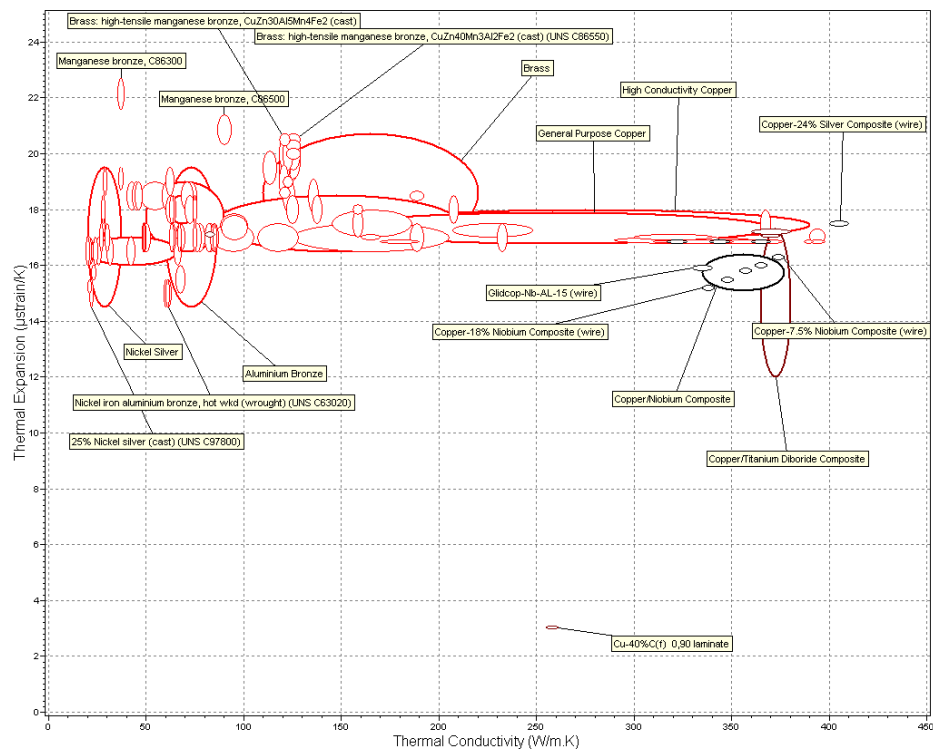


Figure B.1: Dilatation thermique - Conductivité thermique pour les alliages cuivreux, déduite de la base de données du logiciel CES Selector

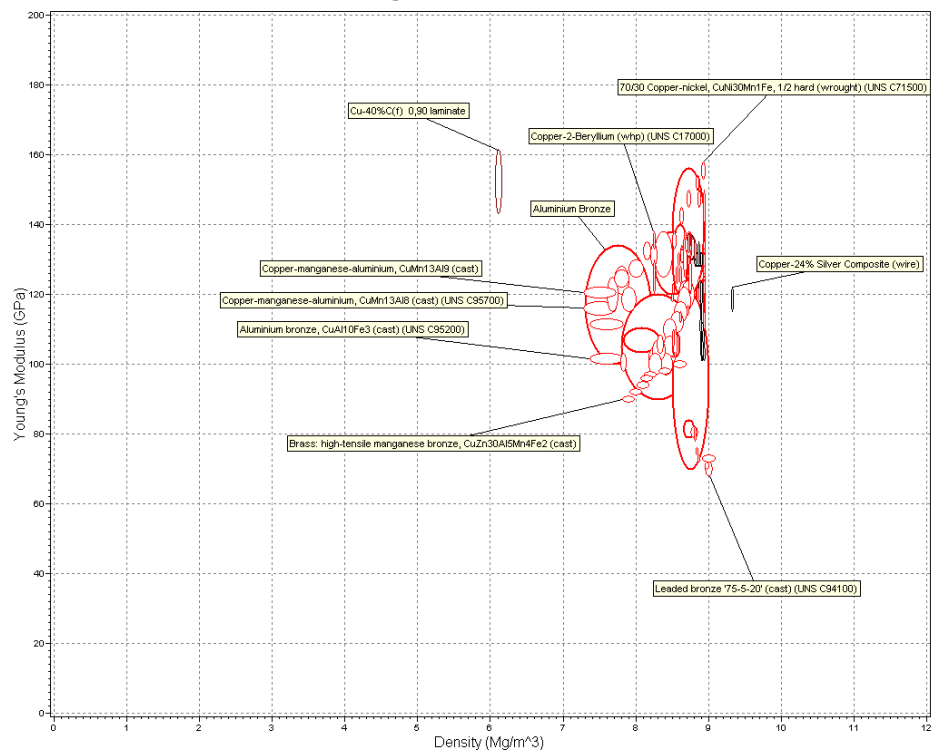


Figure B.2: Module de Young – Masse volumique pour les alliages cuivreux, déduit de la base de données du logiciel CES

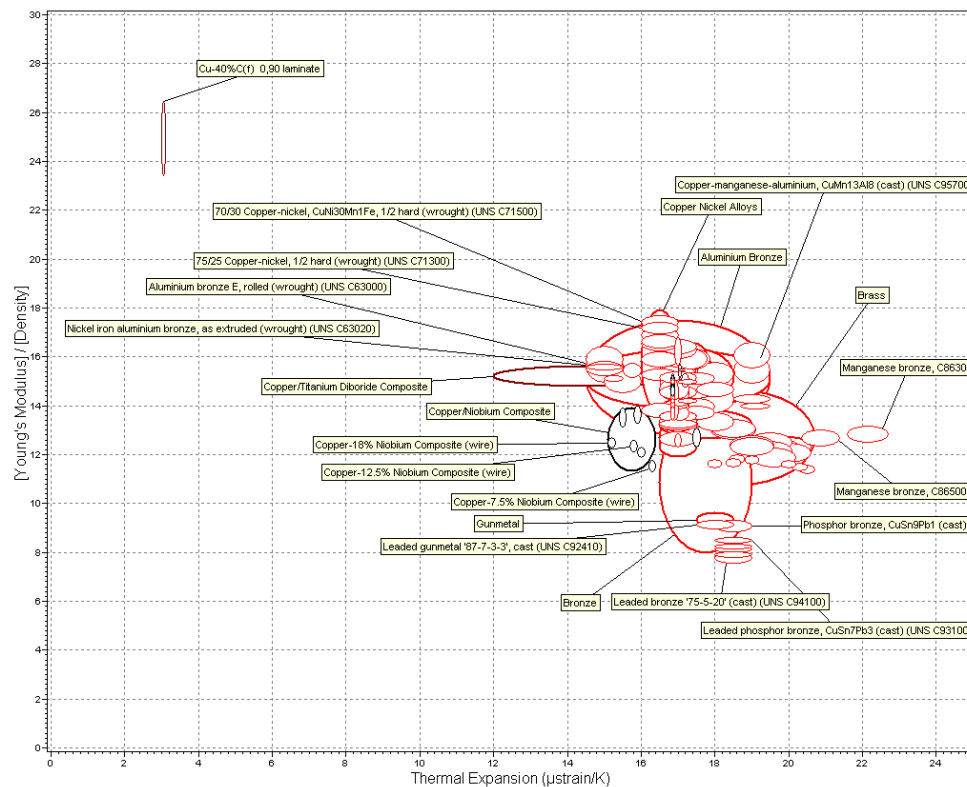


Figure B.3: Module de Young - Dilatation thermique pour les alliages cuivreux, déduit de la base de données du logiciel CES Selector

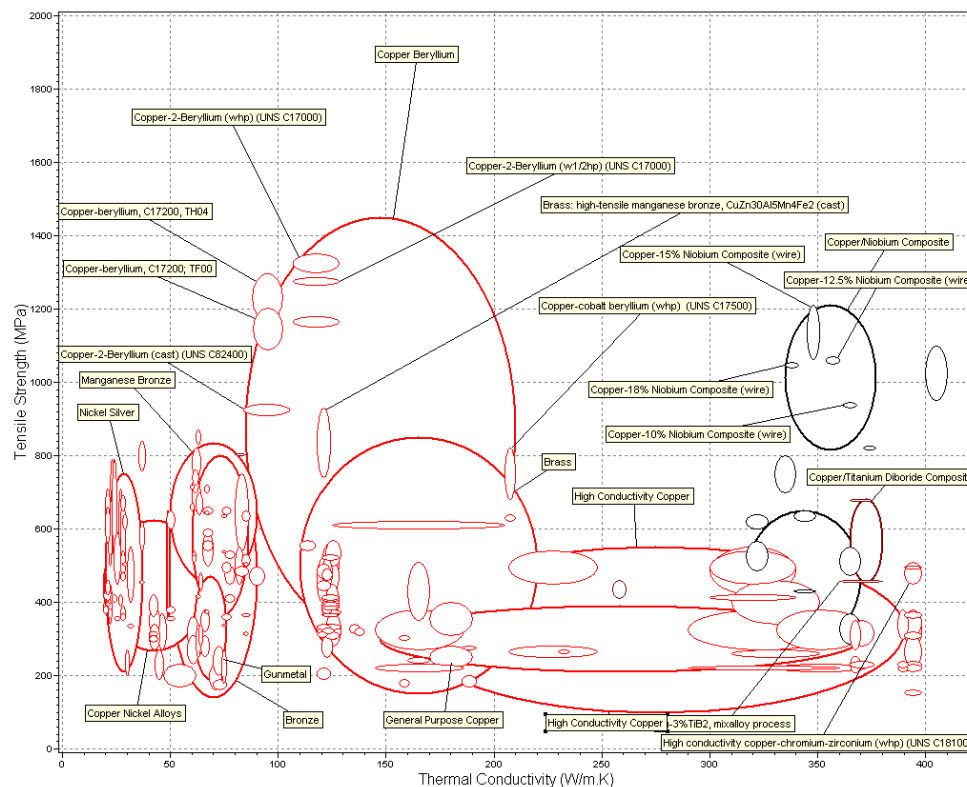


Figure B.4: Résistance mécanique - Conductivité thermique pour les alliages cuivreux, déduite de la base de données du logiciel CES

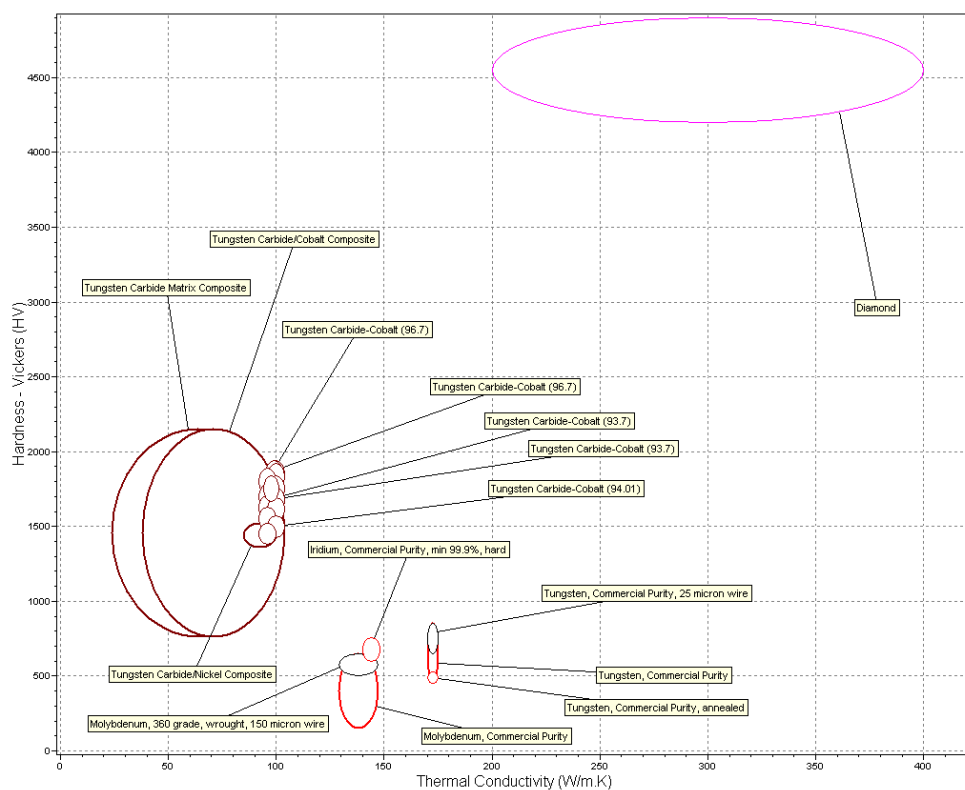


Figure B.5: Dureté HV – Conductivité thermique pour les matériaux lourds et quelques cermet, déduite de la base de données du logiciel CES



# Annexe C

## C. DIFFERENTS ATOMISEURS

Bien que l'atomisation à l'eau soit la technique de fabrication des poudres la plus répandue, il existe un ensemble d'autres techniques d'atomisation permettant d'obtenir des poudres. En effet, la sélection des techniques de production de poudres se fait suivant un certain nombre de facteurs incluant le volume de poudre à produire, les propriétés physico-chimiques du matériau ainsi que les caractéristiques dimensionnelles et morphologiques recherchées pour la poudre. L'intégralité de ces techniques peut être regroupée sous 4 familles qui sont les suivantes :

- Pressure jet atomizers (atomiseurs à pression ou injecteurs)
- Two-fluids atomization (atomiseurs à deux fluides)
- Rotary atomization (atomiseurs rotatifs)
- Ultrasonic atomization (atomiseurs ultrasoniques)

Dans les prochains paragraphes, une brève revue sur les familles d'atomiseurs sera effectuée afin de comprendre leurs spécificités entre chaque famille.

### C.1 PRESSURE JET ATOMIZERS : ATOMISEURS A PRESSION

Cette famille regroupe majoritairement les procédés aérosols utilisés dans la vie de tous les jours. Néanmoins, elle trouve aussi son utilisation dans l'atomisation de matériaux métalliques. Le procédé consiste à mettre sous pression (de 20 à 200bar) le liquide métallique dans un réservoir prévu à cet effet, pour ensuite le pulvériser dans une deuxième chambre dotée d'un orifice de sortie de forme variable (Figure C.1).

C'est le cas, par exemple, des techniques Pressure Jet Atomization et Vacuum Gas Atomization. La méthode la plus simple consiste à éjecter le liquide au travers d'un petit orifice cylindrique qui désintègre le jet liquide de façon à former des gouttelettes dispersées. Le plus souvent, un simple orifice n'est pas suffisant pour mettre le fluide dans un état suffisamment turbulent. Aussi un mouvement centrifuge est créé lors de l'écoulement du fluide à l'intérieur de la buse (Figure C.1.b.) [2].

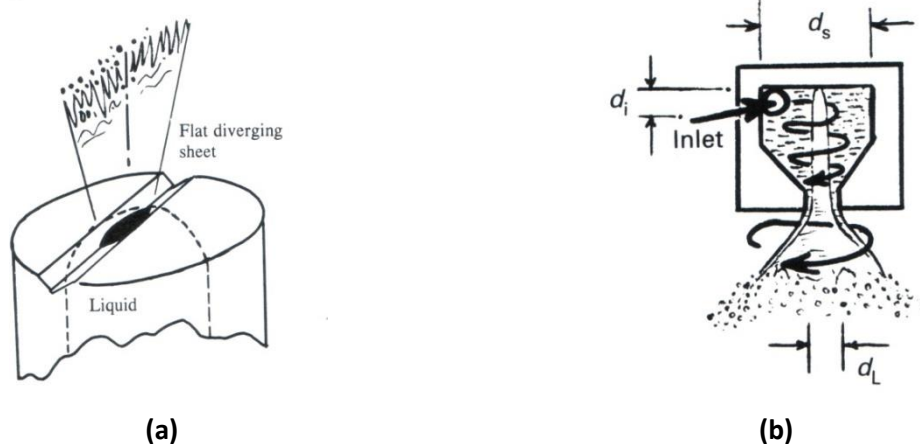


Figure C.1: Exemples de techniques utilisées dans la famille de Pressure Jet Atomizer: (a) Fan Jet Atomizer (b) Swirl Jet Atomizer [2]

## C.2 TWO-FLUIDS ATOMIZERS : ATOMISEURS À DEUX FLUIDES

Cette famille regroupe toutes les techniques utilisant un deuxième fluide (liquide ou gaz) mis sous pression, afin d'atomiser le liquide métallique (Figure C.2). Les techniques issues de cette famille sont, par exemple, l'atomisation au gaz, à l'eau et à l'huile. Le deuxième fluide, par l'énergie emmagasinée lors du relâchement de la pression, vient désintégrer le liquide métallique en exerçant des efforts de cisaillement sur ce dernier pour former de fines gouttelettes. Suivant l'endroit où se fait le mélange bi-fluide (par exemple liquide-gaz), ces atomiseurs sont classés en deux groupes.

- Les buses à mélange externe : les deux fluides, liquide et gaz, se rencontrent en sortie d'orifice (Figure C.2.b.)
- Les buses à mélange interne : la désintégration du liquide par le gaz s'amorce à l'intérieur de la buse (Figure C.2.c.)

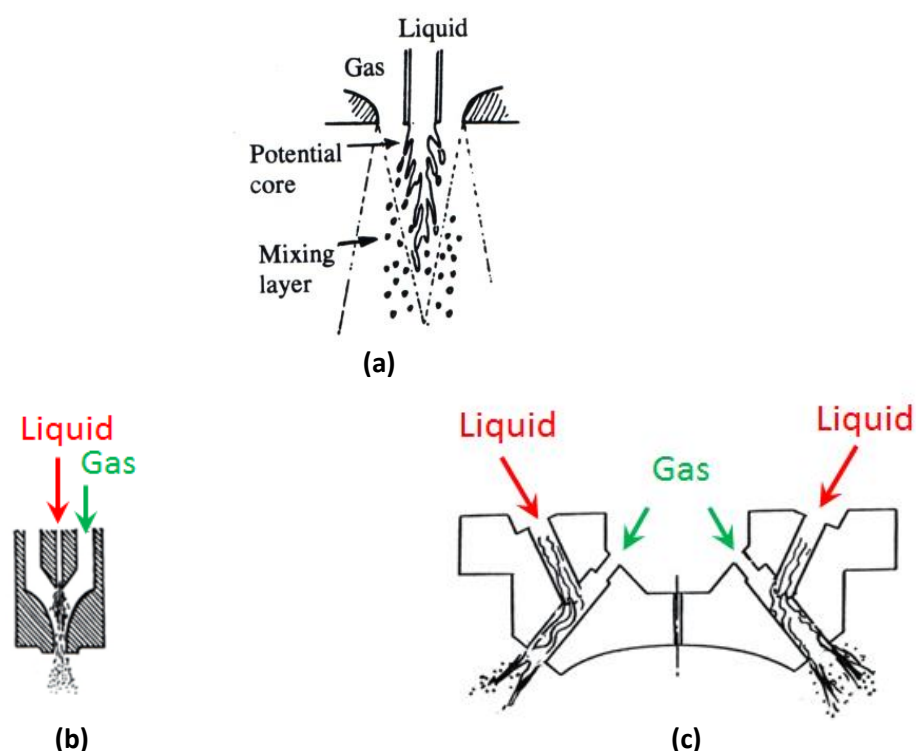


Figure C.2: Exemples de techniques utilisées dans la famille des Two-fluids Atomizers: (a) principe, (b) mélange externe et (c) mélange interne [2]

## C.3 ROTARY ATOMIZERS : ATOMISEURS ROTATIFS

Cette famille, aussi appelée Centrifugal Atomizer, regroupe l'ensemble des procédés utilisant l'action de l'énergie centrifuge pour désintégrer le film liquide. Le liquide est introduit au centre d'un dispositif en rotation (disque ou plateau, cône, bol, roue...), qui va se répandre sous la forme d'un film jusqu'en périphérie du dispositif pour ensuite, sous l'action de l'énergie cinétique, être dispersé sous forme de gouttelettes (Figure C.3).

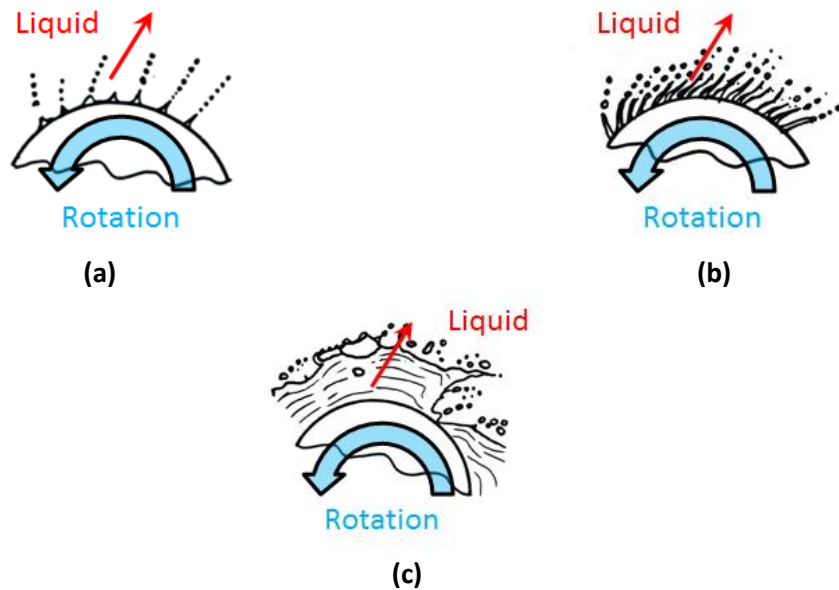


Figure C.3: Exemples de différents régimes observés dans la famille des Rotary Atomizers influençant la morphologie des gouttelettes: (a) direct droplet, (b) ligament et (c) sheet [2]

#### C.4 ULTRASONIC ATOMIZERS : ATOMISEURS ULTRASONIQUES

Cette famille peut être divisée en deux sous-familles (Figure C.4), l'une regroupant les **UltraSonic Gas Atomizers (USGA)** et l'autre les **UltraSonic Vibratory Atomizers (USVA)**. Dans la première sous famille, l'atomiseur du type USGA (Figure C.4.a.), est en quelque sorte la combinaison d'un Two Fluids Atomizer et d'une très haute pression de gaz qui améliore l'atomisation par la production d'ondes de chocs. Dans la seconde famille (USVA, Figure C.4.b.) le liquide déversé sous la forme d'un film, sur un plateau vibrant, est atomisé en fines gouttelettes par vibration sonore à haute fréquence. L'énergie électrique à haute fréquence émise par le générateur est transformée en énergie mécanique à l'aide de transducteurs piézoélectriques qui génèrent un mouvement vibratoire de la même fréquence.

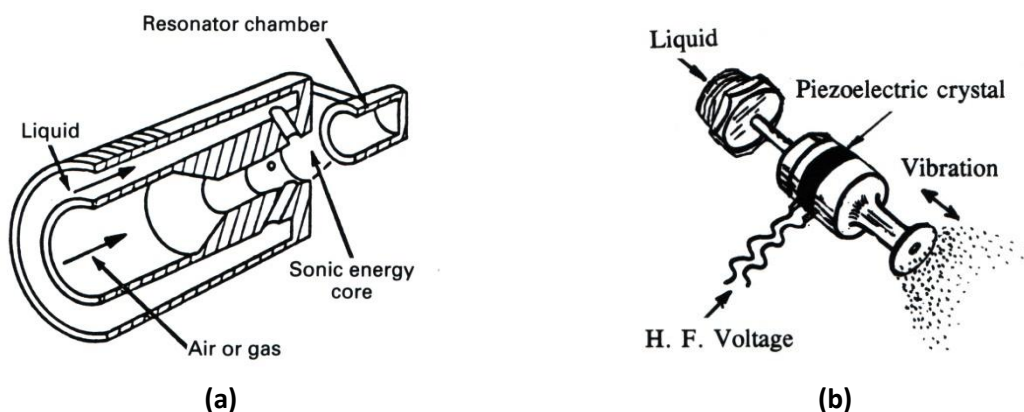


Figure C.4: Exemples de dispositifs utilisés dans la famille des UltraSonic Atomizers : (a) UltraSonic Gas Atomizer (USGA) et (b) UltraSonic Vibratory Atomizer (USVA) [2]



### ***C.5 BIBLIOGRAPHIE***

- [1] A. J. Yule et J. J. Dunkley, *Atomization of melts for powder production and spray deposition*. 1994.

# Annexe D

## D. IMAGES X DE PARTICULES DE 42CD4

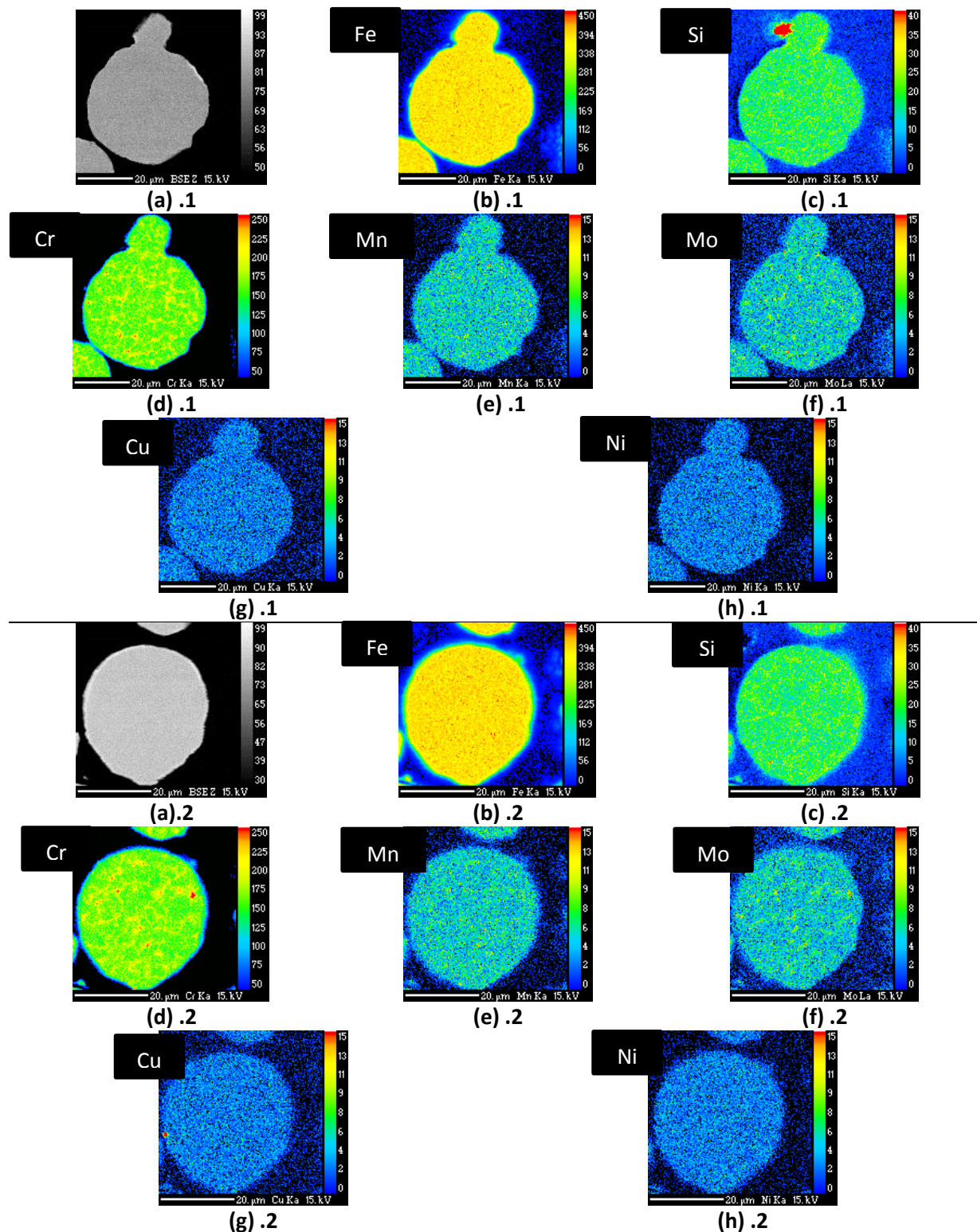
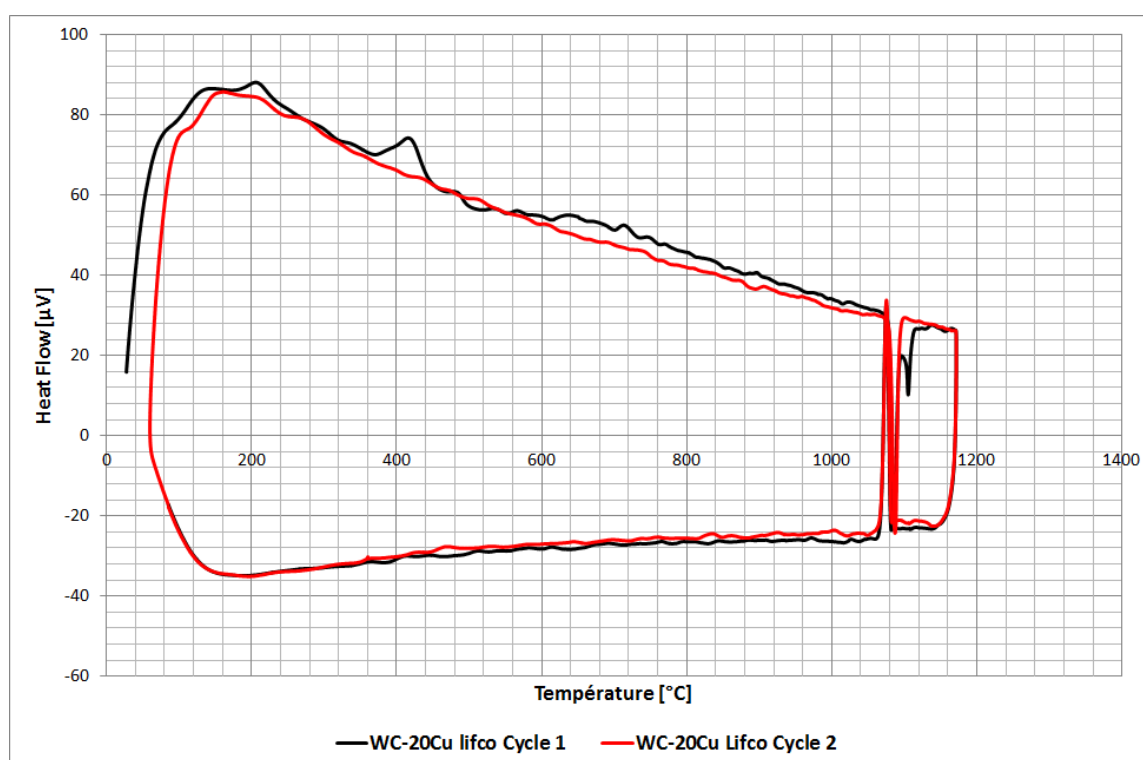
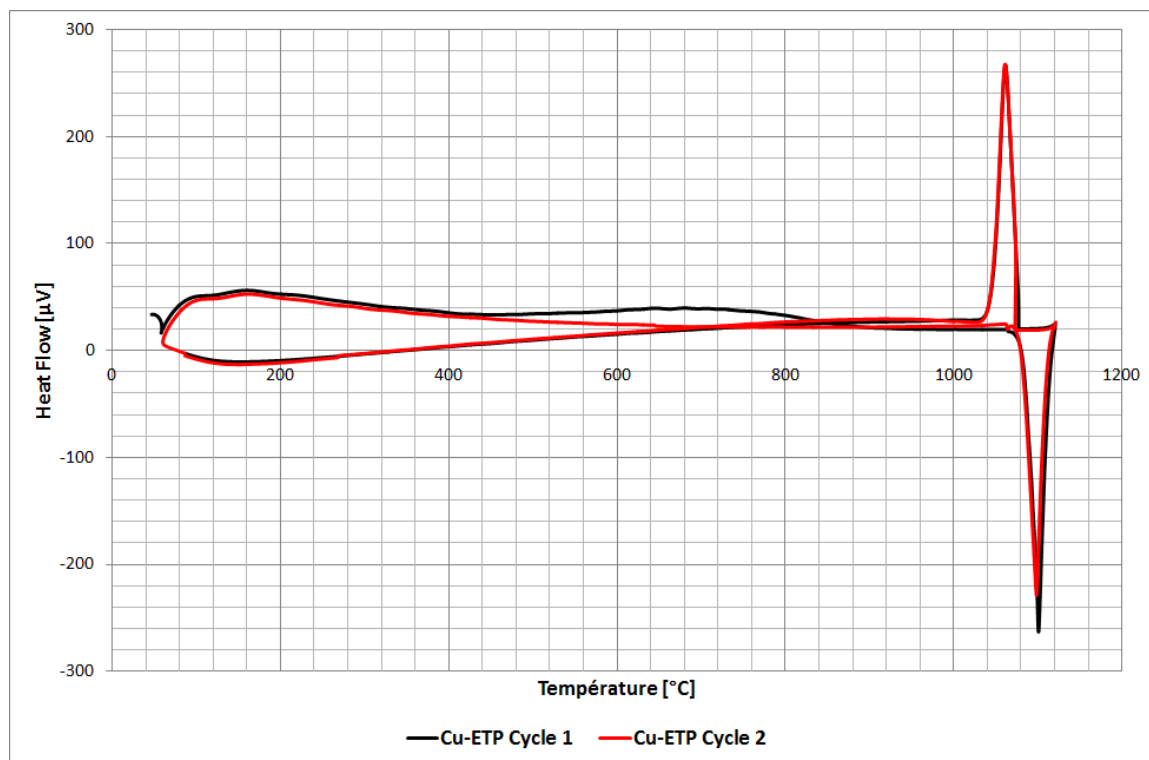


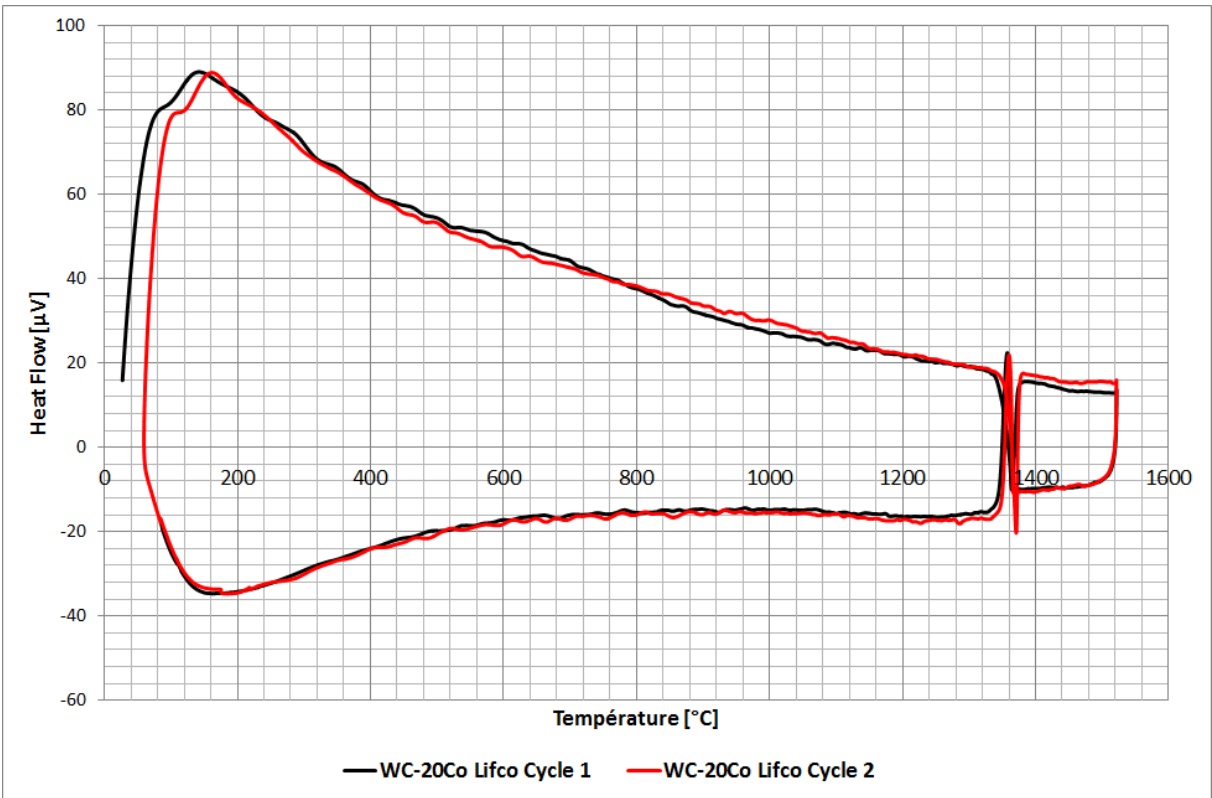
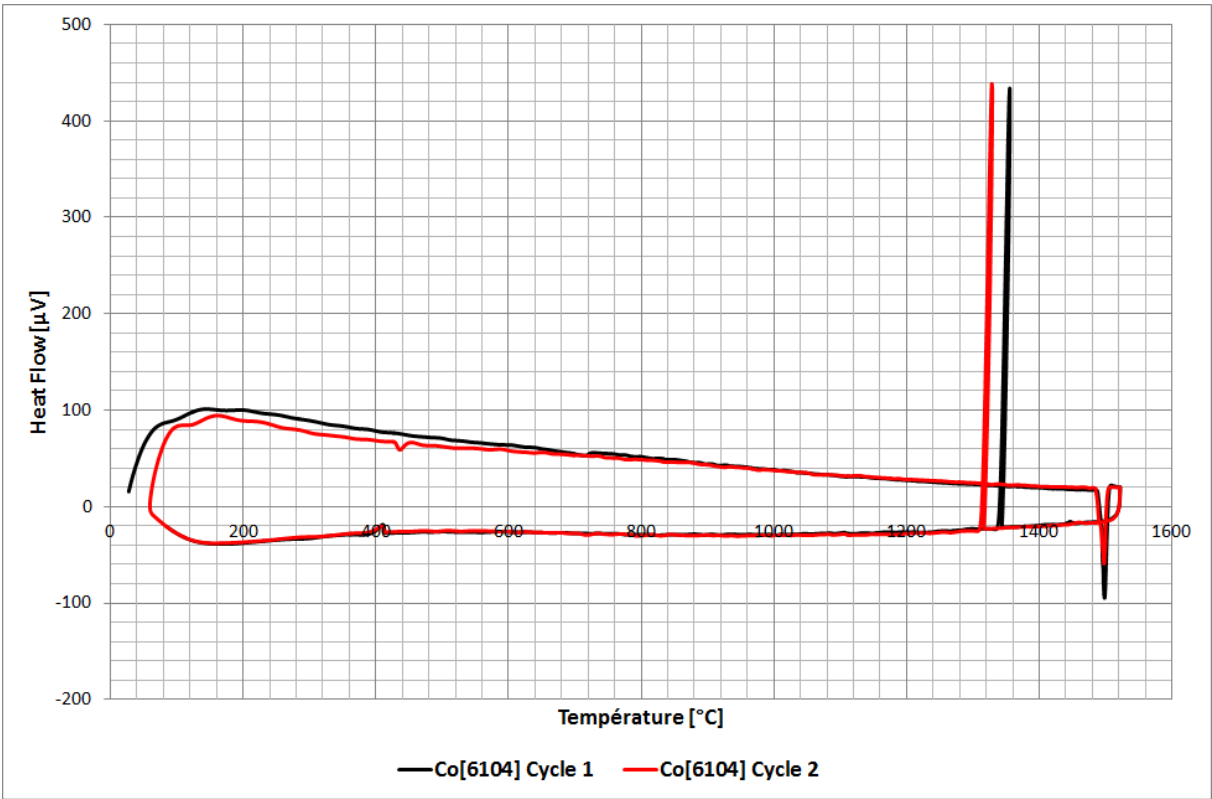
Figure D.1: Images X de deux particules isolées de la poudre 42CD4 : (a) image BSE (b) images X du Fer, (c) du Silicium, (d) du Chrome, (e) du Manganèse, (f) du Molybdène, (g) du Cuivre et (h) du Nickel

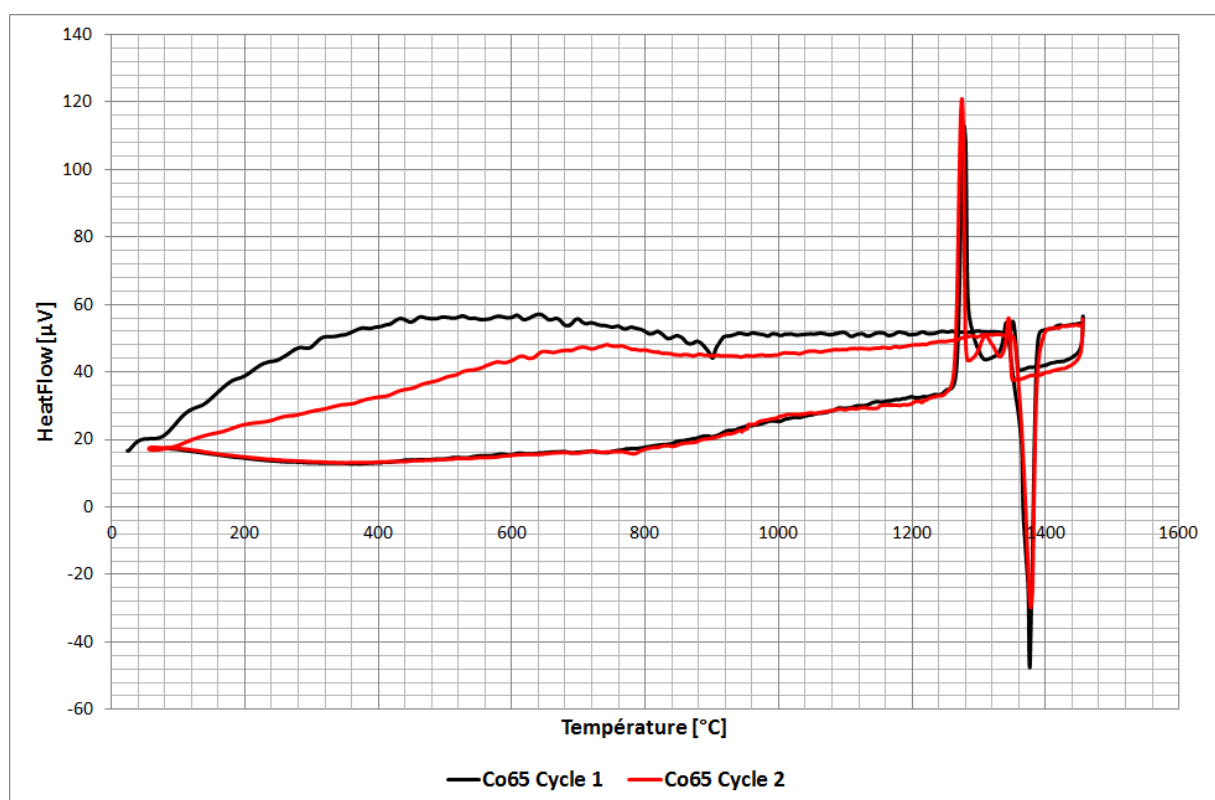
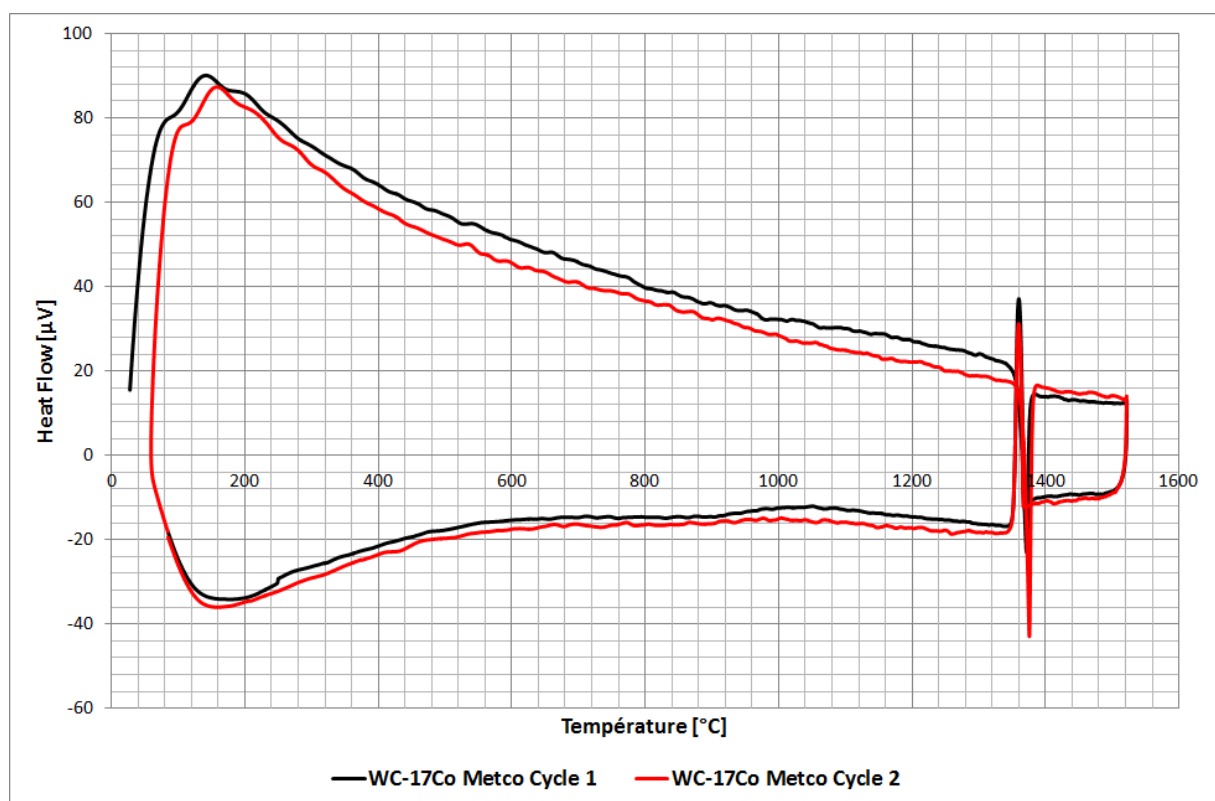


## Annexe E

### E. THERMOGRAMMES COMPLETS DES DIFFERENTS INNOVANTS











## Annexe F

### F. FILM THERMIQUE DE LA FORMATION D'UN CORDON EN 42CD4 SOUS AIR

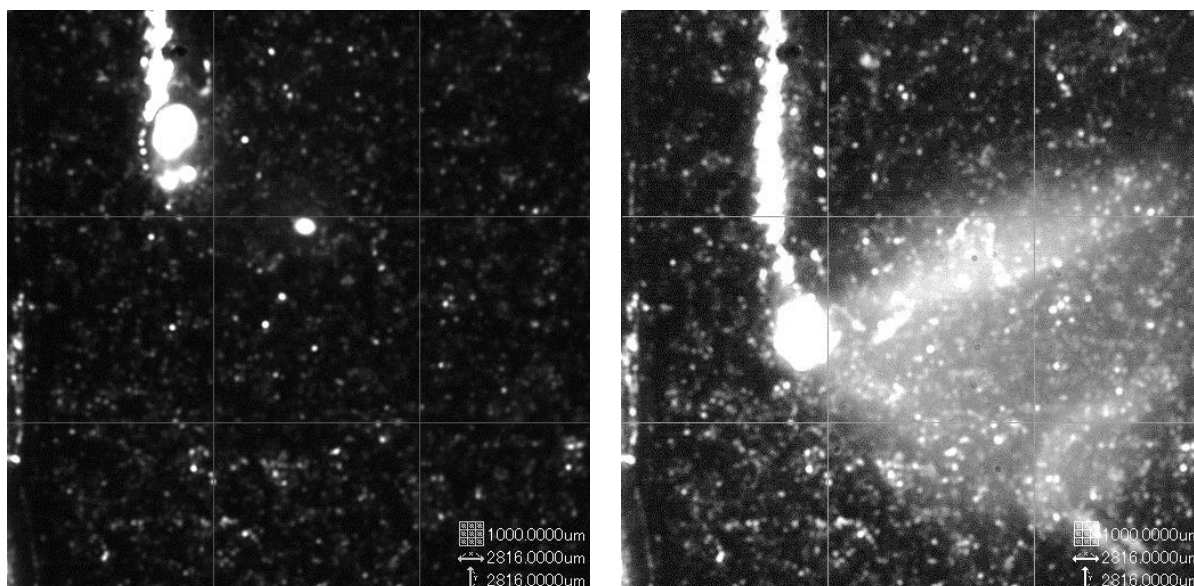


Figure F.1:  $P=165W$  et  $V=50mm.s^{-1}$  (à gauche, il est possible d'observer le bain liquide)

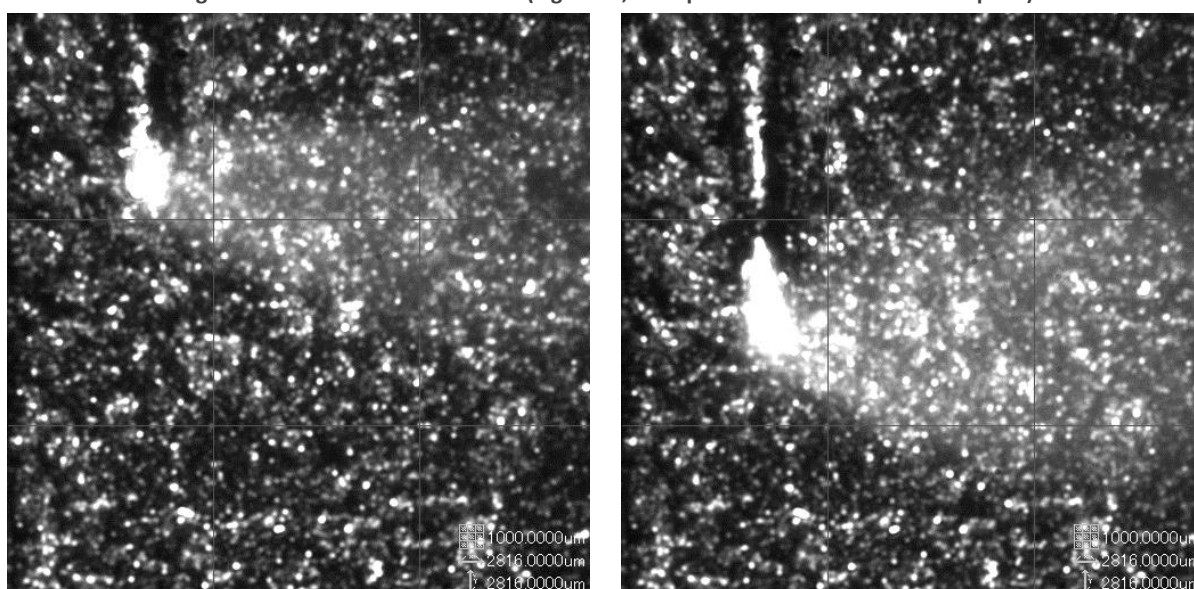


Figure F.2:  $P=165W$  et  $V=100mm.s^{-1}$

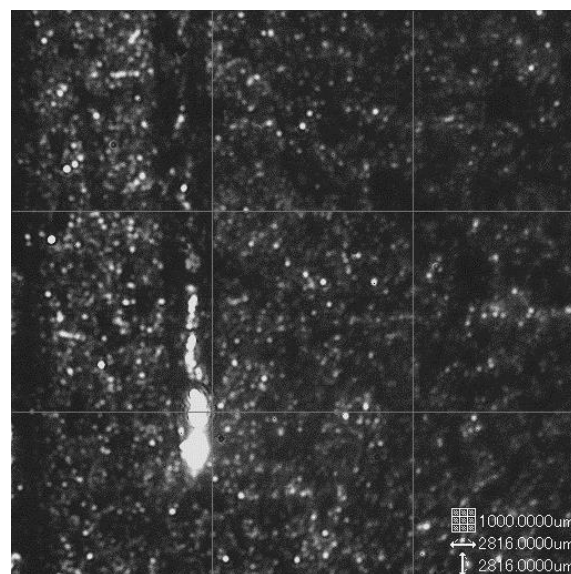
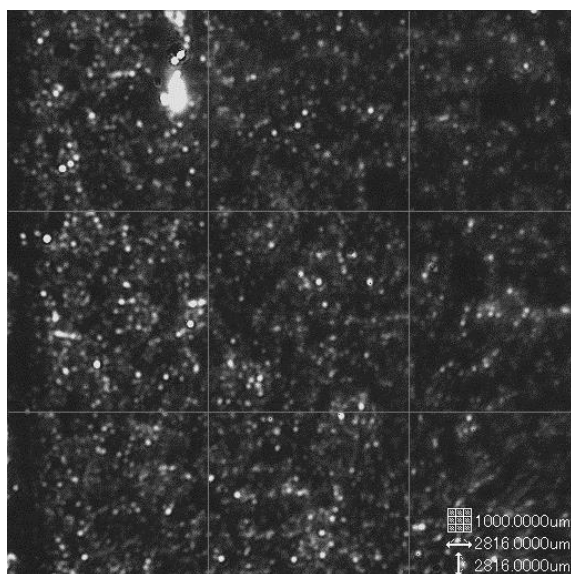


Figure F.3: P=165W et V=250mm.s<sup>-1</sup>

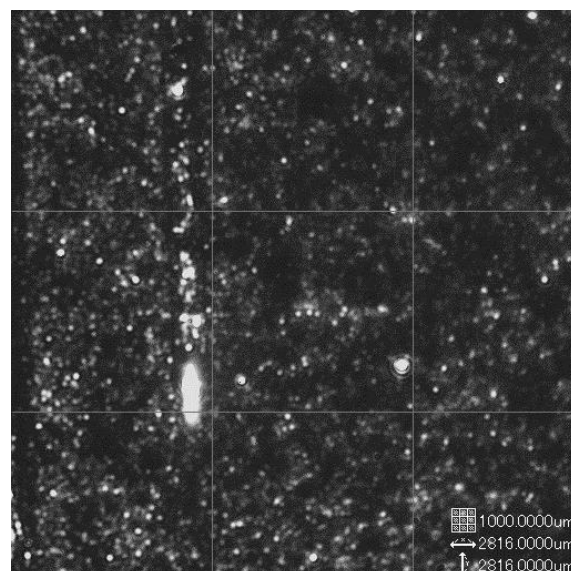
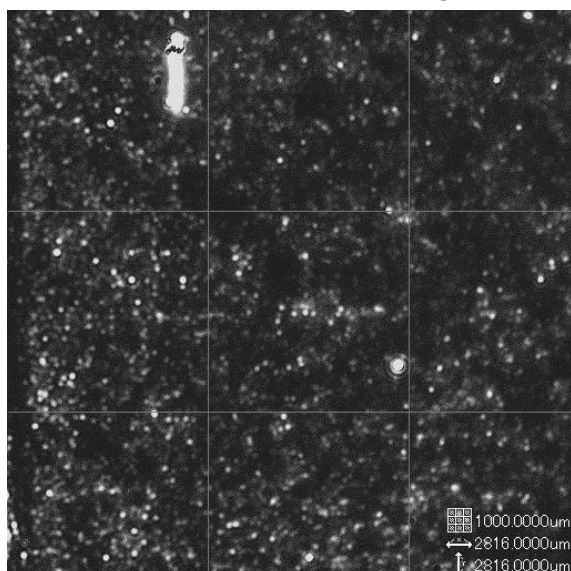


Figure F.4: P=165W et V=500mm.s<sup>-1</sup>

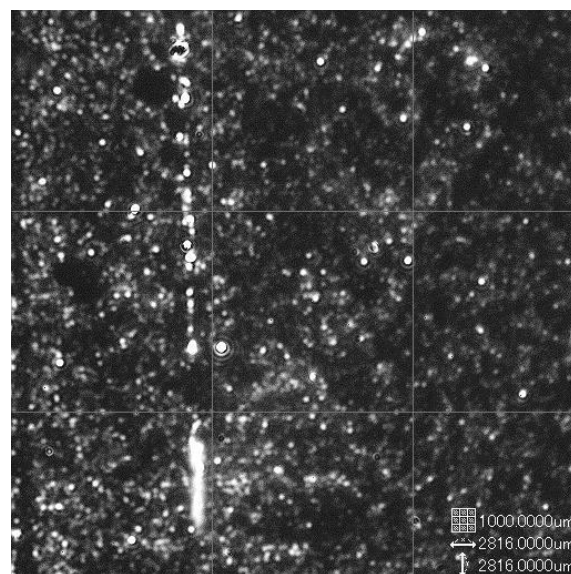
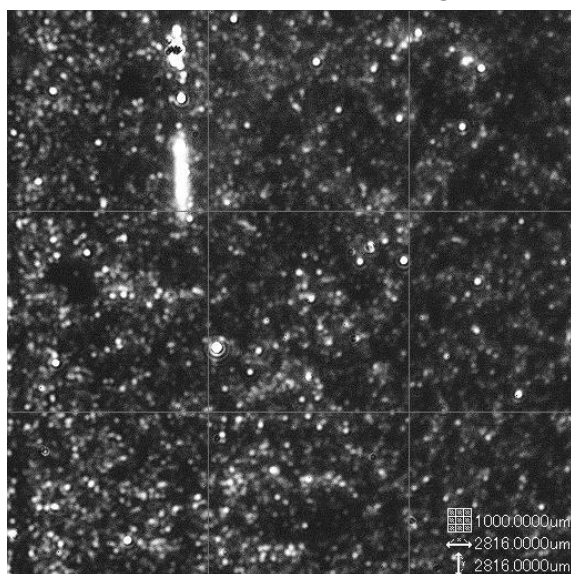
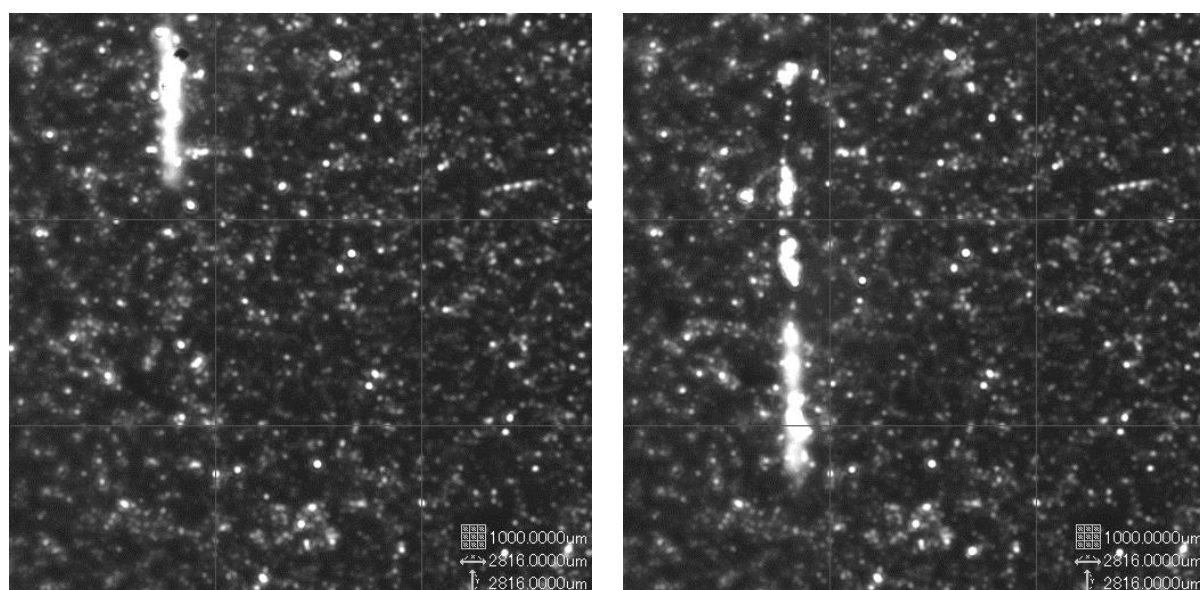
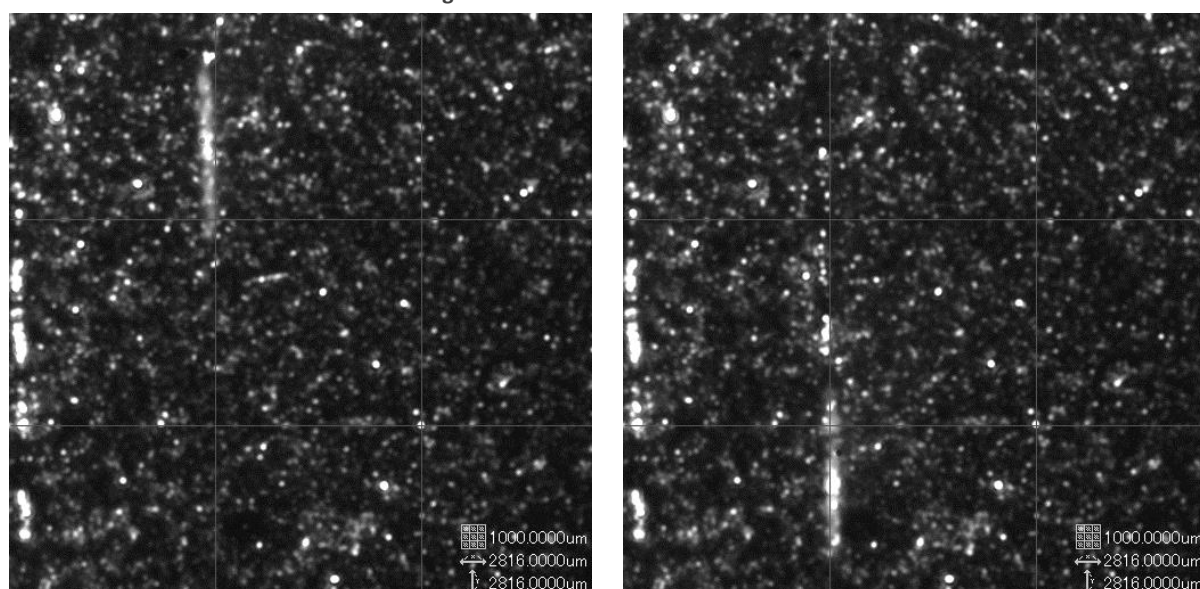


Figure F.5: P=165W et V=750mm.s<sup>-1</sup>

Figure F.6: P=165W et V=1000mm.s<sup>-1</sup>Figure F.7: P=165W et V=1500mm.s<sup>-1</sup>



# Annexe G

## G. ESSAIS DE FRITTAGE

### G.1 CERMET WC-Cu

#### G.1.1 COMPACTAGE PAR CHARGE UNIAXIALE DE LA POUDRE ENROBEE WC-20Cu ( $P_{DENSE}=13.604\text{G.CM}^{-3}$ )

Charge appliquée	2,5T (25kN)	5T (50kN)	7,5T (75kN)	10T (100kN)	15T (150kN)
Temps [s]	30	30	30	30	30
Base [cm <sup>2</sup> ]	3,1415	3,1415	3,1415	3,1415	3,1415
Pression [MPa]	79,58	159,16	238,74	318,32	477,48
Hauteur [mm]	4,6	4	3,85	3,6	3,4
Volume [cm <sup>3</sup> ]	1,4451	1,2566	1,2095	1,1309	1,0681
Masse [g]	10	9,9	9,9	9,9	9,8
$\frac{Masse}{Volume}$	6,92	7,88	8,18	8,75	9,18
$\rho_{compacté}$	0,51	0,58	0,60	0,64	0,67
$\rho_{dense}$					
Porosité	49%	42%	40%	36%	33%

#### G.1.2 COMPACTAGE PAR CHARGE UNIAXIALE DE LA POUDRE ENROBEE WC-20Cu AVEC CYCLES DE FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE

Poudre	Porosité [%]	Hauteur [mm]	Diamètre [mm]
WC-Cu Lifco sans pré-pressage * 700°C 1h - 900°C 1h - 1100°C 6h 800 mbar	52,8	Avant frittage: ? Après frittage: 6,40	Avant frittage: 20 Après frittage: 17,37 à une extrémité et 18,59 à l'autre Retrait radial (RR): Côté 1: - 13% // Côté 2: - 7%
WC-Cu Lifco pré-pressé à 10T ** 700°C 1h - 900°C 1h - 1100°C 6h 800 mbar	29,1	Avant frittage: 3,52 Après frittage: 3,44 Retrait axial (RA): -2%	Avant frittage: 20 Après frittage: 19,21 Retrait radial (RR): -4%
WC-Cu Lifco pré-pressé à 15T ** 700°C 1h - 900°C 1h - 1100°C 6h 800 mbar	25,6	Avant frittage: 3,37 Après frittage: 3,28 Retrait axial (RA): -2,7	Avant frittage: 20,10 Après frittage: 19,32 Retrait radial (RR): -4%
WC-Cu Lifco pré-pressé à 20T ** 700°C 1h - 900°C 1h - 1100°C 6h 800 mbar	23,7	Avant frittage: 3,24 Après frittage: 3,18 Retrait axial (RA): -2%	Avant frittage: 20,05 Après frittage: 19,48 Retrait radial (RR): -3%

\* Diamètre du moule graphite utilisé: 20mm

\*\* Diamètre du moule de pressage: 20mm

**G.1.3 COMPACTAGE ISOSTATIQUE A FROID (CIP) SUIVI D'UN FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE**

Poudre et Cycles	Porosité totale	Porosité ouverte	Porosité fermée
WC-20Cu isostatique 2000bar	34%	30%	4%
WC-20Cu isostatique 2000bar + frittage anisotherme 1200°C	30%	15%	15%
WC-20Cu isostatique 2000bar+ frittage en phase liquide 1200°C 1h	28%	8%	20%

**G.2 CERMET WC-Co**

Tableau G-1: Résultats des différents essais de pressage + cycle de frittage en phase liquide

Poudre et Cycles	Porosité totale après frittage
WC-Co Lifco sans pré-pressage 1000°C 1h - 1200°C 1h - 1400°C 6h 800 mbar	5,0 % à 0T 20% pds Co Dv50=21,6 µm
WC-Co Lifco pré-pressage 10T 20s 1000°C 1h - 1200°C 1h - 1400°C 6h 800 mbar	1,2 % à 10T 20% pds Co Dv50=21,6 µm
WC-Co Lifco pré-pressage 15T 20s 1000°C 1h - 1200°C 1h - 1400°C 6h 800 mbar	1,2 % à 15T 20% pds Co Dv50=21,6 µm
WC-Co Lifco pré-pressage 20T 20s puis 10T 20s 1000°C 1h - 1200°C 1h - 1400°C 6h 800 mbar	0,8% à 20T pdt 20s puis 10T pdt 20s 20% pds Co Dv50=21,6 µm
WC-Co Sulzer Metco sans pré-pressage 1000°C 1h - 1200°C 1h - 1400°C 6h 800 mbar	5,3 % à 0T 17% pds Co Dv50=16,5 µm
WC-Co Sulzer Metco pré-pressé à 10T 1000°C 1h - 1200°C 1h - 1400°C 6h 800 mbar	2,7 % à 10T 17% pds Co Dv50=16,5 µm
WC-Co Woka sans pré-pressage 1000°C 1h - 1200°C 1h - 1400°C 6h 800 mbar	11,9 % à 0T 12% pds Co Dv50=15,7 µm
WC-Co Woka pré-pressage 10T – 20s	Echantillon non compressé





## Résumé

Cette thèse a pour objectif de proposer des matériaux adaptés aux attentes d'une empreinte de moule pour l'injection plastique, fabriquée couche par couche par fusion sélective par laser ou « Selective Laser Melting » (SLM). La réalisation d'outillages à haute productivité demande de concevoir des moules à multi-empreintes, à forte dissipation thermique et tenue à l'usure de façon à résister à l'injection de polymères agressifs à haute transition vitreuse et renforcés de fibres de verre. Ces empreintes de moule doivent être à même de supporter de fortes cadences et des cycles thermiques contraignants.

La solution proposée dans cette thèse est de travailler sur la mise en forme par SLM de matériaux à haute conductivité thermique et haute dureté. Un premier matériau du commerce répondant partiellement à la demande industrielle a été proposé. Il s'agit d'un acier faiblement allié (42CrMo4). Une caractérisation de la poudre issue d'une atomisation au gaz a été entreprise et ses caractéristiques de mise en couche ont été évaluées. Sa mise en forme par fusion laser a permis d'identifier un ensemble de jeux de paramètres viables, permettant la construction d'inserts à qualité métallurgique satisfaisante. La mise au point d'un traitement thermique approprié vient parfaire l'étude de cet acier. La dernière partie de cette thèse s'attache à proposer le meilleur « design » de poudre pour la mise en forme par SLM de cermets à base WC répondant complètement au cahier des charges industriels. Cette étude reste toutefois exploratoire et se focalise sur l'identification de mécanismes métallurgiques (réactions, changements d'état solide/liquide et liquide/vapeur,...), de phénomènes thermo-capillaires et de transports de matière par convection gazeuse.

## Mots Clés

Fabrication additive, Selective Laser Melting (SLM), Laser Beam Melting (LBM), Métallurgie des poudres, Haute conductivité thermique, Frittage et Fusion Laser, Composite à Matrice Métallique (CMM), Cermets.

## Abstract

The aim of this thesis is to propose materials adapted to the needs of a mold cavity for plastic injection, manufactured layer by layer by "Selective Laser Melting" (SLM). The production of high productivity tools requires the design of multi-cavity molds, with high heat dissipation and wear resistance to resist the injection of aggressive polymers with high glass transition and glass fiber reinforced. These molds must be able to withstand high rates and binding thermal cycles.

The solution exposed in this thesis is to work on the fabrication by SLM of materials with high thermal conductivity and high hardness. At first, a commercial material partially meeting industrial demand has been proposed. It is a low alloy steel (42CrMo4). A characterization of the powder from a gas atomization was undertaken and its layering characteristics were evaluated. The experiences, of melting it with a laser, have identified a set of viable parameters, allowing the construction of parts with satisfactory metallurgical quality. The development of a suitable heat treatment completes the study of this steel. The last part of this thesis consist in a proposition of a "design" of powder for the fabrication by SLM of Metal Matrix Composites, with WC base, fulfilling the industrial specifications. However, this study remains exploratory and focused on the identification of metallurgical mechanisms (reactions, changes in solid / liquid and liquid / vapor states, etc.), thermo-capillarity phenomena and matter transport by gas convection.

## Keywords

Additive Manufacturing, Selective Laser Melting (SLM), Laser Beam Melting (LBM), Powder Metallurgy, High Thermal Conductivity, Laser Sintering and Melting, Metal Matrix Composites (MMC)