



HAL
open science

Amélioration du procédé LBM par nanostructuration de poudres d'aluminium

Nicolas Tissot

► **To cite this version:**

Nicolas Tissot. Amélioration du procédé LBM par nanostructuration de poudres d'aluminium. Autre. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEE001 . tel-02499718

HAL Id: tel-02499718

<https://theses.hal.science/tel-02499718>

Submitted on 5 Mar 2020

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

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



ÉCOLE
CENTRALE LYON



N° d'ordre NNT : 2019LYSEE001

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée conjointement
au sein de l'École Centrale de Lyon
et de l'École Nationale d'Ingénieurs de Saint-Étienne

École Doctorale N° 448
Science Ingénierie Santé

Spécialité
Mécanique et Ingénierie

Soutenue publiquement le 29/03/2019 par :
Nicolas TISSOT

**Amélioration du procédé LBM par
nanostructuration de poudres d'aluminium**

Devant le jury composé de :

RACINEUX Guillaume	Professeur	École Centrale de Lyon	Président
AVETTAND-FÉNOËL Marie-Noëlle	Maître de conférences	Université de Lille	Rapporteuse
COLIN Christophe	Chargé de recherche	Mines ParisTech	Examineur
BERTRAND Philippe	Professeur	ÉNISE	Directeur de thèse
DESRAYAUD Christophe	Professeur	Mines Saint-Étienne	Co-directeur
GAILLARD Gilles	Ingénieur de recherche	CEA Grenoble	Co-encadrant



« Je suis de ceux qui pensent que la Science a une grande beauté... Un savant dans son laboratoire n'est pas seulement un technicien : c'est aussi un enfant placé en face des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme un conte de fées. Nous ne devons pas laisser croire que tout progrès scientifique se réduit à des mécanismes, des machines, des engrenages, qui d'ailleurs ont aussi leur beauté propre.

Je ne crois pas non plus que, dans notre monde, l'esprit d'aventure risque de disparaître. Si je vois autour de moi quelque chose de vital, c'est précisément cet esprit d'aventure qui paraît indéterminable et s'apparente à la curiosité... »

Marie SKŁODOWSKA-CURIE

À mon neveu Lucas.

Remerciements

*« La thèse est le plus long chemin
d'une date à une autre »*

Adaptation d'un postulat de la
géométrie Shadok

SI JE PEUX ÉCRIRE CES LIGNES AUJOURD'HUI, c'est grâce à de nombreuses personnes m'ayant accompagné, aidé et soutenu pendant ces trois années et quelques mois de thèse jusqu'à la soutenance. Je tiens ici à les remercier pour cette aventure scientifique et humaine que je n'imaginai pas avant de la débiter.

Débutée en 2015, cette thèse entre dans le cadre d'une nouvelle activité de recherche autour de la fabrication additive métallique au sein du CEA de Grenoble, et plus spécifiquement au LITEN. Je souhaite remercier tout d'abord les chefs des laboratoires et services dont j'ai fait partie pour m'avoir accueilli pendant ces trois années.

Ces trois années ont été rendues possibles grâce au co-financement de la Direction générale de l'armement (DGA) que je tiens à remercier pour s'être intéressée à ce sujet de recherche. Je remercie plus particulièrement madame Marie-Christine SAINTE-CATHERINE qui a été la correspondante du côté de la DGA et qui a suivi ces travaux avec intérêt.

Mes remerciements vont ensuite aux membres du jury qui ont accepté de lire ce mémoire et d'évaluer mes travaux. Je tiens à remercier tout d'abord monsieur Guillaume RACINEUX qui a bien voulu présider la soutenance ainsi que madame Marie-Noëlle AVETTAND-FÉNOËL et monsieur Christophe COLIN pour leurs retours pertinents sur le mémoire.

Je tiens bien entendu à remercier mes deux directeurs de thèse, Philippe BERTRAND et Christophe DESRAYAUD respectivement de l'ÉNISE et de l'École des Mines de Saint-Étienne pour leur confiance et les discussions enrichissantes au cours de ces trois années de thèse.

Je remercie évidemment Gilles GAILLARD pour m'avoir encadré au quotidien, pour avoir été toujours disponible quand j'en avais besoin, compréhensif quand j'avais des problèmes et surtout m'avoir aidé à garder le cap quand je partais un peu trop à la dérive.

Je souhaite remercier aussi toutes les personnes que j'ai côtoyées pendant ces trois années du LSN puis du L3M pour la très bonne ambiance, les discussions pendant les repas ou autour d'un café et les nombreux conseils que vous m'avez prodigués.

Mes travaux m'ayant conduits à aborder des domaines scientifiques très variés, j'ai été amené à travailler avec de nombreuses personnes qui m'ont permis de mener à bien cette thèse de part leur disponibilité, leurs explications et leur patience. Je souhaite remercier particulièrement Guilhem ROUX, Philippe BERNE, Gilles le BLEVENNEC et Olivier LEBAIGUE pour leur aide sur l'optique et l'interaction lumière/particule.

Je souhaite remercier ensuite pour leurs contributions très utiles sur le domaine de la chimie Olivier PONCELET, Jérôme DELMAS, Isabelle ROUGEAUX et Paul HAUMESSER sans qui le chapitre quatre de ce mémoire n'aurait sans doute jamais vu le jour.

Enfin, pour leurs conseils avisés en métallurgie, un grand merci aux différentes personnes du laboratoire L3M ainsi qu'à Jean-Paul GARANDET avec qui c'était un plaisir de discuter.

La vie de doctorant étant sujette à des hauts mais aussi des (très) bas, je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont soutenues moralement, et supportées, au quotidien et avec qui simplement discuter de tout et de rien autour d'un café, d'un thé ou de noix, m'ont permis d'aller jusqu'au bout de cette thèse. Je souhaite remercier ici tout particulièrement Lorie, Vincent et Philippe, mais aussi mes co-bureaux qui ont éclairé mes journées, au sens propre comme au sens figuré, et aussi parfois subi mon humeur quelque peu variable par moments.

Je souhaite bien sûr remercier ma famille, mes parents, mes sœurs pour leur soutien et leur écoute au cours de ces trois années parfois difficiles, et bien évidemment mon *p'tit* neveu, bien que du haut de sa première année à l'heure où j'écris ces lignes ne doit pas être trop conscient du rôle qu'il a joué.

J'aimerais maintenant clore ces remerciements en saluant la personne qui lit actuellement ces lignes et qui semble montrer un intérêt pour mes travaux de thèse. J'ai tenté dans mon mémoire de rendre la lecture la plus agréable possible en combinant le langage de composition \LaTeX permettant d'obtenir une mise en page soignée et une police d'écriture agréable à lire (la *Linux Libertine*).

Comme on l'attribue souvent au développeur du langage en question, Donald KNUTH : « pensez au lecteur, pour qui, de toute façon, c'est une corvée de vous lire », j'espère sincèrement que vos prochaines heures de lecture seront les moins désagréables possibles. ☺

Table des matières

Table des figures	ix
Liste des tableaux	xv
Liste des sigles et acronymes	xvii
Liste des symboles	xix
1 Introduction	1
2 Étude bibliographique	5
2.1 Les procédés de fabrication additive	6
2.1.1 Historique de la fabrication additive	6
2.1.2 Les différents procédés de fabrication additive	6
2.1.3 Les enjeux économiques	7
2.2 Procédé LBM	11
2.2.1 Principe de fonctionnement	11
2.2.2 Matériaux utilisés	12
2.2.3 Problématiques liées au procédé LBM pour les alliages d'aluminium	13
2.3 Les alliages d'aluminium	14
2.3.1 Normalisation des séries d'alliages	14
2.3.2 Applications des alliages d'aluminium	16
2.3.3 Conclusion	19
2.4 Intégration de nanomatériaux dans le procédé LBM : méthodes et applications	20
2.4.1 Utilisation de poudres nanométriques	20
2.4.2 Mélange de poudres conventionnelles avec des nanomatériaux	25

2.4.3	Revêtements de poudres conventionnelles	33
2.5	Démarche scientifique et plan de la thèse	35
2.5.1	Choix de la stratégie d'introduction de la composante nano- métrique dans le procédé LBM	35
2.5.2	Démarche scientifique pour répondre aux objectifs	36
2.5.3	Plan du mémoire	38
3	Revêtements absorbants sur poudre : de la théorie à l'expérimental	39
3.1	Base théorique de la diffusion de la lumière	40
3.1.1	Indices optiques des matériaux	40
3.1.2	Diffusion de la lumière par une particule	40
3.1.3	Conclusion	43
3.2	Logiciels existants et confrontation sur des particules fictives	43
3.2.1	Présentation des logiciels étudiés	43
3.2.2	Étude comparative des trois logiciels	45
3.2.3	Conclusion de l'étude comparative	49
3.3	Validation du logiciel sur une poudre expérimentale de référence	49
3.3.1	Introduction	49
3.3.2	Étude comparative des résultats théoriques et expérimentaux	50
3.3.3	Optimisation d'un revêtement absorbant à 1 064 nm de sili- cium sur tungstène	52
3.3.4	Conclusion	56
3.4	Optimisation d'un revêtement absorbant sur une particule d'aluminium	56
3.4.1	Objectifs	56
3.4.2	Modélisation d'un revêtement de silicium sur une poudre d'alu- minium	56
3.4.3	Perspectives	58
3.5	Discussion	60
3.5.1	Influence de la taille de la particule sur la réflectivité	60
3.5.2	Influence du nombre de particules sur la réflectance globale du lit	61
3.5.3	Profondeur d'interaction de la lumière dans un lit de poudre	65
3.5.4	Source d'écart entre les courbes théoriques et expérimentales	67
3.5.5	Variation des indices optiques avec la température	72
3.6	Conclusion	75
4	Nanostructuration de poudres d'aluminium	77
4.1	État de l'art sur les procédés de dépôt sur poudres	78
4.1.1	Dépôt chimique en phase vapeur	78
4.1.2	Dépôt physique en phase vapeur	79
4.1.3	Dépôt chimique en voie liquide (<i>electroless</i>)	80

4.1.4	Choix du procédé adapté au besoin présent	81
4.2	Procédé de réduction de métaux sur des poudres d'aluminium	82
4.2.1	Choix et caractérisation de la poudre initiale	82
4.2.2	Choix du matériau à déposer	84
4.2.3	Préparation du protocole expérimental	84
4.2.4	Protocole expérimental	87
4.3	Optimisation et compréhension de la synthèse	88
4.3.1	Méthode d'agitation	88
4.3.2	Réaction secondaire lors de la synthèse	90
4.4	Caractérisation des poudres	93
4.4.1	Caractérisation du dépôt de cuivre sur la poudre	94
4.4.2	Propriétés optiques des poudres	96
4.5	Discussion	97
4.5.1	Extrapolation du procédé à grande échelle	97
4.5.2	Effet du procédé sur les propriétés optiques des poudres	99
4.5.3	Effet du procédé <i>electroless</i> sur la fabrication de poudres composites	100
4.6	Conclusion	101
5	Étude de la fusion laser de poudres revêtues et nanostructurées	105
5.1	Protocole de fusion laser	106
5.1.1	Objectifs	106
5.1.2	Étude paramétrique à partir de cordons de fusion laser	106
5.1.3	Conclusion de la méthodologie	108
5.2	Étude de la fusion laser sur les poudres avec revêtement silicium	108
5.3	Étude de la fusion laser sur les poudres nanostructurées	108
5.3.1	Optimisation des paramètres laser	109
5.3.2	Fabrication et étude d'une pièce	113
5.3.3	Étude de la métallurgie de l'alliage formé <i>in situ</i>	114
5.4	Discussions	120
5.4.1	Gain de l'amélioration de l'absorption optique des poudres sur le procédé LBM	120
5.4.2	Création d'un alliage <i>in situ</i>	121
5.4.3	Interaction du laser avec la poudre	122
5.5	Conclusion	123
6	Conclusion	125
	Références bibliographiques	129
	Index	145

A	Utilisation du logiciel MSTM	A
A.1	Fichier d'entrée	A
A.1.1	Cas d'une particule revêtue	A
A.1.2	Cas d'un lit de poudre	B
A.1.3	Lit de poudre avec rayonnement gaussien	C
A.1.4	Exécution du code	D
A.2	Fichier de sortie	D
A.3	Limites du logiciel	F

Table des figures

1.1	Spectre sonore du discours de Barack OBAMA réalisé en impression 3D par l'artiste Français Gilles AZZARO [5]	1
1.2	Exemple de pièces réalisées par LBM	3
2.1	Évolution du marché prévisionnel de la 3D tous secteurs confondus entre 2014 et 2020 [17]	8
2.2	Évolution du nombre de machines de fabrication additive vendues par an entre 2000 et 2017 (source : rapport Wohlers 2018)	8
2.3	Évolution du nombre de publications depuis 1960 à ce jour sur le procédé LBM (courbe rouge) et l'utilisation de l'aluminium sur ce procédé (courbe bleue)	9
2.4	Nombre de publications sur le procédé LBM par pays entre 1960 et 2015 (rouge) et entre 1960 et 2017 (bleu)	10
2.5	Étapes de fabrication du procédé LBM selon le modèle d'un équipement ProX 200 de 3D Systems	12
2.6	Propriétés requises des alliages d'aluminium sur les avions [108]	17
2.7	Images MEB et MET de la nanopoudre de titane [40]	21
2.8	Plateforme expérimentale réalisée pour mettre en œuvre des poudres nanométriques [40]	21
2.9	Mesure de densité sur des nanopoudres d'oxydes [133]	22
2.10	<i>Ratio</i> des densités de nanopoudres en fonction du diamètre moyen [8]	23
2.11	Systèmes d'alimentation en poudre des équipements LBM	24
2.12	Mesures de coulabilité sur des nanopoudres d'oxydes [133]	24
2.13	Évolution de la température d'ignition d'une poudre d'aluminium en fonction du diamètre des particules [42]	24
2.14	Dureté Vickers d'un alliage d'AlSi10Mg après ajout de TiN [67]	27
2.15	Phénomène de fissuration des alliages d'aluminium en LBM [52, 139]	28

2.16	Évolution de la fraction solide lors de la solidification d'un cordon de soudure [94]	29
2.17	Mise en évidence de la plage BTR [80]	29
2.18	Effet sur la solidification de l'ajout d'un agent de nucléation dans la matrice [73]	30
2.19	Images au MEB d'un 7075 (gauche) et d'un composite 7075/Zr (droite) [73]	31
2.20	Mélange d'une poudre de fer et d'une nanopoudre de Cr_3C_2 : (a) poudre de fer; (b) poudre de Cr_3C_2 ; (c-d) mélange des deux poudres [106] . . .	32
2.21	Schéma expliquant les différentes étapes du procédé de mécanosynthèse sur une poudre d'AlSi ₁₀ Mg et d'une nanopoudre de TiC [121] . .	32
2.22	Poudre d'aluminium revêtue de cuivre par CVD [97]	33
2.23	Poudre de FeSi revêtue de nickel par <i>electroless</i> [49]	34
2.24	Poudre de W_2C revêtue de nickel [59]	34
2.25	Schéma du revêtement Al_2O_3 /NTC/MoTiAl [141]	35
2.26	Spectres en réflectance de dépôts d'oxydes de silicium sur un substrat de silicium faisant apparaître des interférences [53]	37
2.27	Images au MEB d'un dépôt colonnaire visant à augmenter l'absorption optique de la surface et spectre optique associé [127]	37
3.1	Évolution des composantes réelles et imaginaires des indices optiques de l'argent, de l'aluminium et du cuivre en fonction de λ	40
3.2	Schéma de la section efficace d'extinction pour une particule seule . . .	41
3.3	Évolution des efficacités en fonction du rayon d'une particule d'aluminium calculé par le logiciel Mieplot à 1 064 nm	42
3.4	Diagramme polaire de diffusion d'un rayonnement à 1 064 nm d'une particule d'aluminium de rayon 1, 10 et 50 μm	44
3.5	Q_{ext} en fonction du rayon (" <i>size parameter</i> " en micromètre) pour différentes valeurs d'indice de réfraction réel [57]	44
3.6	Comparaison des logiciels MiePlot et MSTM sur l'évolution de l'efficacité d'extinction pour le cas d'une particule de verre entre 300 et 1 500 nm	46
3.7	Comparaison des logiciels MiePlot et MSTM sur l'évolution de l'efficacité d'extinction pour une particule de cuivre de 4 μm de rayon entre 300 et 1 500 nm	47
3.8	Comparaison des logiciels MiePlot, CoCo et MSTM sur l'évolution de Q_{ext} pour un système cœur/coquille de deux milieux diélectriques (eau et verre) entre 300 et 1 500 nm	48
3.9	Comparaison des logiciels MiePlot, CoCo et MSTM sur l'évolution des efficacités sur une particule de verre de 1 μm de rayon avec un revêtement d'indice complexe de 50 nm d'épaisseur entre 300 et 1 500 nm . .	48

3.10	Spectres des poudres de tungstène revêtues de silicium	51
3.11	Évolution de la réflectance théorique d'une particule cœur/coquille de tungstène en fonction de l'épaisseur de silicium déposé	53
3.12	Schéma des revêtements silicium sur tungstène sur <i>wafer</i>	53
3.13	Profil de l'épaisseur de silicium déposé sur la couche de tungstène . . .	53
3.14	Image MEB des couches déposées de W et de Si sur le <i>wafer</i>	54
3.15	Spectres expérimentaux et théoriques d'un revêtement plan de silicium sur tungstène	55
3.16	Schéma des interférences optiques de revêtements sur surface plane et particule sphérique	55
3.17	Évolution de la réflectance théorique d'une particule cœur/coquille d'aluminium en fonction de l'épaisseur de silicium déposé	57
3.18	Distribution granulométrique en volume de la poudre d'aluminium pur mesurée avec un granulomètre laser	59
3.19	Images MEB de la poudre d'aluminium pur	60
3.20	Distribution granulométrique de la poudre de tungstène	61
3.21	Évolution des propriétés optiques d'une particule de tungstène en fonction du rayon	62
3.22	Lit de 601 particules (DEM)	63
3.23	Évolution de la réflectance d'un lit de poudre en fonction du nombre de particules	63
3.24	Mécanisme d'interaction entre un faisceau laser et un lit de poudre [134]	64
3.25	Lit de 601 particules avec deux types de rayonnements incidents	66
3.26	Influence de la granulométrie d'une poudre sur les propriétés d'absorption d'un flux lumineux incident [111]	67
3.27	Évolution de Q_{ext} en fonction de la position des particules de lit de poudre dans le cas d'une onde plane incidente	68
3.28	Évolution de Q_{ext} en fonction de la position des particules de lit de poudre dans le cas d'une onde gaussienne incidente ($2\omega_0 \approx 60 \mu\text{m}$) . . .	69
3.29	Distribution en nombre du facteur de forme d'une poudre d'AlSi12 atomisée à l'eau	70
3.30	Particules de tungstène pur	71
3.31	Comparaison des spectres en réflectance de trois poudres de morphologie ou granulométrie différentes	72
3.32	Variation de l'indice optique et de la réflectivité de l'aluminium en fonction de la température [114]	73
3.33	Variation de l'indice optique du silicium entre 20 et 450 °C	74
3.34	Influence de la température sur l'absorption du tungstène à différentes longueurs d'onde [74]	75
4.1	Étapes du procédé CVD	78

4.2	Exemples de dépôts susceptibles d'être obtenus par CVD [6]	79
4.3	Scéma du procédé <i>electroless</i> [56]	80
4.4	Images MEB de la poudre d'AlSi12	83
4.5	Molécule du diméthylamine borane : $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$	84
4.6	Molécule du triéthylamine : $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	85
4.7	Diagramme de Pourbaix du cuivre dans l'eau [95]	86
4.8	Molécule du tetraazadodecane : $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$.	86
4.9	Molécule du complexe de cuivre avec le TAD	86
4.10	Étapes de préparations de la solution de cuivre	87
4.11	Influence de la méthode d'agitation sur la qualité du revêtement de cuivre à la surface de particules d'AlSi12	89
4.12	Images MEB en électrons secondaires des particules d'AlSi12 revêtues de cuivre à 40 % _m	91
4.13	Étude de l'interface entre la particule d'aluminium et le cuivre déposé .	92
4.14	Schéma de la corrosion galvanique de l'aluminium lors de la réduction du cuivre et échelle de potentiel standard de réduction du cuivre et de l'aluminium	93
4.15	Images MEB en électrons secondaires des particules d'AlSi12 revêtues de cuivre à 4 % _m	94
4.16	Nanostructurations différentes à la surface de la poudre résultantes du procédé <i>electroless</i>	95
4.17	Évolution de la microstructure dendritique de l'AlSi12 à différentes vitesses de laser [41]	95
4.18	Sillons nanométriques de silicium révélés après dissolution de la phase d'aluminium	96
4.19	Spectres de réflectivité de la poudre d'AlSi12 initiale et des poudres revêtues de cuivre C et D	97
4.20	Spectres de réflectivité de la poudre d'AlSi12 initiale et des poudres revêtues de cuivre E et F	98
4.21	Fabrication de structures colonnaires à la surface de <i>wafer</i> pour augmenter les propriétés optiques d'absorption [127]	98
4.22	Composition chimique de l'alliage d'aluminium 2024 : AlCu4Mg1 [43]	100
4.23	Poudre d'aluminium pur avant et après dépôt <i>electroless</i>	102
4.24	Structuration de la surface de la poudre d'aluminium pur après dépôt .	103
5.1	Étude paramétrique pour la définition des conditions opératoires optimales : disposition des cordons et surfaces sur un plateau	107
5.2	Photo du plateau d'optimisation des paramètres laser, cas des poudres d'AlSi12 fonctionnalisées selon la voie <i>electroless</i>	109
5.3	Apparition de fissures de l'alliage AlSi12 avec dépôt de cuivre	112

5.4	Surface de poudre non fondue à cause du manque d'énergie apportée par le laser	113
5.5	Mode de balayage du laser sur le lit de poudre	113
5.6	Photos de la pièce imprimée à partir d'une poudre fonctionnalisée . . .	115
5.7	Vues en coupe de la pièce imprimée au microscope optique (flèche blanche : sens de fabrication)	115
5.8	Image au microscope optique des deux types de porosités présentes dans la pièce imprimée (coupe transversale)	117
5.9	Révélation des cordons de soudure au microscope optique sous lumière polarisée (coupe transversale)	117
5.10	Microstructure de l'alliage au microscope électronique à balayage en électrons secondaires	118
5.11	Analyse EDS de l'alliage obtenu	119
5.12	Microstructure dendritique d'un alliage AlSi12 obtenu par LBM [15] . .	119
5.13	Imagerie RX de la formation <i>in situ</i> d'un cordon de fusion laser d'une poudre [58]	123
A.1	Évolution du paramètre à minimiser lors du calcul en fonction du cycle d'itération	D

Liste des tableaux

2.1	Liste des alliages triés par séries étudiés en LBM	13
2.2	Propriétés mécaniques des alliages de la série 2000	18
2.3	Revue des publications basées sur un mélange de nanomatériaux avec une matrice d'aluminium pour le procédé LBM	26
3.1	Épaisseurs de silicium mesurées au MEB et calculées à l'aide de MSTM sur les poudres de tungstène à spectre optique équivalent	52
3.2	Calcul du pourcentage massique de silicium à partir de la distribution granulométrique d'une poudre d'aluminium avec $e_{Si} = 0,215 \mu\text{m}$	59
3.3	Évolution de la réflectance d'un lit de poudre en fonction de la taille du spot gaussien	65
3.4	Paramètres granulométriques et morphologiques des trois poudres de 316L étudiées	71
4.1	Propriétés de la poudre d'AlSi12 utilisée pour le procédé <i>electroless</i>	82
4.2	Concentration des différents produits utilisés dans la solution	88
5.1	Photographies des surfaces construites par fusion laser sur lit de poudre (LBM) en fonction des paramètres laser pour des puissances comprises entre 10 et 50 %	110
5.2	Photographies des surfaces construites par LBM en fonction des paramètres laser pour des puissances comprises entre 60 et 100 %	111
5.3	Images de microscopie optique des surfaces optimales avec un <i>hatching</i> de $50 \mu\text{m}$	114
5.4	Comparatif des paramètres de fabrication d'une pièce en AlSi12 et en poudre fonctionnalisée AlSi12-Cu	121
5.5	Comparatif des paramètres machine pour la poudre fonctionnalisée AlSi12-Cu par rapport à la littérature pour la série 2000	121

Liste des sigles et acronymes

BSE électron rétrodiffusé.

BTR “*brittle temperature range*”.

CVD dépôt chimique en phase vapeur.

DEL diode électroluminescente.

DEM méthode des éléments discrets.

DGA Direction générale de l’armement.

DMAB diméthylamine borane.

DMD “*direct metal deposition*”.

DRT Direction de la recherche technologique.

EBM “*electron beam melting*”.

EDS analyse dispersive en énergie de rayons X.

FLLP « fusion laser sur lit de poudre ».

HEA alliage haute entropie.

HSE hygiène, santé et environnement.

ICP *inductively coupled plasma*.

IGA *instrumental gas analysis*.

LBM fusion laser sur lit de poudre.

LPBF “*laser powder bed fusion*”.

MEB microscope électronique à balayage.

MEBT microscope électronique à balayage par transmission.

MEMS microsystème électromécanique.

MET microscope électronique en transmission.

MMC métal à matrice composite.

MSTM *Multiple sphere T-matrix*.

ODS dispersion d'oxydes renforcés.

PEC photoélectrochimique.

PVD dépôt physique en phase vapeur.

SE électron secondaire.

SEM "*scanning electron microscope*".

SLM "*selective laser melting*".

TAD 1,5,8,12-tetraazododecane.

TEA triéthylamine.

Liste des symboles

α Coefficient d'absorption : $\alpha = \frac{4\pi n''}{\lambda} [\text{m}^{-1}]$.

C_{abs} Section efficace d'absorption d'une particule sphérique [m^2].

C_{ext} Section efficace d'extinction d'une particule sphérique [m^2].

$C_{géo}$ Section géométrique d'une particule sphérique, $C_{géo} = \pi r^2$ [m^2].

C_m Pourcentage massique d'un élément dans un alliage [%_m].

C_{sca} Section efficace de diffusion d'une particule sphérique [m^2].

d Distance entre deux particules [μm].

D_{10} Premier décile statistique d'une distribution granulométrique [μm].

D_{50} Médiane d'une distribution granulométrique [μm].

D_{90} Dernier décile statistique d'une distribution granulométrique [μm].

e Épaisseur de couche [μm].

E_0 Potentiel normal de réduction à 25 °C et 1,013 bar [V].

E_l Densité d'énergie linéique [J mm^{-1}].

ϵ Élongation [%].

E_v Densité d'énergie volumique [J mm^{-3}].

f_c Fraction cumulée d'une distribution granulométrique [%].

f_n Fraction en nombre d'une distribution granulométrique [%].

f_s Fraction solide dans la phase liquide d'un métal en cours de solidification [%].

f_v Fraction en volume d'une distribution granulométrique [%].

g Accélération de pesanteur [m s^{-2}].

h Espace vecteur, ou *hatching*, distance entre deux cordons de fusion laser [μm].
 I Intensité lumineuse transmise.
 i Unité imaginaire.
 I_0 Intensité lumineuse incidente.
 k Nombre d'onde, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ [m^{-1}].
 K_{IC} Ténacité [$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$].
 λ Longueur d'onde [nm] ou [μm].
 l_c Largeur à mi-hauteur d'un cordon de fusion [μm].
 m_c Masse de la coquille d'un revêtement cœur/coquille [g].
 m_p Masse de la particule [g].
 m_t Masse totale d'une particule cœur/coquille. $m_t = m_p + m_c$ [g].
 μ Viscosité dynamique d'un fluide [Pa s].
 n Indice optique : $n = n' + n''i$.
 ω pulsation [s^{-1}].
 ω_0 Rayon d'un faisceau gaussien [μm].
 P Puissance du faisceau laser [W].
 p profondeur d'un cordon de fusion [μm].
 P_{abs} Pourcentage absorbé d'un rayonnement incident sur une particule [%].
 P_{max} Puissance maximale du laser utilisé dans l'équipement ProX 200 de 3D Systems, $P_{max} = 277$ W.
 P_{sca} Pourcentage diffusé d'un rayonnement incident sur une particule [%].
 ψ Amplitude d'une onde gaussienne.
 q Taux de remplissage d'une phase dans une autre dans le modèle de Bruggeman.
 Q_{abs} Efficacité d'absorption d'une particule sphérique.
 Q_{ext} Efficacité d'extinction d'une particule sphérique.
 Q_{sca} Efficacité de diffusion d'une particule sphérique.
 T Température [$^{\circ}\text{C}$] ou [K].
 r Rayon d'une particule [μm].

- $R_{0,2}$ Limite d'élasticité [MPa].
- R_m Résistance maximale [MPa].
- ρ Masse volumique d'un matériau [g cm^{-3}].
- ρ_c Masse volumique du matériau de la coquille d'un revêtement cœur/coquille [g cm^{-3}].
- ρ_p Masse volumique du matériau de la particule [g cm^{-3}].
- τ taux de recouvrement d'un cordon de fusion sur celui adjacent [%].
- v Vitesse de balayage du laser [mm s^{-1}].
- V_c Volume de la coquille d'un revêtement cœur/coquille [m^3].
- V_p Volume de la particule [m^3].
- v_s Vitesse de sédimentation d'une particule dans un fluide [m s^{-1}].
- V_t Volume totale d'une particule cœur/coquille. $V_t = V_p + V_c$ [m^3].

CHAPITRE 1

Introduction

“ONCE-SHUTTERED WAREHOUSE is now a state-of-the art lab where new workers are mastering the 3D printing that has the potential to revolutionize the way we make almost everything. There’s no reason this can’t happen in other towns. So tonight, I’m announcing the launch of three more of these manufacturing hubs, where businesses will partner with the Department of Defense and Energy to turn regions left behind by globalization into global centers of high-tech jobs. And I ask this Congress to help create a network of 15 of these hubs and guarantee that the next revolution in manufacturing is made right here in America. We can get that done.” (Barack OBAMA, 2013 [112])



FIGURE 1.1 – Spectre sonore du discours de Barack OBAMA réalisé en impression 3D par l’artiste Français Gilles AZZARO [5]

CHAPITRE 1. INTRODUCTION

C'est en ces mots que, en 2013, Barack OBAMA présente devant le Congrès Américain lors de son discours sur l'État de l'Union les enjeux industriels majeurs impliqués par les nouveaux procédés de fabrication additive dans le cadre de ce que certains appellent l'industrie du futur, ou l'industrie 4.0.

Dans les années 1980, les premières technologies de fabrication additive apparaissent pour essentiellement le développement du prototypage rapide, en remplacement des méthodes de conception conventionnelles qui étaient alors longues et coûteuses. L'essor très important de ces procédés a été rendu possible par celui qu'on a connu de l'informatique dans les années 1990–2000 qui a permis d'apporter à ces procédés des briques essentielles à leur développement : pilotage rapide, conception assistée par ordinateur, optimisation topologique, etc. À ce jour, et depuis maintenant une décennie environ, les procédés de fabrication additive sont couramment utilisés dans de très nombreux secteurs industriels, autant de pointe et à très haute valeur ajoutée comme l'aéronautique, le spatial ou encore le médical, mais aussi, depuis quelques années, dans la production à grande échelle avec des projets de développement pour l'automobile. Cela s'explique par la cadence de fabrication du fait d'équipements de plus en plus performants, l'optimisation et l'automatisation de certaines étapes de la conception et la réduction du coût en matière première qui a permis une diversification des applications.

L'intérêt majeur de ces nouveaux procédés sont, en plus de la fabrication d'une pièce en quelques heures, une liberté de conception alors impossible à imaginer avec des méthodes de fabrication conventionnelles (usinage, moulage, extrusion). Il est désormais possible de fabriquer des pièces avec des canaux pour des échangeurs de chaleur ou des radiateurs, concevoir des pièces aux formes optimisées pour maximiser les propriétés mécaniques tout en minimisant la masse ou encore simplifier un assemblage de pièces en une seule optimale réduisant alors la complexité et le coût de fabrication. La figure 1.2a montre par exemple une photo d'un injecteur de carburant réalisé par Safran par fusion laser sur lit de poudre -(LBM) et qualifié pour la production intégrant un système de refroidissement. Ce nouvel injecteur, réalisé d'un seul bloc remplace un assemblage de 12 composants. La figure 1.2b montre un support d'antenne en aluminium pour les satellites de télécommunication Koreasat 5A et 7 et de forme optimisée afin de réduire le coût lié à la masse des pièces : « gain de masse de l'ordre de 22 %, gain de un à deux mois sur le planning de fabrication, réduction des coûts d'environ 30 % »¹.

Les alliages d'aluminium sont utilisés très largement dans de nombreux secteurs industriels comme l'automobile, l'aéronautique, le spatial, l'alimentaire, ou encore le bâtiment. Leurs faible densité (par rapport aux aciers ou aux alliages de titane), le

1. <https://www.thalesgroup.com/fr/worldwide/espace/press-release/les-satellites-de-telecommunication-koreasat-5a-et-7-embarqueront-les>



(a) Injecteur de carburant réalisé par Safran
(© Rémy Bertrand)



(b) Les supports d'antenne de Ko-
reasat 5A et 7 (Courtesy – Thales)

FIGURE 1.2 – Exemple de pièces réalisées par LBM

faible coût de la matière première et des bonnes propriétés mécaniques, thermiques ou encore de tenue à la corrosion font d'eux des matériaux de prédilection pour beaucoup d'applications. Cependant, et notamment dans les procédés de fabrication additive par fusion laser sur lit de poudre, certains alliages d'aluminium couramment utilisés posent de nombreuses problématiques de fabrication : réflectivité optique élevée, conductivité thermique importante, susceptibilité à la fissuration, modification de la stoechiométrie ou encore défauts liés à la solubilité de l'hydrogène dans l'aluminium liquide. Il existe alors de nombreux défis à relever pour tenter de fabriquer des pièces en aluminium par LBM de façon fiable, reproductible et avec de bonnes propriétés finales.

Cette thèse réalisée au sein du Commissariat à l'énergie atomique et plus spécifiquement dans le département des nouveaux matériaux du LITEN s'est orientée sur le développement de poudres d'aluminium fonctionnalisées dans le but d'améliorer et optimiser le procédé de fabrication LBM. Les deux objectifs visés sont l'amélioration des propriétés d'absorption optique et la conception d'un alliage *in situ* lors du procédé à partir de différentes méthodes de structuration de la surface des particules. Le but étant alors de comprendre l'effet qu'ont les propriétés optiques des poudres sur le procédé et d'observer leurs conséquences sur les pièces finales (densité, microstructure, propriétés mécaniques, etc.). La problématique plus amont de la thèse, et directement liée aux compétences du LITEN dans les nanosciences et les nanomatériaux, est d'identifier les différentes méthodes possibles d'introduction d'une composante nanométrique au sens large dans le procédé afin de définir des voies de développement futures intéressantes. Ce travail de recherche étant réalisé dans le cadre d'un co-financement avec la Direction générale de l'armement (DGA), les alliages d'aluminium d'intérêt pour des applications aéronautiques étaient plus spécifiquement visés.

Les travaux de thèse se sont alors structurés en quatre chapitres.

Le premier chapitre développera une étude bibliographique sur les procédés de fabrication additive au sens large puis plus spécifiquement sur le procédé LBM. Le principe de fonctionnement, les différents alliages utilisés ainsi que les applications visées par ce procédé seront abordés. Dans un second temps, une présentation générale des alliages d'aluminium sera faite afin de lister les différents alliages existants, leurs applications principales et les propriétés spécifiquement recherchées dans des applications aéronautiques. Une troisième partie présentera les différentes solutions étudiées dans la littérature scientifique pour introduire la composante nanométrique au procédé LBM pour expliquer les méthodes d'introduction et les objectifs recherchés. Ce travail bibliographique permettra alors d'aborder la démarche entreprise au cours de la thèse pour justifier et présenter les travaux réalisés pendant ces trois années.

Deux approches différentes de nanostructuration de poudre ont été étudiées et développées au cours de la thèse pour deux objectifs spécifiques :

1. La première solution envisagée est de réaliser des revêtements uniformes à la surface des particules pour créer des phénomènes interférentiels. En contrôlant l'épaisseur et la nature de matériau à déposer, il est alors possible de contrôler les figures d'interférences et ainsi augmenter l'absorption optique de la poudre à une longueur d'onde précise. Pour cela, un modèle théorique fondé sur la théorie de Mie a permis d'identifier des configurations optimales de revêtements. Dans un second temps, une fois la nature et l'épaisseur du matériau identifiées théoriquement, un échantillon de poudre sera réalisé pour confirmer et valider le modèle mis en place.
2. La seconde solution identifiée est la nanostructuration de la surface des particules dans le but d'augmenter la rugosité de leur surface pour *in fine* augmenter l'absorption optique par phénomène de diffusion/réabsorption lié à la structuration. Pour cela, un procédé de fonctionnalisation en voie liquide de la poudre a été développé dans le but de déposer un matériau à la surface des particules. L'objectif est alors double : la présence du matériau déposé permettra d'augmenter la rugosité des particules d'aluminium et le contrôle de la quantité de matière permettra d'obtenir un nouvel alliage lors de la fusion laser de la poudre.

Ces deux parties feront l'objet respectivement des chapitres 3 et 4.

Enfin, le dernier chapitre de ce mémoire abordera les essais de fusion laser des deux poudres réalisées précédemment. Le premier objectif visé est alors de montrer l'influence de la nanostructuration optique des poudres sur le procédé. Le second, est de caractériser les pièces obtenues à partir d'une poudre fonctionnalisée pour comparer la microstructure et les propriétés de la pièce par rapport à la poudre initiale.

CHAPITRE 2

Étude bibliographique

« Au début, il n’y avait rien. Enfin,
ni plus ni moins de rien
qu’ailleurs. »

Jacques ROUXEL — Les Shadoks

LA SECTION 2.1 de ce premier chapitre fera l’objet d’un court rappel historique des procédés de fabrication additive ainsi que des enjeux avant de présenter les principales technologies existantes. Par la suite, il sera abordé plus spécifiquement dans la section 2.2 le procédé de fusion laser sur lit de poudre, ou “laser beam melting”, dans le but d’en expliquer le principe de fonctionnement, de présenter une revue des principaux matériaux étudiés et enfin de lister principales applications de ce procédé. La section suivante portera sur les alliages d’aluminium afin de présenter les différentes séries existantes, leurs propriétés principales ainsi que leurs applications, plus spécifiquement dans le secteur aéronautique qui porte un intérêt particulier pour ces procédés (section 2.3). Enfin, les différentes stratégies d’introduction de nanomatériaux dans le procédé LBM feront l’objet de la section 2.4 en insistant sur les différents objectifs recherchés dans la littérature. Ces différents volets abordés nous permettront finalement d’exposer dans la partie 2.5 la démarche adoptée dans la thèse et le plan des travaux réalisés.

2.1 Les procédés de fabrication additive

Cette première partie de ce chapitre bibliographique portera sur un rapide historique des procédés de fabrication additive au sens large. Ensuite, seront développées les différentes technologies actuellement existantes pour la fabrication d'objets métalliques par impression 3D. Enfin, une dernière partie présentera les enjeux industriels liés à ces nouvelles technologies.

2.1.1 Historique de la fabrication additive

C'est dans les années 80 que les prémices de ce qu'on appelle actuellement la fabrication additive sont apparues dans le cadre du prototypage rapide de pièces. À cette période, du fait que l'informatique et la simulation étaient encore peu développées, les pièces étaient majoritairement dessinées à la main et la fabrication des prototypes était longue et chère. Les premières machines de stéréolithographie sont alors apparues pour réaliser rapidement et à faible coût des pièces en trois dimensions des modèles numériques. Le principe de la stéréolithographie est basé sur la polymérisation d'une résine à l'aide d'un laser ou une diode électroluminescente (DEL) ultra-violette. Couche par couche, la source de lumière polymérise la résine localement pour créer la pièce finale.

Dans les années suivantes, grâce aux avancées rapides que l'on connaît en informatique, en modélisation et en pilotage rapide, ce procédé de fabrication exclusivement utilisé pour le prototypage rapide a vu son champ d'action s'étendre pour devenir finalement un nouveau procédé de fabrication pour l'industrie. De nouveaux matériaux se sont ajoutés à la liste initiale des résines comme d'autres polymères, des métaux, des céramiques ou encore des verres. De nouveaux procédés de fabrication ont rapidement vu le jour, qu'ils émanent d'une amélioration du procédé initial par polymérisation de résine, ou d'une nouvelle orientation de conception (fil fondu, lit de poudre, projection, etc.).

2.1.2 Les différents procédés de fabrication additive

De très nombreux procédés sont apparus basé sur sept familles de technologies identifiées dans la norme ISO-ASTM 52 900 et dont les plus connues sont présentées ci-dessous :

Photopolymérisation On retrouve dans cette catégorie un procédé basé sur la polymérisation locale d'une multitude de couches de résine photosensible : le photopolymère liquide est durci de manière sélective par polymérisation activée par une lumière ultra-violette. Ce procédé permet par ailleurs de fabriquer des pièces céramiques ou métalliques à partir de résine chargée. Une fois la pièce de polymère chargé imprimée, celle-ci est déliantée puis frittée.

2.1. LES PROCÉDÉS DE FABRICATION ADDITIVE

Extrusion de matière Ce procédé, très courant dans les imprimantes 3D pour le grand public, est basé sur l’extrusion d’un fil de polymère, chargé ou non, à l’aide d’une buse.

Projection de matière Ces procédés sont basés sur les mêmes technologies que les imprimantes jets d’encre pour le papier. Des gouttelettes de polymère, chargées ou non de nanoparticules métalliques ou céramiques, sont projetées sur un substrat pour fabriquer la pièce. Ce procédé, bien que long, permet d’obtenir une bonne résolution. La méthode de la projection peut varier selon les technologies comme par exemple une impulsion laser sur un film au-dessus du plateau de fabrication qui projette la matière fondue.

Fusion sur lit de poudre Cette catégorie regroupe les procédés basés sur la fusion localisée d’un lit de poudre. On retrouve ici deux types de source d’énergie avec les lasers – procédé “*laser beam melting*” (LBM) – et des faisceaux d’électrons – “*electron beam melting*” (EBM).

Dépôt de matière sous énergie concentrée Dans le cas présent, la poudre n’est plus étalée en lit mais est projetée par une buse dans un gaz vecteur. Une source laser fait alors fondre la poudre au niveau de la surface avec le substrat ou les couches inférieures. Ce procédé, appelé “*direct metal deposition*” (DMD), permet de fabriquer des pièces volumineuses rapidement mais a une résolution bien inférieure aux autres procédés. Il est principalement utilisé pour réparer une pièce déjà existante comme une aube de turbine avant une étape de ré-usinage de la surface pour respecter les dimensions de la pièce finale.

2.1.3 Les enjeux économiques

Le marché de la fabrication additive métallique est actuellement en plein essor. En effet, depuis les années 2000, de très nombreux secteurs industriels sont intéressés par ces technologies et une multitude d’entreprises s’orientent vers ce domaine : des éditeurs de logiciels de modélisation 3D, des constructeurs aéronautiques, des concepteurs de machines, des fournisseurs de poudres ou encore des entreprises indépendantes s’orientant sur des marchés de niche en exploitant quelques machines de fabrication 3D. Selon une étude publiée en 2015 et réalisée par l’entreprise AT Kearney [17], le marché de la 3D en 2014 représentait 4,5 milliards de dollars et il est estimé à plus de 17 milliards de dollars en 2020 (figure 2.1).

Un autre indicateur intéressant montrant le fort intérêt des procédés de fabrication additive dans l’industrie est l’évolution du nombre de machines d’impression vendues par années. Le graphique de la figure 2.2 indique clairement une augmentation très importante depuis ces dernières années, notamment en 2017 avec près de 1 800 machines vendues.

CHAPITRE 2. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

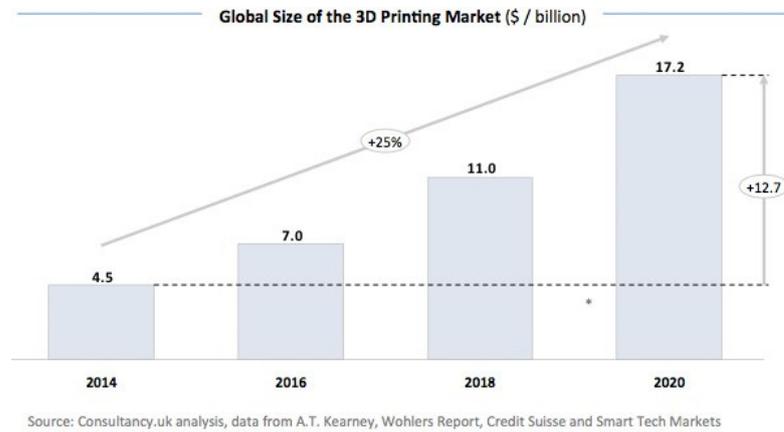


FIGURE 2.1 – Évolution du marché prévisionnel de la 3D tous secteurs confondus entre 2014 et 2020 [17]

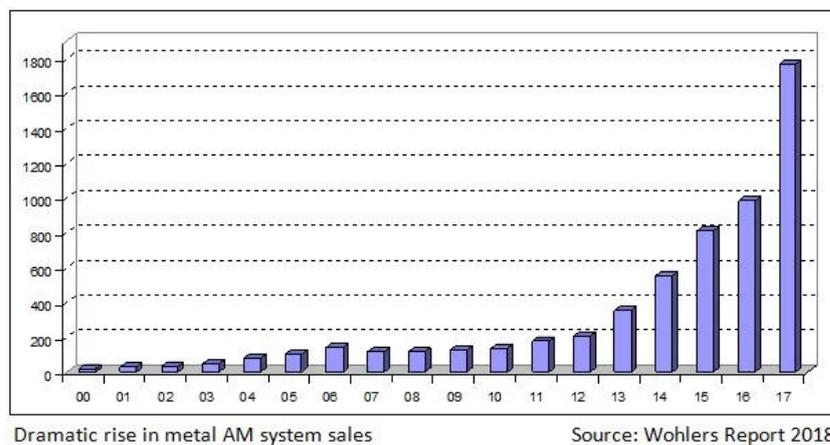


FIGURE 2.2 – Évolution du nombre de machines de fabrication additive vendues par an entre 2000 et 2017 (source : rapport Wohlers 2018)

2.1. LES PROCÉDÉS DE FABRICATION ADDITIVE

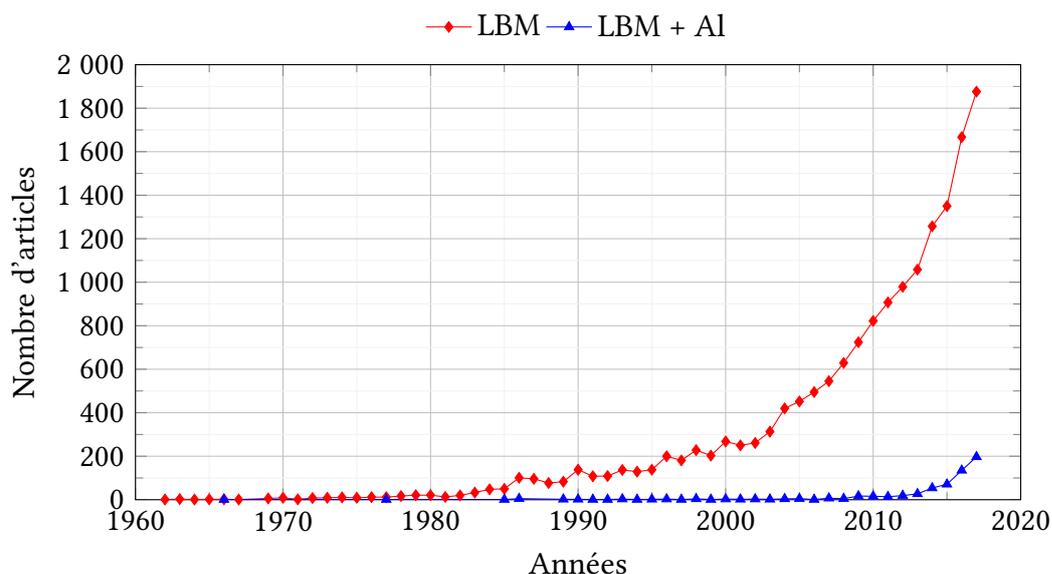


FIGURE 2.3 – Évolution du nombre de publications depuis 1960 à ce jour sur le procédé LBM (courbe rouge) et l'utilisation de l'aluminium sur ce procédé (courbe bleue)

D'un point de vue académique, le nombre d'articles scientifiques publiés par an permet d'identifier les pays moteurs dans un secteur ainsi que l'évolution de la recherche sur le sujet.

Le graphique rouge de la figure 2.3 montre l'évolution du nombre de publications sur le procédé LBM par année de 1960 à ce jour¹. La courbe bleue montre quant à elle la même évolution pour les publications portant sur la fabrication de pièces en aluminium par LBM².

En termes de pays moteurs dans la recherche sur le procédé LBM, la littérature, établie sur une recherche large entre 1960 et 2017 sur 16 539 résultats, montre que les États-Unis sont actuellement le principal pays intéressé suivi par la Chine et l'Allemagne. La France quant à elle se trouve en 6^e position (figure 2.4).

Pour conclure sur ce rapide point techno-économique, le secteur de la fabrication additive, considéré par certains comme étant la nouvelle révolution industrielle, est devenu un enjeu industriel majeur pour les prochaines années. L'innovation et la recherche sur des pistes peu exploitées sont donc primordiales pour devenir *leader* et se démarquer des autres sur ce marché en forte croissance.

1. Équation : (TITLE-ABS-KEY("SLM" OR "LBM" OR "LPBF" OR "selective laser melting" OR "laser beam melting" OR "laser powder bed fusion"))

2. Équation : (TITLE-ABS-KEY("SLM" OR "LBM" OR "LPBF" OR "selective laser melting" OR "laser beam melting" OR "laser powder bed fusion") AND TITLE-ABS-KEY("aluminium" OR "aluminum"))

CHAPITRE 2. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

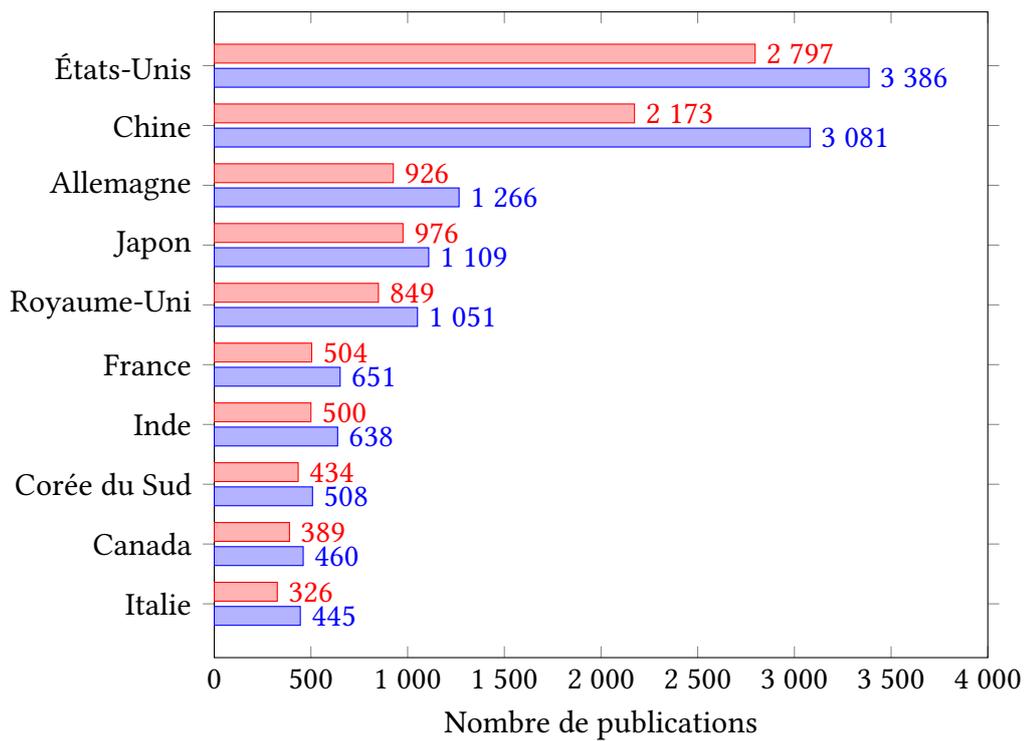


FIGURE 2.4 – Nombre de publications sur le procédé LBM par pays entre 1960 et 2015 (rouge) et entre 1960 et 2017 (bleu)

2.2 Procédé LBM

Cette section portera plus spécifiquement sur le procédé LBM, aussi appelé “*selective laser melting*” (SLM), “*laser powder bed fusion*” (LPBF) ou encore « fusion laser sur lit de poudre » (FLLP) dans la littérature, du fait que les travaux de cette thèse s’y rapportent spécifiquement. Dans la suite de ce mémoire, et pour simplifier la lecture, seul le sigle LBM sera utilisé, actuellement le terme le plus courant dans les publications.

Nous verrons dans une première partie le principe de fonctionnement de ce procédé, puis les différents matériaux utilisés dans la littérature et enfin, les différentes applications visées par ce procédé et plus spécifiquement dans le cas des alliages d’aluminium.

2.2.1 Principe de fonctionnement

Le procédé LBM consiste en la fusion localisée d’un lit de poudre par un laser suivant un tracé prédéfini à partir d’un modèle 3D de la pièce à fabriquer. Après la succession de centaines, voire milliers de couches consolidées, la pièce modélisée est progressivement fabriquée.

Le type de laser utilisé de nos jours est principalement une technologie de laser à fibre dopée avec de l’ytterbium (appellation “*Yt-fiber*”) ou des laser YAG (pour « grenat d’yttrium et d’aluminium ») dopés néodyme (appelés Nd:YAG) tous deux de longueur d’onde d’environ 1 064 nm [105]. La puissance des lasers utilisés dans les équipements industriels varie entre 100 et 1 000 W, et il est même possible de faire intervenir plusieurs lasers en parallèle pour accélérer le temps de fabrication.

La figure 2.5 montre les quatre étapes successives du procédé basé sur le fonctionnement d’une machine ProX 200 de 3D Systems :

1. dans un premier temps les plateaux d’alimentation et de fabrication montent et descendent respectivement d’une certaine hauteur prédéfinie ;
2. l’étape suivante consiste à déposer une couche de poudre sur le plateau de fabrication à l’aide de différentes méthodes : certaines technologies utilisent des racles accompagnées ou non d’un rouleau pour densifier le lit de poudre ou dans certains équipement la poudre provient d’un réservoir en hauteur qui est versée sur le plateau, dans ce dernier cas il n’existe pas de plateau d’alimentation ;
3. une fois une couche de poudre déposée, le laser balaye la surface aux endroits où la poudre doit être fondue pour fabriquer la pièce ;
4. enfin, après plusieurs milliers de couches, voire dizaines de milliers, la pièce imprimée est récupérée après élimination de la poudre qu’il l’entoure, découpée du plateau et peut ensuite être post-traitée : amélioration de la rugosité de surface, traitement de détensionnement, etc.

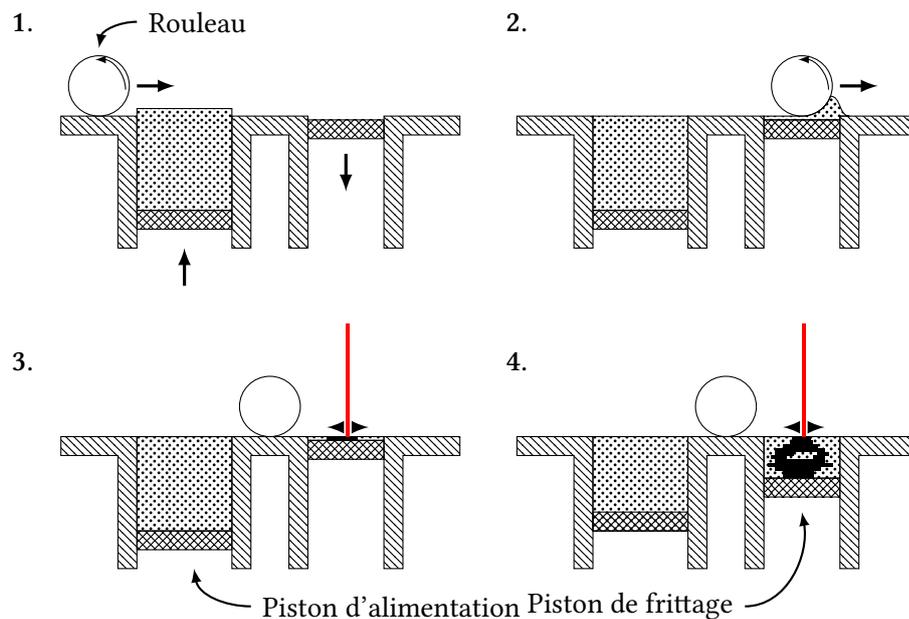


FIGURE 2.5 – Étapes de fabrication du procédé LBM selon le modèle d'un équipement ProX 200 de 3D Systems

2.2.2 Matériaux utilisés

D'après l'étude bibliographique réalisée par YAP et coll. [136] en 2015 sur les travaux basés sur le procédé LBM entre 1999 et 2014, les matériaux les plus couramment utilisés pour la fabrication additive par fusion laser de lit de poudre sont les alliages à base de fer qui représentent 32,3 % de la littérature. Viennent ensuite les alliages de titane avec 24,1 %, les bases nickel avec 8,6 %, les matériaux composites (métal plus céramique) avec 10,5 % et enfin les céramiques avec 5,2 %. Les autres matériaux minoritaires représentant 19,3 % de la bibliographie sont les alliages d'aluminium, les alliages chrome/cobalt, les bases cuivres ou encore le tungstène.

D'un point de vue industriel, les matériaux tels que les aciers, le titane ou les alliages de nickel sont déjà utilisés pour la conception de pièces mises en œuvre dans des applications réelles. En effet, on retrouve du TA6V dans la conception de prothèses médicales ou des alliages chrome/cobalt pour des prothèses dentaires. En ce qui concerne les alliages de nickel, ceux-ci sont principalement utilisés dans la conception d'aubes de turbine pour les réacteurs d'avion.

Dans le cas de l'aluminium, encore peu d'alliages arrivent à trouver une application industrielle *via* LBM. La plupart des publications récentes sont basées sur de l'AlSi12 ou de l'AlSi10Mg, matériaux peu utilisés industriellement. Il existe tout de même quelques travaux récents réalisés sur des alliages à applications industrielles

TABLEAU 2.1 – Liste des alliages triés par séries étudiés en LBM

Série	Alliage	Référence
1000	Al	[81]
2000	AlCuMg	[13, 79, 124, 125, 139]
4000	AlSi12	[66, 88, 90, 102, 103, 128]
	AlSi10Mg	[2, 3, 9, 37, 67, 130]
	AlSi7Mg0.3	[54]
	AlSi9Cu3	[84]
5000	Scalmalloy	[18, 135]
6000	6061	[45, 66, 73]
7000	7050	[75, 91]
	7075	[52, 73]
	Al-Zn-Mg-Cu	[126]

tels que les séries 2000 ou 7000. Le tableau 2.1 donne une liste non exhaustive des différents alliages d'aluminium utilisés.

2.2.3 Problématiques liées au procédé LBM pour les alliages d'aluminium

La thèse étant orientée sur les alliages d'aluminium, seuls les défauts rencontrés pour ces alliages seront présentés ici. Certains d'entre eux peuvent néanmoins être présents dans d'autres matériaux fabriqués par LBM.

Dans la revue de GALY et coll. [26], les auteurs ont classé les défauts rencontrés dans les pièces en aluminium fabriqués par LBM en quatre catégories : la porosité, la fissuration, l'anisotropie et la qualité de la surface.

Porosité Il existe plusieurs origines à la porosité dans des pièces fabriquées par fusion laser de poudres, tout d'abord, les paramètres de la machine comme la puissance, la vitesse et la focalisation du laser, la hauteur de couche vont avoir une influence sur la fabrication des objets du fait que la poudre sera insuffisamment fondue ou les cordons trop espacés. La composition chimique de la poudre peut aussi être une source de porosité liée par exemple à la vaporisation de certains éléments volatils comme le zinc lors de la fusion laser [52, 82], la présence d'oxydes à la surface de la poudre [66] ou encore la présence d'humidité qui est à l'origine de la présence de pores d'hydrogène dans la matrice (phénomène de soufflure) [131].

Fissuration La fissuration de certaines séries d'alliage est aussi régulièrement rencontrée avec ce procédé. Ce phénomène peut être expliqué par la présence de fortes

contraintes mécaniques dans le squelette dendritique lors du refroidissement. Pour certains alliages tels que le 6061 [39] ou le 2024 [139], ce phénomène est important.

Modification de la stœchiométrie Ce phénomène, qui est aussi à l'origine de la formation de pores dans les pièces imprimées en 3D, a aussi pour conséquence de modifier de façon importante la composition chimique et donc les propriétés de l'alliage fabriqué. Un exemple étudié par KAUFMANN et coll. [52] sur un alliage 7075 (aluminium zinc) a montré une diminution importante du pourcentage massique du zinc en passant de 5,2 %_m à 3,6 %_m après fabrication. La composition chimique alors obtenue sort des spécifications de l'alliage.

Qualité de surface Cet aspect ne sera pas abordé dans le cadre de cette thèse mais fait partie des problématiques importantes du procédé LBM afin de réduire le post-traitement des pièces imprimées. Ce sont principalement les paramètres du procédé qui permettent d'améliorer la rugosité de la surface pour éviter notamment le phénomène de *balling* : particules sphériques ou ellipsoïdales de plusieurs dizaines de micromètres à la surface de la pièce liées notamment aux paramètres laser et au taux d'oxygène [60].

2.3 Les alliages d'aluminium

2.3.1 Normalisation des séries d'alliages

Il existe deux types d'alliages d'aluminium normalisés à ce jour selon l'utilisation finale : les alliages de corroyage destinés à être transformés par différents procédés (laminage, forge, etc.) et les alliages de fonderie utilisés pour des applications du même nom.

2.3.1.1 Alliage de corroyage

En 2006, l'*Aluminum Association* définit le système de classification des alliages d'aluminium par un système numérique à quatre chiffres. Le premier chiffre correspond à la série d'alliage constitué d'un même élément principal. Les suivants correspondent aux paramètres suivants :

- série 1000 : le second chiffre représente le nombre d'impuretés à contrôler et les deux derniers sont relatifs au taux d'aluminium à 10^{-2} près. Par exemple, l'alliage 1070 est composé au minimum de 99,70 % d'aluminium ;
- autres séries : les deux derniers chiffres donnent une indication sur l'alliage sans nomenclature particulière et le deuxième correspond à la pureté de l'alliage. Par exemple, le 2024 contient moins d'impureté que le 2024.

2.3. LES ALLIAGES D'ALUMINIUM

Les différentes séries d'alliages sont listées ci-dessous accompagnées de leurs propriétés spécifiques. [1, 14, 108]

La série 1000 Cette série correspond à l'aluminium pur contenant moins de 1 % d'impuretés.

La série 2000 L'élément d'alliage de la série 2000 est le cuivre. Les caractéristiques mécaniques améliorées sont obtenues par durcissement structural. Leurs principales propriétés sont la résistance mécanique, une bonne tenue à des températures relativement élevées ainsi qu'une bonne tolérance aux dommages (propagation de fissures). Cependant, la résistance à la corrosion ainsi que la soudabilité à haute température de ces alliages ne sont pas optimales.

La série 3000 Le second élément majoritaire de cette série est le manganèse (Mn). La principale propriété de cette série est la bonne tenue et durabilité dans un environnement corrosif (eau de mer, atmosphère marine). Cette série correspond aux alliages d'écrouissage : leurs caractéristiques mécaniques sont obtenues par déformation à froid et non par traitements thermiques.

La série 4000 Cette série regroupe les alliages d'aluminium contenant en élément d'addition principal le silicium. Elle trouve son application principalement comme métal d'apport pour les soudures.

La série 5000 Cet alliage composé de magnésium (Mg) comme élément secondaire a comme propriété principale la haute tenue à la corrosion. Il est particulièrement utilisé en environnement marin malgré ses mauvaises propriétés mécaniques.

La série 6000 Les alliages 6000 sont composés de l'alliage 5000 avec l'ajout en faible quantité de silicium. Après des traitements thermiques, ces alliages présentent une tenue mécanique accrue (formation de précipités de Mg_2Si durcissants) et des propriétés anti-corrosion intéressantes. Ils sont alors utilisés principalement pour les applications structurales.

La série 7000 La série 7000 regroupe les alliages d'aluminium/zinc. Ces alliages présentent d'excellentes propriétés mécaniques. Leur soudabilité reste néanmoins un point faible.

La série 8000 Cette série regroupe les alliages d'aluminium présentant d'autres éléments d'additions que ceux des sept premières. L'alliage le plus couramment utilisé est l'aluminium/lithium. Celui-ci présente une faible densité ainsi que des propriétés mécaniques intéressantes.

Ces huit séries peuvent être classées en deux catégories d'alliages suivant qu'ils sont à durcissement structural par l'intermédiaire de traitements thermiques ou s'ils sont à durcissement par écrouissage. On retrouve dans la première catégorie les séries 2000, 6000 et 7000 et dans la seconde catégorie les séries 1000, 3000, 4000 et 5000.

2.3.1.2 Alliage de fonderie

Les alliages de fonderie suivent une notation différente de ceux présentés ci-dessus selon la norme EN 1706. Il existe en tout 11 groupes d'alliages dont les plus courants sont les alliages AlSi7Mg, AlSi10Mg, AlSi12 ou encore les AlSi9Cu. [27]

Ces différents alliages ont comme principale propriété une excellente propriété à la coulabilité indispensable au procédé de fonderie et une faible susceptibilité à la fissuration lors du refroidissement, notamment liée à la présence du silicium en forte proportion dans le cas des alliages Al-Si. Ces alliages sont utilisés en très grande majorité dans l'industrie automobile à 88,4 %. Viennent ensuite les équipements électriques (3,8 %) et mécaniques pour l'énergie ou encore les machines outils (2,5 %). [25]

2.3.2 Applications des alliages d'aluminium

Les alliages d'aluminium sont présents dans de très nombreux secteurs industriels du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques et d'une faible densité par rapport aux aciers, alliages de nickel ou même de titane. Ils présentent aussi une très bonne tenue en corrosion du fait de la présence d'une couche d'alumine très stable à la surface de l'alliage. Enfin, les conductivités thermique et électrique du métal sont excellentes.

De fait, on retrouve de très nombreuses applications aux alliages d'aluminium, tous secteurs confondus, comme l'automobile, l'aéronautique, le spatial ou encore le naval et l'alimentaire (emballage). Dans le secteur aéronautique, secteur initialement visé dans le cadre de cette thèse *via* le cofinancement de la DGA, les alliages sont couramment utilisés du fait de leur bon rapport résistance/masse, leur tenue à la corrosion élevée ou encore la facilité de mise en œuvre (extrusion, moulage, laminage, etc.). Par ailleurs, le facteur coût des alliages d'aluminium est aussi particulièrement intéressant par rapport aux matériaux composites et aux alliages de titane.

Les contraintes (thermiques, mécaniques, chimiques, etc.) ainsi que l'environnement des matériaux présents des avions sont multiples et importantes. En effet, comme le montre la figure 2.6, les principales propriétés requises pour un matériau sont la tenue à la corrosion, la tenue à la compression, le module d'Young, la tenue à la fatigue ou encore la résistance à la traction. [108]

2.3. LES ALLIAGES D'ALUMINIUM

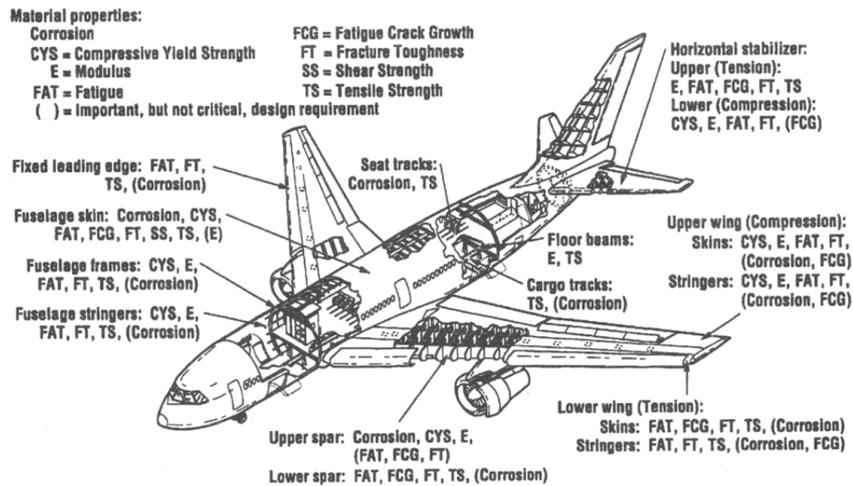


FIGURE 2.6 – Propriétés requises des alliages d'aluminium sur les avions [108]

Les alliages ne doivent donc plus être « mono-propriété », mais doivent désormais répondre à plusieurs besoins en même temps. Par exemple, les extradados des stabilisateurs horizontaux des avions doivent répondre aux exigences suivantes :

- E : haut module d'Young ;
- FAT : tenue à la fatigue ;
- FCG : résistance à la croissance des fissures de fatigue ;
- TS : résistance à la traction.

Dans les huit séries existantes, seuls les alliages traitables thermiquement sont utilisés en matériaux structuraux. Ceux-ci correspondent aux séries 2000, 6000, 7000 et 8000 (Al-Li).

La série 2000 : Al-Cu Les deux caractéristiques principales de la série 2000 sont tout d'abord la tolérance élevée aux dommages et la bonne résistance à la fatigue liée à la croissance de fissures dans le matériau. Ces propriétés sont dues à la formation de phases intermétalliques Al_2Cu et Al_2CuMg liée à la présence de magnésium en faible quantité dans certains alliages (3^e élément d'alliage).

Dans cette série, il est possible de mentionner l'alliage 2024, couramment utilisé dans le secteur aéronautique. Soumis au traitement thermique T351, cet alliage a une bonne ténacité ($K_{IC} = 37 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) ainsi qu'une limite d'élasticité élevée ($R_{0,2} = 324 \text{ MPa}$). En réduisant les impuretés présentes dans l'alliage, typiquement le fer et le silicium, il est possible d'augmenter considérablement les propriétés mécaniques du 2024. Ces alliages correspondent au 2224, 2324, 2424 et 2524.

Un nouvel alliage numéroté 2026 est apparu pour améliorer les propriétés mécaniques du 2024 en ajoutant du zirconium en petite quantité (entre 0,05 et 0,25 %_m) afin

TABLEAU 2.2 – Propriétés mécaniques des alliages de la série 2000

Alliage	R_m (MPa)	$R_{0,2}$ (MPa)	K_{IC} (MPa \sqrt{m})	ϵ (%)
2024-T351	428	324	37	21
2026-T3511	496	365	–	11
2224-T39	476	345	53	10
2324-T39	475	370	38,5–44	8
2524-T3	434	306	40	24

d'inhiber la recristallisation³. Cet alliage est plus performant en termes de tolérance aux dommages, de résistance en traction et en fatigue.

Le tableau 2.2 montre les propriétés mécaniques de ces alliages : résistance maximale, limite d'élasticité, résistance à rupture et limite d'élongation. Ils sont principalement utilisés sur l'intrados des ailes des avions commerciaux. [23]

La série 5000 : Al-Mg Depuis 1990, un alliage développé par Airbus a été spécialement conçu pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques proches des séries 2000 tout en ayant une excellente capacité au soudage. Ce matériau, appelé Scalmalloy®, basé sur une série 5000 est composé de magnésium et de scandium. La présence de scandium fait office d'inhibiteur de recristallisation du réseau, permettant ainsi de réduire la propagation de fissures au sein du matériau. Cet alliage a aussi la particularité d'avoir une très bonne tenue à la corrosion. [36, 108, 132]

La série 6000 : Al-Mg-Si La série 6000 présente une excellente tenue à la corrosion en comparaison des alliages des séries 2000 et 7000. Le 6013-T3 présente un gain en masse de 3 % ainsi qu'une augmentation de 12 % de la résistance mécanique par rapport au 2024-T3. Le second avantage de cette série est la possibilité d'être soudée par laser facilement contrairement aux séries 2000 et 7000.

La série 7000 : Al-Zn Les alliages de la série 7000 possèdent les propriétés mécaniques les plus élevées comparées à toutes les autres séries d'alliages d'aluminium. Ils sont principalement utilisés en matériaux de structure au niveau des extradosses et des stabilisateurs horizontaux ; pièces maîtresses où les contraintes en compression et en fatigue sont critiques. En contrepartie, les séries 7000 sont peu résistantes à la corrosion et ne sont pas soudables.

3. Les inhibiteurs de recristallisation empêchent la croissance granulaire lors du vieillissement du matériau. La microstructure conserve alors de faibles tailles de grains à l'origine des bonnes propriétés mécaniques. En effet, le plus grand nombre de joints de grains limite la propagation des dislocations et des fissures.

Il est possible de mentionner le 7075-T6, le 7050-T77 ayant une tolérance supérieure aux dommages que le précédent ou encore le 7475. Un récent alliage, le 7055-T7751, améliorant grandement la tenue à la corrosion ainsi que la limite d'élasticité au-delà de 620 MPa a été développé récemment pour les applications aéronautiques critiques.

La série 8000 : Al-Li Les alliages d'aluminium/lithium sont apparus depuis les années 50 via le développement du 2020. C'est ensuite dans les années 80 que la seconde génération d'alliages est arrivée avec, entre autres, le 2090 et le 8090. Ces alliages sont alors utilisés pour alléger la structure des avions. En effet, rajouter 1 % de lithium réduit de 3 % la masse volumique et augmente de 6 % le module d'Young. Les principaux alliages d'aluminium contenant du lithium sont les 2050, 2090, 2099 et 8090.

Plusieurs nouvelles générations sont ensuite arrivées avec les 2099, 2050 et les plus récents : 2060 et 2055. Ces deux derniers alliages présentent une excellente tenue à la corrosion en comparaison aux alliages 2000 et 7000 ainsi qu'une bonne stabilité thermique. [23, 132]

Pour des applications liées aux procédés de fabrication additive, la conception de radiateurs, échangeurs thermiques font partie des principales applications des alliages d'aluminium à ce jour. La fabrication de pièces mécaniques par LBM est cependant très recherchée pour remplacer des pièces en acier ou en titane afin de gagner en poids pour des applications spécifiques comme dans les secteurs aéronautique et spatial notamment.

2.3.3 Conclusion

Les premiers alliages d'aluminium utilisés dans les procédés de fabrication par fusion laser de poudres ont été les alliages de fonderie comme l'AlSi12, l'AlSi10Mg ou encore l'AlSi7Mg du fait de leur bonne coulabilité du bain de fusion et de leur faible tendance à fissurer lors du refroidissement. Ces alliages n'ont cependant pas de bonnes propriétés mécaniques contrairement aux alliages de corroyage et sont peu utilisés dans des applications de pointe. C'est alors l'aspect de facilité de mise en œuvre en fabrication additive des alliages d'aluminium qui a été privilégié dans un premier temps au détriment des propriétés mécaniques des alliages et de leurs applications. Depuis quelques années maintenant, la transition est en cours avec de plus en plus de travaux de recherche orientés sur la fabrication d'alliages de corroyage à durcissement structural (Al-Cu, Al-Si-Mg et Al-Zn) pour des applications spécifiques à haute valeur ajoutée : pièces de structure pour l'aéronautique et le spatial. Cependant, ces alliages posent encore de nombreuses problématiques de fabrication comme il l'a été vu dans la section précédente. L'approche de ces travaux de thèse est donc d'identifier des pistes

de développement afin de rendre possible la fabrication par LBM de pièces en alliage de corroyage par l'introduction de nanomatériaux.

2.4 Intégration de nanomatériaux dans le procédé LBM : méthodes et applications

Trois voies d'introduction de nanomatériaux ont été identifiées dans la littérature dans les procédés de fabrication additive par fusion laser sur lit de poudre.

La première est l'utilisation d'une nanopoudre composée de particules de diamètre inférieur à 100 nm à la place des poudres utilisées couramment en LBM avec des distributions granulométriques comprises entre 10 et 50 μm .

La deuxième, qui représente la grande majorité des études réalisées sur ce sujet, est le mélange d'une poudre métallique conventionnelle avec une nanopoudre (métallique ou céramique) dont le pourcentage massique est variable, généralement quelques pour-cents.

Enfin, la troisième voie étudiée est la nanostructuration de poudres conventionnelles par différents moyens technologiques qui seront présentés.

2.4.1 Utilisation de poudres nanométriques

2.4.1.1 Fusion laser de nanopoudres

Cette première voie est peut-être la plus évidente à imaginer lorsque l'on souhaite intégrer une composante nanométrique dans un nouveau procédé utilisant des poudres, mais reste, des trois solutions identifiées, la plus difficile à mettre en œuvre pour différentes raisons. À l'heure actuelle, une seule étude réalisée en 2014 par une équipe de l'Université du Missouri aux États-Unis a abordé la fusion laser d'une poudre nanométrique de titane et de chrome [40]. Les conditions opératoires restent cependant peu conventionnelles vis-à-vis de celles utilisées dans les procédés industriels : le laser utilisé est un laser Nd:YAG de 532 nm pulsé à 23 ns. Sa puissance est comprise entre 1 et 20 W. Les deux poudres étudiées sont des poudres de titane et de chrome d'un diamètre médian de 50 nm. La figure 2.7 montre une image au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope électronique en transmission (MET) de la poudre de titane.

Afin de pouvoir manipuler les poudres en sécurité, un banc sous atmosphère inerte a été développé dans le but de réaliser des cordons de soudure sur les nanopoudres (figure 2.8).

Les conclusions de ces travaux montrent des problèmes de retrait important lors de la fusion des nanopoudres. En effet, le lit de poudre ayant une densité très faible,

2.4. INTÉGRATION DE NANOMATÉRIAUX DANS LE PROCÉDÉ LBM : MÉTHODES ET APPLICATIONS

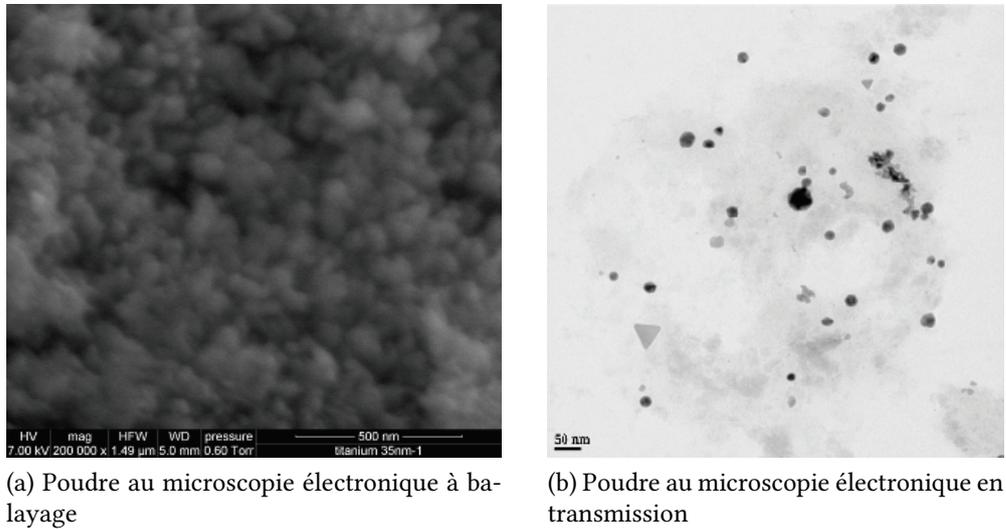


FIGURE 2.7 – Images MEB et MET de la nanopoudre de titane [40]

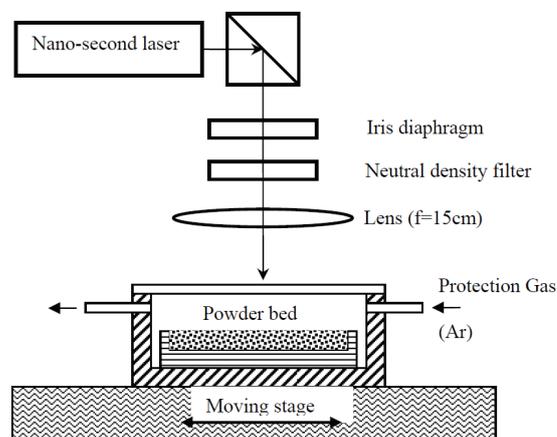


FIGURE 2.8 – Plateforme expérimentale réalisée pour mettre en œuvre des poudres nanométriques [40]

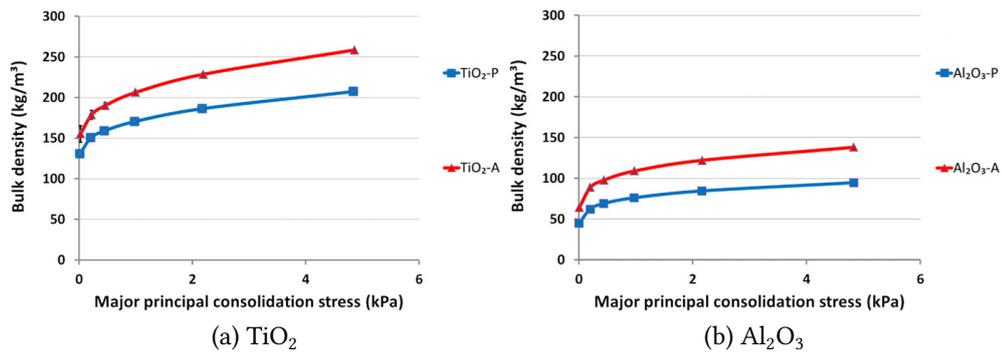


FIGURE 2.9 – Mesure de densité sur des nanopoudres d’oxydes [133]. Courbe bleue : poudre polaire, courbe rouge : poudre apolaire

le volume de matière fondue est beaucoup moins important que celui obtenu à partir d’une poudre micrométrique.

2.4.1.2 Propriétés des nanopoudres

Densité apparente d’un lit de nanopoudre En plus de leur réactivité, une difficulté principale liée à l’utilisation de poudres nanométriques en LBM est comme il vient d’être présenté ci-dessus leur densité apparente. Ces observations réalisées par HUANG et coll. sont confirmées par une autre étude réalisée en 2015 sur la coulabilité de nanopoudres [133]. Les graphiques de la figure 2.9 montrent l’évolution de la densité du TiO₂ et de l’Al₂O₃ en fonction d’une pression appliquée dans le cas de particules polarisées (courbe rouge) ou non (courbe bleue).

La densité apparente en pourcentage d’une poudre non compactée par rapport au matériau dense est respectivement égale à 3,5 % pour le TiO₂ et 1,3 % pour l’Al₂O₃. D’une façon générale, la masse volumique d’une poudre par rapport à sa forme massive diminue fortement quand le diamètre des particules diminue comme le montre le graphique de la figure 2.10 [133]. Dans le cas de poudres de quelques dizaines de micromètres de diamètre, la densité apparente de la poudre est de l’ordre de 45 %. Pour des poudres de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, la densité passe à quelques pour-cents. Les valeurs obtenues par BOUILLARD et coll. [8] sont donc cohérentes avec celles présentées en figure 2.9.

Écoulement des nanopoudres Deux principales méthodes de mise en couche du lit de poudre existent dans les procédés LBM : le système utilisé majoritairement est celui avec une racle qui pousse la poudre d’un bac d’alimentation vers le plateau de fusion, accompagnée parfois d’un rouleau pour augmenter la densité du lit (figure 2.11a). Le

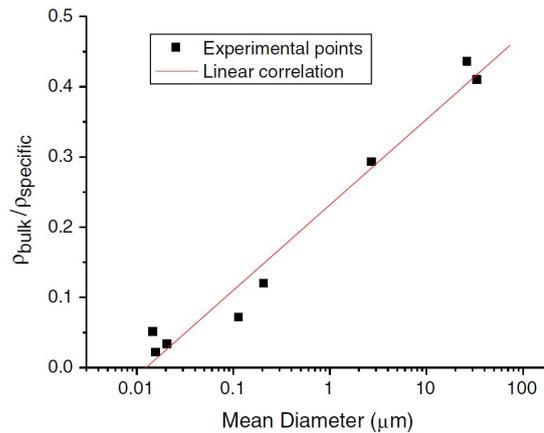


FIGURE 2.10 – *Ratio* des densités de nanopoudres en fonction du diamètre moyen [8]

second système utilisé est une méthode d'écoulement depuis des réservoirs à travers un trou oblong (figure 2.11b). Dans les deux cas, et tout spécialement le second, la coulabilité de la poudre est un paramètre important pour obtenir un lit de bonne qualité et éviter l'interruption et la distribution de la poudre par effet d'arche ou de colonne.

Dans l'étude de XANTHAKIS et coll. [133], les trois nanopoudres étudiées présentent des comportements particulièrement cohésifs, voire très cohésifs pour le cas du dioxyde de titane comme le montrent les graphiques de la figure 2.12.

Cet aspect, lié à l'écoulement des poudres, crée des limitations significatives dans les procédés de fusion laser comme une inhomogénéité de densité dans le lit qui entraîne notamment des défauts dans les pièces imprimées.

Inflammabilité des nanopoudres La conséquence d'une diminution du diamètre des particules d'une poudre est l'augmentation de la surface spécifique du matériau, ce qui entraîne alors une réactivité beaucoup plus importante du matériau à l'air, et plus particulièrement à l'oxygène. Les métaux, et spécifiquement le titane et l'aluminium, deviennent alors très réactifs sous forme nanométrique par rapport à une granulométrie plus grande, ce qui augmente de façon très importante les risques d'autocombustion et d'explosion de la poudre. La température d'ignition d'une poudre permet d'informer rapidement de la capacité d'autoinflammation d'un matériau dans l'air. Le graphique de la figure 2.13 [42] montre l'évolution de cette température en fonction du diamètre d'une poudre d'aluminium. Comme on peut le voir, celle-ci passe de 2 500 à 1 200 K lorsque la taille des particules passe de 1 000 μm à 100 nm. La réaction d'oxydation de certains métaux étant exothermique, la température atteinte à la surface des poudres peut alors dépasser cette température d'autocombustion, même lorsque l'atmosphère est à température ambiante.

CHAPITRE 2. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

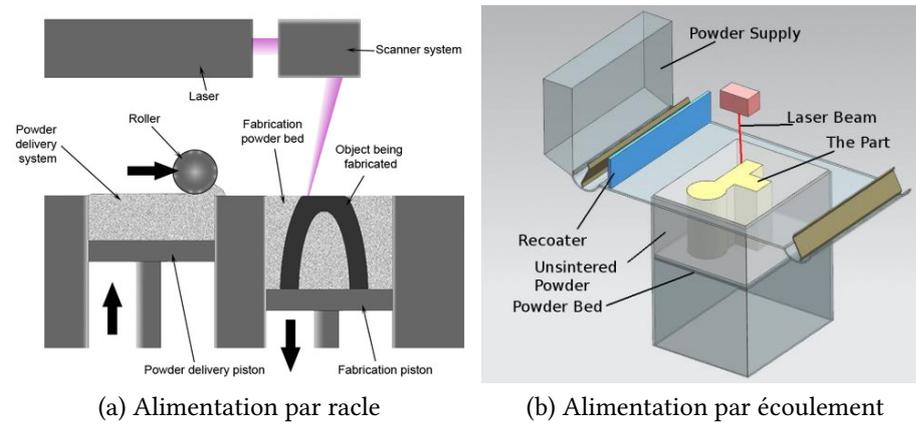


FIGURE 2.11 – Systèmes d'alimentation en poudre des équipements LBM

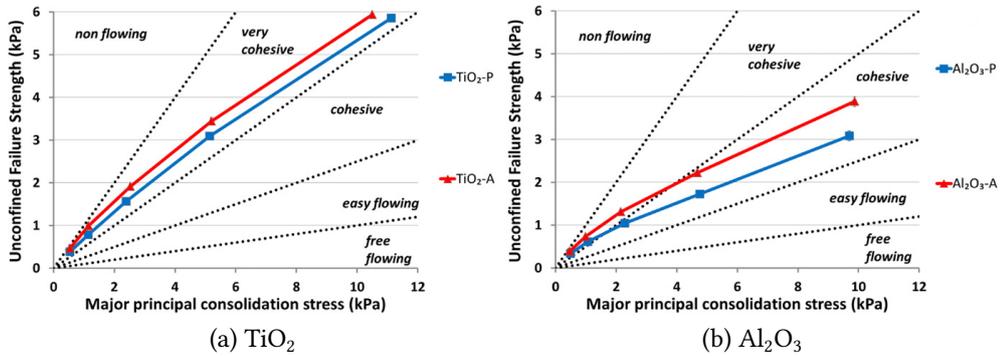


FIGURE 2.12 – Mesures de coulabilité sur des nanopoudres d'oxydes [133]

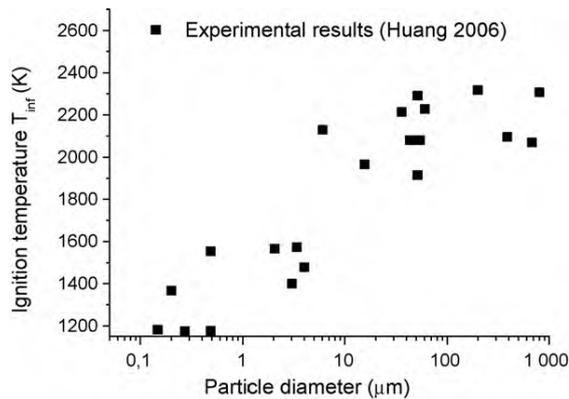


FIGURE 2.13 – Évolution de la température d'ignition d'une poudre d'aluminium en fonction du diamètre des particules [42]

Propriétés optiques des nanopoudres Il existe trois régimes d'interaction entre la lumière et une particule sphérique : le régime de Rayleigh qui correspond à la plage de diamètre très inférieur à la longueur d'onde du rayonnement, le régime géométrique quand la particule est beaucoup plus grande que la longueur d'onde et enfin, entre ces deux régimes, le régime de Mie qui correspond à un diamètre de particule proche de la longueur d'onde⁴. Les lasers utilisés en fabrication additive sont principalement des laser Nd:YAG d'une longueur d'onde d'environ 1 μm . L'interaction entre le laser et les nanopoudres ayant un diamètre très inférieur à la longueur d'onde est donc basée principalement sur le régime de Rayleigh. Dans ce régime, l'interaction est quasiment nulle entre la lumière et la particule : le faisceau traverse la matière sans interagir avec. Par conséquent, la fusion laser d'une nanopoudre ne sera pas favorisée et une augmentation de la puissance lumineuse sera nécessaire pour faire fondre la poudre.

Sécurité et exposition des travailleurs Ce dernier aspect aborde non pas les aspects techniques de l'utilisation de nanopoudres en fabrication additive, mais les aspects hygiène, santé et environnement (HSE) de l'utilisation de nanomatériaux. Les équipements actuels ne permettent pas de travailler de manière confinée à toutes les étapes du procédé de fabrication. L'utilisation à l'échelle industrielle est donc à ce jour largement limitée à cause des risques de dispersion, contamination et exposition des travailleurs.

2.4.1.3 Conclusion

Pour les différentes raisons mentionnées ci-dessus, l'utilisation de nanopoudres brutes pour les procédés 3D à lits de poudre a rapidement été écartée des solutions envisagées au début de cette thèse. Les risques liés à la sécurité (exposition, autocombustion, etc.) ou les problématiques dépendantes des propriétés physiques des nanopoudres (transparence optique, coulabilité, masse volumique du lit, etc.) ne présentent que des inconvénients pour le développement et l'industrialisation du procédé LBM à partir de nanopoudres.

2.4.2 Mélange de poudres conventionnelles avec des nanomatériaux

2.4.2.1 Historique et introduction

Le mélange de poudres métalliques d'une granulométrie comprise entre 10 et 50 μm habituellement utilisée en fabrication additive avec des nanopoudres céramiques représente la plus grande majorité de la littérature scientifique sur l'intégration de nanomatériau dans les procédés 3D. Une des premières en date est celle de Gu et coll. en 2010 sur le mélange d'une poudre de titane avec une nanopoudre de carbure de titane.

4. les aspects optiques des poudres métalliques sont présentés plus en détail dans la section 3.1 du chapitre 3

TABLEAU 2.3 – Revue des publications basées sur un mélange de nanomatériaux avec une matrice d’aluminium pour le procédé LBM

Matrice	Charge	Référence
Al	graphène	[38]
	Al ₂ O ₃	[33, 34, 47]
	Fe ₂ O ₃	[19]
AlSi12	SiC	[4]
AlMg5	HEA	[51]
AlSi10Mg	nanotube de carbone	[21, 46, 122, 140]
	graphène	[129]
	TiC	[29, 30, 120, 137, 138]
	TiN	[67]
Al-Cu-Mg-Si	TiB ₂	[61, 110]
	TiB ₂	[124]
6061	SiC	[55]
	ZrH ₂	[73]
7075	TiB ₂	[72]
	ZrH ₂	[73]

Depuis, plus d’une centaine de travaux sur différents alliages et tous types de charges nanométriques ont été publiés.

2.4.2.2 Types de charges intégrées

Comme il l’a été mentionné ci-dessus, il existe une bibliographie en forte croissance ces dernières années sur les mélanges composites. Par souci de synthèse, seront abordés ici seulement les travaux réalisés à partir d’une matrice d’aluminium. Il existe dans la littérature quatre catégories de nanocharges intégrées aux poudres d’aluminium pour la fabrication additive. Le matériau le plus utilisé est le titane sous différentes structures : carbure (TiC), nitrure (TiN), ou encore le diborure (TiB₂). Viennent ensuite les composés carbonés avec l’intégration de nanotubes de carbone ou de graphène. Quelques oxydes métalliques comme de l’alumine (Al₂O₃) ou de l’oxyde de fer (Fe₂O₃) sont utilisés. Enfin, des composés plus rares tels que du carbure de silicium (SiC), des hydrures de zirconium (ZrH₂) ou encore les alliages à haute entropie (HEA) sont étudiés.

Le tableau 2.3 recense les différents types de charges incorporées dans une matrice d’alliage d’aluminium afin d’améliorer les propriétés des matériaux.

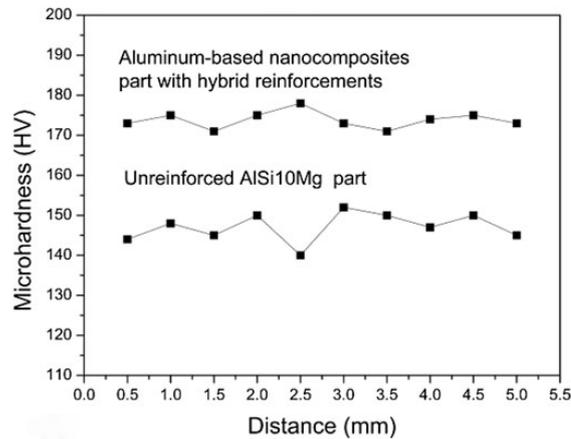


FIGURE 2.14 – Dureté Vickers d’un alliage d’AlSi10Mg après ajout de TiN [67]

2.4.2.3 Objectifs recherchés

Amélioration des propriétés mécaniques L’objectif principal de l’introduction de nanoparticules dans les procédés 3D est de fabriquer *in situ* des métaux à matrice composite (MMC) ou des alliages à dispersion d’oxydes renforcés (ODS). Ces ajouts confèrent aux métaux de meilleures propriétés mécaniques du fait de la présence de nanocharges interagissant avec la propagation des dislocations au sein de la matrice. Les travaux de MA et coll. [67] montrent par exemple l’influence de l’ajout de 5 %_m de TiN dans un alliage de AlSi10Mg sur la dureté du métal obtenu après fusion laser avec une augmentation de près de 30 %, figure 2.14.

Éviter le phénomène de fissuration des alliages Pour certains alliages métalliques qui ne sont encore pas possibles à imprimer en 3D pour différentes raisons intrinsèques (fissuration à chaud, liquation, propriétés thermiques ou optiques inadéquates), l’insertion de nanoparticules dans la poudre peut rendre possible leur fabrication par effet de nucléation. C’est le cas principalement pour de nombreux alliages d’aluminium à durcissement structural comme les séries 2000 (aluminium cuivre), 6000 (aluminium magnésium silicium) et les séries 7000 (aluminium zinc). Ces trois séries d’alliages présentent de nombreuses fissures sur les pièces imprimées comme le montrent les images au MEB de la figure 2.15 [52, 139].

La problématique de la fissuration à chaud de l’alliage 6061 ou 7075 dans le cas présent est bien connue des métallurgistes dans le secteur de la soudure. En effet, ce phénomène apparaît lors du refroidissement de l’alliage. Celle-ci se retrouve logiquement avec le procédé LBM qui peut s’apparenter à de simples superpositions de centaines de cordons de soudure successifs.

Le phénomène apparaît lors du refroidissement de la phase liquide en phase solide. Le schéma de la figure 2.16 montre les différentes étapes du front de refroidissement

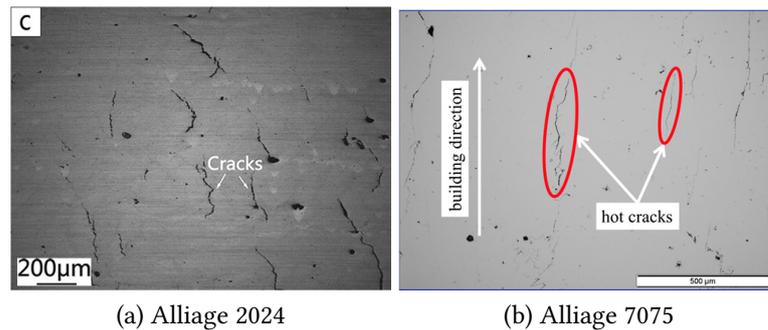


FIGURE 2.15 – Phénomène de fissuration des alliages d’aluminium en LBM [52, 139]

d’un cordon. [94]

Cette évolution peut-être partitionnée en quatre étapes principales :

1. La **germination** – des particules solides germent dans le bain liquide de métal ou sur un germe sous-jacent, la fraction solide, f_s correspondant au pourcentage de matière solide dans la matière totale, est alors très faible.
2. la **croissance** – les particules grandissent avec le temps et la baisse de température du bain qui se rapproche du solidus.
3. la **cohésion** – les dendrites commencent à se regrouper en un squelette solide avec des phases liquides encore présentes sous forme de films entre les grains. De fortes contraintes du fait des gradients de température et de la variation de volume lors de la solidification sont présentes dans le solide sous-jacent au film.
4. la **solidification** – la fraction solide tend vers 1 et les dernières zones liquides se solidifient.

Les contraintes mécaniques induites sont alors dues à différents phénomènes :

- le **changement de volume** à la solidification du au changement de phase liquide/-solide qui se traduit par une concentration dans le matériau métallique ;
- la **contraction thermique** du squelette suite à la baisse de température.

Le risque de fissuration se trouve dans une plage appelée l’intervalle de fragilité, ou “*brittle temperature range*” (BTR). Cette plage se trouve entre les deux bornes suivantes : à la température à laquelle la zone où le liquide ne peut plus circuler à cause de la perte de perméabilité (étape 3) et la température où la fraction solide est suffisamment résistante mécaniquement pour résister aux contraintes mentionnées précédemment. Cette plage est montrée à la figure 2.17. [80] Celles-ci restent cependant empiriques et peuvent varier selon les alliages.

MARTIN et coll. [73] ont par exemple montré l’intérêt d’un agent de germination dans un alliage d’aluminium 7075 (aluminium zinc) connu pour présenter des phénomènes de fissuration à chaud comme mentionné précédemment. Plutôt que de se

2.4. INTÉGRATION DE NANOMATÉRIAUX DANS LE PROCÉDÉ LBM : MÉTHODES ET APPLICATIONS

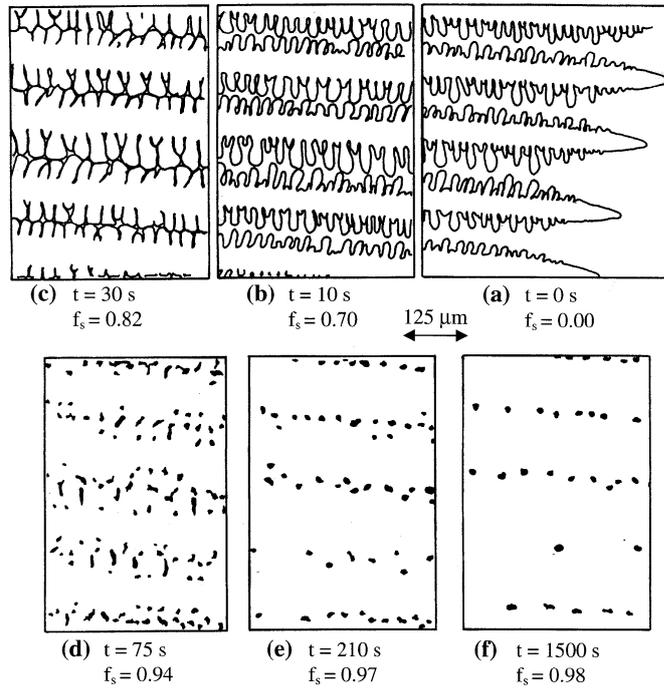


FIGURE 2.16 – Évolution de la fraction solide lors de la solidification d'un cordon de soudure [94]

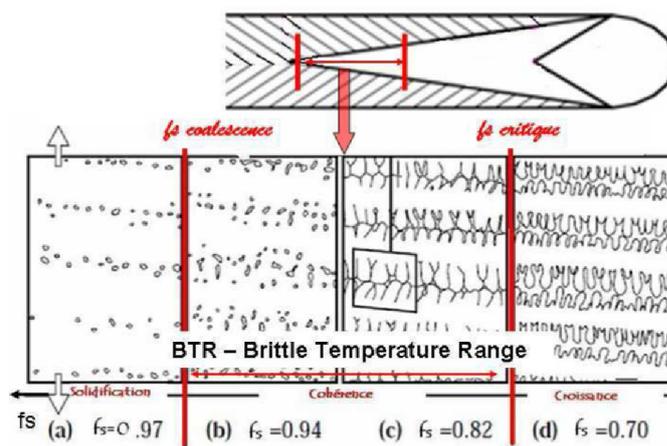


FIGURE 2.17 – Mise en évidence de la plage BTR [80]

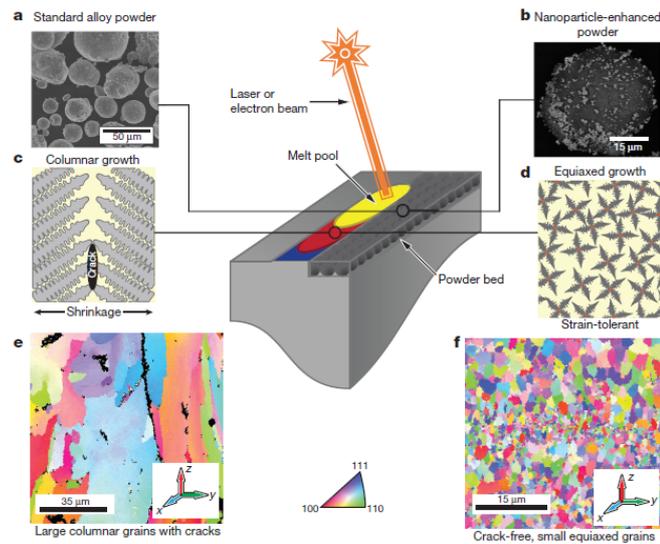


FIGURE 2.18 – Effet sur la solidification de l’ajout d’un agent de nucléation dans la matrice [73]

solidifier sous forme de dendrites, l’agent de germination force l’alliage à se solidifier autour d’une nanoparticule *via* une croissance équiaxe. La conséquence de cet agent est l’absence de fissures sur les pièces obtenues ainsi qu’une microstructure plus fine comme le montre la figure 2.18.

Les images de la figure 2.19 [73] au microscopie électronique à balayage sur des pièces réalisées à partir d’une poudre d’aluminium 7075 et d’une poudre composite contenant des nanoparticules de zirconium montrent une nette différence de microstructure. De nombreuses fissures apparaissent sur l’alliage initial contrairement au matériau composite. Il reste cependant une porosité importante probablement due à un choix non optimal des conditions d’élaboration.

2.4.2.4 Méthodes d’insertion des nanopoudres

Il existe deux méthodes principales de mélange de poudres micrométrique et nanométrique. La première consiste en un mélange à faible énergie des deux poudres afin d’agglomérer les nanopoudres à la surface des particules plus grosses. La dimension des particules étant très petite (quelques nanomètres), la force prédominante est celle de van der Waals qui varie en fonction de $\frac{1}{d^6}$ avec d la distance entre deux particules. Il devient alors possible de manipuler des mélanges de poudres en limitant les risques de dispersion de nanomatériaux. La méthode la plus simple est le mélange en voie sèche dans un Turbula pour fixer les nanoparticules à la surface de la poudre, TAN et coll. [110] ont par ailleurs utilisé un alcool polyvinylique pour favoriser la cohésion du TiB_2

2.4. INTÉGRATION DE NANOMATÉRIAUX DANS LE PROCÉDÉ LBM : MÉTHODES ET APPLICATIONS

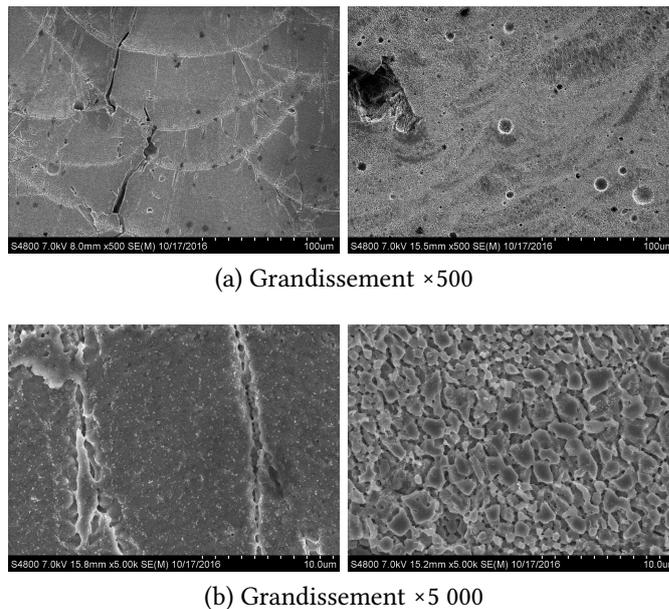


FIGURE 2.19 – Images au MEB d'un 7075 (gauche) et d'un composite 7075/Zr (droite) [73]

sur une poudre d'AlSi10Mg pour ensuite le faire évaporer à 100 °C. La figure 2.20 issue des travaux de SONG et coll. [106] montre une poudre de fer ayant un diamètre médian de 30 µm et d'une poudre de Cr_3C_2 de granulométrie 131 nm à 2,5 % de taux de charge. Le composite est ici conçu par mécanosynthèse pendant 2 h à 150 rotations par minute dans un broyeur planétaire.

Cependant, le risque lié à l'utilisation de nanopoudres, bien que réduit comme expliqué ci-dessus, n'est pas inexistant et d'autres méthodes peuvent être utilisées. Une seconde voie possible est la mécanosynthèse d'une poudre micrométrique contenant des nanoparticules céramiques intégrées. La méthode est couramment utilisée pour la synthèse de poudres composites appliquées en impression 3D. Les travaux de WANG et coll. détaillent un procédé de mise en œuvre de poudres composites par broyage planétaire dans le cas d'un mélange d'une poudre d'AlSi10Mg et d'une nanopoudre de TiC [120]. Les auteurs expliquent le procédé en différentes étapes suivant le temps de broyage. Tout d'abord, entre 1 et 5 h, les particules sont déformées plastiquement et le nombre de dislocations augmente. Les particules de TiC s'intègrent à la matrice d'aluminium. Ensuite, entre 5 et 10 h, les particules plus fragiles à cause de la présence de dislocations et des particules de TiC dans la matrice se fracturent. Enfin, entre 10 et 15 h de broyage, les deux phénomènes de fracturation et de déformation plastique se compensent et une diminution de la taille des particules s'opère. La figure 2.21 schématise les différentes étapes.

CHAPITRE 2. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

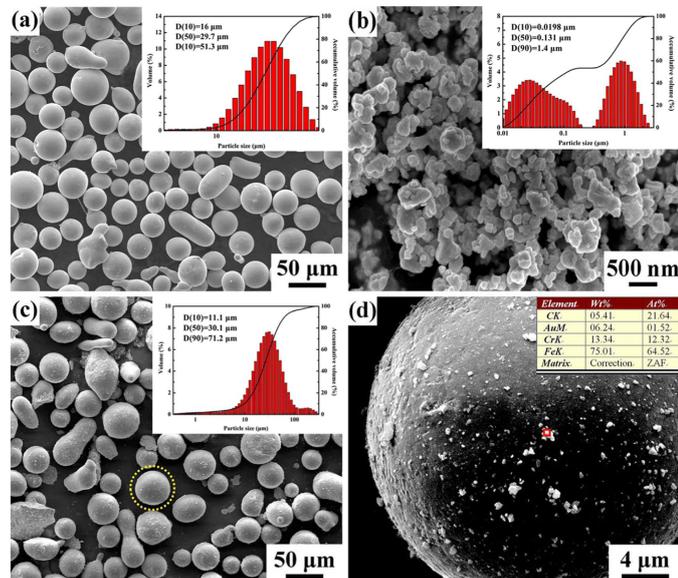


FIGURE 2.20 – Mélange d’une poudre de fer et d’une nanopoudre de Cr_3C_2 : (a) poudre de fer; (b) poudre de Cr_3C_2 ; (c-d) mélange des deux poudres [106]

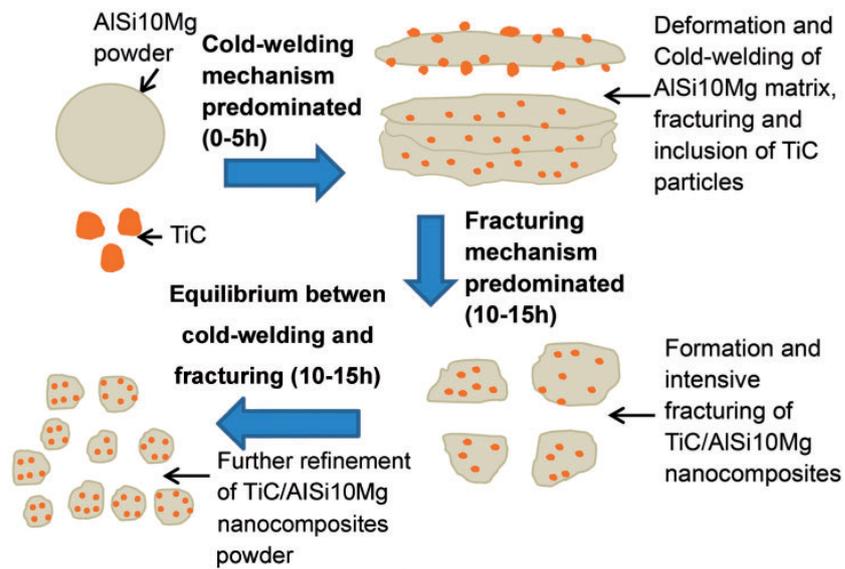


FIGURE 2.21 – Schéma expliquant les différentes étapes du procédé de mécanosynthèse sur une poudre d’ $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$ et d’une nanopoudre de TiC [121]

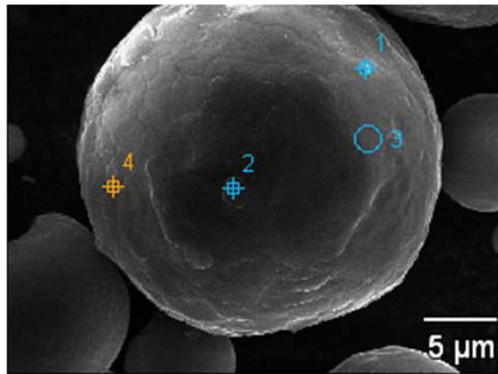


FIGURE 2.22 – Poudre d'aluminium revêtue de cuivre par CVD [97]

2.4.3 Revêtements de poudres conventionnelles

Il existe très peu de travaux dans la littérature sur la synthèse de poudres avec des revêtements (structure cœur/coquille) dans l'objectif de modifier ou fonctionnaliser le matériau pour les procédés 3D. Dans les études existantes sur les alliages d'aluminium, SACHS et coll. [97] ont développé un dépôt de cuivre par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) en lit fluidisé sur une poudre d'aluminium pur, figure 2.22.

Ils ont observé que le cuivre se déposait sur les particules sous forme d'îles qui ne recouvrent cependant pas toute la surface. Ils notent par ailleurs une augmentation de la réflectance de la poudre après revêtement d'environ 5 %. L'objectif pour eux est de développer des revêtements multi-matériaux pour le procédé LBM. Les auteurs n'ont cependant pas publié de nouvelles études depuis 2014 sur le comportement de cette poudre dans le procédé LBM ni d'étude sur des dépôts multi-matériaux.

Pour les applications magnétiques, du nickel déposée par *electroless* sur une poudre de Fe-Si a été développée par KANG et coll. [49] pour le procédé LBM (figure 2.23). La raison apportée par les auteurs de l'utilisation d'une poudre revêtue est une meilleure homogénéité et un coût inférieur par rapport la poudre alliée.

Le dépôt de métaux à la surface de particules est aussi une solution pour le développement du carbure de tungstène en fabrication additive. Pour cela, le nickel, le fer ou encore le cobalt sont les trois candidats identifiés pour ce matériau. Du fait de la température de fusion du carbure de tungstène (WC) très élevée et de la fragilité du matériau très importante, l'ajout de ces éléments d'alliage permet de fabriquer des pièces denses en WC grâce à la phase métallique qui occupe les espaces vides entre les particules de WC lors de sa fusion. De plus, ces éléments augmentent la ductilité du matériau. Les deux solutions étudiées dans la littérature sont l'utilisation d'une poudre de carbure de tungstène déjà alliée par un de ces éléments [113] ou le dépôt par CVD ou *electroless* sur une poudre de WC pure [59]. LI et coll. [59] ont dans leur travaux étudié une poudre de W_2C avec un revêtement de nickel à environ 8,3 %_m comme

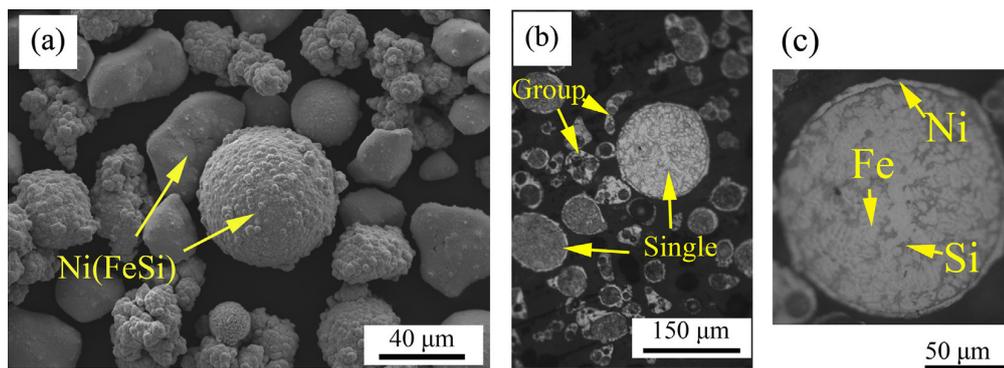


FIGURE 2.23 – Poudre de FeSi revêtue de nickel par *electroless* [49]

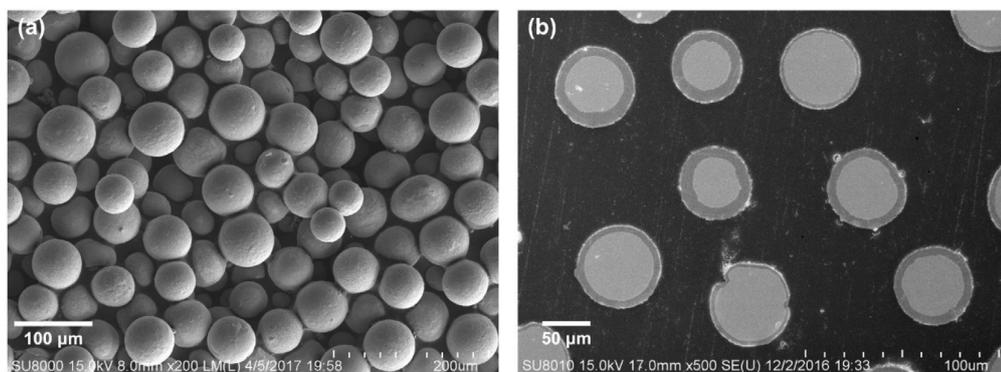


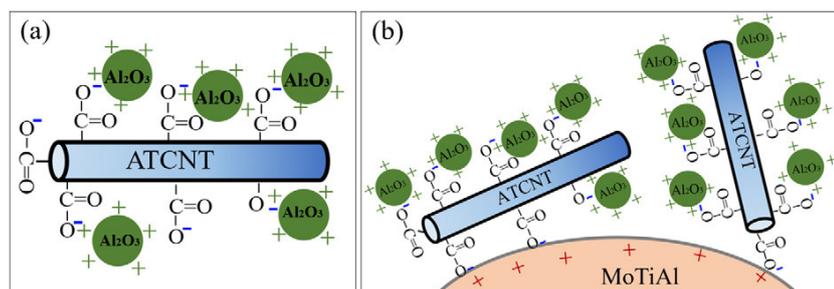
FIGURE 2.24 – Poudre de W_2C revêtue de nickel [59]

montré dans la figure 2.24.

Un autre intérêt de développer des revêtements sur les poudres est d'améliorer la coulabilité des poudres. EMADINIA et coll. [24] ont étudié dans leur cas le dépôt d'une couche d'acier inoxydable 316L sur une poudre de même composition. Ils ont observé un gain en coulabilité sans pour autant obtenir des propriétés mécaniques meilleures.

Enfin, une dernière étude de ZHOU et coll. [141] sur le revêtement d'une poudre de MoTiAl par des nanoparticules d'alumine Al_2O_3 et des nanotubes de carbone. Le dépôt sur la poudre de MoTiAl est réalisée en voie liquide dans une solution d'éthanol afin de créer des liaisons chimiques $O=C-O^-$ entre les nanotubes de carbone, les nanoparticules d'alumine et les particule métalliques (figure 2.25).

Les auteurs ont observé une augmentation de l'absorption optique de la poudre après revêtement et une augmentation de 27 % de la dureté du matériau fabriqué par LBM.

FIGURE 2.25 – Schéma du revêtement $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NTC}/\text{MoTiAl}$ [141]

2.5 Démarche scientifique et plan de la thèse

2.5.1 Choix de la stratégie d'introduction de la composante nanométrique dans le procédé LBM

Suite à cette revue de la littérature sur l'intégration d'une composante nanométrique au procédé LBM, trois voies possibles ont été identifiées : l'utilisation de nanoparticules, le mélange de poudres micrométriques avec des nanoparticules et enfin l'utilisation de particules nanostructurées. Des ces trois solutions, celle du mélange de poudre est majoritairement étudiée dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces imprimées en 3D par ajout de nanoparticules céramiques ou d'oxydes métalliques. Une seconde application de cette solution est la modification des phénomènes de solidification de certains alliages pour passer d'une structure dendritique propice à de la fissuration vers une croissance de la phase solide de façon équiaxe. Les deux autres solutions sont très peu abordées du fait de la complexité de mise en œuvre de nanopoudres (coulabilité, densité apparente, inflammabilité, etc.) ou seulement dans le cadre d'applications très spécifique pour les poudres revêtues.

Les problématiques liées à l'utilisation de nanomatériaux contraignent grandement leur manipulation et les étapes de fusion laser de la poudre. En effet, il aurait été nécessaire de travailler en permanence sous boîte à gants pour éviter la dispersion dans l'environnement de nanopoudres et aussi éviter l'oxydation du matériau. De plus, les équipements de fusion laser disponibles au sein du laboratoire ne permettent pas d'assurer un confinement parfait de la poudre, sans compter les problématiques de contamination croisée entre différents alliages étudiés dans le laboratoire dans un même équipement. Par ailleurs, les difficultés de mise en œuvre de nanopoudres présentées dans la section 2.4.1 n'ont pas montré un grand intérêt de cette solution d'un point de vue nouveaux matériaux et procédé. De fait, la première solution a été très rapidement écartée.

En ce qui concerne la deuxième voie imaginée, celle-ci est déjà très largement étudiée depuis plusieurs années par de nombreux laboratoires. De nombreuses combinai-

sons de nanocharges avec différents alliages ont d'ores et déjà permis de montrer un gain des propriétés mécaniques des pièces fabriquées. Aussi, la possibilité d'imprimer certaines séries d'alliages d'intérêt (séries 2000 et 7000) par l'utilisation d'agents de nucléation (ZrH_2 ou TiB_2) a été montré par quelques études au cours de cette thèse.

Dans le cadre des travaux de thèse, nous avons décidé d'étudier la troisième voie basée sur les revêtements de poudres pour le procédé LBM.

Ces travaux se sont donc exclusivement orientés sur le revêtement de poudres pour tenter d'améliorer le procédé dans le cadre de la fabrication de pièces en alliages d'aluminium. Deux objectifs sont alors recherchés : le premier est l'amélioration des propriétés optiques des poudres afin d'améliorer l'absorption du laser par le lit de poudre; et le second est la fabrication d'un alliage *in situ* lors du procédé de fusion laser à partir d'une poudre revêtue.

2.5.2 Démarche scientifique pour répondre aux objectifs

2.5.2.1 Optimisation des propriétés optiques de poudres

Il existe différentes façons d'augmenter l'absorption optique d'une surface ou d'une particule.

La première est l'utilisation des phénomènes interférentiels par l'intermédiaire de revêtements de matériaux transparents (oxydes de silicium, titane, zirconium, etc.) à la surface d'un substrat ou d'une poudre. En jouant sur l'indice ou l'épaisseur du revêtement, il est possible de modifier le spectre optique de la surface pour obtenir une absorption spécifique à une longueur d'onde souhaitée. Cette solution est notamment utilisée dans les applications opto-électroniques en déposant par exemple des oxydes de silicium pour augmenter l'absorption comme le montre la figure 2.26 issue des travaux de KIJASZEK et coll. [53].

La seconde méthode permettant d'augmenter l'absorption d'une surface est d'augmenter la rugosité de celle-ci. Cela favorise alors les phénomènes de diffusion et ré-absorption d'un photon donné ce qui augmente alors l'absorption de la surface. Cette méthode est utilisée par exemple dans les cellules solaires pour le photovoltaïque afin de maximiser l'absorption. La figure 2.27 montre par exemple la réalisation d'un revêtement poreux colonnaire pour créer des « pièges à photons » [127]. Les phénomènes entrant en jeu dans ce cas sont purement géométriques.

2.5.2.2 Alliage *in situ*

L'objectif recherché est de déposer certains matériaux à la surface d'une poudre d'aluminium dans le but de former un alliage de composition contrôlée lors du revêtement pendant l'étape de fusion laser de la poudre. Cela a pour intérêt, dans un premier temps de réaliser un dépôt visant à maximiser l'absorption du laser comme expliqué

2.5. DÉMARCHE SCIENTIFIQUE ET PLAN DE LA THÈSE

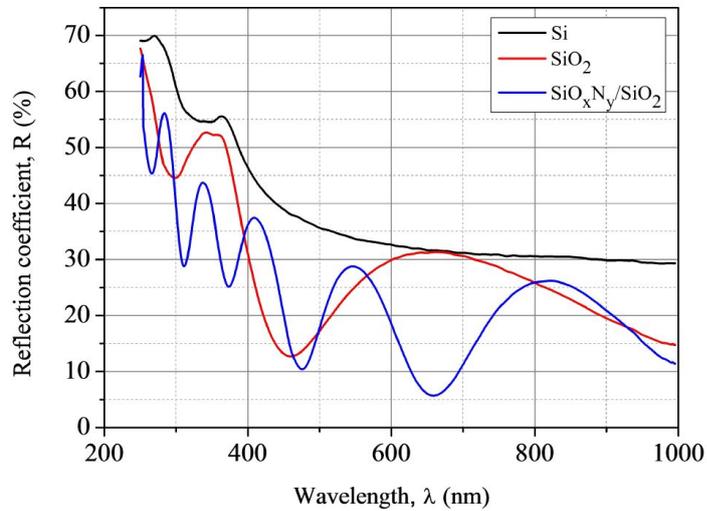


FIGURE 2.26 – Spectres en réflectance de dépôts d'oxydes de silicium sur un substrat de silicium faisant apparaître des interférences [53]

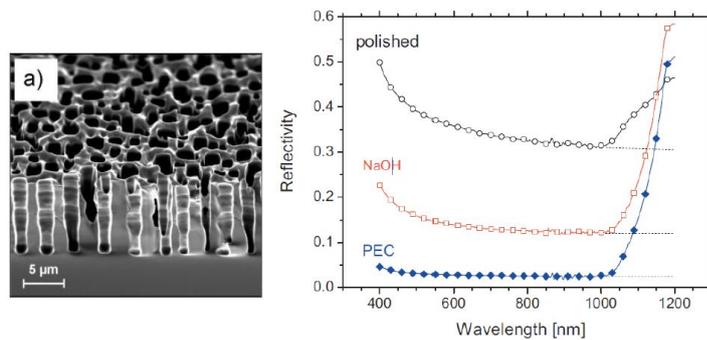


FIGURE 2.27 – Images au MEB d'un dépôt colonnaire visant à augmenter l'absorption optique de la surface et spectre optique associé [127]

à la section précédente, et dans un second temps de faire en sorte que le matériau déposé donne un alliage de composition souhaitée lors du procédé. Cette solution peut alors conduire au développement de nouveaux matériaux ou à proposer des alliages difficiles à atomiser.

2.5.3 Plan du mémoire

Les travaux réalisés lors de cette thèse seront présentés dans trois chapitres abordant les points abordés ci-dessus.

Le chapitre 3 abordera dans un premier temps l'étude de revêtements absorbants à la surface d'une poudre d'aluminium afin de maximiser l'absorption de la poudre par l'intermédiaire de phénomènes interférentiels comme présenté dans la section 2.5.2.1.

Ensuite, le chapitre 4 présentera les travaux de dépôts métalliques à la surface d'une poudre d'aluminium afin d'augmenter la rugosité de la surface des particules, et donc l'absorption (objectif de la section 2.5.2.1), et aussi de contrôler la masse déposée pour obtenir, une fois la poudre fondue, un alliage de composition spécifique souhaitée (objectif de la section 2.5.2.2).

Enfin, les essais de fusion laser des poudres obtenues dans les deux chapitres précédents feront l'objet du chapitre 5 afin d'étudier l'impact des traitements réalisés sur les particules sur la pièce finale, et étudier la métallurgie induite après fusion par rapport à l'alliage initial.

CHAPITRE 3

Revêtements absorbants sur poudre : de la théorie à l'expérimental

« Plus un ordinateur va vite, plus il donne de bons résultats. »

Devise Shadok

DANS CE CHAPITRE, nous développerons un revêtement absorbant sur des particules d'aluminium dans l'objectif de maximiser les propriétés d'absorption optique à 1 064 nm, longueur d'onde des lasers majoritairement utilisés dans les équipements de fabrication additive par fusion laser. Suite à une courte présentation théorique (section 3.1), un logiciel fondé sur la théorie de Mie a été sélectionné parmi d'autres à l'issue d'une étude comparative de différents cas (section 3.2). La section 3.3 présentera ensuite l'étude réalisée consistant à valider le modèle à partir d'une confrontation des résultats théoriques avec des mesures optiques expérimentales effectuées sur une poudre de référence revêtue d'un matériau d'indice optique et d'épaisseur connues. Une fois le modèle validé, la section 3.4 abordera les travaux d'identification de revêtements optimaux sur des poudres d'aluminium en sélectionnant l'épaisseur et la nature du matériau déposé. Elle abordera ensuite la synthèse et la caractérisation d'une poudre expérimentale établie sur les indices et épaisseurs identifiées par le modèle. Enfin, une section discussion permettra d'aborder les limites du modèle par rapport aux problématiques expérimentales (section 3.5). Pour terminer, la section 3.6 conclura les travaux réalisés sur les revêtements absorbants ainsi que ce chapitre.

3.1 Base théorique de la diffusion de la lumière

3.1.1 Indices optiques des matériaux

L'indice optique d'un matériau se définit sous forme complexe $n = n' + n''i$ avec les deux composantes suivantes :

- n' : indice réel correspondant à la propagation de l'onde incidente dans le milieu ;
- n'' : indice imaginaire correspondant directement à l'absorption optique du matériau dans la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda, x) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha x) \quad \alpha = \frac{4\pi n''}{\lambda} \quad (3.1)$$

Ces deux indices varient avec la longueur d'onde comme le montrent les deux graphiques de la figure 3.1 pour l'argent, l'aluminium ou encore le cuivre [92] obtenus *via* RefractiveIndex [86].

3.1.2 Diffusion de la lumière par une particule

Dans la théorie de Mie, la section efficace d'extinction – C_{ext} – correspond à une surface fictive, exprimée en m^2 , qui interagit avec la particule. Cette surface est la plupart du temps supérieure à celle de la particule comme le montre le schéma de la figure 3.2. [44]

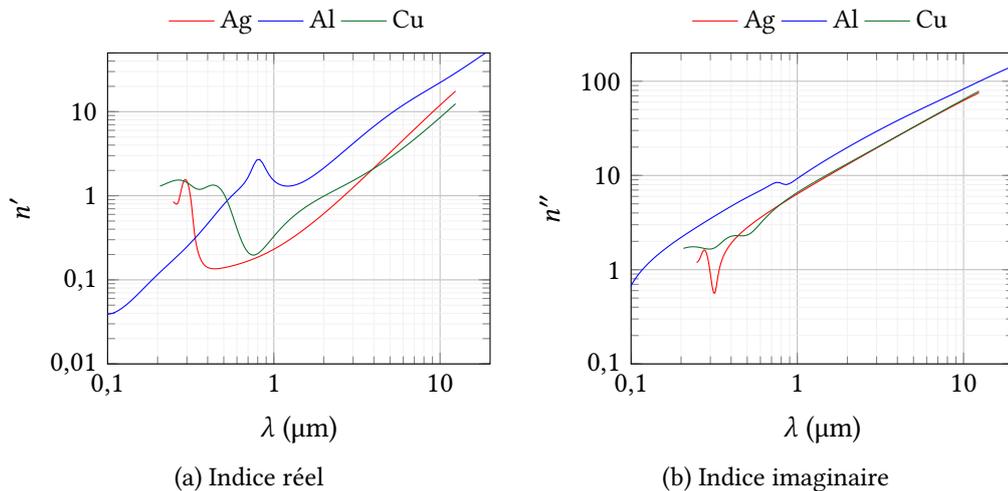


FIGURE 3.1 – Évolution des composantes réelles et imaginaires des indices optiques de l'argent, de l'aluminium et du cuivre en fonction de λ

3.1. BASE THÉORIQUE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

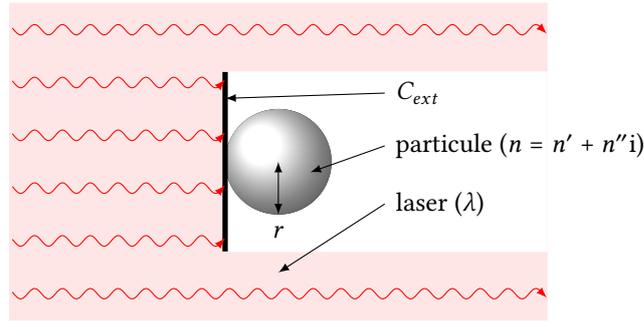


FIGURE 3.2 – Schéma de la section efficace d’extinction pour une particule seule

Cette section efficace d’extinction peut se décomposer en deux parties distinctes qui sont la diffusion – C_{sca} (pour *scattering*) – et l’absorption – C_{abs} :

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs} \quad (3.2)$$

Les efficacités d’extinction, de diffusion et d’absorption, dans le cas d’une particule sphérique de rayon r , sont obtenues en divisant la section efficace par la section géométrique de la particule, $C_{géo}$. Ces grandeurs sont donc sans unité.

$$Q = \frac{C}{C_{géo}} = \frac{C}{\pi r^2} \quad (3.3)$$

Les paramètres Q seront utilisés avec la décomposition suivante issue du couplage des équations 3.2 et 3.3 :

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs} \quad (3.4)$$

Lorsque l’on trace la variation de ces trois paramètres en fonction du rayon d’une particule, il est possible d’identifier plusieurs régimes. La figure 3.3 montre la variation de ces paramètres pour une particule d’aluminium en fonction du rayon pour un rayonnement de longueur d’onde égale à 1 064 nm.

Les trois régimes visibles sont les suivants :

Régime de Rayleigh – La particule est très petite devant la longueur d’onde et donc son interaction avec la lumière est très faible, d’où une extinction presque nulle (zone rouge sur le graphique). À noter qu’en dessous d’une certaine valeur, l’efficacité d’absorption est supérieure à celle de diffusion ;

Régime de Mie – La dimension de la particule est proche de la longueur d’onde. Les interférences entre le faisceau incident et le faisceau diffusé créent des résonances (zone verte sur le graphique) ;

Régime géométrique – L’extinction ne dépend plus de l’indice ni de la dimension de la particule qui est alors très grande devant la longueur d’onde. Elle tend

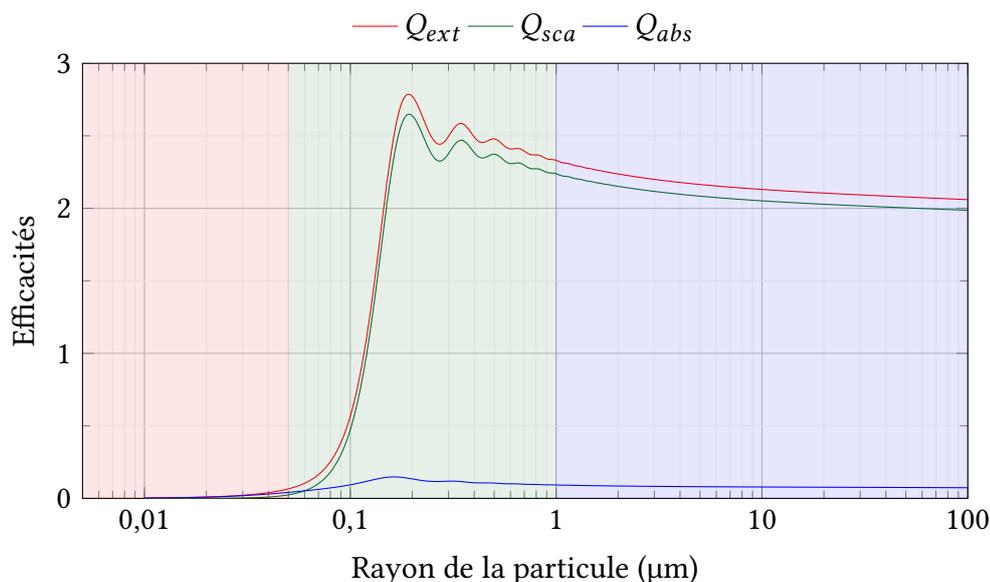


FIGURE 3.3 – Évolution des efficacités en fonction du rayon d'une particule d'aluminium calculé par le logiciel Mieplot à 1 064 nm

vers 2 (zone bleue sur le graphique). On constate donc que : $\lim_{r \rightarrow \infty} Q_{ext} = 2$ et donc que la section efficace d'extinction est égale à deux fois celle de la particule. Ce phénomène, plutôt contre-intuitif, est discuté dans l'ouvrage de BOHREN [7, chap. 4]. Il est expliqué que l'extinction peut se décomposer en deux parties : la première liée à une composante géométrique impliquant l'« ombre » de la particule, et la seconde liée à une composante diffractée du fait de la présence la surface de la particule, celle-ci se comportant alors comme un « trou » de diamètre $2r$ dans une surface selon le principe de Babinet¹. Ces interférences contribuent alors à hauteur d'une seconde section géométrique de la particule. Lorsque la particule est très grande devant la longueur d'onde la composante diffractée est imperceptible bien que toujours présente.

Comme l'efficacité d'extinction se décompose en une composante diffuse et une composante absorbée, il est possible de calculer un pourcentage de diffusion — P_{sca} — de la particule à partir de la relation 3.5. De la même façon il est possible de calculer P_{abs} pour obtenir le pourcentage absorbé.

$$P_{sca} = \frac{Q_{sca}}{Q_{ext}} \times 100 \quad P_{abs} = \frac{Q_{abs}}{Q_{ext}} \times 100 \quad (3.5)$$

On obtient logiquement $P_{sca} + P_{abs} = 1$. À partir de cette valeur, il est possible de

1. Principe énonçant qu'une figure de diffraction sera identique si une onde traverse une forme ou son conjugué (fente vs. fil par exemple).

3.2. LOGICIELS EXISTANTS ET CONFRONTATION SUR DES PARTICULES FICTIVES

tracer l'évolution de la réflectance, ou de la diffusion, d'une particule en fonction de la longueur d'onde d'un rayonnement incident.

3.1.3 Conclusion

La théorie présentée ici et basée sur la théorie de Mie permet de calculer un pourcentage de diffusion d'une particule soumise à un rayonnement monochromatique incident appelé ici P_{sca} . Dans la suite de ce chapitre, tous les travaux théoriques se baseront sur l'évolution de ce paramètre en fonction des différentes épaisseurs de revêtement ou des différents matériaux sollicités par un rayonnement incident. Les spectres théoriques de réflectivité alors obtenus seront ensuite comparés à des spectres de réflectivité expérimentaux pour permettre de valider le modèle et ensuite de concevoir des revêtements optimaux.

3.2 Logiciels existants et confrontation sur des particules fictives

Différents codes utilisant des modèles basés sur la théorie de Mie ont été identifiés lors de la thèse. Une première partie de cette section consistera à présenter trois logiciels sélectionnés, MiePlot, CoCo et *Multiple sphere T-matrix* (MSTM), tous trois accessibles sur l'Internet sous licence libre. Dans un second temps, une étude comparative permettra d'identifier le code le plus adapté pour l'objectif recherché dans le cadre de ces travaux. Différents cas de particules, nues ou revêtues, permettront de faire ce choix.

3.2.1 Présentation des logiciels étudiés

3.2.1.1 MiePlot

MiePlot est un logiciel proposant une interface simple pour calculer l'interaction d'un rayonnement incident avec une particule sphérique et notamment la diffusion de la lumière. Le logiciel, basé sur la théorie de Mie, est issu d'un code développé pour des sphères homogènes non revêtues dans l'ouvrage "*Absorption and scattering of light by small particles*" de BOHREN [7, ann. A]. Un module permet cependant de modéliser des particules cœur/coquille dans des cas simples.

Le logiciel permet notamment de calculer les angles de diffusion d'une particule en fonction de la longueur d'onde et de son indice optique comme le montre l'exemple de la figure 3.4, ou encore l'évolution de l'efficacité d'extinction, Q_{ext} , d'une particule en fonction de son rayon et de son indice, figure 3.5 [57].

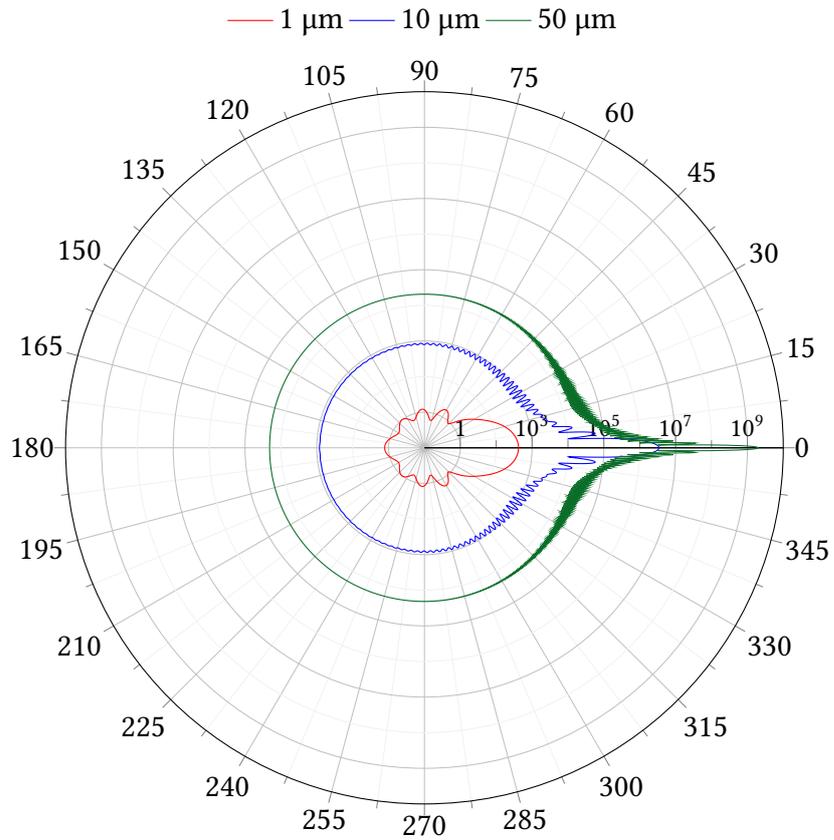


FIGURE 3.4 – Diagramme polaire de diffusion d'un rayonnement à 1 064 nm d'une particule d'aluminium de rayon 1, 10 et 50 µm

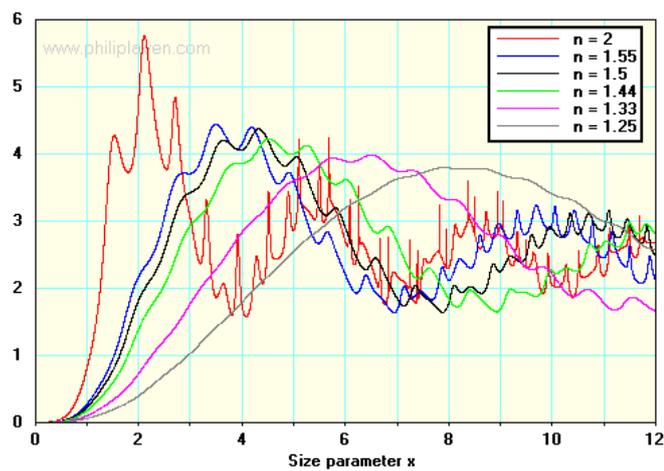


FIGURE 3.5 – Q_{ext} en fonction du rayon ("size parameter" en micromètre) pour différentes valeurs d'indice de réfraction réel [57]

3.2. LOGICIELS EXISTANTS ET CONFRONTATION SUR DES PARTICULES FICTIVES

3.2.1.2 CoCo

Le logiciel CoCo, pour Cœur/Coquille, est lui aussi issu d'un code proposé en annexe de l'ouvrage de BOHREN qui se base exclusivement sur le calcul des efficacités d'une particule revêtue [7, ann. B]. Le code a légèrement été adapté afin d'automatiser certaines tâches comme la possibilité de calculer plusieurs points d'un spectre à partir d'un rayonnement polychromatique.

3.2.1.3 MSTM

MSTM est un code développé par MACKOWSKI en Fortran-90 [69, 70] qui permet de calculer les propriétés optiques d'absorption et de diffusion d'une lumière monochromatique sur un ensemble de particules au travers des efficacités d'extinction, de diffusion et d'absorption. Il est possible de définir différents types de rayonnement (plan ou gaussien) ainsi que l'orientation et la polarisation de la lumière sur les particules.

En superposant deux particules au même centre avec deux rayons différents, il est possible de modéliser une particule d'indice complexe avec un revêtement d'indice différent.

3.2.2 Étude comparative des trois logiciels

L'objectif visé par ce travail est de modéliser des systèmes complexes à l'aide des différents logiciels présentés précédemment. Il est cependant impératif de réaliser une étude comparative de ces trois logiciels pour définir les limites d'applications intrinsèques de chacun afin d'utiliser celui le plus apte à décrire la situation finale. Afin de vérifier que les différents modèles donnent des résultats semblables, quatre configurations de particules sont étudiées par ordre de complexité croissante.

3.2.2.1 Cas d'une particule diélectrique

Dans le cas d'une particule diélectrique, l'indice optique du matériau est exclusivement réel. Ici, nous utiliserons une particule de verre de $4 \mu\text{m}$ de rayon et d'indice constant $n = 1,5$. La figure 3.6 montre l'évolution de l'efficacité d'extinction en fonction de la longueur d'onde obtenue par MiePlot et MSTM.

On constate que les deux logiciels donnent des résultats semblables dans cette configuration. Les très légères différences s'expliquent par l'utilisation d'un indice constant en fonction de λ pour le code MSTM par souci de simplicité alors que MiePlot, quant à lui, utilise une base d'indice variable. Cependant, du fait d'une influence minimale de la longueur d'onde sur l'indice du verre, les erreurs restent faibles et considérées, dans cette configuration, comme négligeables. Les oscillations hautes fréquences

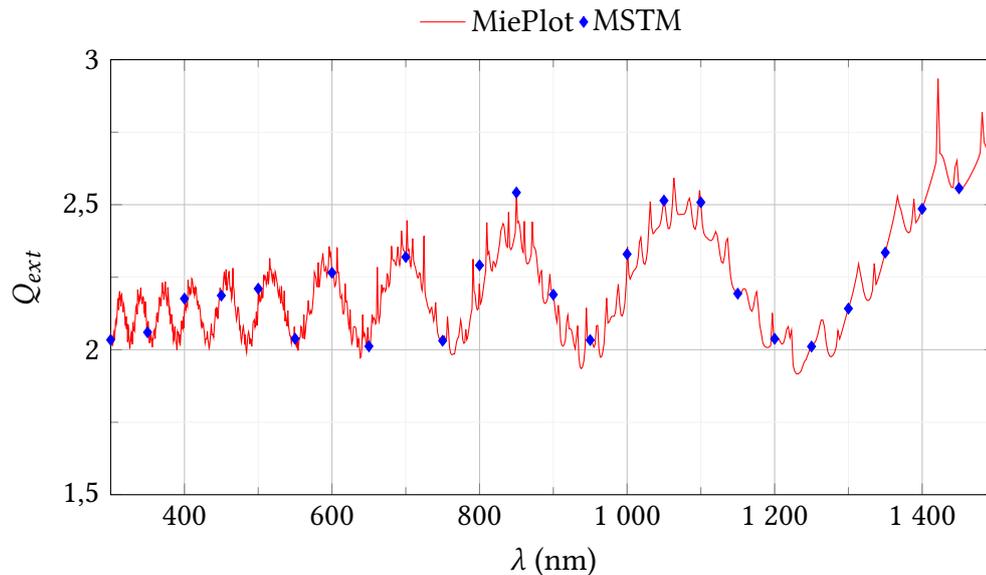


FIGURE 3.6 – Comparaison des logiciels MiePlot et MSTM sur l'évolution de l'efficacité d'extinction pour le cas d'une particule de verre entre 300 et 1 500 nm

du spectre obtenu représentent un artefact numérique lié à des approximations dans les équations résolues lors du calcul.

En conclusion, sur le cas simple d'une particule d'indice optique réel, les deux logiciels MiePlot et MSTM aboutissent à des résultats semblables.

3.2.2.2 Cas d'une particule métallique

Lorsque l'on modélise un matériau métallique par l'intermédiaire d'une composante imaginaire n'' à l'indice, celle-ci engendre alors un phénomène d'absorption de l'onde lumineuse incidente. Afin de confronter les deux logiciels, une particule de cuivre de $4 \mu\text{m}$ de rayon a été modélisée en faisant varier la longueur d'onde entre 300 et 1 500 nm. La figure 3.7 montre l'évolution des efficacités d'extinction, diffusion et absorption en fonction de la longueur d'onde pour les deux logiciels MiePlot et MSTM.

Comme dans le précédent cas, les résultats sont équivalents.

3.2.2.3 Cas d'une particule avec revêtement uniforme de matériaux diélectriques

Dans cette partie, le troisième logiciel, CoCo (présenté à la section 3.2.1.2) est utilisé pour compléter les résultats de MiePlot et MSTM, ce logiciel permettant de modéliser exclusivement des systèmes cœur/coquille.

Dans ce cas étudié, une particule de verre ($n = 1,5$) de $4 \mu\text{m}$ de rayon avec un revêtement d'eau ($n = 1,333$) de 100 nm d'épaisseur a été utilisée pour comparer les

3.2. LOGICIELS EXISTANTS ET CONFRONTATION SUR DES PARTICULES FICTIVES

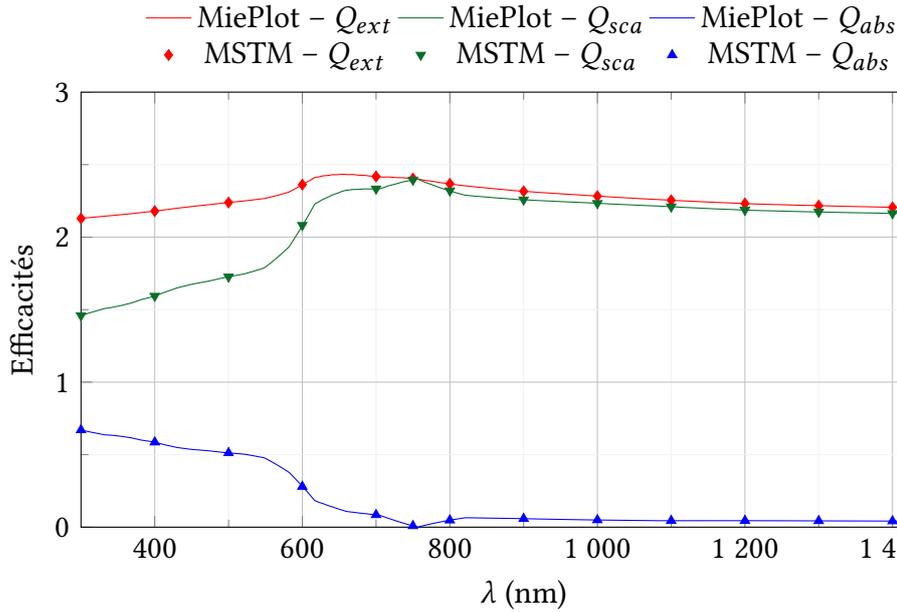


FIGURE 3.7 – Comparaison des logiciels MiePlot et MSTM sur l'évolution de l'efficacité d'extinction pour une particule de cuivre de 4 µm de rayon entre 300 et 1 500 nm

performances des trois logiciels pour une configuration cœur/coquille. Le graphique 3.8 montre l'évolution de l'efficacité d'extinction en fonction de la longueur d'onde entre 300 et 1 500 nm.

On constate que les trois logiciels donnent des résultats comparables sur toute la plage des longueurs d'onde.

3.2.2.4 Cas d'une particule diélectrique avec revêtement métallique

Dans ce cas, un revêtement de 50 nm d'un matériau fictif d'indice $n = 4 + 0,5i$ sur une particule de verre ($n = 1,5$) est modélisé avec les trois logiciels (MiePlot, CoCo et MSTM), figure 3.9.

La courbe obtenue par MiePlot présente de nombreuses perturbations dont plusieurs décrochements verticaux. Dans cette configuration, MiePlot n'est plus en mesure de calculer les efficacités correctement. Par ailleurs, sur des cas de particules cœur/coquille plus complexes qui seront utilisés dans la suite de ces travaux, notamment des revêtements métalliques sur des particules métalliques, le logiciel n'est plus capable de calculer les différentes efficacités. Ce logiciel est donc écarté des modèles disponibles pour la suite de ces travaux.

MSTM et CoCo quant à eux donnent les mêmes résultats mis à part aux faibles longueurs d'onde où ils présentent de faibles écarts.

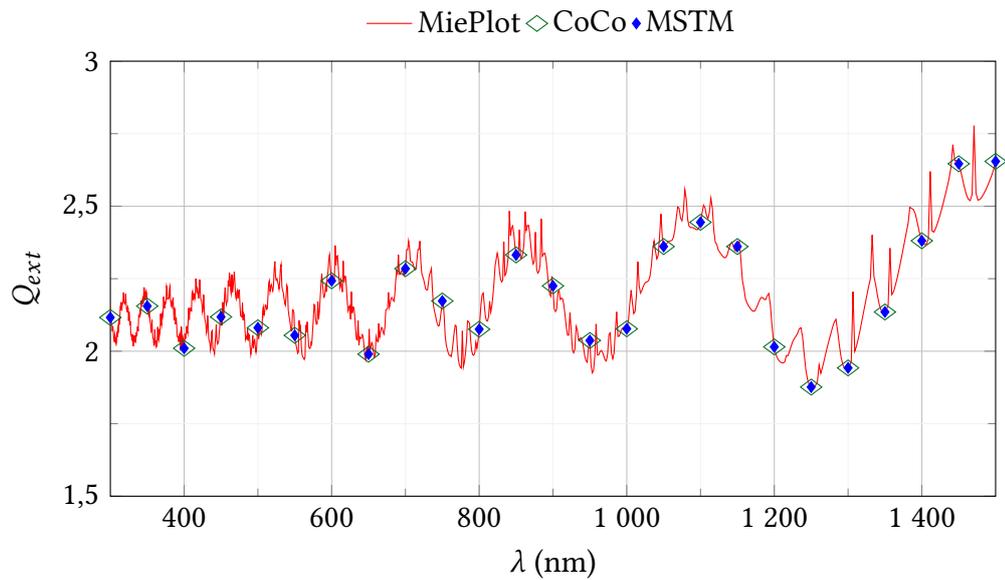


FIGURE 3.8 – Comparaison des logiciels MiePlot, CoCo et MSTM sur l'évolution de Q_{ext} pour un système cœur/coquille de deux milieux diélectriques (eau et verre) entre 300 et 1 500 nm

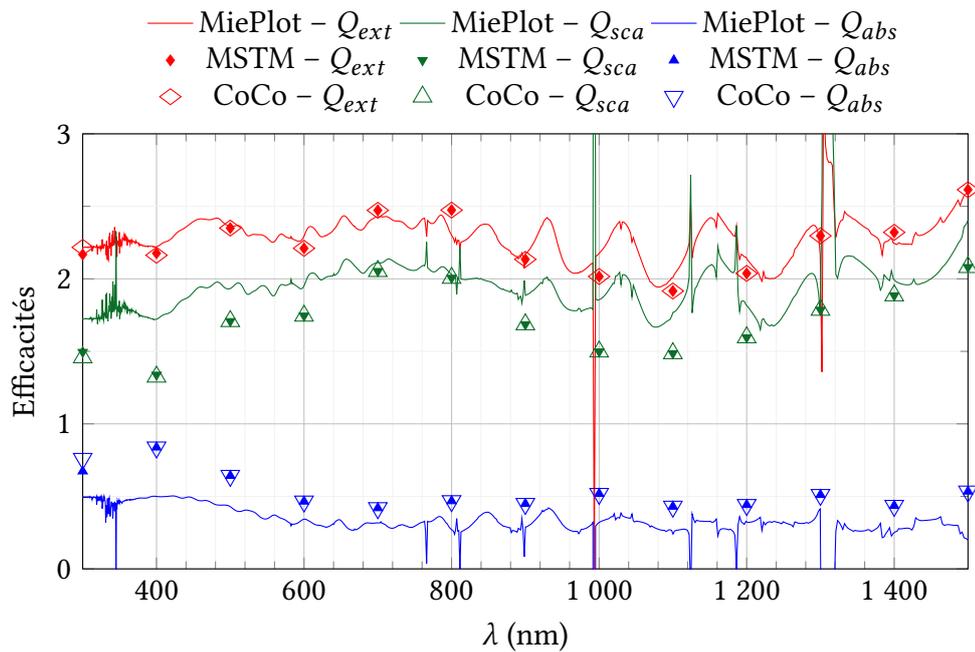


FIGURE 3.9 – Comparaison des logiciels MiePlot, CoCo et MSTM sur l'évolution des efficacités sur une particule de verre de $1 \mu\text{m}$ de rayon avec un revêtement d'indice complexe de 50 nm d'épaisseur entre 300 et 1 500 nm

3.2.3 Conclusion de l'étude comparative

Pour conclure cette étude comparative des trois logiciels utilisés : MiePlot, CoCo et MSTM ; et à partir des résultats obtenus pour des configurations différentes de particules, les logiciels CoCo et MSTM sont les plus performants et n'ont pas présenté de discontinuité ou d'asymptote sur les courbes calculées. Pour faire le choix du logiciel le plus adapté entre CoCo et MSTM qui donnent des résultats relativement identiques dans les différentes configurations présentées précédemment, le critère de polyvalence du modèle a été pris en compte. Contrairement à CoCo qui est limité à la modélisation optique d'une seule particule, MSTM permet de travailler sur un ensemble de particules dans un repère en trois dimensions. Le logiciel est alors capable de calculer les efficacités globales d'un lit de poudre.

MSTM est donc le logiciel qui sera utilisé pour la suite de cette étude, sur les cas réels, pour la modélisation de la nanostructuration de poudres. L'annexe A à la fin du document détaille son utilisation.

3.3 Validation du logiciel sur une poudre expérimentale de référence

3.3.1 Introduction

Dans l'objectif de valider le logiciel identifié précédemment, une étude comparative sur une poudre de référence revêtue de silicium cristallin a été réalisée. Il s'agit d'échantillons de poudres de tungstène revêtues par CVD de silicium réalisés dans le cadre d'un partenariat avec le laboratoire de Génie Chimique de l'INP-ENSIACET de Toulouse et le CEA de Cadarache. En tout, six échantillons de poudre de tungstène revêtues de silicium d'épaisseur variable ont pu être étudiés et comparés aux spectres théoriques obtenus par le *ratio* des efficacités de diffusion et d'extinction, P_{sca} . Par souci de cohérence, et afin de faciliter le croisement des informations, les références de ces différents échantillons de poudres seront les mêmes que celles utilisées dans la thèse et la publication de VANNI [116, 118]. Les échantillons étudiés sont listés ci-dessous avec les valeurs respectives d'épaisseur de silicium déposé, les mesures étant réalisées par microscopie électronique à balayage :

- W : poudre de tungstène non revêtue de silicium ;
- W14 : poudre de tungstène avec 120 nm de silicium déposé ;
- W17 : poudre de tungstène avec 300 nm de silicium déposé ;
- W15 : poudre de tungstène avec 360 nm de silicium déposé ;
- W12 : poudre de tungstène avec 680 nm de silicium déposé ;
- W10 : poudre de tungstène avec 1 000 nm de silicium déposé.

3.3.2 Étude comparative des résultats théoriques et expérimentaux

Dans un premier temps, les poudres sous forme de lit d'épaisseur 1 cm ont été caractérisées par spectrophotométrie optique pour tracer le spectre de réflectance sur une plage de longueur d'onde comprise entre 300 et 1 500 nm. Les courbes obtenues sont tracées en bleu sur la figure 3.10. Celles-ci présentent pour certaines épaisseurs des interférences avec des maxima et minima d'absorption. Dans un second temps, le logiciel a été utilisé pour superposer les creux et pics d'interférences des spectres théoriques à ceux expérimentaux en variant l'épaisseur de la couche de silicium pour finalement comparer les épaisseurs calculées et celles mesurées au MEB [116]. Les courbes rouges de la figure 3.10 montrent les spectres théoriques, obtenus par le calcul de P_{sca} , et correspondant au fit des spectres expérimentaux. Dans le cas des courbes théoriques, elles ont été obtenues à partir de particules sphériques de 4 μm de rayon du fait de la limitation du logiciel MSTM sur ce paramètre. Cette dimension est certes inférieure à celle de la granulométrie des poudres étudiées ici, entre 48 et 110 μm , mais il est possible en première approximation de travailler sur des particules plus petites du fait de la faible évolution des efficacités dans cette plage de diamètre (régime géométrique). Cet aspect sera abordé plus en détail dans la partie discussion de ce chapitre à la section 3.5.2.

On constate cependant un décalage d'intensité important entre les courbes obtenues théoriquement et les courbes expérimentales de l'ordre de 60 %. Celui-ci peut s'expliquer par l'influence du nombre de particules sur l'absorption globale du lit ou encore par la morphologie des poudres expérimentales par rapport aux sphères parfaites du modèle. La section 3.5.4 présente plus en détail l'influence de ces deux aspects pour tenter d'expliquer cette différence.

À partir de ces courbes expérimentales, de nouvelles valeurs correspondant aux épaisseurs théoriques ont alors pu être déterminées. Le tableau 3.1 synthétise pour chaque poudre les épaisseurs mesurées au MEB et les épaisseurs théoriques obtenues par la superposition manuelle des interférences optiques.

Dans le cas des deux échantillons de poudre W12 et W10 à respectivement 680 et 1 000 nm d'épaisseur de silicium, les interférences sont perdues sur les courbes expérimentales alors qu'elles sont présentes sur celles obtenues théoriquement. La disparition des interférences peut s'expliquer par une épaisseur de silicium moins bien contrôlée avec le procédé de CVD pour des fortes épaisseurs.

Les faibles écarts de quelques dizaines de nanomètres entre la valeur théorique et la valeur mesurée expérimentalement au microscope électronique sont attribués à l'incertitude de mesure sur les vues en coupe des poudres qui ne peuvent garantir que les particules soient coupées au niveau de leur section maximale. De plus, les mesures au microscope électronique n'ont pas une résolution suffisante pour mesurer des épaisseurs à une dizaine de nanomètre près.

3.3. VALIDATION DU LOGICIEL SUR UNE POUDRE EXPÉRIMENTALE DE RÉFÉRENCE

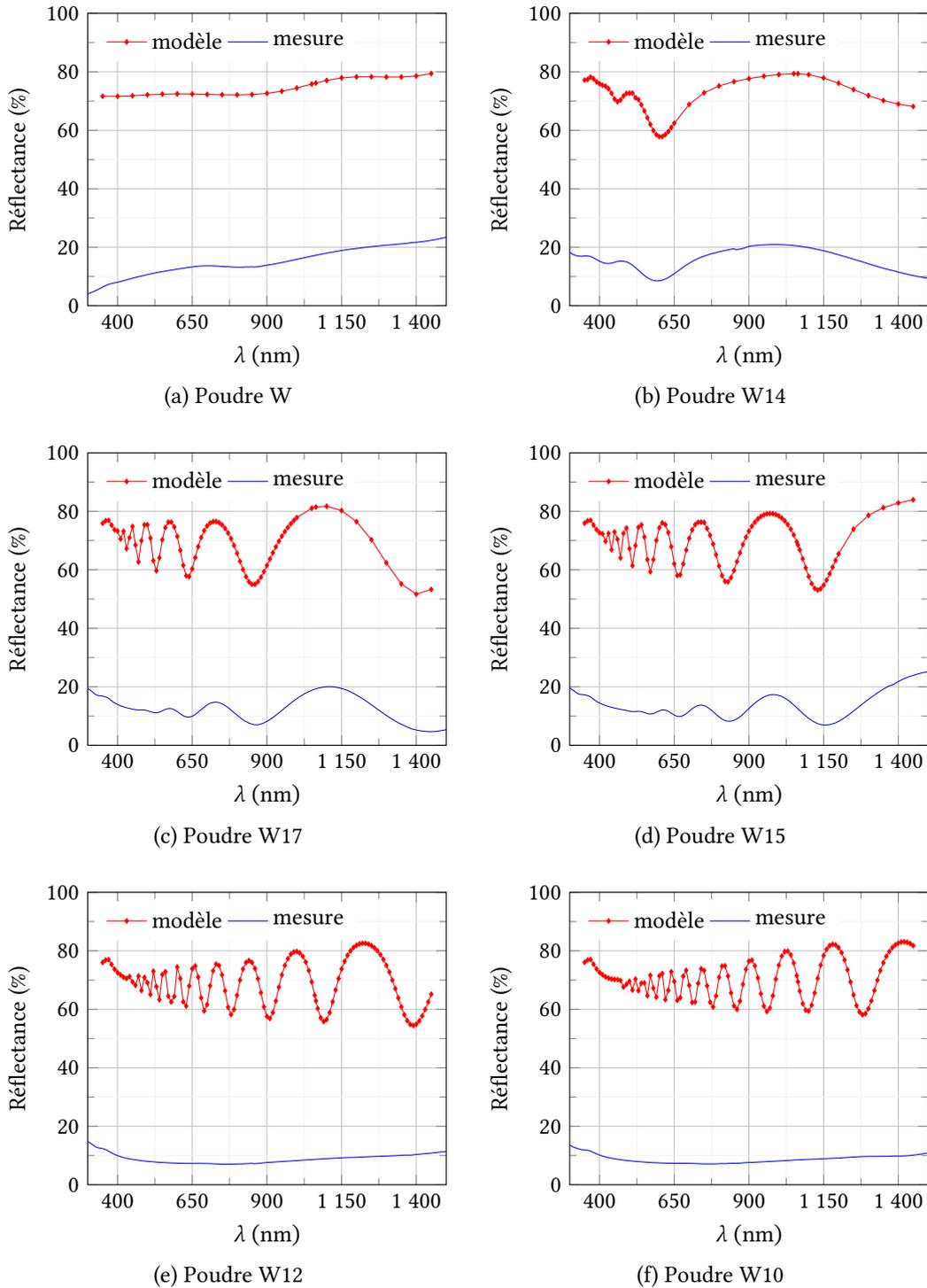


FIGURE 3.10 – Spectres des poudres de tungstène revêtues de silicium

TABLEAU 3.1 – Épaisseurs de silicium mesurées au MEB et calculées à l'aide de MSTM sur les poudres de tungstène à spectre optique équivalent

Échantillon	Épaisseurs de silicium (nm)	
	mesure MEB	calcul MSTM
W	0	0
W14	120	100
W17	300	275
W15	360	380
W12	680	—
W10	1 000	—

3.3.3 Optimisation d'un revêtement absorbant à 1 064 nm de silicium sur tungstène

Le modèle validé expérimentalement a été appliqué à un cas d'optimisation de revêtement absorbant de silicium sur du tungstène. Il est désormais possible d'étudier l'évolution de la réflectance d'une poudre en fonction de l'épaisseur de silicium déposé à une longueur d'onde fixée ; dans notre cas égale à 1 064 nm (longueur d'onde des lasers des équipements 3D de type LBM).

Le graphique de la figure 3.11 montre cette évolution sur une particule de 4 μm de rayon². Les épaisseurs des différents échantillons de poudre ainsi que les réflectances correspondantes sont superposées au graphique pour localiser à partir de l'épaisseur de silicium les spectres de la figure 3.10 à une longueur d'onde fixée (traits bleus).

À partir de ce graphique, on constate qu'il existe des épaisseurs de silicium optimales à intervalles réguliers de 150 nm (traits verts) qui permettent de minimiser la diffusion par la particule, et donc de maximiser son absorption. Pour faciliter la fabrication des revêtements d'étude, deux échantillons plans ont été réalisés sur des *wafers* pour valider ces épaisseurs optimales. Pour cela, une première couche de tungstène de 300 nm a été réalisée par dépôt physique en phase vapeur (PVD) sur le *wafers* et par la suite deux épaisseurs de 50 nm et 200 nm de silicium ont été faites par CVD. L'empilement réalisé est schématisé sur la figure 3.12.

Le contrôle de l'épaisseur de silicium s'est fait de deux façons différentes, la première à l'aide un profilomètre mécanique, sensible à l'échelle du nanomètre (figure 3.13), et la seconde par microscopie électronique à balayage (figure 3.14).

La mesure réalisée à partir du profilomètre, méthode la plus sensible à cette échelle, donne une épaisseur de silicium de 48 ± 3 nm et 197 ± 4 nm. Les mesures réalisées au MEB donnent sensiblement les mêmes valeurs.

2. Comme pour la section précédente, on s'autorise à travailler sur des particules plus fines que celles utilisées en fabrication additive pour tenir compte des limites du modèle.

3.3. VALIDATION DU LOGICIEL SUR UNE POUDRE EXPÉRIMENTALE DE RÉFÉRENCE

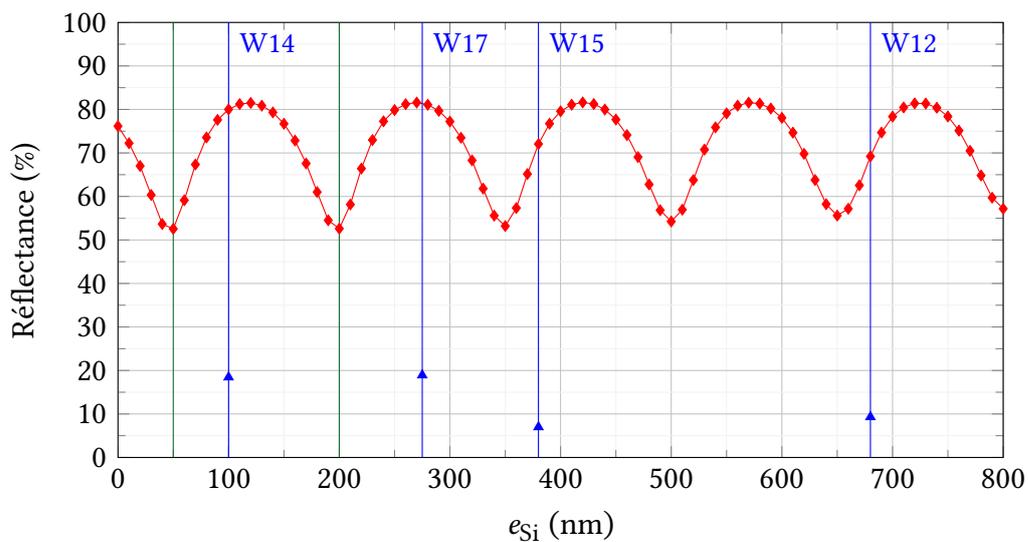


FIGURE 3.11 – Évolution de la réflectance théorique d'une particule cœur/coquille de tungstène en fonction de l'épaisseur de silicium déposé

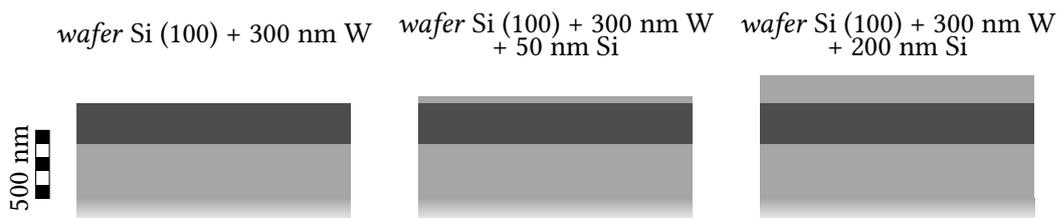


FIGURE 3.12 – Schéma des revêtements silicium sur tungstène sur *wafer*

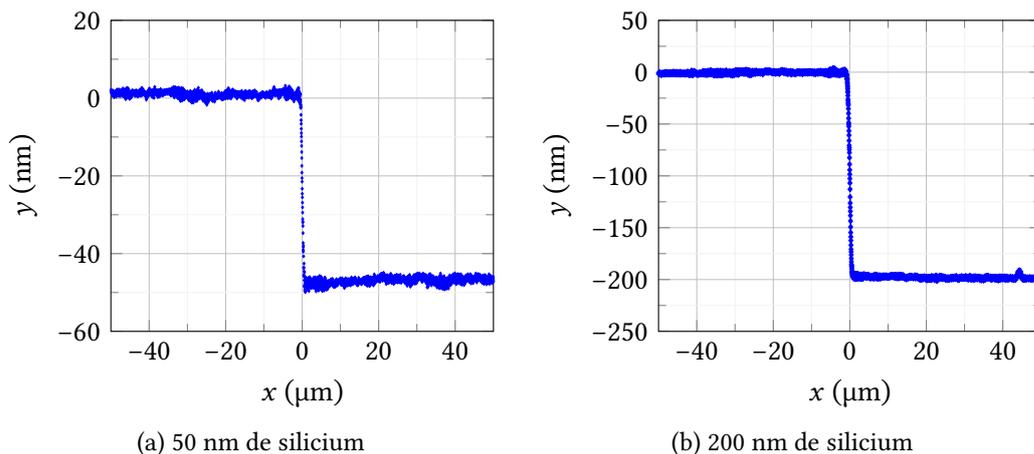


FIGURE 3.13 – Profil de l'épaisseur de silicium déposé sur la couche de tungstène

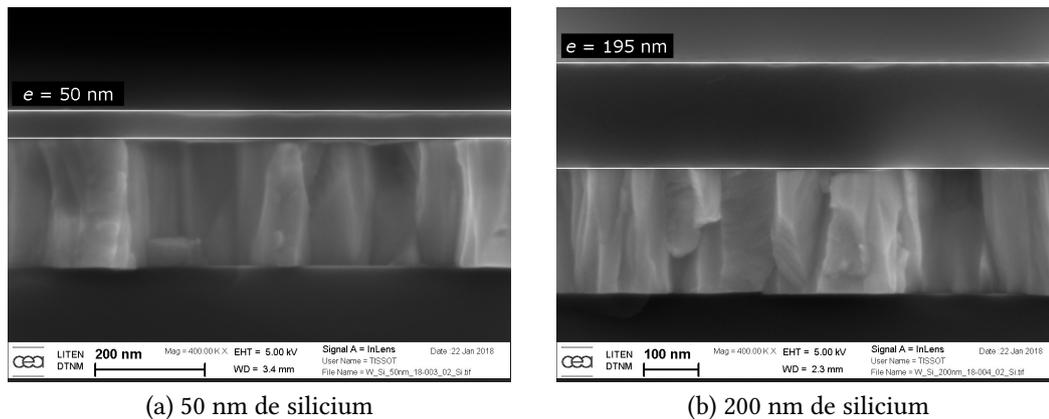


FIGURE 3.14 – Image MEB des couches déposées de W et de Si sur le *wafer*

Comme le montre le graphique de la figure 3.15, les spectres de réflectivité optique mesurés sur les deux échantillons sont très proches de ceux obtenus théoriquement. On valide par ailleurs, une absorption proche de 100 % à la longueur d'onde souhaitée (1 064 nm).

Les courbes théoriques ont été obtenues à partir de *fit* réalisés sur les courbes expérimentales à partir du logiciel Optilayer. Les écarts existants d'intensité entre les courbes théoriques et expérimentales sont attribués à des écarts de l'indice optique qui peut être influencé par la composition chimique du dépôt de silicium ou encore la présence d'oxyde de silicium à la surface de l'échantillon. L'inhomogénéité de l'épaisseur de silicium sur la zone d'analyse du spectrophotomètre peut aussi être une source de dérive du spectre optique de la surface par rapport au spectre théorique.

La différence importante des réflectances que l'on observe sur les spectres expérimentaux des poudres et des *wafers* est liée à la géométrie de la surface du revêtement. En effet, sur une surface parfaitement plane, tous les faisceaux optiques rencontrent un revêtement de même épaisseur comme schématisé sur la figure 3.16a. Par conséquent les interférences sont exclusivement destructives et l'absorption est donc maximale comme on peut le voir sur le graphique 3.15 à 1 064 nm. Dans le cas de particules sphériques, selon l'angle d'attaque du faisceau incident et le point d'incidence, l'épaisseur de revêtement traversée varie comme schématisé dans la figure 3.16b. De fait, les interférences sont destructives seulement sur une certaine surface de la particule, cas du rayon (1). Lorsque le faisceau est incident sur un plan différent de la particule, l'angle change alors et va alors interférer à d'autres longueurs d'onde, cas du rayon (2). Une troisième situation est aussi possible dans le cas où le faisceau traverse seulement le revêtement sans rencontrer la particule en-dessous, ici le faisceau est seulement dévié et ressort de la particule, cas du rayon (3); celui-ci sera considéré comme de la simple diffusion.

3.3. VALIDATION DU LOGICIEL SUR UNE POUDRE EXPÉRIMENTALE DE RÉFÉRENCE

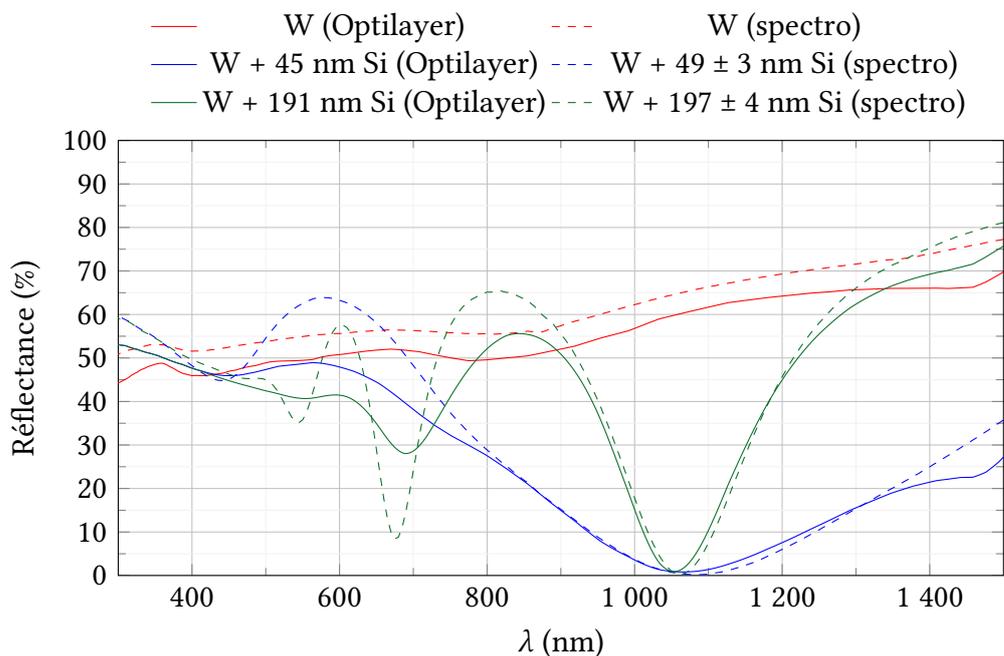


FIGURE 3.15 – Spectres expérimentaux et théoriques d'un revêtement plan de silicium sur tungstène

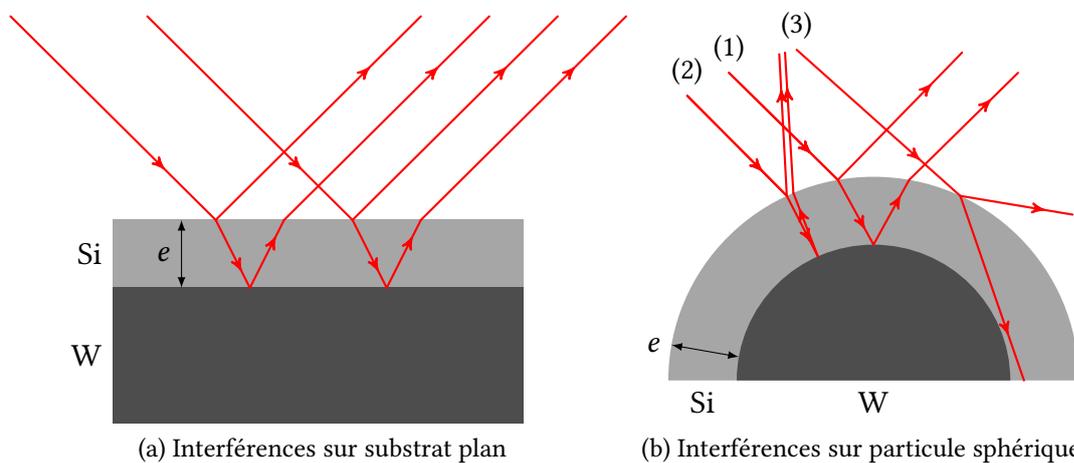


FIGURE 3.16 – Schéma des interférences optiques de revêtements sur surface plane et particule sphérique

3.3.4 Conclusion

À partir du modèle théorique identifié dans la section 3.2, une étude comparative avec une poudre de référence a été réalisée pour permettre de valider le modèle sur un cas réel. Pour cela, une poudre de tungstène revêtue de différentes épaisseurs de silicium a permis de comparer les spectres de réflectance optique expérimentaux et théoriques obtenus par MSTM. Dans un second temps, en optimisant l'épaisseur de silicium déposé, il a été possible de maximiser l'absorption de la particule à la longueur d'onde souhaitée. Un revêtement similaire sur un *wafer* de silicium constitué d'une couche de tungstène et d'une couche de silicium à deux épaisseurs optimales, 50 et 200 nm, a permis de valider le modèle en obtenant une absorption proche de 100 %.

3.4 Optimisation d'un revêtement absorbant sur une particule d'aluminium

3.4.1 Objectifs

La problématique posée au début de ce chapitre était d'identifier et de réaliser des revêtements absorbants sur des poudres d'aluminium. Un modèle théorique permettant de trouver des configurations maximisant l'absorption optique d'une particule en fonction de l'indice et de l'épaisseur du matériau à déposer a été identifié. Celui-ci a ensuite été validé expérimentalement sur un matériau de référence (ici du silicium déposé sur du tungstène). Il est désormais possible de l'appliquer à une poudre d'aluminium afin de trouver une configuration optimale pour répondre à la problématique posée en début de ces travaux. Une étude équivalente à celle réalisée sur des poudres de tungstène a été mise en œuvre sur des poudres d'aluminium pur afin de définir un revêtement absorbant optimal par dépôt de silicium à la surface des particules.

3.4.2 Modélisation d'un revêtement de silicium sur une poudre d'aluminium

À partir de la même méthodologie utilisée dans la section 3.3.3, il est possible d'identifier certaines configurations maximisant l'absorption en faisant varier l'épaisseur de silicium sur une particule d'aluminium de $4\ \mu\text{m}$ à une longueur d'onde fixe (ici $1\ 064\ \text{nm}$). Le graphique de la figure 3.17 obtenu par l'intermédiaire de MSTM permet d'identifier trois épaisseurs optimales de silicium à 60, 215 et 370 nm.

Une fois l'épaisseur du revêtement sur la particule connue, il est également possible de remonter à la masse de matière ajoutée à l'alliage afin de déterminer, au final, la composition théorique de l'alliage Al-Si. Le volume de la particule — V_p —, du revêtement — V_c — ainsi que le volume total — V_t — se déterminent par les relations

3.4. OPTIMISATION D'UN REVÊTEMENT ABSORBANT SUR UNE PARTICULE D'ALUMINIUM

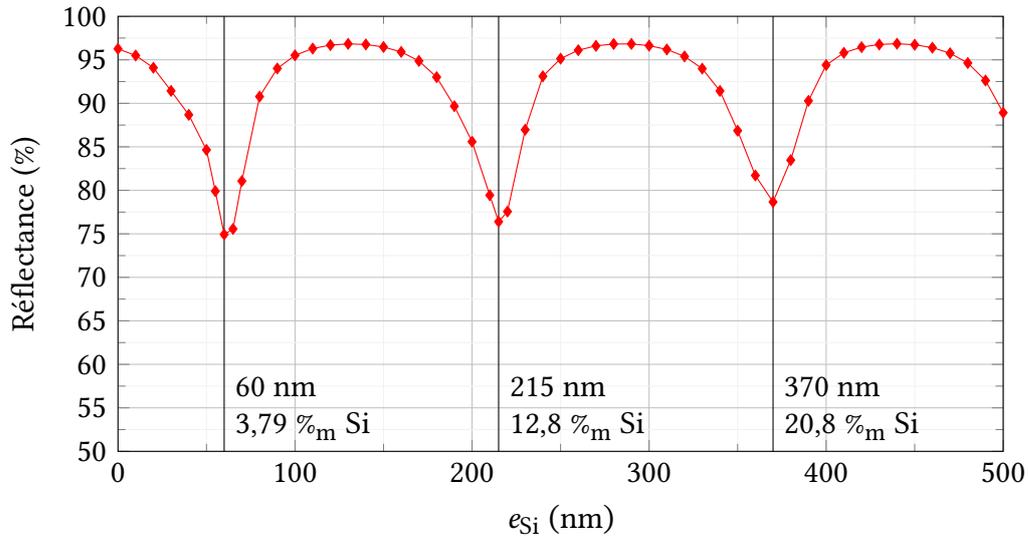


FIGURE 3.17 – Évolution de la réflectance théorique d'une particule cœur/coquille d'aluminium en fonction de l'épaisseur de silicium déposé

suivantes. Ici, r_p et r_t correspondent respectivement au rayon de la particule et au rayon total (particule plus l'épaisseur de revêtement).

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r_p^3 \quad (3.6)$$

$$V_t = \frac{4}{3}\pi r_t^3 \quad (3.7)$$

$$V_c = \frac{4}{3}\pi (r_t^3 - r_p^3) \quad (3.8)$$

Les masses de la particule et de la coquille — m_p et m_c — s'obtiennent alors à partir des équations 3.9 et 3.10, où ρ_p et ρ_c sont respectivement la masse volumique du matériau de la particule et de la coquille.

$$m_p = \frac{4}{3}\pi \rho_p r_p^3 \quad (3.9)$$

$$m_c = \frac{4}{3}\pi \rho_c (r_t^3 - r_p^3) \quad (3.10)$$

La fraction massique du matériau apporté dans le revêtement — C_m — se calcule donc par l'intermédiaire de la relation 3.12.

$$C_m = \frac{m_c}{m_c + m_p} \quad (3.11)$$

$$C_m = \frac{\rho_c (r_t^3 - r_p^3)}{\rho_c (r_t^3 - r_p^3) + \rho_p r_p^3} \quad (3.12)$$

En utilisant cette relation, les valeurs obtenues sont respectivement de 3,79 %_m, 12,8 %_m et 20,8 %_m dans le cas d'une particule de 4 µm de rayon. Il est à noter que pour le deuxième pic d'absorption, la concentration massique de silicium ajoutée correspond par ailleurs à la composition de l'alliage de fonderie AlSi12.

Dans le cas où la poudre utilisée présente une distribution granulométrique (typiquement entre 10 et 50 µm en LBM), la masse de silicium ajouté sera différente par rapport à la situation précédente du fait de la variation du volume de la particule très importante quand le rayon augmente (proportionnel à r^3). Une méthode de calcul du pourcentage massique approximatif du matériau ajouté consiste à utiliser les mesures expérimentales granulométriques de la poudre utilisée. Le tableau 3.2 montre le calcul de C_m en fonction du rayon équivalent ainsi que la fraction en nombre de chaque plage – f_n – pour calculer le pourcentage de silicium à partir d'un revêtement de 215 nm d'épaisseur. La moyenne finale de cette concentration est alors 0,328 %_m de silicium ; soit une concentration très inférieure à celle obtenue dans le cadre d'une poudre monomodale de rayon 4 µm.

On peut donc considérer que pour des poudres de granulométrie classique en fabrication additive, la composition chimique de l'alliage n'est pas significativement impactée par la structuration. Il sera alors possible de comparer plus facilement l'impact du gain en absorption optique apporté par le revêtement par rapport à la poudre initiale lors du procédé de fabrication.

3.4.3 Perspectives

Le revêtement identifié dans la section précédent est en en cours de réalisation sur une poudre d'aluminium pur dans le but de confirmer le gain d'absorption optique.

3.4.3.1 Caractérisation de la poudre

Pour cela, une poudre d'aluminium de granulométrie caractérisée par un D_{10} égal à $20,2 \pm 1,0$ µm et un D_{90} de $47,4 \pm 2,5$ µm avec une médiane à $30,9 \pm 0,9$ µm a été utilisée pour réaliser un dépôt homogène de 215 nm de silicium par PVD (voir la distribution en volume et la courbe cumulée à la figure 3.18).

3.4. OPTIMISATION D'UN REVÊTEMENT ABSORBANT SUR UNE PARTICULE D'ALUMINIUM

TABLEAU 3.2 – Calcul du pourcentage massique de silicium à partir de la distribution granulométrique d'une poudre d'aluminium avec $e_{Si} = 0,215 \mu\text{m}$

r_p (μm)	r_t (μm)	f_n (%)	C_m (% _m)
5,371	5,586	0,060	0,006
6,166	6,381	1,830	0,156
7,080	7,295	6,200	0,465
8,129	8,344	11,450	0,752
9,333	9,548	15,820	0,910
10,716	10,931	17,540	0,883
12,303	12,518	16,290	0,717
14,126	14,341	12,900	0,496
16,219	16,434	8,750	0,294
18,621	18,836	5,090	0,149
21,380	21,595	2,530	0,065
24,548	24,763	1,060	0,024
28,184	28,399	0,370	0,007
32,360	32,575	0,090	0,002
37,154	37,369	0,020	0,000
Moyenne =			0,328

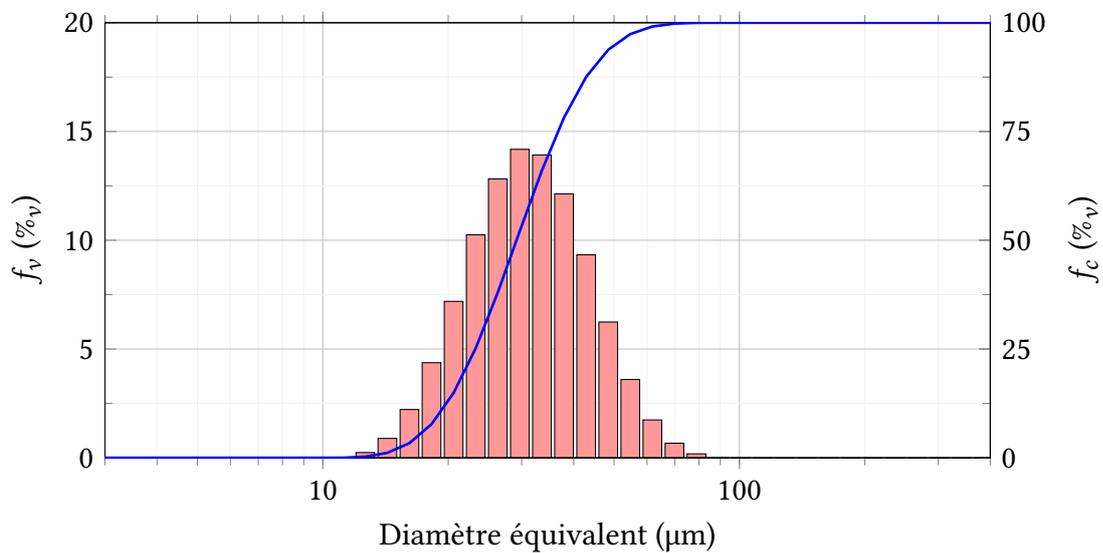


FIGURE 3.18 – Distribution granulométrique en volume de la poudre d'aluminium pur mesurée avec un granulomètre laser

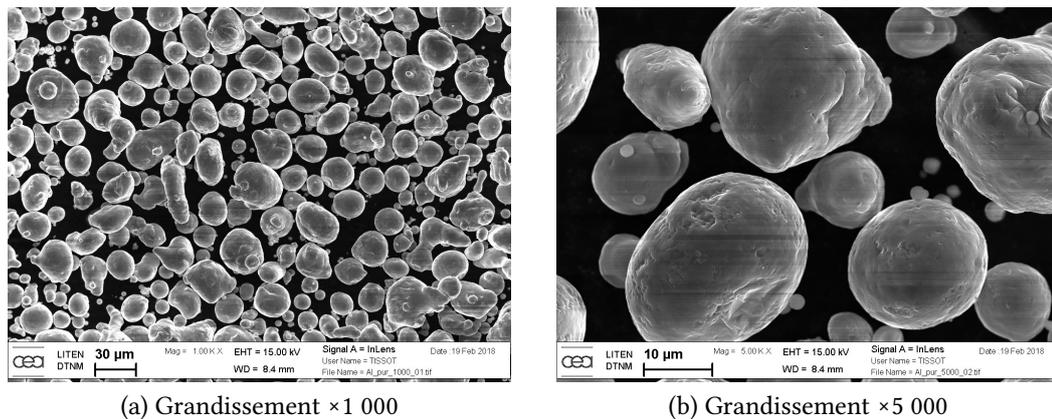


FIGURE 3.19 – Images MEB de la poudre d'aluminium pur

Les images MEB de la figure 3.19 de la poudre montrent une poudre relativement sphérique avec quelques particules allongées. La présence de quelques particules soudées est aussi visible.

3.4.3.2 Identification du procédé de dépôt du revêtement

Le choix de la PVD a été privilégié dans ce cas du fait de la faisabilité du procédé sur de l'aluminium à basse température. Le procédé de CVD ne permet pas de déposer du silicium pur à des basses températures et il n'est pas possible de mettre en solution du silicium pour le déposer par *electroless*.

3.5 Discussion

3.5.1 Influence de la taille de la particule sur la réflectivité

Les poudres utilisées couramment en fabrication additive, et plus particulièrement avec le procédé LBM, ont souvent une distribution granulométrique suivant une loi log-normale dans le cas présent entre 10 et 50 μm de D_{10} et D_{90} avec un D_{50} de l'ordre de 20 μm . La poudre de tungstène utilisée ici pour valider le modèle théorique a quant à elle une granulométrie comprise entre 48 et 110 μm . La figure 3.20 montre la distribution granulométrique en volume en fonction de la taille des particules de cette poudre.

Les spectres de réflectivité calculés *via* MSTM présentés jusqu'à maintenant sont réalisés sur une particule sphérique unique de 4 μm de rayon. En effet, la théorie sur laquelle est basé le modèle est la théorie de Mie qui correspond à la plage de diamètre d'une particule proche de la longueur d'onde du rayonnement incident. La limite haute

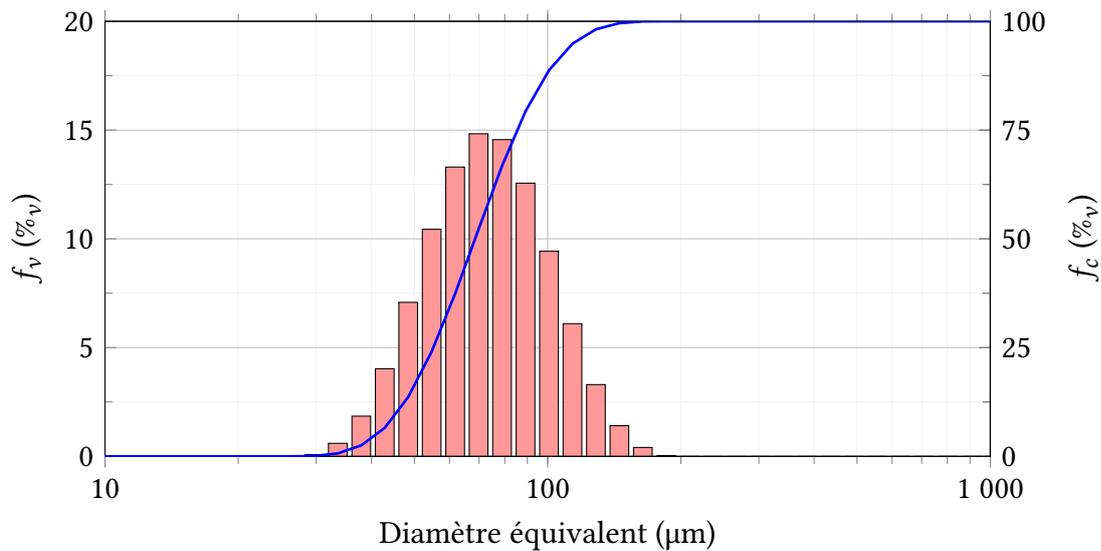


FIGURE 3.20 – Distribution granulométrique de la poudre de tungstène

de diamètre dans les plages de longueurs d'onde étudiées ici est de $4 \mu\text{m}$. Au delà, le modèle ne peut plus calculer les valeurs des efficacités. Le régime adapté à des granulométries plus importantes correspond au régime géométrique. Comme présenté dans la section 3.1.2, la taille de la particule n'influence plus les propriétés de diffusion et d'absorption de la lumière incidente et on peut considérer que les résultats obtenus avec des particules de $4 \mu\text{m}$ sont transposables.

Pour démontrer ce phénomène, et plus précisément dans le cas d'une particule de tungstène sans revêtement sous un rayonnement de 1064 nm , la variation des efficacités en fonction du rayon a été étudiée à l'aide de MSTM. Le graphique 3.21a obtenu *via* MiePlot montre l'évolution des efficacités d'extinction, de diffusion et d'absorption en fonction du rayon de la particule. L'évolution de P_{sca} en fonction de r alors obtenue en figure 3.21b montre que la réflectance de la particule tend vers une asymptote proche de la valeur calculée pour un rayon de $4 \mu\text{m}$. Par conséquent, même si les particules modélisées sont bien plus petites que celles des poudres étudiées, les propriétés optiques globales ne sont pas significativement différentes.

3.5.2 Influence du nombre de particules sur la réflectance globale du lit

Une différence importante entre les spectres obtenus expérimentalement sur un lit de poudre et les spectres calculés théoriquement *via* MSTM sur une seule particule réside dans l'intensité diffuse. En effet, pour une même longueur d'onde, un écart d'environ 60 % est constaté (figure 3.10).

Afin d'expliquer cette différence, nous avons cherché à comprendre l'impact qu'a

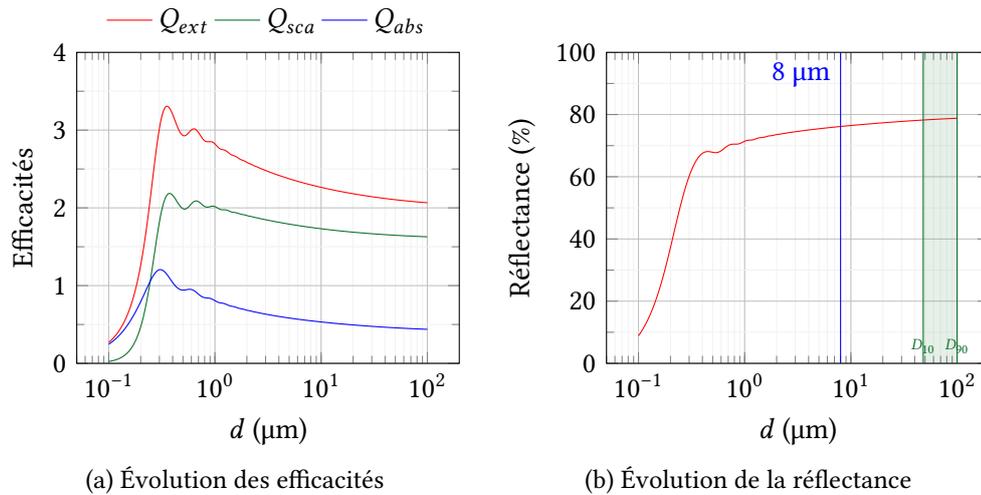


FIGURE 3.21 – Évolution des propriétés optiques d'une particule de tungstène en fonction du rayon

le nombre de particules sur la diffusion globale.

Pour cela, plusieurs lits de poudre de granulométrie monomodale de $4 \mu\text{m}$ de rayon ont été modélisés. En tout, trois lits de 80, 339 et 601 particules ont été utilisés pour la suite des travaux. La distribution de particules sous forme de lits de poudres est réalisée par la méthode des éléments discrets (DEM) obtenue aléatoirement *via* le logiciel libre LMGC90 [22]. La figure 3.22 montre le lit de 601 particules³.

Comme présenté dans la section 3.2.1.3, le modèle MSTM permet de calculer les efficacités d'un ensemble de particules. Le résultat donne les efficacités de chaque particule prise individuellement ainsi que les efficacités globales de toutes les particules réunies. Par conséquent, il est possible, à partir des différents lits générés, de voir l'évolution des efficacités en fonction du nombre de particules. Le graphique de la figure 3.23 montre l'évolution des spectres en longueur d'onde de 1 particule, 80, 339, 601 et enfin un lit de poudre expérimental regroupant des dizaines de milliers de particules.

On constate que lorsque le nombre de particules augmente, la réflectivité globale du lit diminue de quelques pour-cents. Cela est dû principalement à des phénomènes de diffusion et de réabsorption successifs d'une particule à une autre augmentant alors le nombre d'interactions (voir figure 3.24 [134]). Par conséquent, une fois qu'un photon « entre » dans le lit de poudre, il a beaucoup moins de chances de pouvoir en sortir ce qui augmentera la probabilité qu'il soit absorbé par une autre particule.

Jusqu'ici, une onde plane était utilisée pour calculer la réflectance d'un lit de poudre. Pour obtenir des résultats plus proches de la réalité, il est possible d'utiliser un rayon-

3. Pour une lisibilité optimale des schémas 3D de lits de poudre, les échelles sur les trois axes ont été fixées différemment pour visualiser des sphères.

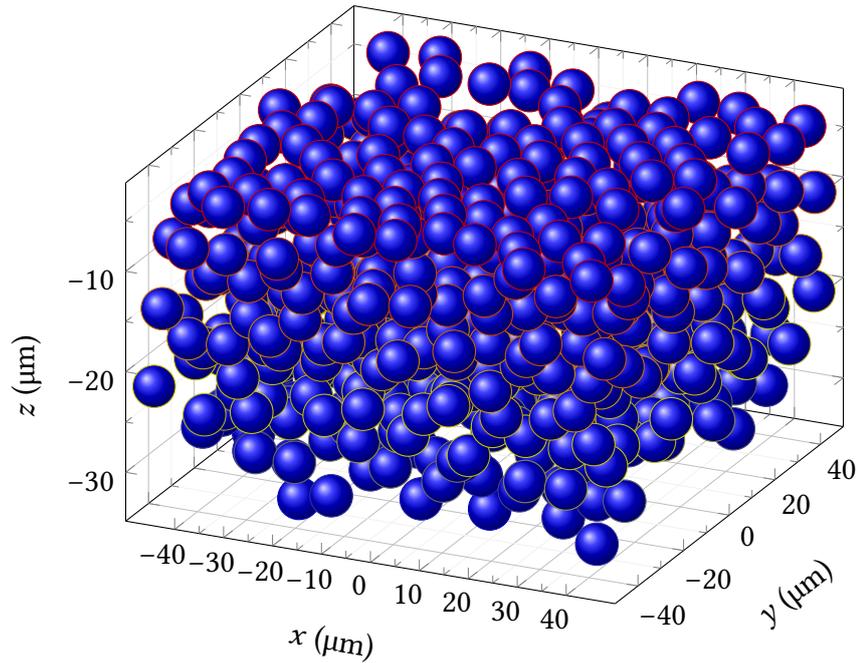


FIGURE 3.22 – Lit de 601 particules (DEM)

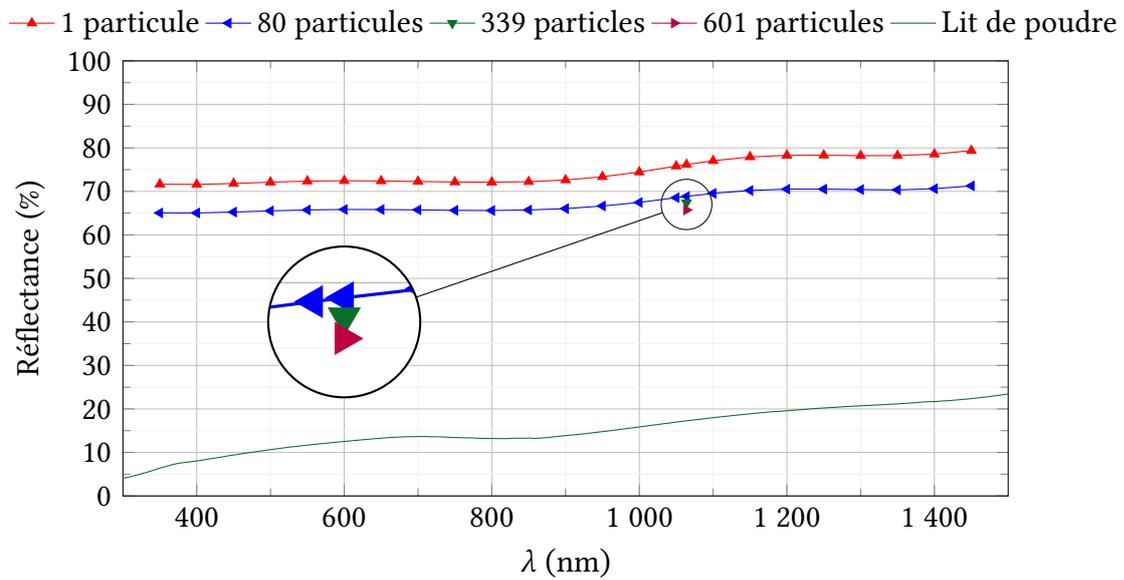


FIGURE 3.23 – Évolution de la réflectance d'un lit de poudre en fonction du nombre de particules

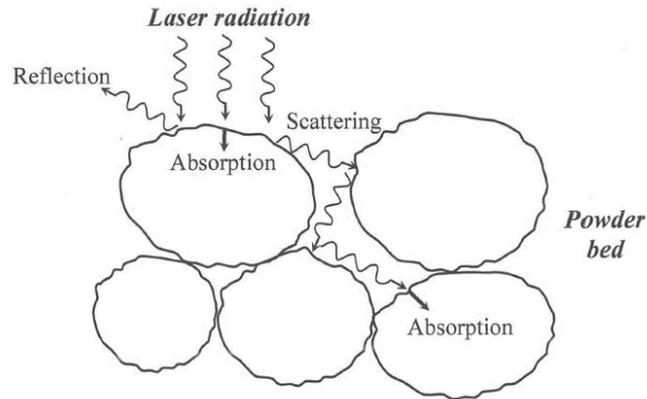


FIGURE 3.24 – Mécanisme d'interaction entre un faisceau laser et un lit de poudre [134]

nement incident gaussien défini par l'équation 3.13.

$$\psi(x, y, z = 0, t) = \psi_0 \exp(-i\omega t) \exp\left(\frac{-r^2}{\omega_0^2}\right) \quad (3.13)$$

Où :

- ψ : amplitude de l'onde
- $r = \sqrt{x^2 + y^2}$
- ω_0 : largeur du faisceau
- ω : pulsation

Le paramètre adimensionnel utilisé dans MSTM pour définir la largeur de l'onde gaussienne est C_B défini par la relation 3.14. [68]

$$C_B = \frac{1}{k\omega_0} \quad (3.14)$$

Avec k correspondant au nombre d'onde égal à $\frac{2\pi}{\lambda}$ (en m^{-1}) et ω_0 la largeur du faisceau. Si $C_B = 0$, l'onde a donc une largeur infinie et correspond donc à une onde plane.

La largeur du faisceau se définit donc par la relation 3.15.

$$\omega_0 = \frac{\lambda}{2\pi C_B} \quad (3.15)$$

Pour une valeur de C_B égale à 0,005 6, la largeur du faisceau par rapport au centre ω_0 est donc d'environ 30,2 μm , donc un diamètre de 60,5 μm . Ce diamètre s'apparente aux tailles typiques des faisceaux lasers utilisés en fabrication additive. Dans la surface définie par un rayon de ω_0 , l'énergie représente 86 % du faisceau total. La figure 3.25

TABLEAU 3.3 – Évolution de la réflectance d'un lit de poudre en fonction de la taille du spot gaussien

Diamètre de spot [μm]	∞ (onde plane)	3,4	17	32,8	60,4
Réflectance [%]	65,73	67,58	64,72	63,68	63,56

montre la zone d'interaction du lit avec le rayonnement incident représenté par la valeur de Q_{ext} sur le lit de 601 particules pour une onde plane et une onde gaussienne.

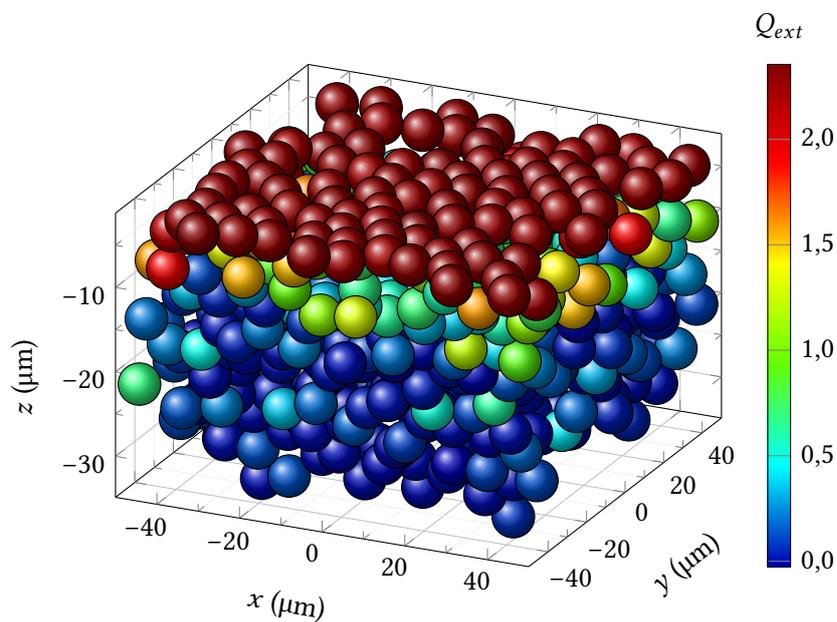
Dans le second cas, seules les particules du centre du lit interagissent avec la source de lumière incidente. Par conséquent, la mesure de la diffusion du lit ne se fait plus que dans la direction z , la lumière diffusée selon x et y est alors absorbée par les autres particules adjacentes. Le tableau 3.3 montre les valeurs de réflectance du lit de 601 particules avec différentes tailles de faisceau incident.

Ces différentes valeurs montrent que lorsque la taille du spot augmente, la réflectance du lit diminue légèrement. La valeur dans le cas d'un spot de $3,4 \mu\text{m}$ qui est plus élevée s'explique par le fait que le spot a la même taille qu'une particule. Par conséquent, la diffusion du lit se réduit à celle d'une particule seule, d'où une augmentation de la réflectance : les phénomènes de diffusion et réabsorption présentés dans la figure 3.24 n'ont alors plus lieu. On constate aussi que la réflectance du lit n'évolue plus en fonction de la taille de spot quand celui-ci devient grand. Cela peut s'expliquer par le fait que le lit sous le spot de lumière incident est statistiquement identique et aléatoire, quel que soit le diamètre de la gaussienne. De fait, il n'existe plus de phénomène local spécifique à l'influence de certaines particules sur la réflectivité comme montré dans les travaux de TAN et coll. [111] par un modèle de lancé de rayons, figure 3.26 ; le lit présente alors une réflectivité moyenne constante.

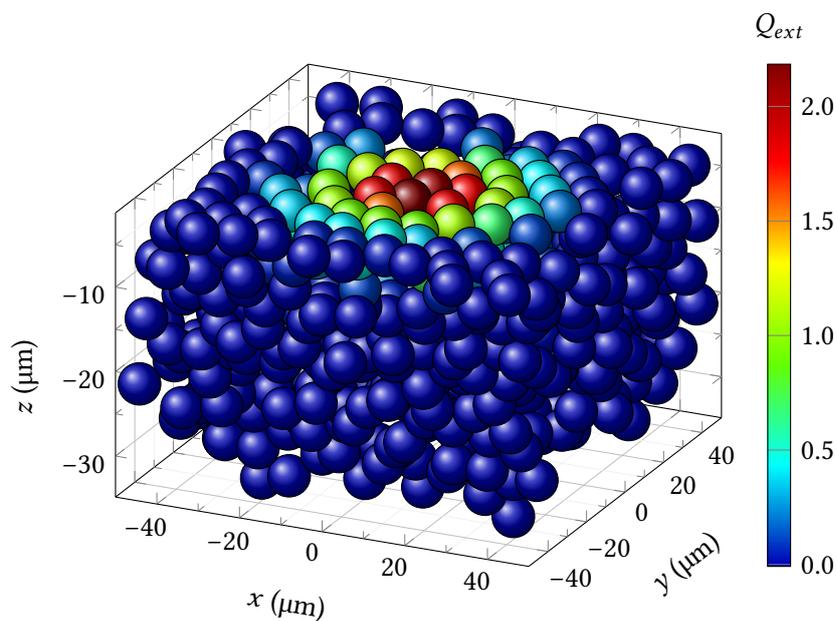
3.5.3 Profondeur d'interaction de la lumière dans un lit de poudre

Les efficacités de chaque particule étant données par MSTM, il est possible de déterminer précisément la profondeur d'interaction de la lumière incidente avec le lit de poudre. Les deux graphiques 3.27a et 3.27b montrent l'évolution de l'efficacité d'extinction Q_{ext} du lit de 601 particules selon les projections $(x; z)$ et $(y; z)$ dans le cas d'un rayonnement plan. La première couche de particules a une efficacité d'extinction maximale proche de 2,5, la seconde couche d'environ $10 \mu\text{m}$ selon l'axe z vers 1,5. Les couches plus profondes présentent une efficacité d'extinction proche de zéro. On peut donc en déduire que seules les trois premières couches du lit de poudre interagissent significativement avec le rayonnement. Le graphique de la figure 3.27c qui montre la variation de Q_{ext} en fonction de z confirme que les particules, au-delà de la troisième couche, ne reçoivent presque plus de lumière : $Q_{ext} \approx 0$.

Dans le cas d'un rayonnement gaussien ($2\omega_0 \approx 60 \mu\text{m}$), on retrouve le même profil d'interaction avec le lit. Les graphiques de la figure 3.28 montrent en effet l'évolution



(a) Onde plane



(b) Onde gaussienne de diamètre 60,4 μm

FIGURE 3.25 – Lit de 601 particules avec deux types de rayonnements incidents

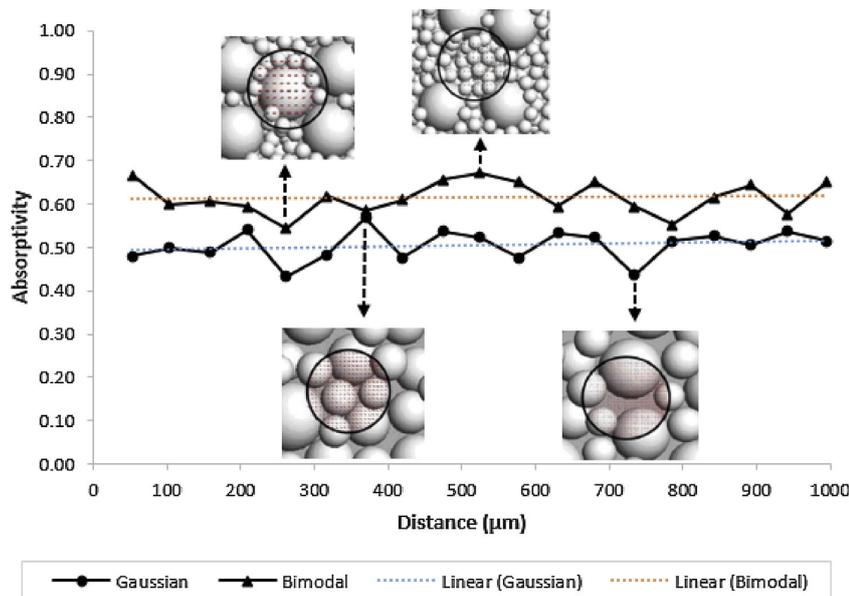


FIGURE 3.26 – Influence de la granulométrie d'une poudre sur les propriétés d'absorption d'un flux lumineux incident [111]

de l'efficacité d'extinction du lit de poudre avec un rayonnement gaussien selon différentes projections. Sur les graphiques 3.28a et 3.28b, les gaussiennes bleue, cyan et verte schématisées correspondent respectivement aux trois premières couches du lit. La figure 3.28c montre l'évolution de Q_{ext} en fonction de z de la même façon que la figure 3.27c dans le cas d'une onde plane. Le code couleur de chaque point correspond à la valeur absolue de x pour visualiser l'évolution dans un second axe du lit. De cette façon, lorsqu'on s'éloigne du point $(0; 0; 0)$ du lit, l'efficacité d'extinction baisse de façon importante.

3.5.4 Source d'écart entre les courbes théoriques et expérimentales

Les différents spectres théoriques obtenus par l'intermédiaire de MSTM montrent un écart conséquent en matière d'intensité de flux lumineux diffusé par rapport aux mesures expérimentales réalisées sur les poudres de référence comme présenté à la figure 3.10. Il existe plusieurs explications permettant de justifier ces écarts.

Tout d'abord, le nombre de particules utilisées sur le modèle théorique est très inférieur à celui du cas expérimental (la cuve du spectrophotomètre lors de la mesure). Il a été montré ici que la proportion de lumière diffusée entre 1 et 600 particules s'abaisse de 16,6 %. En considérant le nombre de particules interagissant avec la source lumineuse du spectrophotomètre à plusieurs dizaines de milliers avec une surface d'interaction approximativement égale à deux centimètres carrés, il est possible de suppo-

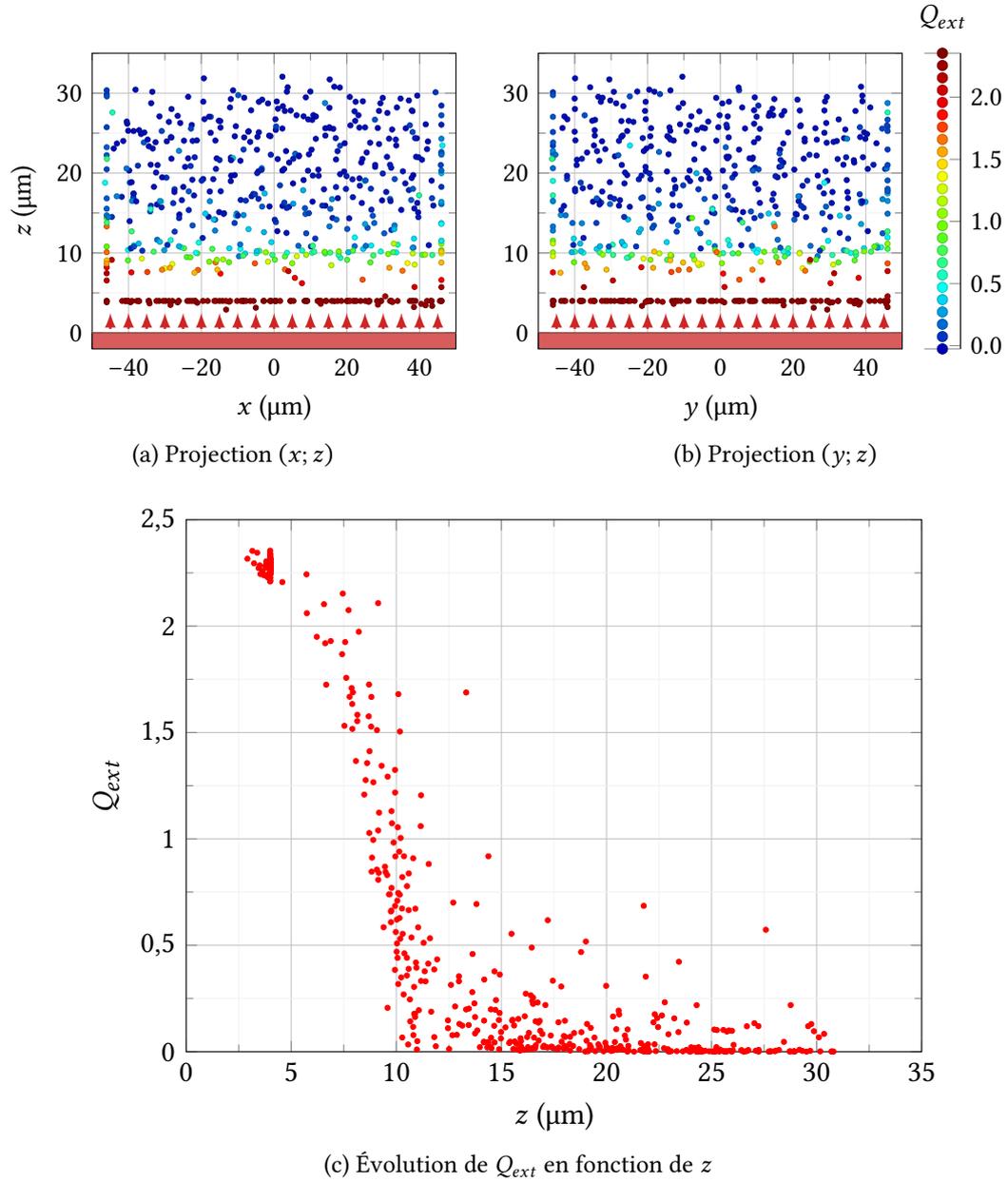
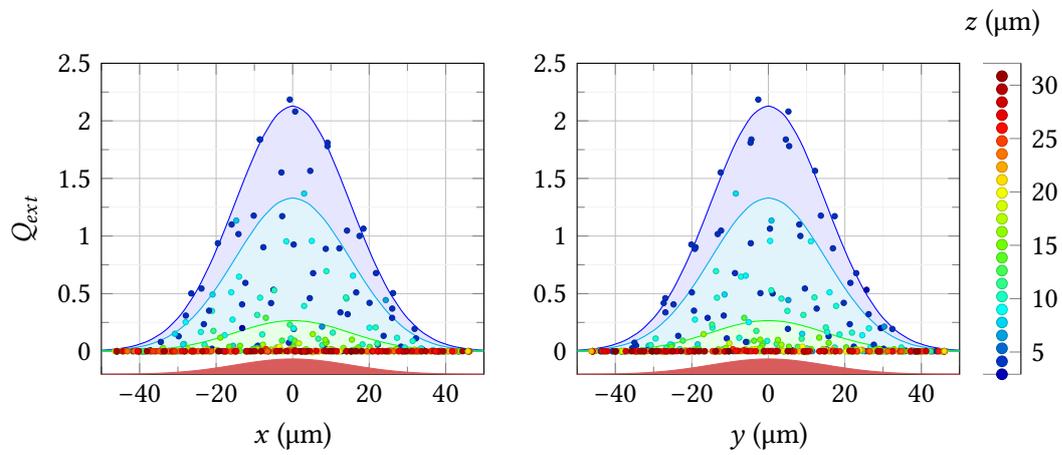
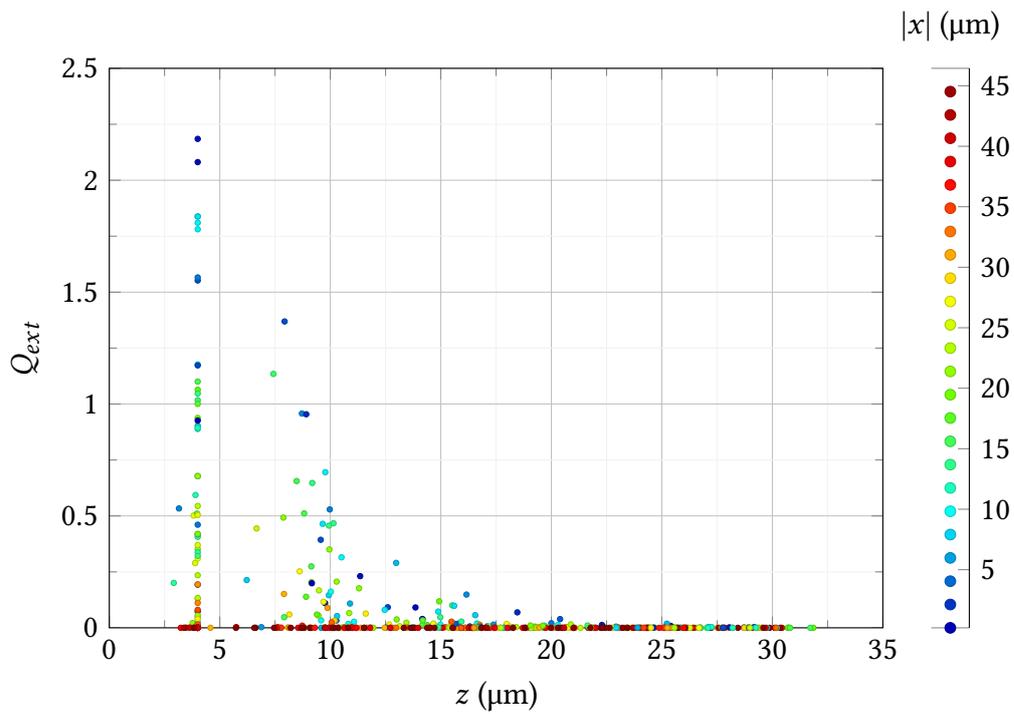


FIGURE 3.27 – Évolution de Q_{ext} en fonction de la position des particules de lit de poudre dans le cas d'une onde plane incidente

(a) Évolution de Q_{ext} en fonction de x (b) Évolution de Q_{ext} en fonction de y (c) Évolution de Q_{ext} en fonction de z FIGURE 3.28 – Évolution de Q_{ext} en fonction de la position des particules de lit de poudre dans le cas d'une onde gaussienne incidente ($2\omega_0 \approx 60 \mu\text{m}$)

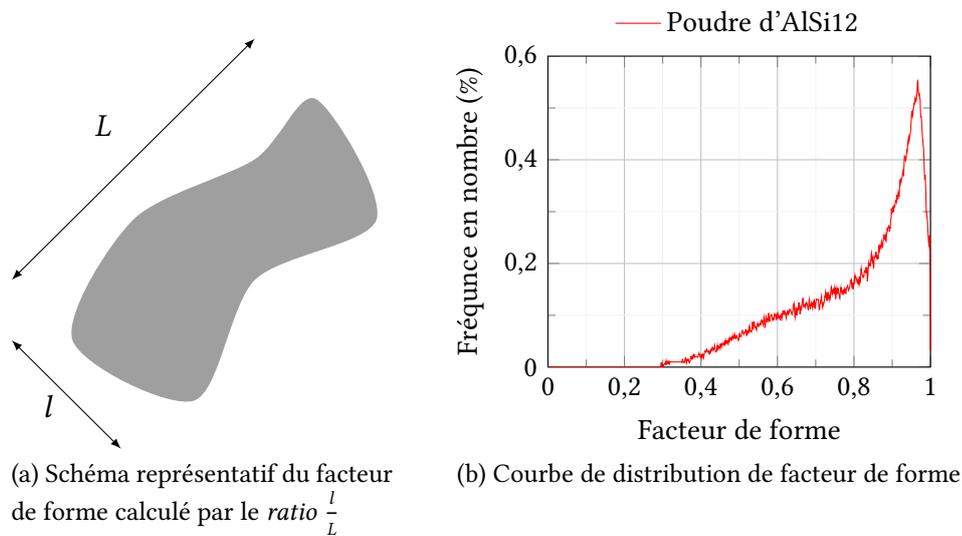


FIGURE 3.29 – Distribution en nombre du facteur de forme d'une poudre d'AlSi12 atomisée à l'eau

ser que cela puisse augmenter l'absorption globale du lit de poudre. Cependant, cette origine ne peut expliquer exclusivement une telle différence comme le montrent le graphique 3.23 et le tableau 3.3 avec une évolution de plus en plus faible lorsque le nombre de particules augmente ou quand la taille du spot augmente.

Une autre explication réside dans la morphologie des poudres. Le modèle MSTM ne considère que des particules parfaitement sphériques et, dans le cas de ces travaux, une distribution monomodale. De plus, la théorie utilisée, théorie de Mie, ne fonctionne que dans une plage de diamètre proche de la longueur d'onde d'où l'utilisation de particules de 8 μm de diamètre dans ces travaux. Dans le cas des poudres utilisées en fabrication additive, la granulométrie varie généralement entre 10 et 45 μm de diamètre et la sphéricité des particules, mesurée par l'intermédiaire du facteur de forme (représenté en figure 3.29a), a une valeur médiane comprise entre 0,6 et 0,9 suivant les fournisseurs ou la méthode d'atomisation du métal (eau ou gaz). La figure 3.29b montre par exemple une distribution de facteur de forme des particules d'une poudre d'AlSi12 atomisée à l'eau. On peut voir qu'une proportion importante de la poudre a un facteur de forme compris entre 0,6 et 0,8.

Enfin, dans le cas des poudres de tungstène utilisées ici, les particules n'ont pas une forme sphérique mais présentent des facettes planes comme le montrent les deux photos de la figure 3.30 de la poudre de tungstène pure (sans revêtement de silicium).

Afin de montrer l'effet de la morphologie et de la granulométrie des poudres sur leurs propriétés optiques, trois poudres d'acier inoxydable 316L issues de différentes

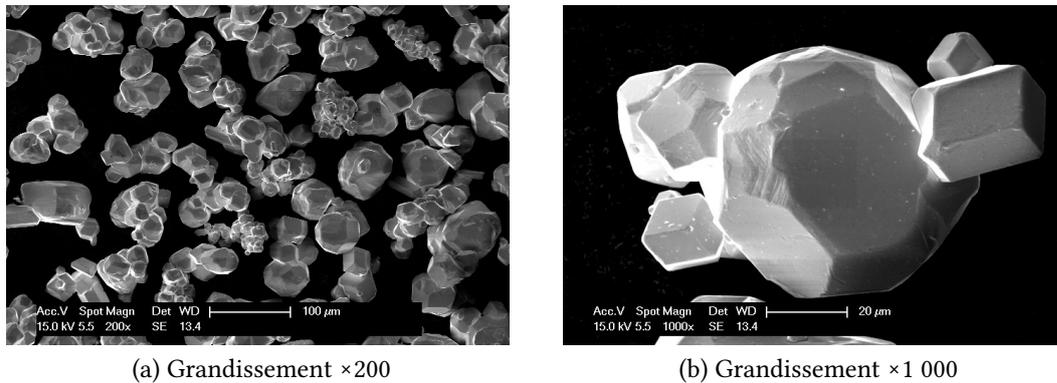


FIGURE 3.30 – Particules de tungstène pur

TABLEAU 3.4 – Paramètres granulométriques et morphologiques des trois poudres de 316L étudiées

	méthode d'atomisation	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]	facteur de forme
Poudre A	gaz	25,3	36,30	52,0	0,89
Poudre B	gaz	9,9	18,1	32,2	0,87
Poudre C	eau	19,0	34,0	59,6	0,67

méthode d'atomisation (eau ou gaz) ont été comparées. Le tableau 3.4 montre les différents paramètres granulométriques des poudres *via* le D_{10} , D_{50} et le D_{90} obtenus par granulométrie laser, ainsi que le paramètre de sphéricité par l'intermédiaire de la médiane du facteur de forme des particules mesurées, obtenu par morpho-granulométrie optique sur un échantillon de 80 000 particules.

La figure 3.31 montre les spectres de réflectance expérimentaux de ces trois poudres entre 300 et 1 500 nm. À noter que le décrochement des trois courbes vers 850 nm correspond à un artefact de l'appareil lié au changement du détecteur lors de la mesure.

Ce graphique permet de répondre à deux hypothèses présentées précédemment sur l'influence de la granulométrie et la morphologie des particules. Tout d'abord, la granulométrie (sur une plage de diamètres proche de celle des poudres utilisées en LBM) n'a aucun impact sur l'absorbance des poudres comme on peut le constater à partir des spectres de la poudre A et B ayant une distribution granulométrique différente. La seconde hypothèse liée à l'influence de la morphologie des poudres est aussi validée. En effet, la valeur de la réflectance de la poudre C, ayant un facteur de forme inférieur aux poudres A et B, et donc constituée de particules moins sphériques, est inférieure de 4 %.

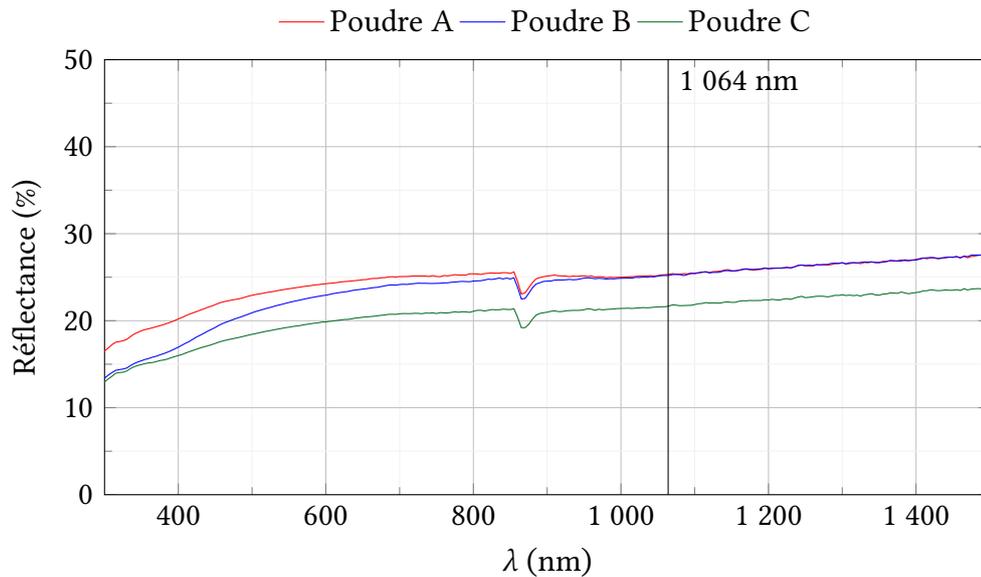


FIGURE 3.31 – Comparaison des spectres en réflectance de trois poudres de morphologie ou granulométrie différentes

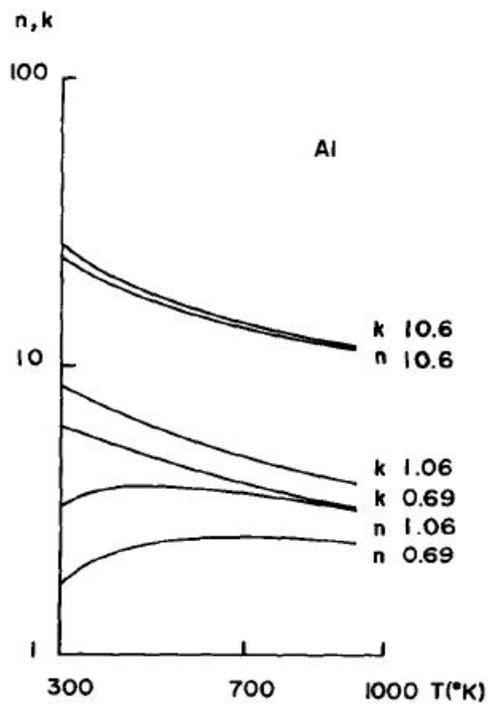
On peut donc en conclure qu'il existe bien une influence non négligeable de la morphologie des particules sur l'absorption d'un lit de poudre.

3.5.5 Variation des indices optiques avec la température

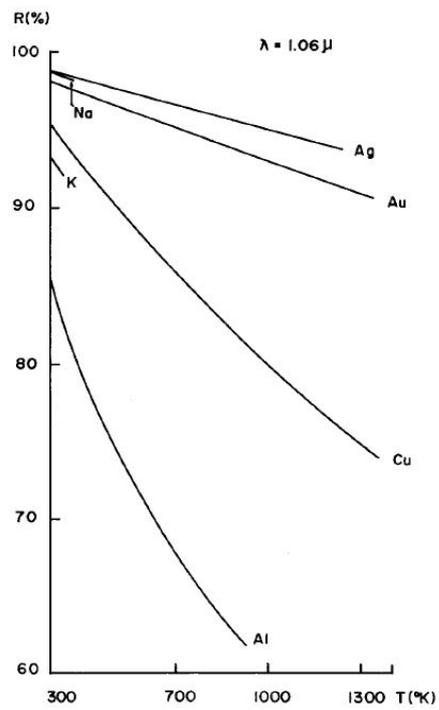
Tous les résultats théoriques et expérimentaux sont obtenus à température ambiante. En réalité, l'indice optique des matériaux varie avec la température.

Les travaux théoriques fondés sur le modèle de Drude et réalisés par UJIHARA [114] en 1972 sur la réflectivité des métaux à haute température montrent une variation des propriétés optiques de l'aluminium en fonction de la température (figure 3.32). On constate qu'à une longueur d'onde de 1,06 μm la composante réelle augmente avec la température et que la composante imaginaire baisse. Par conséquent, la réflectivité diminue avec la température à une longueur d'onde fixée.

Plus récemment, VUYE et coll. [119] ont étudié l'évolution des indices réels et imaginaires du silicium entre 20 °C et 450 °C sur une plage de longueur d'onde comprise entre 260 et 830 nm. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 3.33. On constate ici que les indices optiques ne changent pas notablement sur la plage de longueur d'onde étudiée. De plus, en extrapolant les courbes dans l'infrarouge proche il est possible de supposer que l'indice du silicium reste inchangé.



(a) Variation de l'indice optique de l'aluminium en fonction de la température à différentes longueurs d'onde



(b) Variation de la réflectivité optique de l'aluminium en fonction de la température à 1,06 μm

FIGURE 3.32 – Variation de l'indice optique et de la réflectivité de l'aluminium en fonction de la température [114]

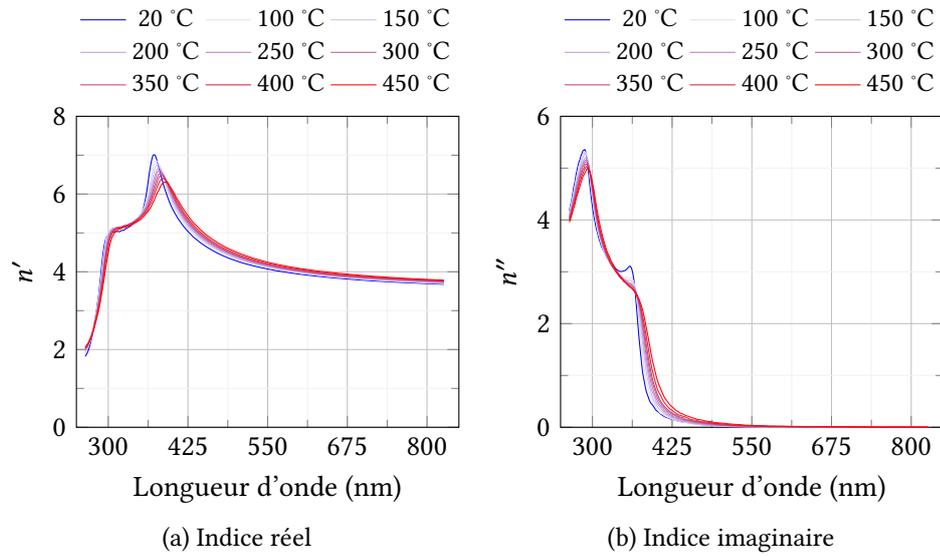


FIGURE 3.33 – Variation de l'indice optique du silicium entre 20 et 450 °C

Dans le cas des métaux, les travaux de MINISSALE et coll. [74] sur l'étude de l'évolution des propriétés d'absorption du tungstène dans le domaine visible et proche infrarouge ont montré une variation de l'absorption du métal importante en fonction de T comme le montre le graphique de la figure 3.34.

Les auteurs proposent dans leur cas les formules empiriques suivantes pour la variation de l'indice complexe du tungstène en fonction de la température. Ils précisent cependant que celles-ci ne sont valides que dans la plage de longueur d'onde comprise entre 500 et 1 050 nm et une plage de température entre 300 et 925 °C.

$$n'_{\lambda,T} = n'_0(\lambda) + n'_1(\lambda) \exp[-n'_2(\lambda) T] \quad (3.16)$$

$$n''_{\lambda,T} = n''_0(\lambda) + n''_1(\lambda) \exp[-n''_2(\lambda) T] \quad (3.17)$$

Pour conclure, faute de données existantes, précises ou plus récentes sur la variation de l'indice optique des différents matériaux utilisés ici ou, dans le cas du silicium, dans les plages de longueurs d'onde adaptées aux procédés 3D, il est à ce jour difficile de calculer et d'étudier la variation d'absorption des matériaux en fonction de la température de la poudre et des épaisseurs de revêtements. Dans le cas du silicium, il est toutefois possible de voir que l'indice varie de façon négligeable à 1 064 nm. Il est donc raisonnable de conclure que les propriétés optiques des poudres revêtues de silicium ne sont pas significativement impactées par une variation de la température, le silicium étant le principal facteur dans les phénomènes d'interférences exploités dans ce chapitre.

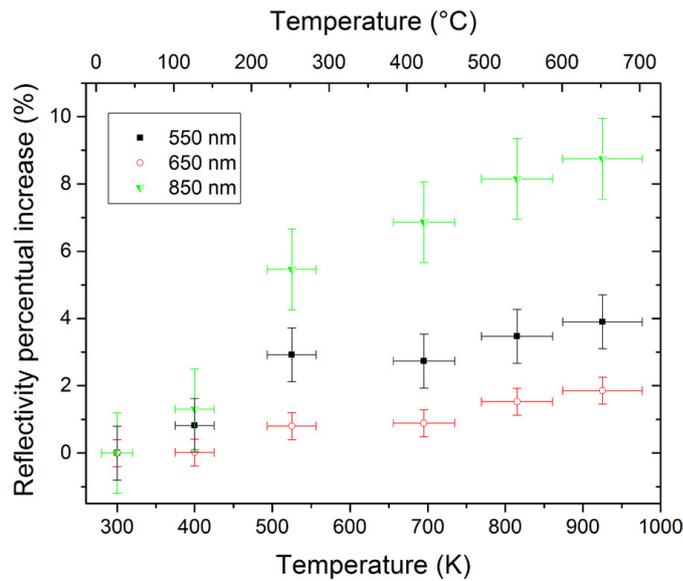


FIGURE 3.34 – Influence de la température sur l’absorption du tungstène à différentes longueurs d’onde [74]

Des études plus poussées sur l’évolution des propriétés d’absorption optique de poudres revêtues développées dans ce chapitre en fonction de la température seraient cependant pertinentes. En effet, dans certains procédés de fabrication additive par fusion laser, il arrive que le lit de poudre soit chauffé jusqu’à 400 °C [89] pour faciliter la fusion du matériau ou réduire les écarts de température lors du refroidissement. À ces températures, les variations d’indices des matériaux utilisés peuvent alors influencer les propriétés interférentielles des revêtements optimisés théoriquement à température ambiante.

3.6 Conclusion

L’objectif de ce chapitre était d’étudier l’amélioration des propriétés d’absorption optique par des phénomènes interférentiels fondés sur la présence de revêtements sur poudre. Pour cela, l’étude s’est portée sur le développement d’un modèle établi sur la théorie de Mie afin d’identifier des épaisseurs et des matériaux optimaux pour maximiser l’absorption optique de poudres d’aluminium à 1 064 nm, longueur d’onde des lasers à fibre utilisés couramment dans les équipements de fabrication additive.

Suite à une étude comparative de différents modèles fondée sur un système simple – un matériau diélectrique – vers un cas plus complexe – une particule d’indice réel revêtue d’un autre matériau d’indice complexe –, celui identifié comme étant le plus

adapté est MSTM du fait des résultats cohérents et pour sa possibilité d'étudier des groupes de plusieurs particules sphériques.

Le modèle a par la suite été confronté à une poudre de tungstène revêtue de différentes épaisseurs de silicium déposées par CVD pour comparer les valeurs des épaisseurs des revêtements entre des mesures expérimentales (MEB) et un calcul théorique (MSTM). Il a été montré que les interférences optiques se présentaient aux mêmes longueurs d'onde mais que l'écart de diffusion entre une seule particule et un lit de poudre était important. Afin d'expliquer cette différence, l'étude de l'évolution de la diffusion de particules simples a été faite en fonction du nombre de particules. Les résultats ont montré une baisse de 16,6 % entre une particule unique et un lit de 600 particules. La morphologie des particules est aussi un paramètre influent sur les propriétés optiques du lit. Une étude parallèle a permis enfin de définir une épaisseur de pénétration du faisceau lumineux dans le lit correspondant à environ 3 épaisseurs de poudres. Au-delà, l'interaction entre les particules et le faisceau devient très faible.

Pour terminer ce chapitre, l'optimisation d'un revêtement de silicium sur une poudre d'aluminium a été réalisée et a permis d'identifier plusieurs épaisseurs de silicium maximisant l'absorption. Dans le cas d'une poudre ayant une distribution granulométrique entre 10 et 50 μm , la concentration massique de silicium ajoutée sur les particules est négligeable et permet de conserver la composition chimique de la poudre initiale.

Afin de concrétiser et valider le modèle sur un cas réel, une poudre d'aluminium pur a alors été revêtue de silicium par un procédé PVD dans le but de pouvoir par la suite étudier l'impact du revêtement dans le procédé de fabrication additive. Ce cas fera l'objet de la première section du chapitre 5.

CHAPITRE 4

Nanostructuration de poudres d'aluminium



« Et une goutte de KOH pour terminer... »

*C*E chapitre sera consacré à la seconde voie identifiée pour améliorer les propriétés optiques de poudres d'aluminium consistant à réduire des métaux à la surface d'une poudre d'aluminium. Cette solution a deux objectifs principaux : (1) nanostructurer la surface des poudres pour en améliorer les propriétés d'absorption optique ; (2) déposer des éléments spécifiques à des concentrations contrôlées pour créer un alliage lors du procédé de fabrication par fusion laser. Une première section présentera une rapide étude bibliographique sur les différentes solutions permettant de structurer des surfaces de poudres par différentes voies, notamment par voie liquide (section 4.1). Dans une seconde section, il sera abordé le choix du métal et la mise en place de la solution, section 4.2. La section 4.3 fera l'objet d'une étude visant à optimiser le procédé, notamment sur les aspects d'agitation de la solution, et à comprendre les différentes réactions. Enfin, une dernière partie visera à caractériser les poudres obtenues (section 4.4). Les deux dernières sections 4.5 et 4.6, feront l'objet d'une discussion et d'une conclusion sur les différents travaux réalisés dans ce chapitre.

4.1 État de l'art sur les procédés de dépôt sur poudres

Dans les recherches effectuées sur les procédés de revêtement sur poudres, trois méthodes ont été identifiées : le CVD, le PVD et le procédé *electroless*. Suite à une courte présentation de ces procédés et des différentes applications possibles, une de ces trois méthodes sera sélectionnée pour réaliser un revêtement absorbant sur une poudre d'aluminium.

4.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur

4.1.1.1 Procédé

Le procédé CVD est un procédé de dépôt de matière à la surface d'une pièce à partir de la décomposition chimique de précurseur gazeux. Le schéma de la figure 4.1 montre les principales étapes du procédé [116].

Un très grand nombre de matériaux est compatible avec ce procédé comme le montre le tableau de la figure 4.2 [6] (liste non exhaustive).

Selon les différents procédés existants, la source d'énergie permettant de décomposer les précurseurs gazeux provient soit du substrat cible soit du au couplage à une source de chaleur extérieure : plasma, laser, filament chaud, etc. Selon les molécules de précurseurs utilisées, la température du substrat est de l'ordre de quelques dizaines de degrés Celsius jusqu'à 1 000 °C dans certains cas.

Il est par ailleurs possible de contrôler la structure du matériau déposé pour obtenir un revêtement monocristallin, polycristallin ou amorphe.

Le procédé CVD peut aussi être utilisé pour réaliser des dépôts sur des poudres. Pour cela, la technique consiste à réaliser un lit fluidisé de la poudre en la mettant en suspension dans un flux de gaz continu. Dans ce cas, l'apport de chaleur se fait à l'aide de résistances chauffantes autour de la colonne du lit fluidisé. [115]

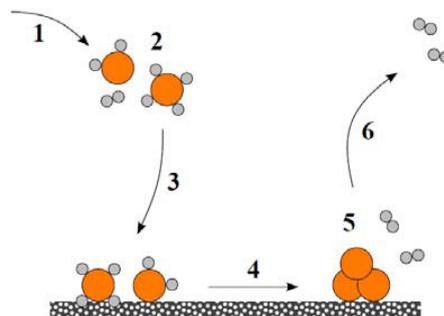


FIGURE 4.1 – Étapes du procédé CVD : (1) transport par convection et diffusion au voisinage du substrat ; (2) réactions en phase homogène ; (3) adsorption ; (4) diffusion ; (5) réactions en phase hétérogène ; (6) désorption et évacuation des sous-produits. [116]

4.1. ÉTAT DE L'ART SUR LES PROCÉDÉS DE DÉPÔT SUR POUDRES

Matériaux déposés	Procédés de dépôt
Métaux : Al, As, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Pt, Re, Ru, Sb, Sn, Ta, Ti, Th, U, W, Zr, alliages Cr + Al + Ta ; Cr + Si	<ul style="list-style-type: none"> • Déplacement ou échange à partir d'halogénures ; • Réduction d'halogénures du métal ; • Décomposition thermique d'halogénures ou de composés carbonyles du métal.
Carbures de : B, Be, Cr, Fe, Hf, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, Th, U, V, W, Zr	<ul style="list-style-type: none"> • Cémentation du métal par des hydrocarbures ; • Décomposition thermique d'un halogénure du métal sur une surface de carbone ou graphite suivie d'une diffusion ; • Dépôt direct du carbure sur la surface chauffée : <ul style="list-style-type: none"> – à partir des mélanges halogénures + H₂ + hydrocarbures, – par pyrolyse de composés organométalliques carbonés.
Nitrures de : Al, B, Ba, Fe, Hf, Nb, Si, Ta, Ti, V, Zr	<ul style="list-style-type: none"> • Cémentation du métal par de l'azote, de l'ammoniac ou par le mélange N₂ + H₂ ; • Dépôt direct de nitrure sur la surface chauffée à partir du mélange halogénure + N₂ (+ H₂).
Borures de : Al, Co, Cr, Fe, Hf, Mo, Nb, Ni, Si, Ta, Ti, W, Zr, alliages terres rares	<ul style="list-style-type: none"> • Dépôt direct à partir de mélanges : composés volatils du bore + hydrogène ; • Boruration de la surface du matériau de base : <ul style="list-style-type: none"> – par réduction d'un halogénure de bore, – par décomposition thermique d'un halogénure, d'un hydruure (diborane), d'un composé organométallique (triméthylbore).
Siliciures de : Al, Be, Co, Cr, Cu, Hf, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Pt, Re, Ta, Th, Ti, V, W, Zr, terres rares	<ul style="list-style-type: none"> • Codéposition par réduction ou décomposition thermique d'un mélange d'halogénures du métal et du silicium ; • Déposition du silicium par déplacement ou réduction depuis un halogénure, suivie d'une diffusion.
Oxydes de : Al, B, Fe, Mg, Si, Sn, Th, Ti, Zr, Al + Zr	<ul style="list-style-type: none"> • Pyrolyse d'un composé oxygéné : $M[C, H, O] \xrightarrow{\Delta} <MO_2> + [C, H]$ • Dépôt direct par réduction du mélange halogénure du métal + CO₂ (+ H₂).

FIGURE 4.2 – Exemples de dépôts susceptibles d'être obtenus par CVD [6]

4.1.1.2 Applications

Le procédé CVD trouve une très large plage d'applications dans de nombreux domaines. Il est utilisé notamment pour des revêtements de céramiques à la surface de pièces techniques pour améliorer les propriétés de surface : dureté, tribologie, résistance à l'oxydation, etc. La fabrication de tapis de nanotubes de carbone peut aussi être réalisée par procédé CVD [83]. Le secteur de la micro-électronique utilise beaucoup ce type de procédé pour réaliser des dépôts de certains matériaux avec des épaisseurs allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Pour terminer, il est possible de réaliser des revêtement d'oxydes sur des lentilles afin d'obtenir des propriétés optiques spécifiques comme des surfaces anti-reflet ou l'obtention d'une couleur particulière.

Le procédé de CVD sur poudres est utilisé par exemple pour des matériaux catalytiques, le revêtement de particules d'oxyde d'uranium [117] ou encore des applications photovoltaïques [115].

4.1.2 Dépôt physique en phase vapeur

4.1.2.1 Procédé

Le procédé PVD consiste à l'évaporation d'un cible métallique sous vide à l'aide d'un fort courant électrique (échauffement par effet Joule) ou par bombardement électronique ou ionique formant alors un plasma d'ions métalliques dans la chambre de dépôt. À l'aide d'un champ électrique entre la cible et le substrat, les ions métalliques

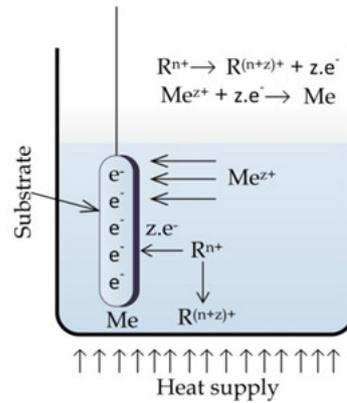


FIGURE 4.3 – Scéma du procédé *electroless* [56]

de la cible sont transportés jusqu'au substrat ils vont se déposer à l'état solide par condensation. En intégrant certains gaz dans la chambre comme de l'oxygène ou de l'azote, il est possible de réaliser des dépôts de nitrures ou d'oxydes d'une épaisseur très bien contrôlée, avec une précision de quelques nanomètres.

4.1.2.2 Applications

Ce procédé est beaucoup utilisé dans la métallisation de surfaces au profit de l'industrie automobile ou aéronautique, ou pour des applications optiques nécessitant des revêtements ayant des propriétés spécifiques : résistance à l'abrasion, protection thermique ou encore augmentation de la dureté de la surface.

4.1.3 Dépôt chimique en voie liquide (*electroless*)

4.1.3.1 Procédé

Le procédé *electroless* est basé sur une réaction d'oxydoréduction : des ions métalliques mis en solution dans un solvant, généralement de l'eau, sont réduits sur une pièce massive ou une poudre en parallèle de l'oxydation d'un second produit mis en solution. Contrairement à l'électrolyse, la réaction se fait spontanément sans apport d'énergie extérieure du fait des potentiels de réduction des métaux utilisés. Un apport de chaleur peut cependant être réalisé pour favoriser et accélérer la réaction chimique. La figure 4.3 [56, chap. 10] schématise le principe de fonctionnement de ce procédé ainsi que les réactions chimiques générales qu'il met en jeu.

À partir de ce procédé, il est possible de réduire un grand nombre de métaux à partir de sels métallique : sulfates, nitrates ou encore acétates.

4.1. ÉTAT DE L'ART SUR LES PROCÉDÉS DE DÉPÔT SUR POUDRES

4.1.3.2 Applications

Les procédés de réduction chimique en voie liquide sont très courants dans de nombreuses applications industrielles telles que la microélectronique et les microsystèmes électromécaniques (MEMS), pour des contacts électriques de cuivre ou d'argent [100] ou encore des surfaces absorbantes pour des capteurs ou des instruments optiques par corrosion du nickel formant du NiO et du Ni₂O₃ et le plus souvent avec quelques pour-cents de phosphore ou de bore. [11, 109].

Dans le cas des poudres, le procédé *electroless* est couramment utilisé pour déposer du nickel ou du cobalt à la surface de poudres de tungstène ou carbure de tungstène pour donner au matériau final de meilleures propriétés mécaniques et faciliter la fabrication des pièces par frittage notamment [31]. Le développement de polymères ayant de bonnes propriétés électriques, notamment pour le secteur aéronautique, s'oriente aussi vers ces procédés pour améliorer propriétés électriques et en corrosion des pièces. Pour cela, un dépôt d'argent est réalisé par voie liquide sur une poudre d'aluminium, pour sa faible densité. La poudre revêtue est alors mélangée à la matrice polymère [63].

4.1.4 Choix du procédé adapté au besoin présent

Parmi ces trois procédés, celui le plus adapté au besoin de ces travaux est le procédé *electroless* pour plusieurs raisons.

La première est technique : celle-ci ne nécessite pas de moyens matériels importants pour débiter les expériences contrairement aux procédés CVD ou PVD qui nécessitent des bancs spécifiques. Ceci rend alors possible le démarrage rapide des expériences d'optimisation du procédé. De plus, dans le cas de la PVD sur poudres, les résultats obtenus de la part de sous-traitants n'ont pas donné de résultats probants quant à la viabilité du procédé. Enfin, bien que la CVD sur aluminium soit possible [97], les températures sont généralement trop élevées par rapport à la température de fusion de l'alliage ce qui limite fortement le nombre d'éléments compatibles avec ce procédé.

La seconde raison est liée à la disponibilité des sel de métaux souhaités pour réaliser le dépôt de matière sur une poudre d'aluminium. Il n'est certes pas possible de déposer des couches d'oxydes, de carbures ou de nitrures *via* ce procédé, mais dans le cas de l'application souhaitée qui est de développer un alliage *in situ* lors du procédé de fusion laser, il est plus intéressant de déposer des éléments sous forme métallique.

Enfin, comme nous le verrons à la fin de ce chapitre, l'extrapolation à grande échelle est moins coûteuse que les autres procédés nécessitant des installations plus complexes.

Pour ces raisons, le procédé de réduction en voie liquide a été utilisé dans la suite de ces travaux.

TABLEAU 4.1 – Propriétés de la poudre d'AlSi12 utilisée pour le procédé *electroless*

Fabrication	atomisation à l'eau
Granulométrie	$D_{10} = 9,1 \pm 0,5 \mu\text{m}$
	$D_{50} = 20 \pm 1 \mu\text{m}$
	$D_{90} = 43 \pm 2 \mu\text{m}$
Masse volumique	$\rho = 2,656 \pm 0,002 \text{ g cm}^{-3}$
Réflectance du lit (à 1 064 nm)	$R = 30,3 \pm 1,0 \%$

4.2 Procédé de réduction de métaux sur des poudres d'aluminium

4.2.1 Choix et caractérisation de la poudre initiale

La nuance de la poudre utilisée dans le cadre de ces travaux est un alliage d'AlSi12 (12 pour-cents massique de silicium). Ce choix se justifie de deux façons.

Tout d'abord, cette nuance fait partie des alliages d'aluminium qualifiés industriellement pour les procédés de fabrication additive et notamment le procédé LBM.

La seconde raison est que les paramètres de fabrication sont bien connus et robustes et qu'une littérature importante sur cet alliage est disponible [89, 103, 104]. De cette manière, il est aisé de comparer le cas des poudres fonctionnalisées aux résultats des autres travaux réalisés précédemment.

De plus, cet alliage correspond à une composition eutectique dans le diagramme binaire Al–Si, la métallurgie induite est relativement simple et se compose de phases composées majoritairement de silicium et majoritairement d'aluminium [78].

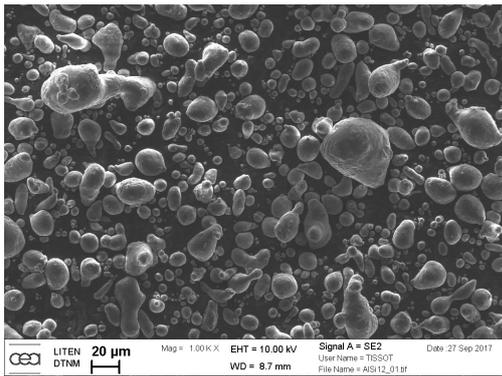
Le tableau 4.1 regroupe les différentes propriétés de la poudre utilisée pour le procédé telles que la granulométrie, la masse volumique ou encore la réflectance optique du lit de poudre.

Les images de la figure 4.4 montrent des observations au MEB de la poudre avec une vue globale des particules (figure 4.4a), une vue grossie de la surface d'une particule (figure 4.4c), ainsi qu'une vue en coupe d'une particule pour visualiser la microstructure interne de l'alliage, figure 4.4d.

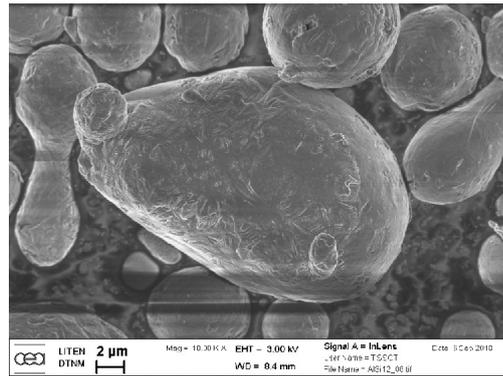
On peut constater que les particules de la poudre présentent une morphologie peu sphérique qui est la conséquence du procédé d'atomisation à l'eau. On observe des petites particules de quelques micromètres de diamètre parfaitement sphériques et des plus grosses particules de plusieurs dizaines de micromètres de forme ovoïdale. Certaines particules découlent du collage de deux autres lors de l'atomisation.

La microstructure interne des particules présente une structure dendritique formée lors du refroidissement rapide de l'alliage pendant le procédé d'atomisation, qui

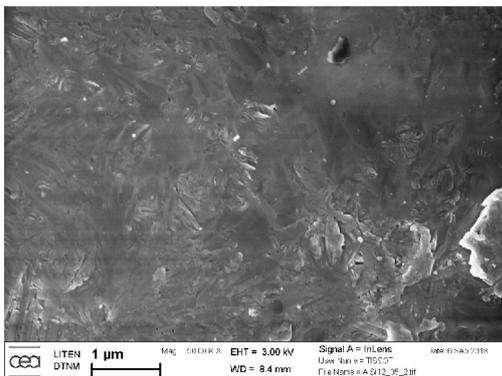
4.2. PROCÉDÉ DE RÉDUCTION DE MÉTAUX SUR DES POUDRES D'ALUMINIUM



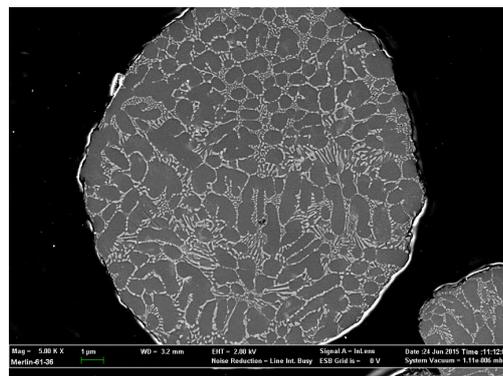
(a) Vue globale des particules



(b) Vue d'une particule

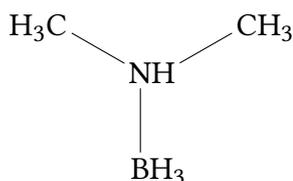


(c) Microstructure à la surface d'une particule



(d) Microstructure interne d'une particule

FIGURE 4.4 – Images MEB de la poudre d'AlSi12

FIGURE 4.5 – Molécule du diméthylamine borane : $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$

met en jeu des vitesses de refroidissement de l'ordre de 10^4 K s^{-1} [76]. Cette structure est formée de zones alternées de phases riches en silicium et de phases riches en aluminium. Des phases d'aluminium sont aussi visibles ce qui peut laisser penser à une concentration en silicium inférieure à l'eutectique. Cette microstructure est visible légèrement à la surface de la particule comme le montre la figure 4.4c.

Une fois le procédé de nanostructuration fonctionnel, l'extrapolation de celui-ci sur une poudre d'aluminium pur pourra être envisagée pour mieux contrôler la composition chimique de l'alliage final et pour tester l'efficacité du dispositif sur une poudre plus réfléchissante (environ 50 %).

4.2.2 Choix du matériau à déposer

Au sujet du matériau à déposer, plusieurs éléments étaient envisageables pour correspondre aux différentes nuances d'alliages d'aluminium : le cuivre, pour obtenir un alliage de la série 2000 ; le magnésium pour obtenir une série 3000 ou 6000 avec la présence du silicium et enfin le zinc pour la série 7000. Pour des raisons de réactivité importante à l'oxygène, le magnésium a été rapidement écarté. C'est finalement le cuivre qui a été sélectionné dans le but d'obtenir un alliage Al-Cu qui est à ce jour un alliage d'intérêt pour les procédés de fabrication additive mais encore difficile à mettre en œuvre du fait des problématiques de fissuration intrinsèques de ces alliages lors de la fusion laser.

4.2.3 Préparation du protocole expérimental

L'étude de la réduction du cuivre sur différentes surfaces en voie liquide est largement abordée dans la littérature comme il a été vu dans la section 4.1.3. Le procédé utilisé durant cette thèse s'est principalement basé sur les travaux de LIAO et coll. [65]. Les auteurs ont étudié un procédé de réduction du cuivre à partir d'un sulfate de cuivre pentahydrate de formule $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, et du diméthylamine borane (DMAB) de formule chimique $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ comme molécule réductrice. La représentation de cette dernière est donnée sur la figure 4.5.

Une fois solubilisé dans l'eau, le DMAB se décompose selon la réaction {1} [98] puis

4.2. PROCÉDÉ DE RÉDUCTION DE MÉTAUX SUR DES POUDRES D'ALUMINIUM

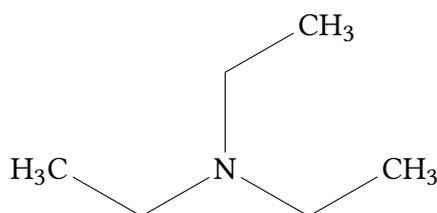
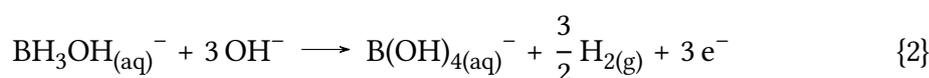


FIGURE 4.6 – Molécule du triéthylamine : $(C_2H_5)_3N$

l'ion $BH_3OH^-_{(aq)}$ ainsi formé s'oxyde selon la réaction {2} [85].

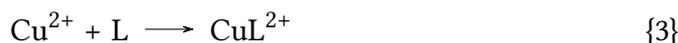


La molécule $B(OH)_4^-$ obtenue est stable et ne peut plus donner d'électrons en s'oxydant de nouveau.

Afin de favoriser l'oxydation du DMAB, le pH de la solution est fixé à 12 pour permettre un apport permanent d'ions OH^- nécessaires à cette réaction. À ces valeurs de pH, les ions Cu^{2+} précipitent en $Cu(OH)_2$ comme l'indique le diagramme de Pourbaix du cuivre dans l'eau [95] en figure 4.7. Les deux éléments apportés pour augmenter le pH de la solution sont dans un premier temps la triéthylamine (TEA) (figure 4.6) puis un ajustement avec une solution de KOH.

Pour éviter ce phénomène, du 1,5,8,12-tetraazododecane (TAD), voir figure 4.8, est ajouté dans la solution et qui servira à former un complexe avec les ions Cu^{2+} .

Les deux réactions de complexation des ions cuivre sont les suivantes (le L correspond à la notation de la molécule complexante, pour *ligand*) [35] :

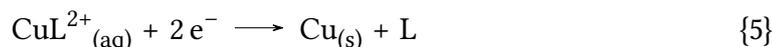


Le pK_a du complexe CuL^{2+} étant de 21,5 [35], la molécule est donc stable à pH égal à 12 ce qui permet alors de conserver les ions cuivre sous forme complexe dans la solution.

Les deux molécules du complexe sont schématisées à la figure 4.9.

D'après HEDWIG et POWELL [35], la forme du complexe avec un ion H^+ (figure 4.9b) n'est possible que dans une plage de pH comprise entre 3,5 et 5. Par conséquent, dans le cas présent, la réaction qui se déroule est exclusivement la première (figure 4.9a).

La réaction de réduction du complexe de cuivre, noté CuL^{2+} est donnée par {5}.



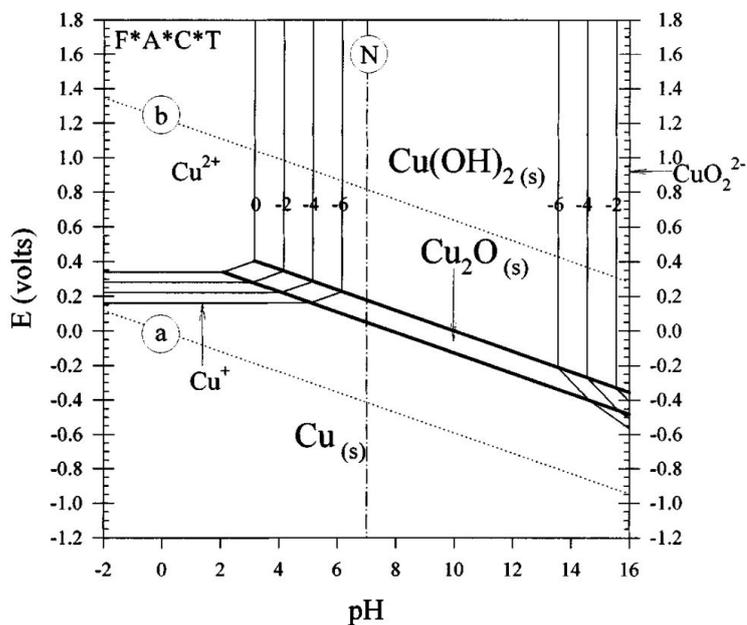


FIGURE 4.7 – Diagramme de Pourbaix du cuivre dans l'eau [95]

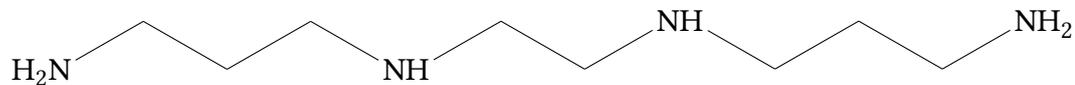


FIGURE 4.8 – Molécule du tetraazadodecane : $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

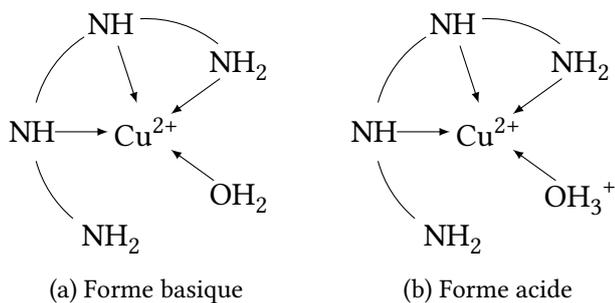


FIGURE 4.9 – Molécule du complexe de cuivre avec le TAD

4.2. PROCÉDÉ DE RÉDUCTION DE MÉTAUX SUR DES POUDRES D'ALUMINIUM

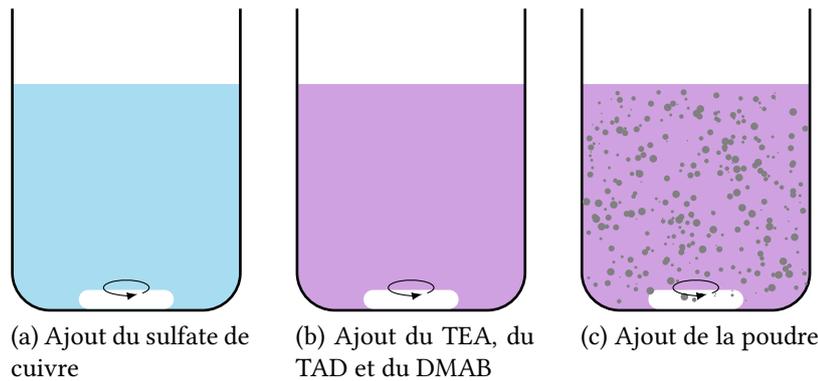
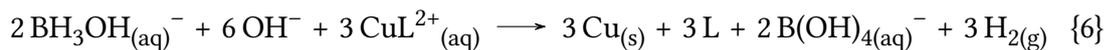


FIGURE 4.10 – Étapes de préparations de la solution de cuivre

En couplant les deux réactions {2} et {5}, la réaction globale d'oxydoréduction est donc la suivante :



On constate qu'une mole de DMAB permet de réduire une mole et demie d'ions Cu^{2+} . Dans la suite des travaux, le *ratio* des concentrations $\frac{C_{\text{DMAB}}}{C_{\text{Cu}^{2+}}}$ est fixé à approximativement 2 ce qui correspond à un excès de DMAB. L'idée est de bénéficier de l'accélération de la réaction d'après LIAO et coll. [65]. De plus, une solution en excès de DMAB permet d'avoir une réaction chimique limitée par le cuivre, et donc permet de mieux contrôler la quantité de matière déposée sur la poudre.

4.2.4 Protocole expérimental

Le protocole de réduction de cuivre sur les particules d'aluminium est le suivant :

1. le sulfate de cuivre est dissout dans de l'eau (figure 4.10a);
2. le 1,5,8,12-tetraazododecane est ensuite intégré dans la solution afin de complexer les ions cuivre avant d'augmenter le pH (figure 4.10b);
3. la triéthylamine et la solution de KOH sont ensuite ajoutées pour fixer le pH à 12 avant l'ajout au dernier moment du DMAB;
4. enfin, la poudre d'AlSi12 est ajoutée à la solution (figure 4.10c).

La solution est à température ambiante et donnée à 25 °C.

Afin de contrôler précisément la masse de cuivre déposée sur les particules et ainsi connaître la concentration massique de l'alliage final, la durée de la réaction est fixée de façon à ce qu'il n'y ait plus d'ions Cu^{2+} en solution. C'est la décoloration de la

TABLEAU 4.2 – Concentration des différents produits utilisés dans la solution

	M [g mol ⁻¹]	m [g]	C [mmol L ⁻¹]
CuSO ₄	249,69	0,7	3
TAD	174,29	0,8	45
TEA	101,19	3,0	30
DMAB	58,92	0,4	65

solution au bout de 20 minutes qui indique la consommation complète du complexe de cuivre. La solution est alors diluée à l'eau, filtrée, puis la poudre est étuvée sous argon à 140 °C pour retirer toute trace d'eau à la surface des particules.

La composition chimique de la solution utilisée dans la suite de ce chapitre est détaillée dans le tableau 4.2. Ces valeurs, basées sur celles de LIAO et coll. [65] ont été calculées afin d'obtenir un pourcentage massique de cuivre dans l'alliage final proche de 4 %.

4.3 Optimisation et compréhension de la synthèse

La réaction présentée ici n'a pas fait l'objet d'une étude et d'une optimisation paramétrique poussée du fait de l'existence de la publication de référence sur laquelle sont basés les présents travaux [65]. Une telle étude pourrait par ailleurs faire l'objet d'une thèse spécifique. Dans cette section, les deux aspects abordés seront liés aux problématiques d'agitation de la solution puis de l'étude d'une réaction secondaire lors de la synthèse.

4.3.1 Méthode d'agitation

La problématique d'agitation de la solution est primordiale lors de la synthèse afin de maximiser l'homogénéité du dépôt sur l'ensemble des particules et la totalité de la surface du matériau. En effet, du fait de la densité élevée de la poudre par rapport à l'eau et d'une taille de particule élevée (plusieurs dizaines de micromètres de diamètre), la vitesse de sédimentation de la poudre est importante. Cette vitesse peut se calculer par l'intermédiaire de la loi de Stokes, équation 4.1, avec v_s la vitesse limite de chute, r le rayon de la particule, g l'accélération de pesanteur, $\Delta\rho$ la différence de densité entre la particule et le fluide et μ la viscosité dynamique du fluide.

$$v_s = \frac{2r^2 g \Delta\rho}{9\mu} \quad (4.1)$$

Dans le cas d'une particule de 30 μm , la vitesse de sédimentation est de 3,4 mm s⁻¹. Par conséquent, l'agitation devrait normalement conduire à obtenir un bon mélange

4.3. OPTIMISATION ET COMPRÉHENSION DE LA SYNTHÈSE

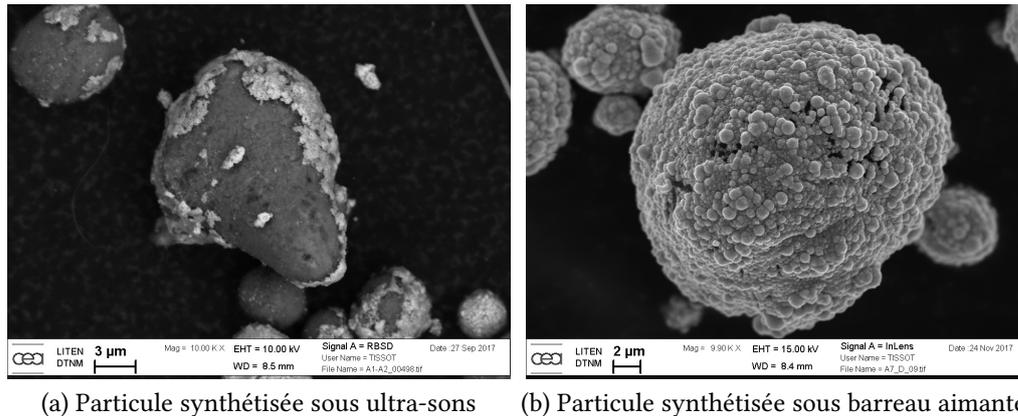


FIGURE 4.11 – Influence de la méthode d’agitation sur la qualité du revêtement de cuivre à la surface de particules d’AlSi12

dans la solution. Cependant, la méthode d’agitation utilisée ne permet pas de garantir un brassage homogène du fait de la présence de parois solides qui impose une vitesse du fluide locale nulle.

Trois méthodes d’agitation de la solution ont alors été identifiées :

- agitation par ultra-sons (fréquence : 20 000 Hz) ;
- agitation à l’aide d’un barreau aimanté ;
- agitation en Turbula® (mélange tri-dimensionnel).

La troisième voie envisagée a rapidement été écartée. En effet, comme le montre la réaction {2}, de l’hydrogène gazeux est formé lors de l’oxydation du DMAB. Au final, pour un atome de cuivre déposé, une molécule de H_2 est formée. Par conséquent, la méthode d’agitation en milieu confiné n’est pas envisageable car elle conduirait à travailler en atmosphère sous pression d’hydrogène.

Deux expériences identiques ont été réalisées avec les deux autres solutions d’agitation par ultra-sons et barreau aimanté pour comparer la qualité et l’homogénéité du dépôt de cuivre sur l’AlSi12. Afin de mieux comparer les deux poudres, toutes les concentrations des produits ont été multipliées par dix par rapport à celles données dans le tableau 4.2. La masse de cuivre déposée sur la poudre est donc aussi dix fois plus importante.

Les deux images réalisées au MEB de la figure 4.11 montrent le revêtement de cuivre à la surface des particules d’aluminium pour une synthèse par agitation avec ultra-sons, figure 4.11a en électrons rétrodiffusés (BSE), et une synthèse avec agitation magnétique, figure 4.11b en électrons secondaires (SE).

On constate que dans le cas de la méthode d’agitation par ultra-sons le revêtement de cuivre (zone blanche) ne recouvre que partiellement les particules et présente un

phénomène de décohésion à l'interface. Dans le cas d'une agitation mécanique à l'aide d'un barreau aimanté, la couche de cuivre recouvre la quasi-totalité des particules analysées. Cette différence s'explique par l'énergie apportée à la solution par la méthode d'agitation. Les ultra-sons apportent localement une très forte concentration d'énergie due à un phénomène de cavitation à la surface de la poudre [16, 71] ce qui entraîne un échauffement localisé et peut aussi détruire le revêtement en cours de formation. Cette décohésion observée peut également être reliée à une faible adhérence du dépôt de cuivre à la surface des particules d'aluminium liée à la présence d'alumine.

Dans le cas d'une agitation mécanique à l'aide d'un barreau aimanté, le revêtement est très homogène et ne présente pas de défaut particulier. Cependant, du fait du phénomène de la sédimentation présenté précédemment, il est difficile d'agiter suffisamment la solution pour permettre une bonne agitation de la poudre. Lorsque le volume de poudre présent en solution est trop important, une forte inhomogénéité de dépôt de cuivre était observée.

Par conséquent, et suite aux premiers résultats présentés ci-dessus, le choix du type d'agitation pour les synthèses suivantes de poudres revêtues de cuivre s'est orienté pour l'agitation mécanique avec un barreau aimanté. Toutefois, afin d'obtenir un revêtement parfaitement homogène sur toutes les particules, la quantité de poudre a été limitée à seulement 5 g pour une solution de 1 L.

4.3.2 Réaction secondaire lors de la synthèse

4.3.2.1 Solution préliminaire fortement concentrée en cuivre

Avant de contrôler la masse de cuivre sur les particules d'aluminium à 4 %_m (pourcent massique), un premier essai de réduction du cuivre a été réalisé pour pouvoir étudier un revêtement important sur les particules. Comme pour la section précédente, les concentrations du tableau 4.2 ont été multipliées par dix.

Les images au MEB de la figure 4.12 montrent les particules d'AlSi12 après revêtement de cuivre.

Tout d'abord, et comme discuté dans la section précédente, on constate à l'échelle macroscopique que le dépôt de cuivre se fait de façon très homogène sur les particules et recouvre la quasi-intégralité de leur surface. La morphologie du dépôt montre une croissance particulière avec un rugosité importante.

En observant certaines particules partiellement recouvertes (4.13a), on constate une structure formée de zones claires et sombres pouvant être assimilée à la microstructure des particules d'AlSi12 initiales montrée aux figures 4.4c et 4.4d. Logiquement, une analyse dispersive en énergie de rayons X (EDS) devrait montrer une corrélation entre le pic de cuivre et les deux pics de l'alliage (Al et Si) du fait d'un effet de masquage de l'aluminium en dessous. Le spectre de la figure 4.13b montre au contraire

4.3. OPTIMISATION ET COMPRÉHENSION DE LA SYNTHÈSE

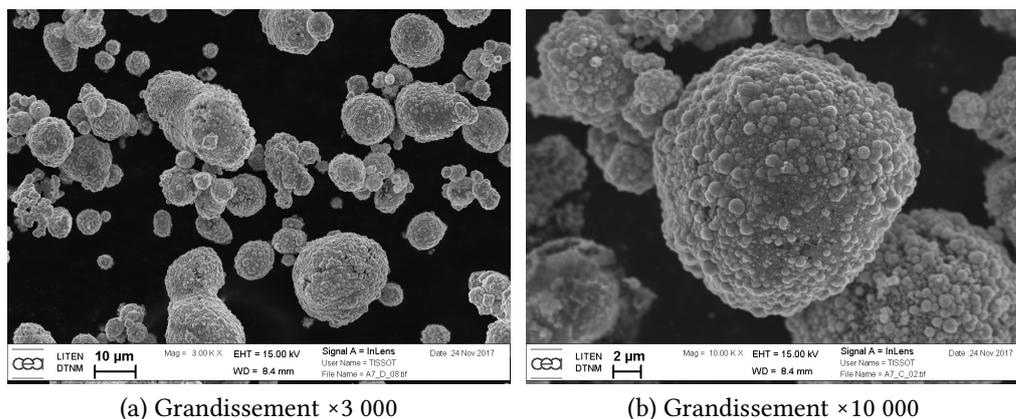


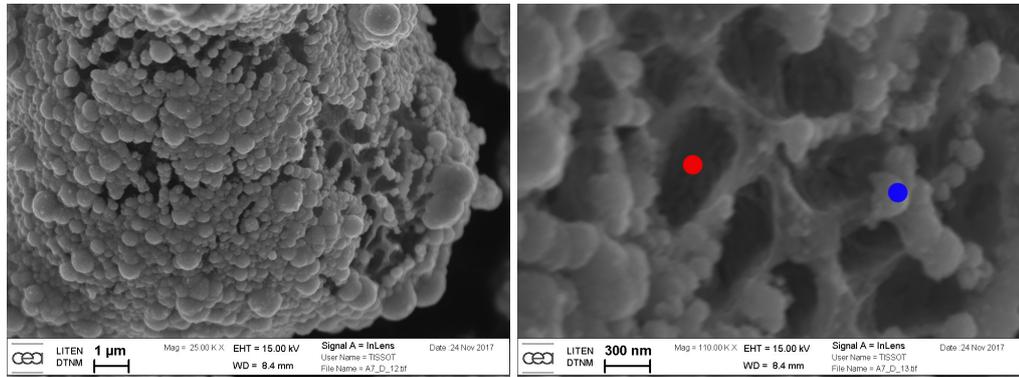
FIGURE 4.12 – Images MEB en électrons secondaires des particules d'AlSi12 revêtues de cuivre à 40 %_m

un effet inverse sur le pic de silicium qui est plus important qu'attendu ce qui laisse supposer que le cuivre est présent préférentiellement sur des zones claires sur lequel le silicium est majoritaire.

Pour expliquer ce phénomène, on peut supposer deux mécanismes. Le premier est un dépôt préférentiel sur zones riches en silicium de l'alliage du fait de l'affinité entre ces deux éléments. Le second est basé sur l'existence d'une réaction secondaire lors de la réduction du cuivre sur les particules d'AlSi12. Du fait de la présence de phases riches en aluminium et riches en silicium à la surface des particules, une pile galvanique se formerait à la surface de chaque particule. Les phases riches en silicium se comportent alors comme des cathodes et celles riches en aluminium comme des anodes. L'aluminium ayant un potentiel plus bas que celui du cuivre va alors s'oxyder pour former des ions Al^{3+} et apporter des électrons à la réaction de réduction du cuivre sur les phases riches en silicium. La conséquence de cette réaction secondaire est donc une corrosion galvanique entraînant alors une dissolution des phases d'aluminium lors de la réduction. Un modèle expliquant cette réaction est schématisé à la figure 4.14 avec sur la droite les valeurs des potentiels de réduction du cuivre et de l'aluminium.

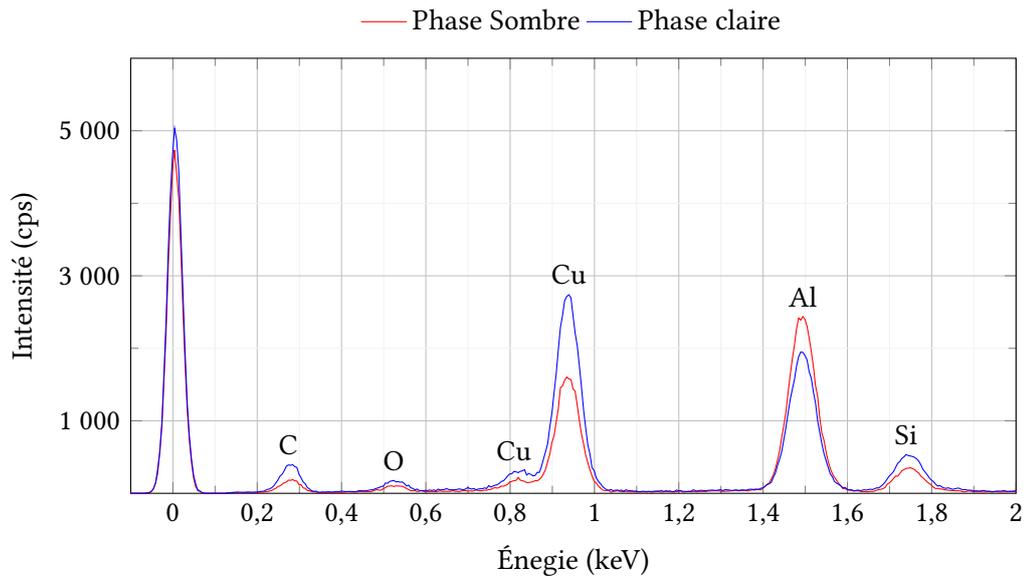
Pour connaître le cas de figure rencontré dans la réaction, une nouvelle synthèse de réduction de cuivre a été réalisée sans la présence du DMAB. La poudre obtenue présente aussi du cuivre métallique réduit à la surface des particules. Cela montre qu'une réaction d'oxydoréduction est présente même en l'absence du DMAB. Cette observation prouve alors qu'il existe un couplage galvanique faisant entrer l'oxydation de l'aluminium pour permettre la réduction du cuivre.

Par conséquent, lors de la synthèse présentée dans cette section, deux réactions d'oxydoréduction sont en compétition : celle du DMAB et du cuivre et celle de l'aluminium avec le silicium.



(a) Particule recouverte partiellement

(b) Zoom sur l'interface



(c) Spectres EDS des phases sombres et claires

FIGURE 4.13 – Étude de l'interface entre la particule d'aluminium et le cuivre déposé

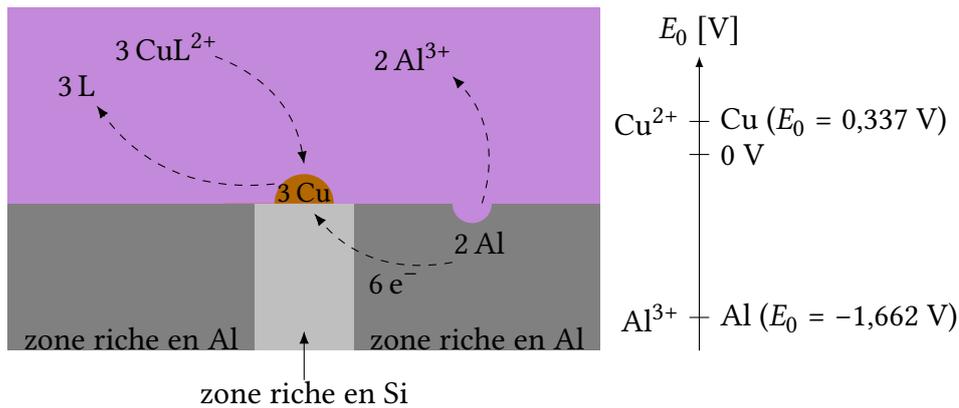


FIGURE 4.14 – Schéma de la corrosion galvanique de l'aluminium lors de la réduction du cuivre et échelle de potentiel standard de réduction du cuivre et de l'aluminium

4.3.2.2 Solution en concentration de cuivre contrôlée

Afin de mieux caractériser les premières couches de dépôt de cuivre sur les particules et confirmer l'hypothèse présentée dans la section précédente, la concentration de cuivre en solution a été fortement réduite. Le second effet de cette diminution aboutit aussi à contrôler la teneur en cuivre dans l'alliage final qui est fixée au début de ces travaux à 4 %_m.

Les deux images de la figure 4.15 montrent les particules alors obtenues à partir d'une solution plus diluée en cuivre.

Comme pour l'essai présenté précédemment, la poudre obtenue est caractérisée par une très bonne homogénéité sur toutes les particules comme le montre la figure 4.15a. Ce second essai confirme l'hypothèse d'un dépôt préférentiel du cuivre sur certaines phases de la poudre suite à couplage galvanique entre le cuivre et l'aluminium. En effet, lorsque l'on compare la microstructure de la surface d'aluminium de la figure 4.15b à la microstructure interne des poudres d'AlSi12, on constate que celles-ci sont parfaitement identiques. Cela confirme que la réaction de réduction du cuivre est influencée par la microstructure de l'alliage.

4.4 Caractérisation des poudres

L'objectif de cette section est désormais d'étudier la structuration de la poudre obtenue précédemment et son influence sur les propriétés optiques finales. Le travail portera tout d'abord sur la caractérisation de la surface de la poudre et de son revêtement pour ensuite aborder les mesures optiques des échantillons obtenus pour les comparer aux poudres d'AlSi12 initiales.

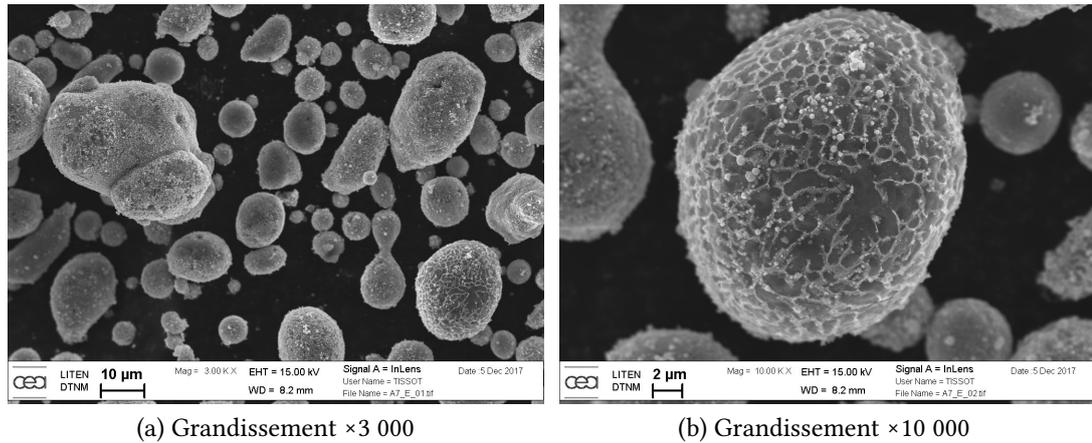


FIGURE 4.15 – Images MEB en électrons secondaires des particules d'AlSi12 revêtues de cuivre à 4 %_m

4.4.1 Caractérisation du dépôt de cuivre sur la poudre

Les figures 4.16a et 4.16b montrent deux particules d'AlSi12 après dépôt de cuivre pour une concentration cible de 4 %_m.

On peut observer que le cuivre se réduit sous forme de particules sphériques de quelques centaines de nanomètres de diamètre réparties aléatoirement à la surface de la poudre (particules blanches sur l'image). On constate aussi que les particules de cuivre sont présentes exclusivement sur des zones claires de l'image correspondantes aux phases riches en silicium de la structure dendritique de l'alliage comme expliqué précédemment.

La seconde particularité de la surface de la poudre est la présence de réseaux formés et qui correspondent à la microstructure eutectique avec des phases de silicium alternées avec des phases d'aluminium. *A contrario*, les phases plus sombres de l'image correspondent aux grains riches en aluminium. La différence de la microstructure entre les deux particules peut s'expliquer par une vitesse de refroidissement de chacune différente lors de l'atomisation. En effet, une vitesse de refroidissement plus rapide va impacter la microstructure dendritique de l'alliage comme le montre la figure 4.17 issue des travaux de HUANG et coll. [41] comparant la microstructure de l'alliage et donc la forme des dendrites en fonction de la vitesse du laser et du temps de refroidissement.

Ces images confirment bien le phénomène de gravure chimique de l'alliage avec une réaction d'oxydation de la phase d'aluminium qui fait alors ressortir la microstructure du silicium. Cette réaction permet alors de former des réseaux de sillons avec les parois de silicium de quelques centaines de nanomètres de largeur et plusieurs centaines de nanomètres de profondeur comme le montre la figure 4.18.

4.4. CARACTÉRISATION DES POUDRES

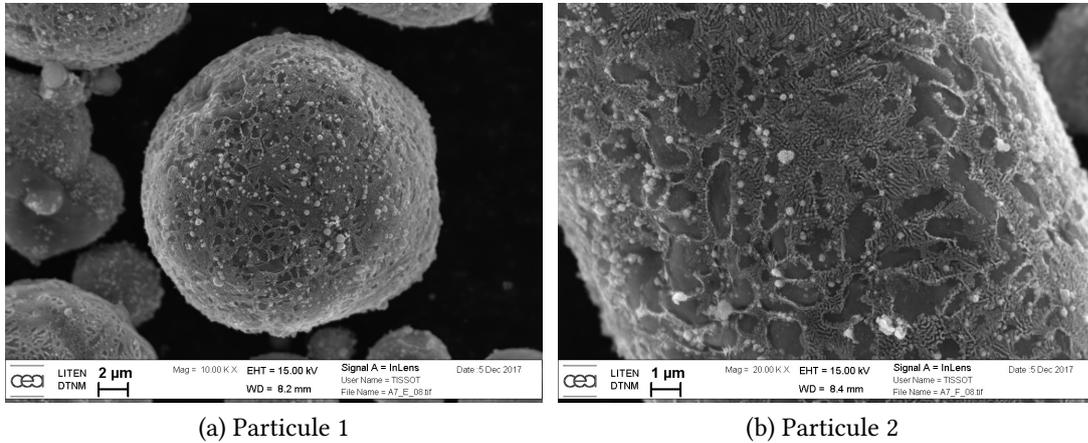


FIGURE 4.16 – Nanostructurations différentes à la surface de la poudre résultantes du procédé *electroless*

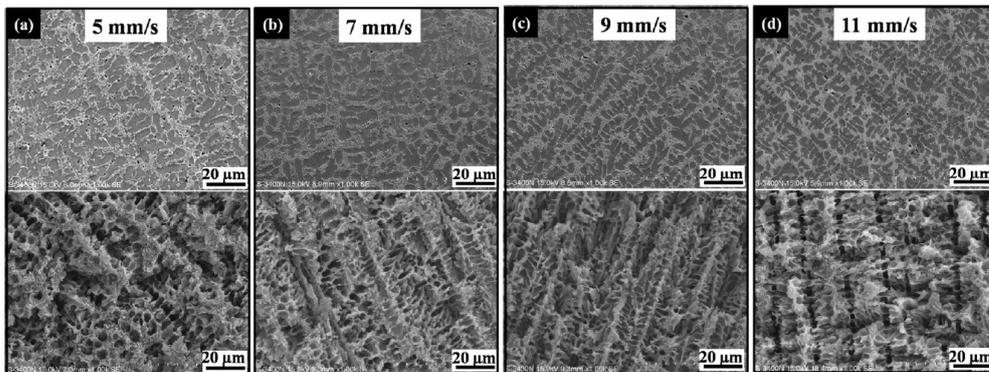


FIGURE 4.17 – Évolution de la microstructure dendritique de l'AlSi12 à différentes vitesses de laser [41]

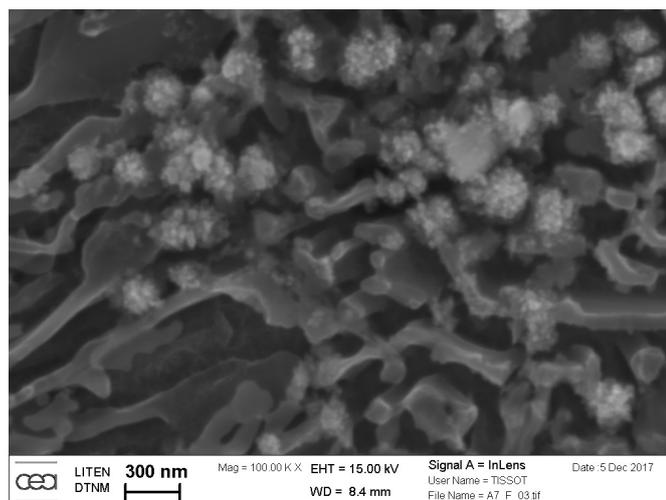


FIGURE 4.18 – Silons nanométriques de silicium révélés après dissolution de la phase d'aluminium

4.4.2 Propriétés optiques des poudres

Les deux échantillons de poudres présentés précédemment ont été caractérisés par spectrophotométrie optique pour mesurer le pourcentage de réflectance et le comparer à celui de la poudre d'AlSi12 initiale. Pour rappel : la première poudre correspond à l'étude de faisabilité de la réduction chimique réalisée à partir d'une concentration de cuivre élevée (poudre montrée à la figure 4.12). La seconde poudre correspond à celle avec une concentration massique de cuivre contrôlée à 4 %_m de l'alliage final (figures 4.15 et 4.16). L'objectif de cette partie est de comprendre l'effet des deux nanostructurations différentes obtenues sur ces deux échantillons.

4.4.2.1 Poudre AlSi12 + Cu à 40 %_m

La figure 4.19 montre le spectre de la poudre d'AlSi12 de départ (en rouge) et deux poudres issues d'une solution contenant la même concentration de cuivre pour confirmer la reproductibilité de la synthèse (en bleu et vert). On constate que la réflectance de la poudre fonctionnalisée passe de $30,3 \pm 1,0$ à $22,0 \pm 1,0$ % soit une baisse de 27 % à 1 064 nm.

Cette différence s'explique par une augmentation du piégeage dû à la rugosité entre les particules de la poudre initiale lisses et les particules nanostructurées présentant de nombreuses « bosses » de cuivre. Cette rugosité permet d'accroître les effets de diffusion et réabsorption de la lumière.

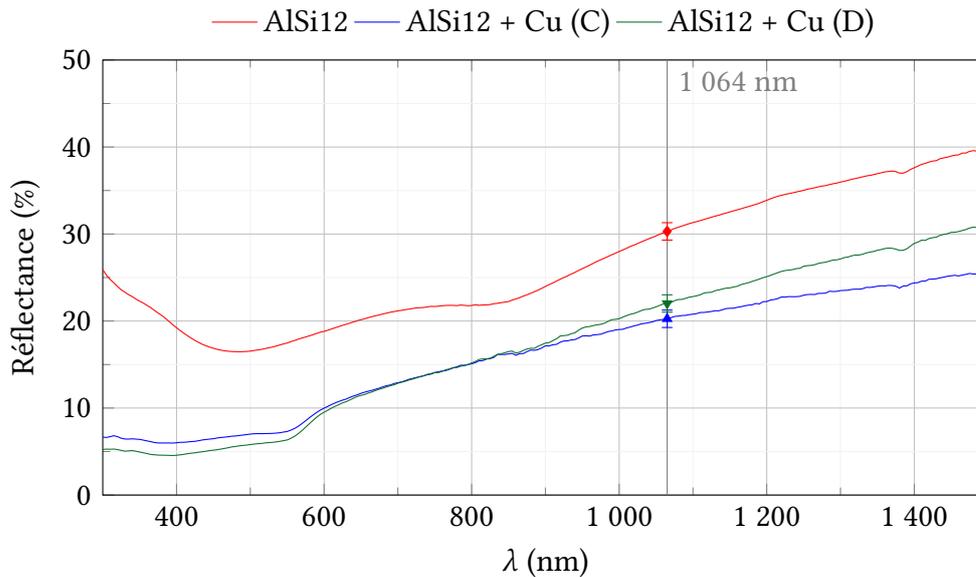


FIGURE 4.19 – Spectres de réflectivité de la poudre d'AlSi12 initiale et des poudres revêtues de cuivre C et D

4.4.2.2 Poudre AlSi12 + Cu à 4 %_m

Dans le cas de la poudre où 4 %_m de cuivre a été déposé, on a observé dans la section précédente une toute autre structuration à la surface des particules. L'analyse au spectrophotomètre réalisée sur deux échantillons montre que la réflectance globale passe de $30,3 \pm 1,0$ à $9,1 \pm 1,0$ %, soit une diminution de 70 %, figure 4.20.

Il est possible d'expliquer cette augmentation importante de l'absorption de la poudre par la présence d'une nanostructuration beaucoup plus fine que celle présente dans la poudre précédente. En effet, on observe la présence de nombreux sillons de quelques centaines de nanomètres de côté et de profondeur. Ces sillons se comportent alors comme des « pièges à photons ». Ce phénomène est par exemple recherché dans des applications solaires où des structures colonnaires sont conçues pour améliorer les propriétés d'absorption de surfaces comme le montre l'image MEB de la surface et le spectre associé à la figure 4.21 [127].

4.5 Discussion

4.5.1 Extrapolation du procédé à grande échelle

Dans le cas de l'étude réalisée ici, les quantités de poudre synthétisées sont très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de grammes, bien inférieures aux besoins de

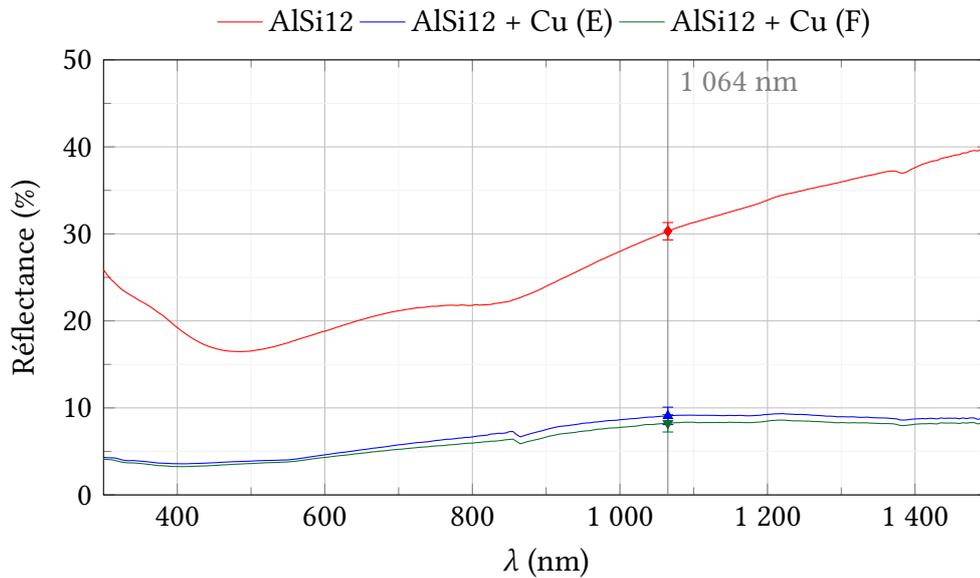
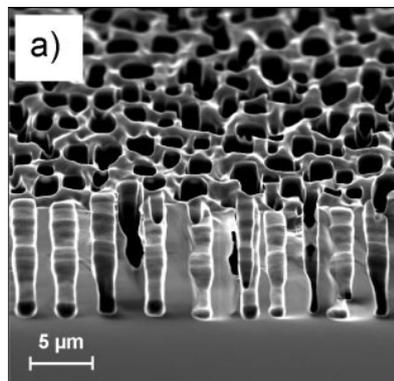
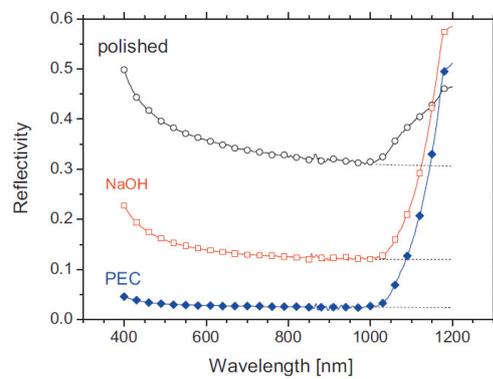


FIGURE 4.20 – Spectres de réflectivité de la poudre d'AlSi12 initiale et des poudres revêtues de cuivre E et F



(a) Image MEB d'une surface de silicium type N avec structure colonnaire *via* dissolution photoélectrochimique (PEC)



(b) Évolution des spectres de la surface brute, et des surfaces obtenues par texturation NaOH et PEC

FIGURE 4.21 – Fabrication de structures colonnaires à la surface de *wafer* pour augmenter les propriétés optiques d'absorption [127]

matière pour les procédés de fabrication additive. Sur des machines industrielles, la masse de poudre nécessaire peut varier entre plusieurs dizaines et quelques centaines de kilogrammes suivant la densité du matériau utilisé et la taille du plateau de fabrication. Comme il a été dit dans la section 4.3 au sujet de l'agitation, il est difficile d'augmenter le volume de poudre à fonctionnaliser sans être confronté à des problématiques de sédimentation entraînant alors des inhomogénéités dans le traitement de la surface.

Cependant, le procédé *electroless* reste parfaitement adaptable à l'échelle industrielle et est déjà couramment utilisé pour de nombreuses applications. La problématique ici est liée à l'agitation des bains pour optimiser le procédé, d'autant plus sur des matériaux plus denses que l'aluminium comme le cuivre, les aciers inoxydables ou les alliages de nickel. Pour pallier ce problème, des solutions sont envisageables, bien que non étudiés dans le cadre de cette thèse, par l'utilisation d'agitateurs à pales beaucoup plus énergétiques que les barreaux aimantés pour la solution. Le développement d'une enceinte close mais poreuse aux gaz, notamment l'hydrogène, permettrait de maximiser une agitation de la poudre dans un Turbula® tout en évitant la surpression de gaz et les risques associés à l'hydrogène.

4.5.2 Effet du procédé sur les propriétés optiques des poudres

Comme il a été vu dans les sections précédentes, le dépôt de matière à la surface des particules d'une poudre impacte significativement les propriétés optiques de celle-ci du fait de l'augmentation de la rugosité de la surface. Selon la quantité de matière déposée, il a été observé que le gain d'absorption est variable.

Dans le premier cas de figure où un volume important de matière est déposé à la surface de la poudre, il a été constaté un gain important de l'absorption optique du fait de la rugosité du dépôt. Cela correspond à la situation développée dans ce chapitre avec une forte concentration massique de cuivre déposé à la surface de l'aluminium (figure 4.12 et spectre optique à la figure 4.19). On retrouve aussi cette situation dans les travaux de Li et coll. [59] avec un dépôt important de nickel à la surface d'une poudre de W_2C , figure 2.24 du chapitre 2.

La seconde situation correspond au dépôt d'une faible quantité de matière déposée à la surface des particules, le revêtement ne recouvrant pas l'intégralité des particules. Le cas d'étude de ce chapitre est un exemple concret de cette situation avec un volume très faible de cuivre déposé pour obtenir quatre pour-cents massique de cet élément dans l'alliage final. Les résultats des travaux réalisés dans ce chapitre ont montré dans ce cas que ce ne sont pas les particules nanométriques de cuivre présentes à la surface des particules d'aluminium qui permettent un gain d'absorption optique. Ici, le procédé d'oxydoréduction utilisé pour réduire le cuivre sur l'aluminium conduit à une structuration nanométrique de la surface suite à une révélation des grains métallurgiques de l'AlSi12. Ce phénomène permet d'augmenter considérablement l'absorption

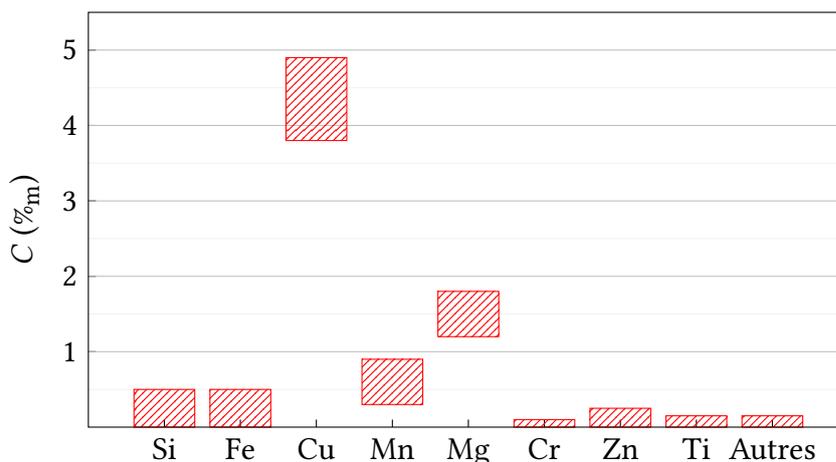


FIGURE 4.22 – Composition chimique de l'alliage d'aluminium 2024 : AlCu4Mg1 [43]

optique de la poudre comme l'a montré le spectre optique de la figure 4.20.

Une perspective sur ce sujet serait alors d'étudier des procédés spécifiques par attaques chimiques acides ou basiques de différents alliages pour permettre une meilleure absorption sans en modifier significativement la composition chimique. Il sera alors plus facile une fois les conditions opératoires de fusion laser optimisées de confirmer ou non l'influence qu'ont les propriétés optiques des poudres dans le procédé de fabrication par fusion laser.

4.5.3 Effet du procédé *electroless* sur la fabrication de poudres composites

Au début de ce projet de fonctionnalisation de la surface de poudre par nanostructuration, il était envisagé de développer des revêtements multi-éléments pour créer des nuances d'alliages très spécifiques à partir du matériau principal de l'alliage, ici l'aluminium. Une fois la poudre synthétisée, l'alliage souhaité était alors formé lors du procédé de fusion laser par réhomogénéisation des différents éléments déposés à la surface de la poudre.

Par exemple, à partir de la composition chimique de l'alliage d'aluminium 2024 présenté en figure 4.22 [43], le dépôt par réduction chimique d'environ 4 %_m de cuivre, 1,5 %_m de magnésium et 0,7 %_m de manganèse sur une poudre d'aluminium pur aurait formé lors du procédé cet alliage de façon très contrôlée.

Dans le cas de cette thèse, seule l'étude du dépôt de cuivre sur une poudre d'AlSi12 a pu être réalisée. Cependant, le procédé *electroless* est envisageable pour de très nombreux matériaux s'ils sont disponibles sous forme de sel comme le cobalt ou le nickel. Il est donc possible techniquement de réaliser des dépôts successifs pour obtenir une composition très spécifique de nombreuses nuances d'alliage d'aluminium.

Cette solution d'alliage *in situ* peut-être très intéressante dans le cas d'alliage difficiles à atomiser, ou chers, pour l'obtenir de façon détournée. Les HEA sont un bon exemple de matériaux difficiles à obtenir sous forme de poudre, ou à un prix très élevé. Par exemple, l'alliage FeNiCoCrAl sous forme de poudre atomisée coûte plusieurs centaines d'euros pour un kilogramme. En partant d'une poudre de FeCrAl puis en déposant par *electroless* le cobalt et le nickel aux concentrations souhaitées il pourrait être envisageable de réduire fortement le coût de production du matériau. Les HEA réfractaires comme le $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ ou le WNbMoTaV sont aussi des bons exemples de matériaux non disponibles facilement sous forme de poudre. Ces deux alliages sont en effet réalisés à partir de poudres de chaque élément pur puis mélangés par mécanosynthèse [48, 62]. Dans ce cas, la solution de dépôt de certains éléments d'alliage à la surface d'une poudre de composition intermédiaire pourrait permettre de les synthétiser plus facilement et à moindre coût.

4.6 Conclusion

L'amélioration des propriétés d'absorption optique des poudres d'aluminium par l'intermédiaire d'une nanostructuration de la surface des particules a fait l'objet des travaux présentés dans ce chapitre.

Pour cela, un procédé de réduction de métal en voie liquide a été mis au point afin d'augmenter la rugosité des particules et ainsi augmenter l'absorption optique des poudres. Le second effet recherché est la conception d'un alliage par addition des éléments minoritaires à la surface d'une particule de l'élément principal. Cela permet, une fois la poudre fondue par le laser pendant le procédé LBM, d'obtenir un nouvel alliage créé *in situ* avec une composition chimique définie lors de la synthèse. Dans le cas de ces travaux, du cuivre a été déposé sur une particule d'AlSi12 afin de réaliser une première étape de développement d'un alliage d'aluminium de la série 2000 (Al-Cu). L'objectif était donc de déposer 4 %_m de cuivre à la surface des poudres, concentration classique du cuivre dans les alliages de la série 2000.

Le procédé chimique mis en place dans ces travaux, réalisé à partir des travaux de LIAO et coll. [65], s'est basé sur une réaction d'oxydo-réduction : la réaction d'oxydation est celle du diméthylamine borane utilisé pour apporter des électrons à la réaction de réduction des ions cuivriques en cuivre métallique.

Les résultats ont montré qu'il était possible de réduire du cuivre sur des particules d'AlSi12 en contrôlant bien la masse ajoutée à partir des concentrations des différents produits dans la solution. En parallèle de la réduction du cuivre sur les particules, une seconde réaction chimique a été observée. À la surface des particules, un phénomène de gravure chimique des phases riches en aluminium de la poudre est observé créant alors une structuration nanométrique. Ce phénomène serait lié à une réaction galvanique entre les phases riches en silicium se comportant comme une anode et les

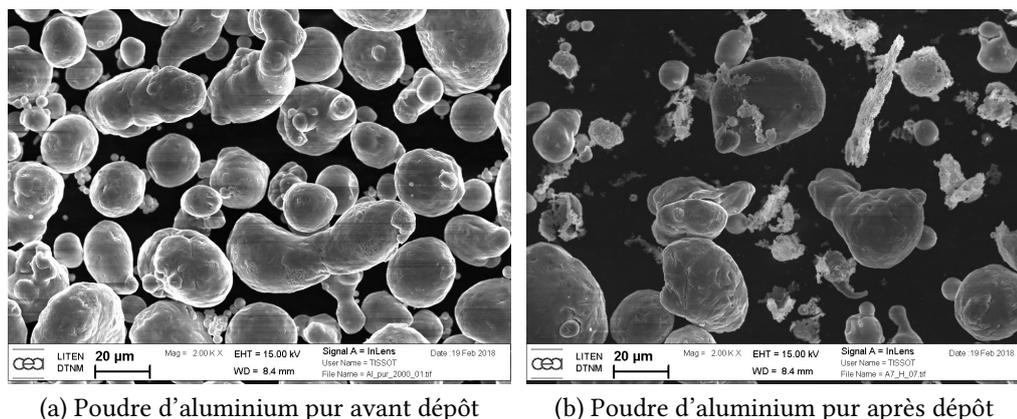


FIGURE 4.23 – Poudre d'aluminium pur avant et après dépôt *electroless*

phases riches en aluminium assimilées à une cathode. Par conséquent, le cuivre se dépose préférentiellement sur les phases de silicium pour dissoudre l'aluminium.

Les caractérisations des propriétés optiques des poudres synthétisées ont montré une diminution de 70 % de la réflectance du lit à la longueur d'onde égale à 1 064 nm, du fait notamment de la présence de la nanostructuration liée à la gravure chimique de l'alliage d'aluminium.

Les premiers essais réalisés sur une poudre d'aluminium pur ont cependant montré que le cuivre ne se déposait pas à la surface des particules mais créait des particules distinctes de taille micrométrique, figure 4.23.

On constate cependant une modification de la surface de la poudre d'aluminium pur après traitement comme le montrent les deux images au MEB de la figure 4.24 sans explication à ce jour. On pourrait par exemple penser à un dépôt sur un réseau de dislocations présent dans l'aluminium. Des analyses Auger permettraient de montrer la présence du cuivre sur les premiers nanomètres à la surface des particules.

Des études complémentaires pour comprendre et optimiser la réaction sur l'aluminium pur seraient par conséquent nécessaires pour mieux contrôler la composition chimique de l'alliage final souhaité. Le développement de revêtements multi-matériaux non étudié ici est la prochaine étape pour la synthèse de poudres d'alliage plus complexes.

À l'issue de ces travaux, 40 g de poudre fonctionnalisée revêtue de cuivre ont pu être synthétisés. Le chapitre suivant permettra d'étudier cette poudre dans le procédé laser pour voir l'influence de la nanostructuration et du dépôt de cuivre à la surface des particules sur les paramètres machine et la métallurgie induite d'une pièce imprimée.

4.6. CONCLUSION

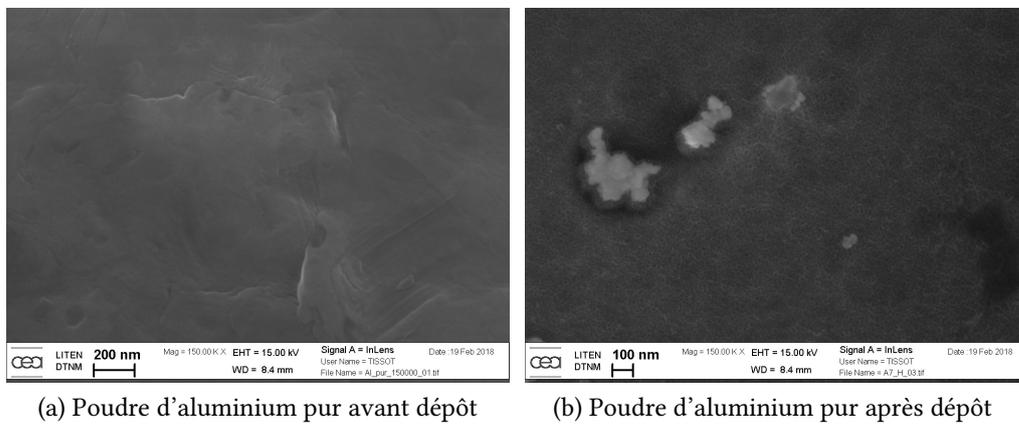


FIGURE 4.24 – Structuration de la surface de la poudre d'aluminium pur après dépôt

CHAPITRE 4. NANOSTRUCTURATION DE POUDRES D'ALUMINIUM

Étude de la fusion laser de poudres revêtues et nanostructurées

*U*NE fois les différents échantillons de poudres obtenues via les deux voies de synthèse étudiées dans les chapitres 3 et 4, nous verrons dans ce chapitre la réalisation et la caractérisation de cordons de fusion laser sur ces poudres. La première section ouvrira le chapitre sur le protocole de fusion laser développé pour optimiser les paramètres machine dans le but d'obtenir un matériau le plus dense possible (section 5.1). Les deux sections suivantes, 5.2 et 5.3, présenteront respectivement les essais de fusion laser sur les poudres d'aluminium revêtues de silicium issues du chapitre 3 et les poudres composites aluminium – cuivre nanostructurées réalisées dans le chapitre 4. Ensuite, une section discutera des différents résultats obtenus précédemment et des perspectives possibles pour les deux voies étudiées dans cette thèse (section 5.4). La section 5.5 conclura enfin l'étude réalisée dans ce chapitre.

5.1 Protocole de fusion laser

5.1.1 Objectifs

Les travaux détaillés dans les deux chapitres précédents ont donné lieu à la synthèse de poudres, en quantité toutefois insuffisante (approximativement 40 g) pour alimenter un équipement de fusion laser sur lit de poudres. Par conséquent, la fabrication d'échantillons s'est limitée à la construction d'un massif de quelques centaines de micromètres de hauteur sur un plateau de fabrication. Une étude simplifiée sur des cordons de fusion et des surfaces sur quelques couches a alors permis d'étudier différents paramètres de fabrication et ainsi aboutir à la définition de paramètres de fabrication optimaux. Dans cette phase d'optimisation du procédé par fusion laser, trois paramètres ont fait l'objet d'une étude de sensibilité : la puissance P du laser, la vitesse de balayage du laser v et, dans le cas des surfaces, la distance entre deux cordons, ou *hatching*, h . Dans le cadre de cette étude, l'épaisseur de couche, e , est fixée à 30 μm . La densité d'énergie volumique correspondante E_v cédée par le laser à la poudre est définie de manière conventionnelle selon l'équation 5.1. Cette définition de la densité d'énergie est utilisée à ce jour dans de nombreuses publications scientifiques [54, 93, 107, 139].

$$E_v = \frac{P}{vhe} \quad (5.1)$$

Une fois les conditions opératoires définies, un échantillon de plusieurs dizaines de couches sur une surface de 1 cm^2 a permis d'étudier plus spécifiquement la microstructure du métal, notamment par microscopie électronique à balayage, et la composition chimique finale de l'alliage par EDS.

Dans le cas des travaux du chapitre 3 une poudre d'aluminium pur revêtue de 215 nm de silicium par PVD était synthétisée pour maximiser l'absorption optique. L'étude se portera spécifiquement sur l'analyse des phases en présence et la comparaison de la microstructure de l'alliage obtenu *via* une poudre cœur/coquille avec celle d'une poudre d'aluminium commerciale.

Sur l'étude de fonctionnalisation de poudres par *electroless* en déposant du cuivre métallique sur des poudres d'AlSi12, la présence de fissures caractéristiques des alliages aluminium cuivre sera principalement abordée ainsi qu'une étude comparative de la microstructure et des intermétalliques formés par rapport à des analyses issues de la littérature.

5.1.2 Étude paramétrique à partir de cordons de fusion laser

L'objectif est de réaliser une campagne d'expériences sur un plateau de construction où les différents paramètres étudiés sont :

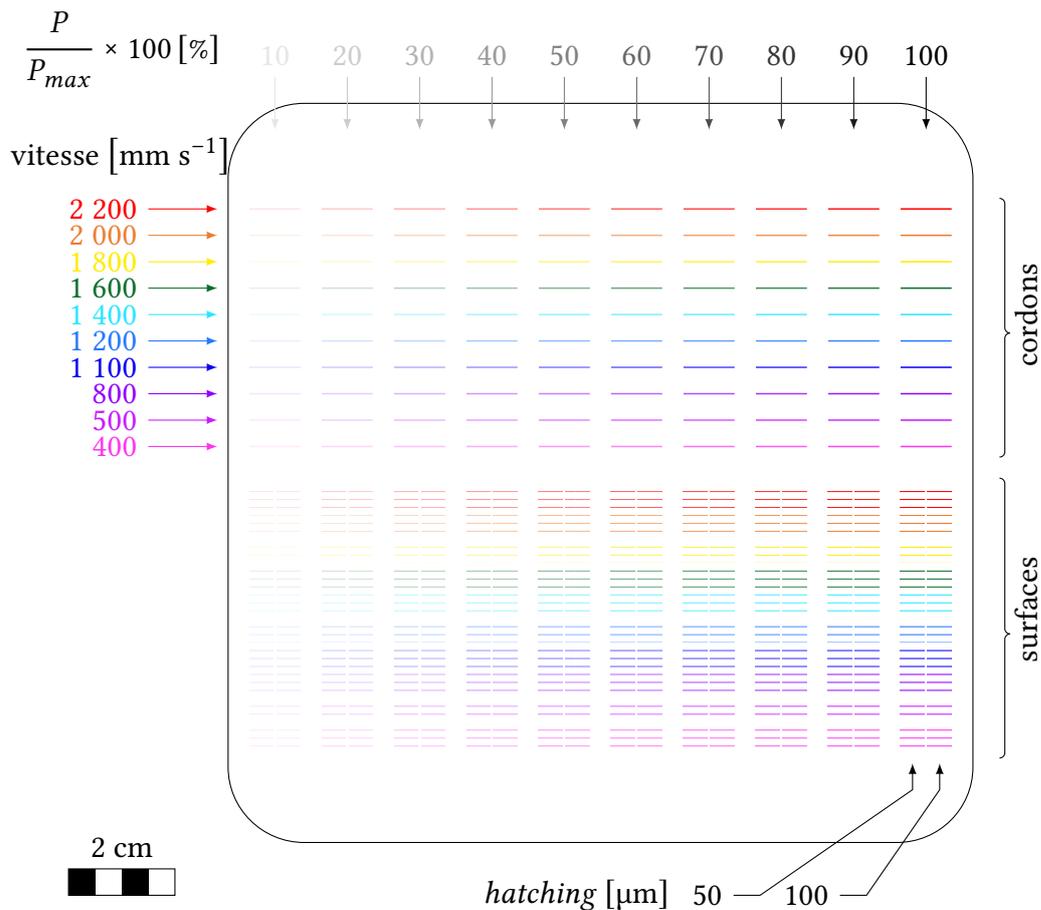


FIGURE 5.1 – Étude paramétrique pour la définition des conditions opératoires optimales : disposition des cordons et surfaces sur un plateau

- la puissance du laser : entre 0 et 100 % de la puissance maximale du laser (égale à 277 W);
- la vitesse de balayage du laser comprise entre 400 et 2 200 mm s⁻¹;
- le *hatching* sur les surfaces avec deux paramètres : 50 et 100 µm.

La figure 5.1 montre la disposition des cordons et des surfaces programmées sur une couche de poudre dont l'épaisseur est fixée à 30 µm. Le plateau est divisé en deux sections distinctes : la première moitié supérieure est constituée de 100 cordons pour la combinaison des 10 niveaux de vitesses et des 10 niveaux de puissances. La partie inférieure du plateau regroupe les surfaces en ajoutant le paramètre de *hatching* pour les mêmes couples de paramètres. Cette méthode permet de faire varier la densité d'énergie ainsi que d'observer l'interaction entre plusieurs cordons adjacents. Les surfaces sont en effet plus représentatives du procédé final qu'un cordon simple.

La sélection de la famille optimale de paramètres se fait à partir d'observations au microscope optique, principalement sur les surfaces qui sont plus représentatives de la fabrication finale d'une pièce 3D. Les critères de choix correspondent à une surface plane, où la liaison entre cordons adjacents est peu visible, synonyme d'un bon recouvrement. L'absence de fissures ou de particules sphériques en surface, provenant soit de la déstabilisation du codon liquide (*balling*), soit de l'éjection de gouttes à partir du bain fondu (*spattering*), correspond à un critère de sélection des paramètres.

5.1.3 Conclusion de la méthodologie

Les études d'optimisation du procédé LBM pour des matériaux disponibles en très faible quantité sont difficilement réalisables sur des équipements industriels. Pour contourner ce problème, une étude paramétrique simplifiée des différents paramètres de fabrication (puissance, vitesse et *hatching*) a été mise en place sur deux couches de fusion. Bien que ce choix ne puisse conduire à l'optimisation sur un critère de densité des pièces fabriquées comme il est majoritairement fait dans la littérature, celui-ci permet tout de même une étude qualitative des surfaces obtenues par microscopie optique. L'identification des principaux défauts potentiellement rencontrés dans ces procédés comme la fissuration du métal, la présence de particules sphériques à la surface ou encore la surfusion est possible.

5.2 Étude de la fusion laser sur les poudres avec revêtement silicium

À la fin des travaux théoriques du chapitre 3 visant à trouver des revêtements absorbants optimaux sur des poudres en fonction de la nature de matériau à déposer, de son épaisseur et de la longueur d'onde, un revêtement de silicium de 215 nm de silicium sur une poudre d'aluminium pur a été identifié comme étant un cas optimal. La synthèse du dépôt sur la poudre a été réalisé par une technologie de PVD.

La poudre, réalisée en sous-traitance, est à l'heure de la rédaction de ce manuscrit encore en cours de fabrication. Elle n'est donc pas encore disponible. L'étude de la mise en œuvre dans un procédé LBM est pour le moment suspendue.

5.3 Étude de la fusion laser sur les poudres nanostructurées

À partir des travaux présentés dans le chapitre 4 sur la synthèse de poudres revêtues de cuivre *via* le procédé *electroless*, environ 40 g de poudre ont pu être synthétisés lors de la thèse. La première partie de cette section présentera l'étude paramétrique

5.3. ÉTUDE DE LA FUSION LASER SUR LES POUDRES NANOSTRUCTURÉES

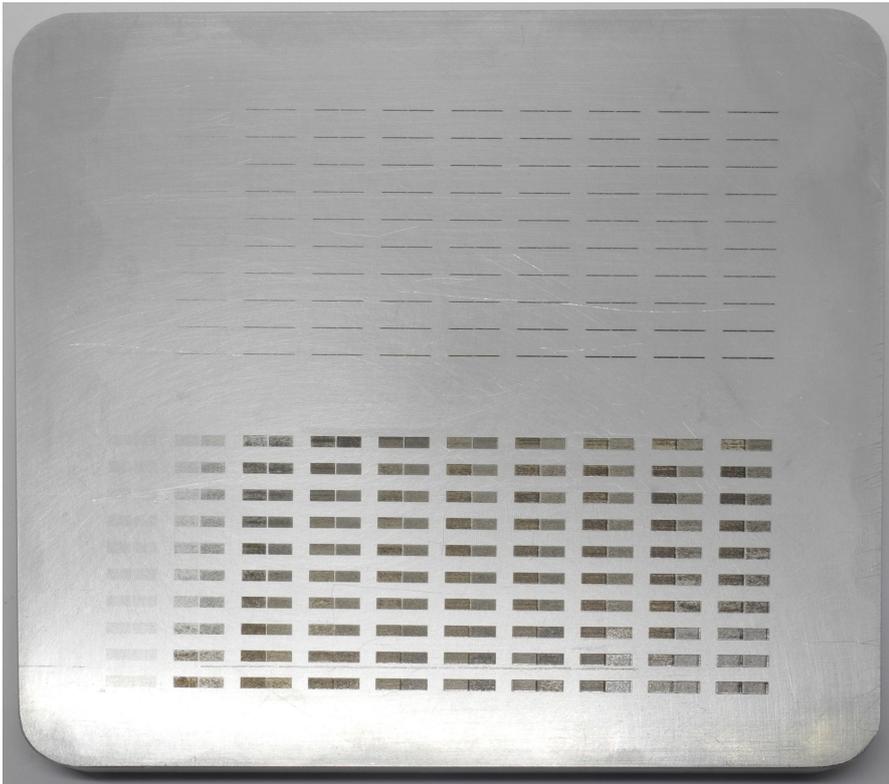


FIGURE 5.2 – Photo du plateau d’optimisation des paramètres laser, cas des poudres d’AlSi12 fonctionnalisées selon la voie *electroless*

dans le but de définir des paramètres de fabrication optimaux pour cette poudre. Ensuite, il sera présenté la fabrication d’une pièce sur plusieurs dizaines de couches pour pouvoir aborder dans une dernière section la métallurgie obtenue.

5.3.1 Optimisation des paramètres laser

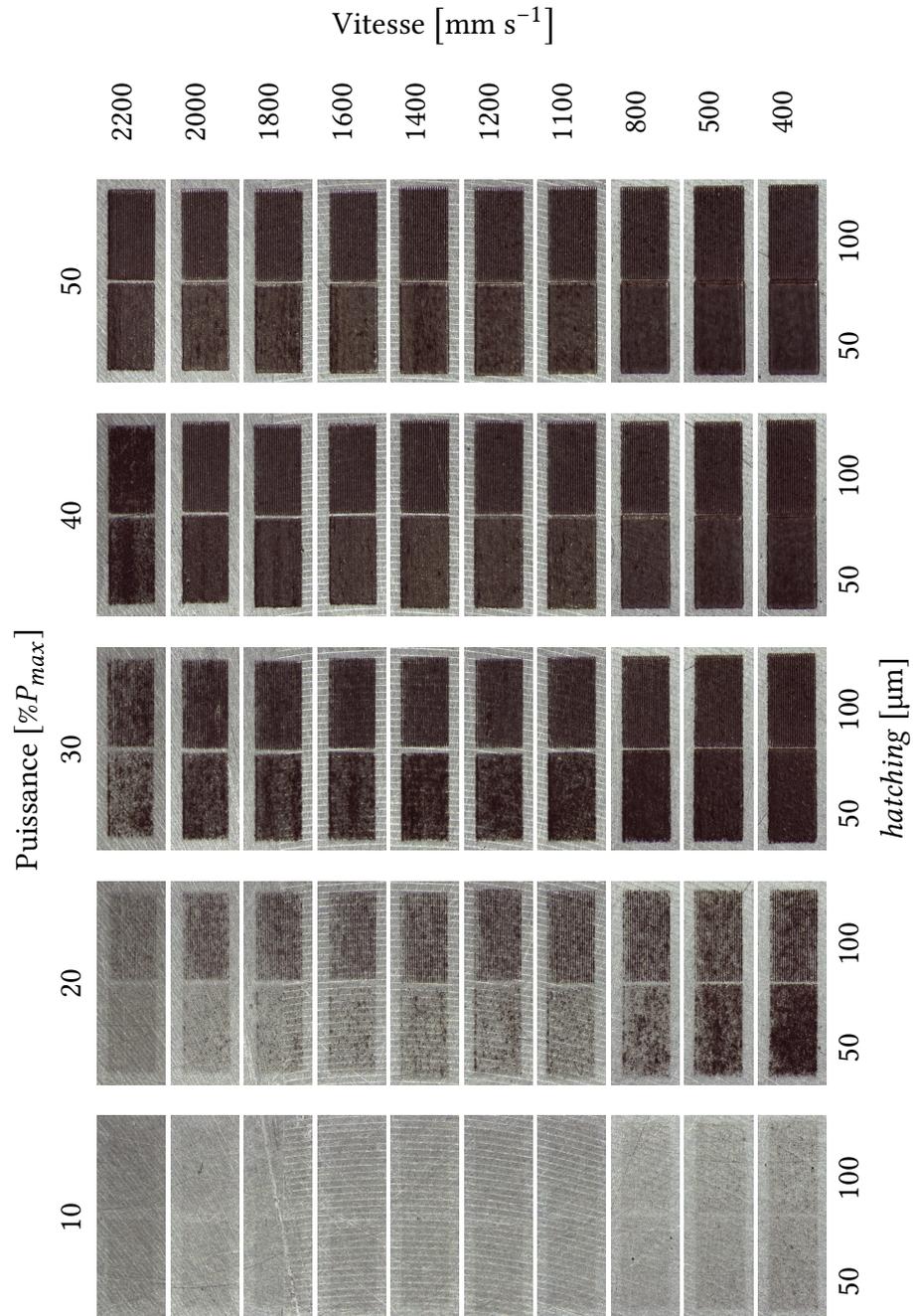
Le plateau d’optimisation a pu être réalisé sur deux couches de poudre de 30 μm afin d’obtenir une surface de matière fondue se rapprochant du cas de construction d’un échantillon massif. En effet, on constate régulièrement des phénomènes de diffusion du matériau du plateau dans les premières couches fabriquées qui impactent la métallurgie et la qualité des cordons.

La figure 5.2 montre la photo du plateau d’optimisation relatif au schéma de la figure 5.1.

L’observation à la binoculaire a permis de réaliser un comparatif des 200 surfaces combinant la vitesse, la puissance et le *hatching* et faire une première sélection. Les tableaux 5.1 et 5.2 regroupent les images de toutes les surfaces obtenues.

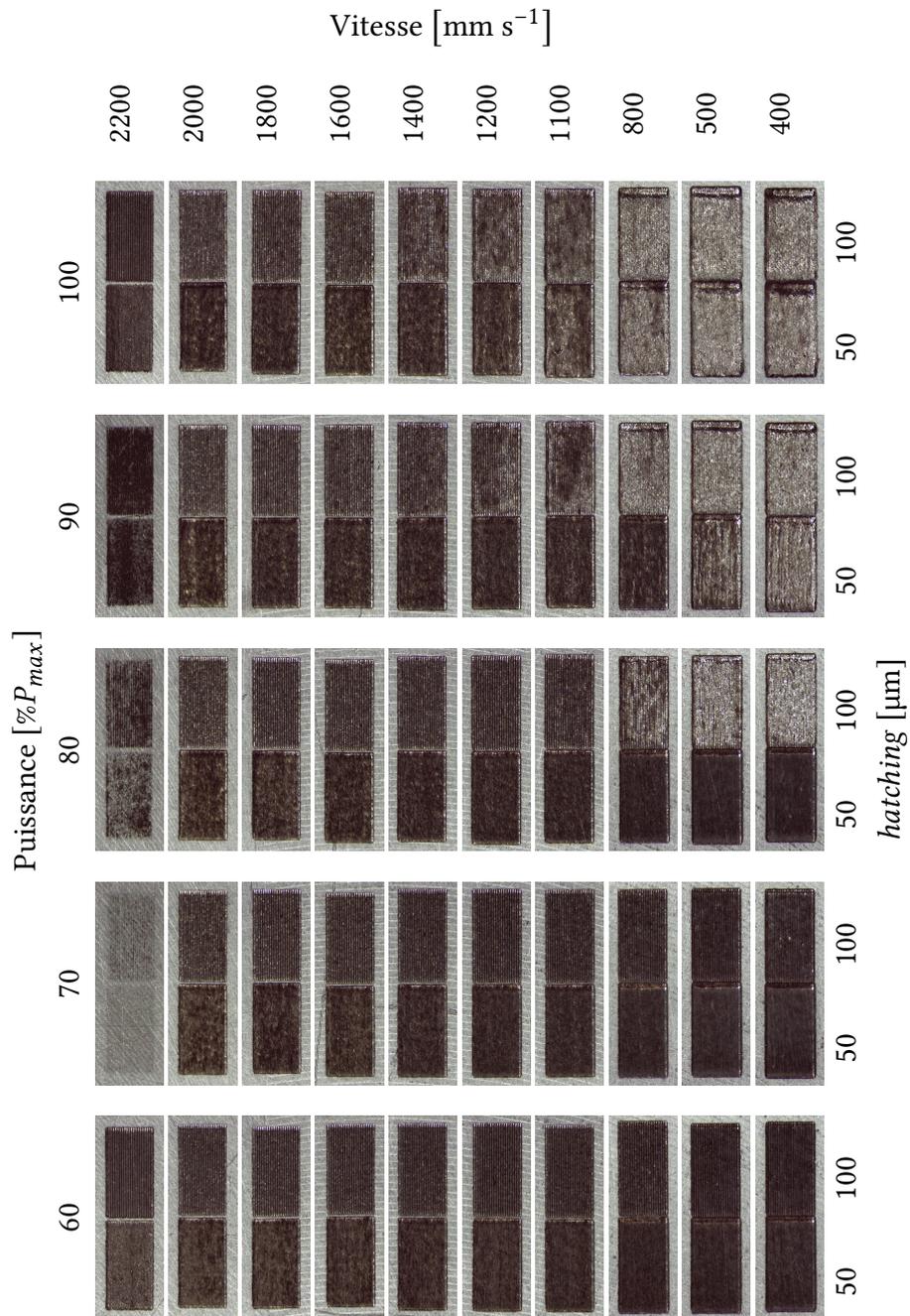
CHAPITRE 5. ÉTUDE DE LA FUSION LASER DE POUDRES REVÊTUES ET NANOSTRUCTURÉES

TABLEAU 5.1 – Photographies des surfaces construites par LBM en fonction des paramètres laser pour des puissances comprises entre 10 et 50 %



5.3. ÉTUDE DE LA FUSION LASER SUR LES POUDRES NANOSTRUCTURÉES

TABLEAU 5.2 – Photographies des surfaces construites par LBM en fonction des paramètres laser pour des puissances comprises entre 60 et 100 %



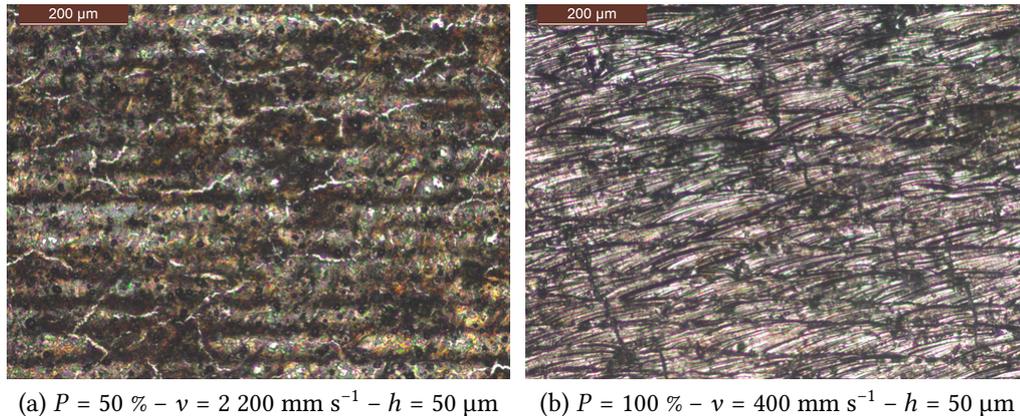


FIGURE 5.3 – Apparition de fissures de l’alliage AlSi12 avec dépôt de cuivre

Sur ces différentes zones, plusieurs phénomènes sont observables selon les paramètres utilisés. Tout d’abord, la présence de fissures est détectée pour les cas de vitesse élevée ou de puissance élevée. Les images réalisées au microscope optique de la figure 5.3 montrent deux exemples de fissuration à la surface. Ce phénomène est la conséquence du refroidissement rapide de l’alliage suite à la fusion.

Une forte puissance augmente la température du bain et une vitesse élevée accélère la vitesse de trempe du métal. Par conséquent, les constructions faites à partir d’une puissance trop élevée – supérieure à 70 % – et les vitesses trop importantes – supérieures à $1\ 200\ \text{mm s}^{-1}$ – sont exclues.

Le second phénomène observable est la conséquence d’un manque d’énergie apportée par le laser sur la poudre. Dans ce cas, seules quelques particules fondues partiellement sont observables à la surface du plateau de fabrication. On retrouve ce phénomène sur les couples de paramètres aux faibles puissances (entre 10 et 30 %) et à des vitesses plus ou moins élevées suivant la puissance. Les deux images réalisées au microscope optique de la figure 5.4 montrent deux exemples de surfaces où la poudre est partiellement fondue – figure 5.4a – voire pratiquement inexistante sur le plateau – figure 5.4b. On suppose alors que la poudre n’a pas été fondue et est perdue lors de l’extraction du plateau de la machine (étapes de nettoyage). Les puissances inférieures à 30 % sont donc exclues des paramètres optimaux du fait du trop peu d’énergie apportée lors de la fusion.

Au final, les observations ont montré que les paramètres optimaux correspondent à quelques surfaces construites avec les paramètres suivants :

- $400\ \text{mm s}^{-1}$ à 40 %, 50 % et 60 % ;
- $500\ \text{mm s}^{-1}$ à 40 %, 50 % et 60 %.

Ces six configurations de fabrication ont fait l’objet d’une observation plus appro-

5.3. ÉTUDE DE LA FUSION LASER SUR LES POUDRES NANOSTRUCTURÉES

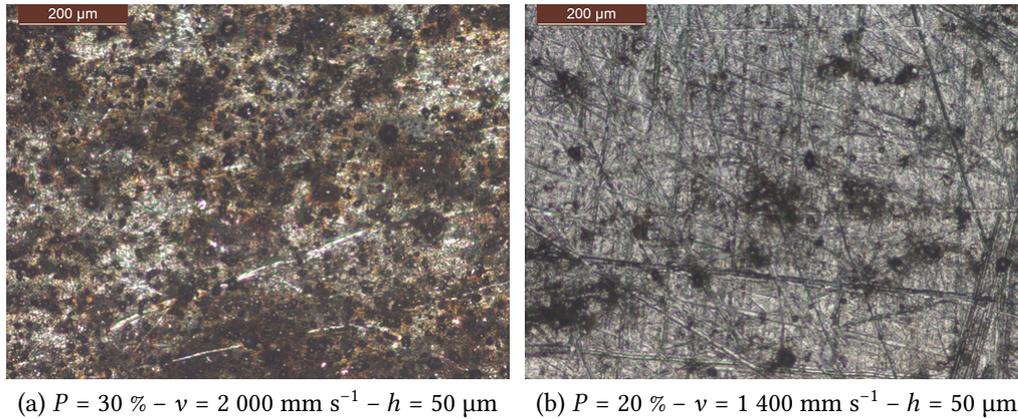


FIGURE 5.4 – Surface de poudre non fondue à cause du manque d'énergie apportée par le laser

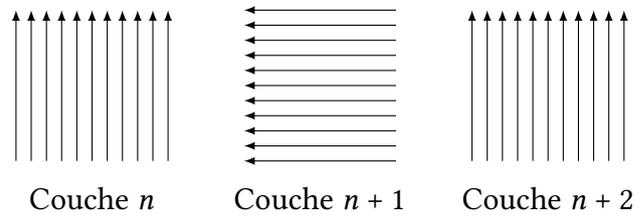


FIGURE 5.5 – Mode de balayage du laser sur le lit de poudre

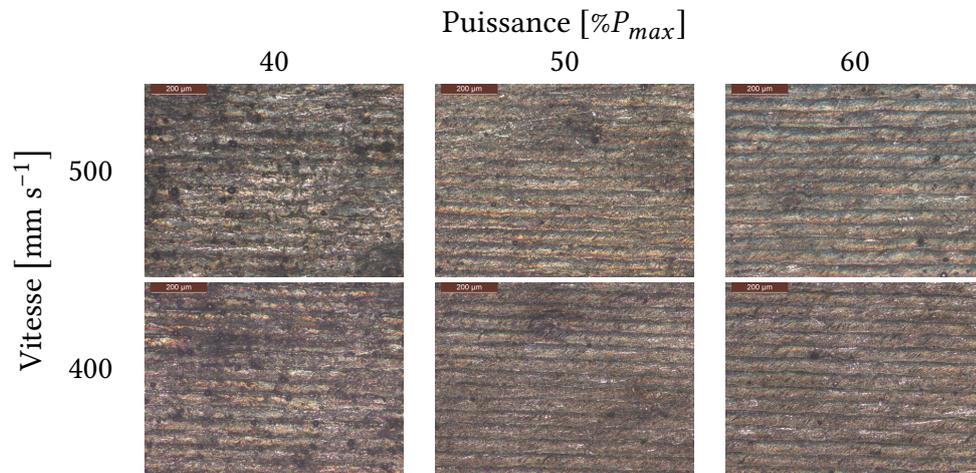
fondie au microscope optique. Les vues sont données dans le tableau 5.3.

Il est possible d'observer pour ces six cas des cordons réguliers et présentant peu de défauts de surface : surfusion, particules de fusion, fissuration, etc. En définitive, les paramètres retenus pour réaliser une pièce test constituée de plusieurs couches correspondent à une puissance de 50 % de la puissance maximale (soit 135 W), une vitesse de 400 mm s^{-1} et un *hatching* de $50 \mu\text{m}$. La surface est en effet la plus régulière et présente moins de défauts tels que des particules ou tâches sombres.

5.3.2 Fabrication et étude d'une pièce

Une fois les paramètres optimaux identifiés dans la section précédente, une pièce parallélépipédique de côtés 1 cm a été réalisée sur un plateau. En tenant compte de la faible quantité de poudre disponible, une pièce de 29 couches a pu être imprimée dans l'équipement ProX 200 de 3D Systems. Le mode de déplacement du laser utilisé correspond à des cordons parallèles et dans le même sens et à alternance toutes les deux couches de l'angle : cycle $0^\circ - 90^\circ$. La figure 5.5 schématise le déplacement du laser sur trois couches successives.

TABLEAU 5.3 – Images de microscopie optique des surfaces optimales avec un *hatching* de 50 μm



Les deux photos de la figure 5.6 montrent la pièce obtenue sur son plateau en vue de dessus et en perspective.

Du fait du peu de matière accessible (environ 40 g) il n'a pas été possible de réaliser le cycle de fabrication en mode automatique, la distribution de la poudre a été réalisée manuellement :

1. dépôt manuel d'une petite quantité de poudre sur le plateau de fabrication en amont de la zone de fabrication ;
2. passage automatique du rouleau pour étaler une couche de poudre d'une épaisseur constante de 30 μm ;
3. fusion laser de la couche de poudre réalisée selon le schéma expliqué précédemment ;
4. dépôt manuel d'une nouvelle couche de poudre.

Après l'ensemble des couches réalisées, le plateau est alors retiré de l'équipement, découpé à la scie puis la pièce fabriquée est découpée selon une section transversale afin d'étudier la microstructure et la composition chimique de l'alliage final. Une étape de polissage ainsi qu'une attaque chimique (Keller : 2 mL de HF, 3 mL de HCl et 5 mL de HNO₃ dans 190 mL d'eau distillée) de la surface a permis de révéler la microstructure.

5.3.3 Étude de la métallurgie de l'alliage formé *in situ*

Avant la réalisation de l'attaque chimique, une première observation de la vue en coupe de la pièce imprimée a été réalisée au microscope optique et électronique à balayage. La figure 5.7 montre plusieurs vues de la pièce à différents endroits.

5.3. ÉTUDE DE LA FUSION LASER SUR LES POUDRES NANOSTRUCTURÉES

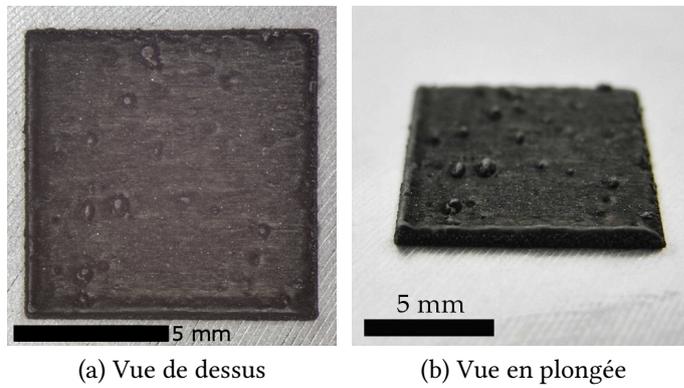


FIGURE 5.6 – Photos de la pièce imprimée à partir d'une poudre fonctionnalisée

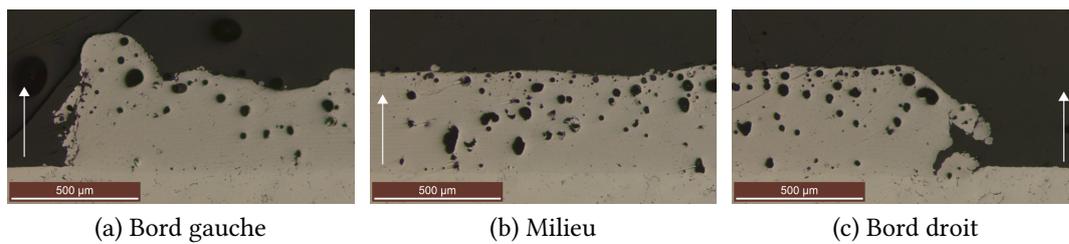


FIGURE 5.7 – Vues en coupe de la pièce imprimée au microscope optique (flèche blanche : sens de fabrication)

Ces trois images montrent la présence de pores d'un diamètre compris entre 50 et 100 μm attribués au mode manuel de mise en couche qui n'est pas favorable à l'obtention d'une couche homogène. La présence d'agglomérats dans la poudre fonctionnalisée, ou une inhomogénéité du lit de poudre peut engendrer des zones vides sur le lit qui génèrent à leur tour des cavités de la taille d'une couche de poudre. On peut remarquer par ailleurs que la seconde moitié de la pièce présente une plus forte densité de pores attribuée à une dégradation progressive de la mise en couche du fait de défauts présents aux couches inférieures. On note en effet des zones de la moitié supérieure de la pièce sans défaut apparent.

En parallèle de cette macroporosité (flèches blanches à fond noir sur la figure 5.8) liée au procédé manuel de mise en couche, une porosité plus fine est observable (flèches noires à fond blanc sur la figure 5.8). La ligne rouge délimite l'interface de la pièce avec le plateau et la flèche noire donne le sens de fabrication. On peut mesurer des pores d'un diamètre de quelques micromètres de diamètre qu'on pourrait rapprocher de problèmes rencontrés sur les alliages d'aluminium dans les procédés 3D comme la présence d'alumine non fondue lors du passage du laser engendrant alors des défauts [26, 66]. La présence d'hydrogène dans la poudre issue de la décomposition de l'eau adsorbée à sa surface lors de la fusion peut aussi former des pores sphériques dans le métal final du fait d'une miscibilité très importante du gaz dans l'aluminium liquide et moindre dans l'aluminium solide. Lors du refroidissement rapide de l'aluminium ce gaz se retrouve alors piégé dans la matrice [131]. La pièce présente tout de même des surfaces sans défaut (pores, fissures, etc.) qui montre que les paramètres de fabrication optimisés dans la section précédente sur le plateau de test et utilisés ici peuvent permettre d'obtenir des objets denses.

Sous lumière polarisée, les bains de fusion successifs deviennent observables comme le montrent les deux images de la figure 5.9. Il est aussi possible d'apercevoir les couches successives avec alternance de l'orientation des cordons de soudure liée à la stratégie de lasage à 90° (cf. le schéma de tracé du laser en figure 5.5).

Les images réalisées au MEB, figure 5.10, permettent d'identifier deux types de phases : des phases sombres correspondantes aux phases riches en aluminium et des phases grises assimilées à celles riches en silicium.

Une analyse EDS confirme la présence de phases riches en silicium comme le montre la cartographie de la figure 5.11b et le spectre réalisé sur les deux phases, 5.11d.

La figure 5.11c montre que la présence de cuivre est visible sur toute la surface et ne permet pas à ce stade d'identifier des phases intermétalliques spécifiques telles que du Al_2Cu présent dans l'alliage AlSi9Cu de composition chimique proche de celui obtenu ici. [10, 84]

Enfin, sur une coupe transversale de la pièce, on retrouve à l'interface des cordons de soudure une microstructure particulière comme le montre la figure 5.10a. Cette zone correspond à la frontière d'un bain de fusion avec celui de la couche inférieure qui

5.3. ÉTUDE DE LA FUSION LASER SUR LES POUDRES NANOSTRUCTURÉES

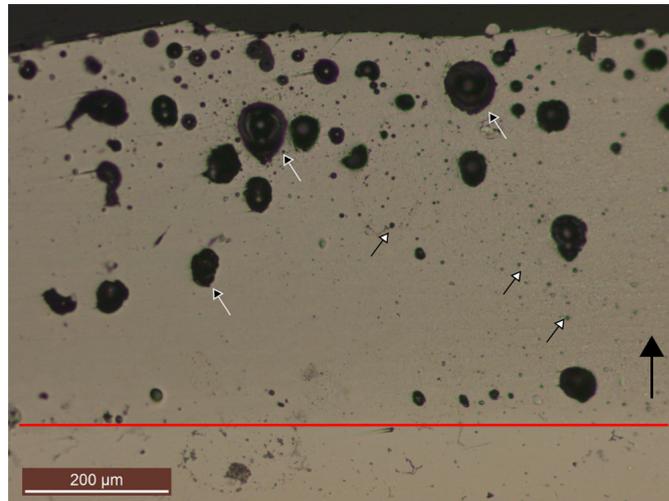


FIGURE 5.8 – Image au microscope optique des deux types de porosités présentes dans la pièce imprimée (coupe transversale)

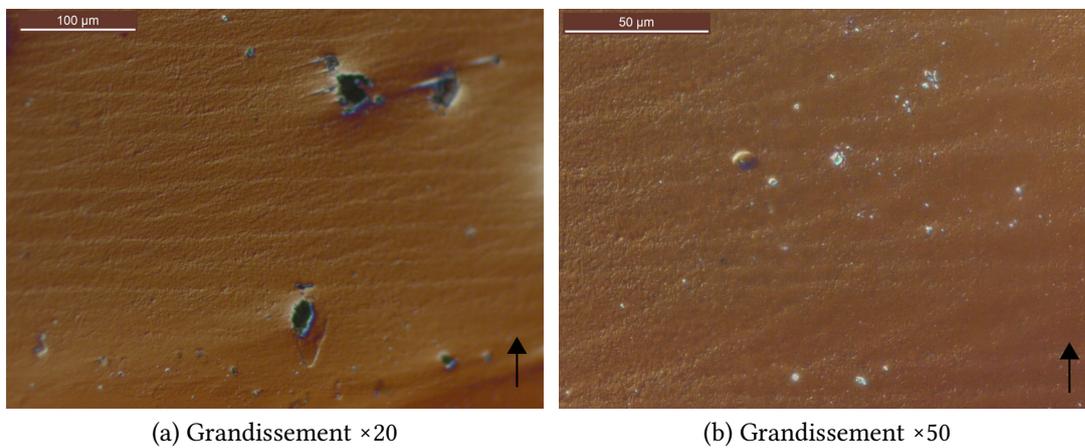


FIGURE 5.9 – Révélation des cordons de soudure au microscope optique sous lumière polarisée (coupe transversale)

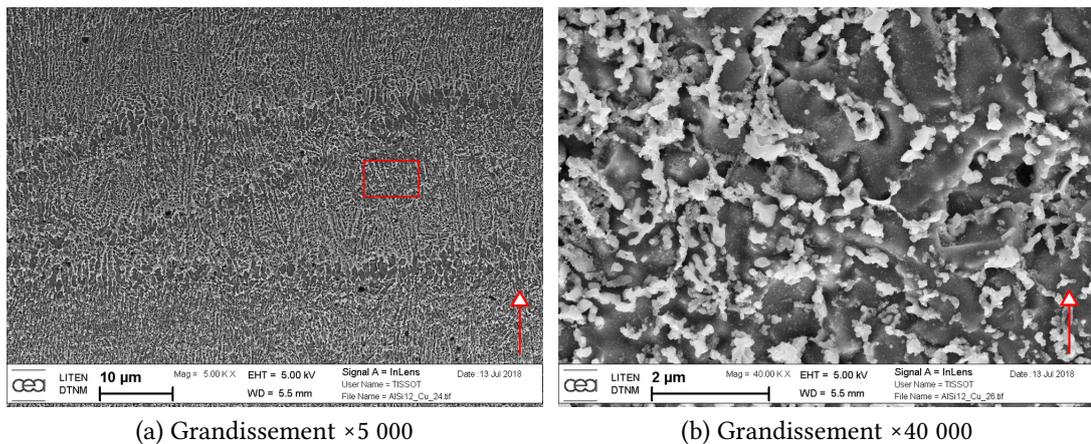


FIGURE 5.10 – Microstructure de l’alliage au microscope électronique à balayage en électrons secondaires

n’est pas re-fondue mais est affectée thermiquement par celui-ci. La conséquence de cette élévation de température est un grossissement de la microstructure. Il s’agit d’un phénomène couramment constaté tel qu’on peut le voir apparaître dans les travaux de WANG et coll. [123] sous l’appellation HAZ – “*heat affected zone*” – et dans les travaux de WANG et coll. [125] comme la “*coarse-granular zone*”.

Il est cependant difficile de comparer cette métallurgie à la littérature du fait d’une composition chimique peu conventionnelle par rapport aux alliages de la série 2000 par exemple ; la composition chimique de l’alliage obtenu ici étant d’environ 4 %_m de cuivre, 9 %_m de silicium et la balance en aluminium. L’alliage AlSi9Cu, bien que de composition proche, est principalement utilisé en fonderie et présente classiquement une microstructure plus grossière (refroidissement lent) contrairement à la métallurgie obtenue dans le cadre de la fusion laser, caractérisée par un refroidissement beaucoup plus rapide (entre 10^3 et 10^8 K s⁻¹ [20, 90]).

Toutefois, il est possible de la comparer séparément avec la métallurgie des alliages Al–Cu à 4 %_m et des alliages Al–Si pour trouver des similitudes avec la microstructure obtenue ici.

Microstructure des Al–Si Du fait d’une composition de l’alliage très proche de l’eutectique (12,2 %_{at} de silicium [78]), la microstructure fait apparaître des phases riches en silicium en alternance avec des phases riches en aluminium. La figure 5.12 montre un exemple de cette microstructure sur un alliage d’AlSi12 par LBM [15]. On retrouve dans l’alliage obtenu dans le cadre de ces travaux la même microstructure.

5.3. ÉTUDE DE LA FUSION LASER SUR LES POUDRES NANOSTRUCTURÉES

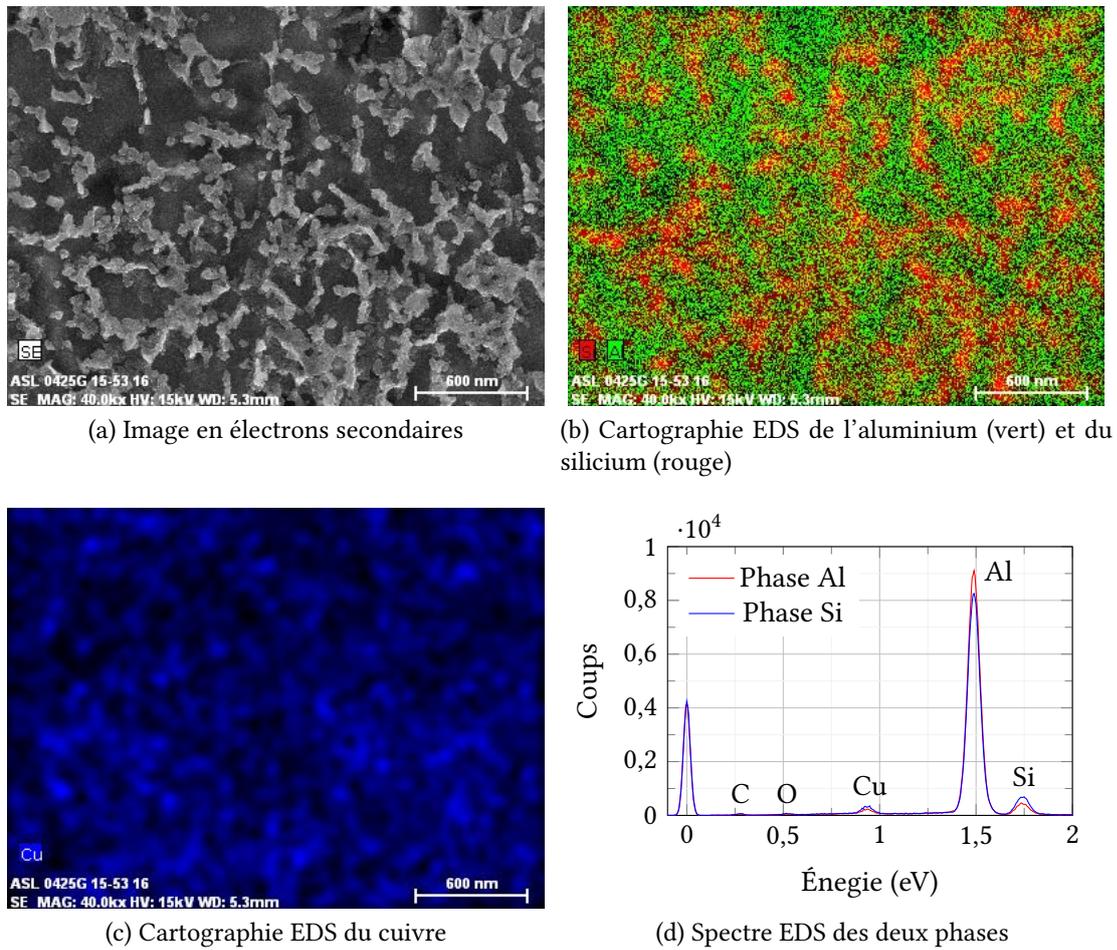


FIGURE 5.11 – Analyse EDS de l'alliage obtenu

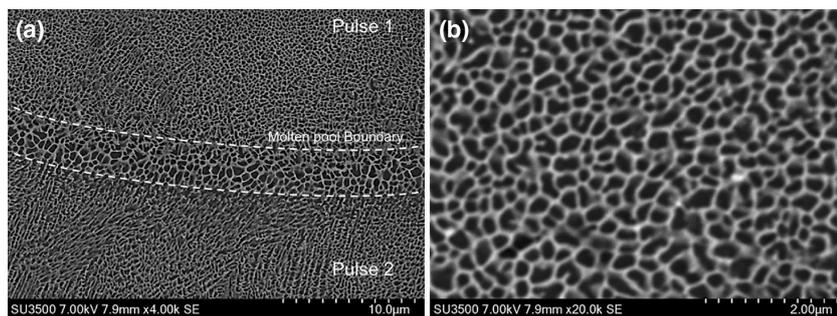


FIGURE 5.12 – Microstructure dendritique d'un alliage AlSi12 obtenu par LBM [15]

Microstructure des Al–Cu Lors du refroidissement rapide d'un alliage Al–Cu, le cuivre se retrouve en solution solide sursaturée dans la phase d'aluminium. Si un revenu est réalisé par la suite, le cuivre germe en zones de Guinier-Preston pour ensuite former les phases métastables θ'' puis θ' et enfin former une phase stable θ correspondant à l'intermétallique Al_2Cu . Ces phases θ de dimensions nanométriques sont formées lors des traitements thermiques des alliages 2000 dans le but de durcir le matériau [77]. Il est possible de retrouver cette phase dans les pièces obtenues par fabrication additive par fusion laser après traitement thermique comme le montrent les travaux de POZDNIAKOV et coll. [87] sur un alliage d'AlSi11CuMn et de WANG et coll. [125] avec un alliage d'Al–Cu–Mg–Si. Plus généralement, d'autres études ont permis de mettre en évidence ces nanophases dans un alliage d'Al–Cu–Ag [96].

Des analyses au MET et une caractérisation au microscope électronique à balayage par transmission (MEBT) ont été réalisées sur une lame mince dans le but d'essayer de trouver ces phases θ' dans l'alliage obtenu à partir de la poudre fonctionnalisée. Les résultats sur l'échantillon non traité thermiquement ont permis de détecter le cuivre sans pour autant détecter la présence de ces phases. Cela confirme donc que le cuivre est présent en solution solide dans la matrice d'aluminium/silicium. Un revenu est en cours de réalisation à 180 °C pendant plusieurs jours afin de confirmer l'apparition des phases θ'' , θ' et θ dans l'alliage.

5.4 Discussions

5.4.1 Gain de l'amélioration de l'absorption optique des poudres sur le procédé LBM

Il est difficile de statuer sur un éventuel bénéfice sur le procédé LBM lié à l'amélioration des propriétés d'absorption optique des poudres initiales. Le seul critère de comparaison disponible dans cette étude est la densité d'énergie, E_v , calculée à partir des paramètres de vitesse, *hatching*, épaisseur de couche et puissance du laser.

Poudres d'AlSi12 nanostructurées par revêtement de cuivre Dans le cas de la nanostructuration de la poudre d'AlSi12 par dépôt de cuivre en voie liquide, l'alliage créé *in-situ* lors de la fusion laser est très différent de celui initial, l'AlSi12 étant un alliage de composition eutectique avec un point de fusion relativement bas (577 °C [78]). Les alliages de la série 2000 de composition Al–Cu ont quant à eux une température de fusion plus élevée de 638 °C pour le cas d'alliage 2024 [43]. Les paramètres machine optimaux pour l'alliage initial et l'alliage créé *in situ*, regroupés dans le tableau 5.4, montrent en effet une augmentation de la densité d'énergie après fonctionnalisation.

TABLEAU 5.4 – Comparatif des paramètres de fabrication d’une pièce en AlSi12 et en poudre fonctionnalisée AlSi12-Cu

Alliage	P [W]	v [mm s ⁻¹]	h [μm]	e [μm]	E_v [J mm ⁻³]	Référence
AlSi12-Cu	135	400	50	30	225	paramètres CEA [102]
AlSi12	200	1 200	100	30	56	
AlSi12	350	930	190	50	40	

TABLEAU 5.5 – Comparatif des paramètres machine pour la poudre fonctionnalisée AlSi12-Cu par rapport à la littérature pour la série 2000

Alliage	P [W]	v [mm s ⁻¹]	h [μm]	e [μm]	E_v [J mm ⁻³]	Référence
AlSi12-Cu	135	400	50	30	225	
AlCu6Mn (1)	100	157	90	30	235	[50]
Al-Cu-Mg	200	84	90	40	667	[79]
AlSi11CuMn	300	1 400	120	—	60	[86]
Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si	190	165	80	40	360	[123]
Al-xCu (2)	190	165	80	40	360	[125]
Al-Cu-Mg	—	—	—	—	≈340	[139]

(1) température du plateau à 200 °C

(2) $x = 4,5 - 6 - 20 - 33 - 40$ %_m

En comparant les paramètres utilisés dans le cadre de ces travaux avec ceux utilisés dans la littérature sur des alliages Al-Cu, tableau 5.5, on constate que la densité d’énergie volumique du procédé sur des poudres fonctionnalisées est bien inférieure à celle utilisée dans la majorité des travaux sur des alliages de séries 2000. Bien que cette différence ne puisse pas être rigoureusement corrélée au gain d’absorption de la poudre du fait d’alliages de composition différente, la tendance est tout de même favorable avec un gain conséquent.

5.4.2 Création d’un alliage *in situ*

En parallèle de l’amélioration de l’absorption optique des poudres lors du procédé de fabrication, un second objectif était de créer un alliage spécifique lors de la fusion laser à partir d’une poudre revêtue d’un ou plusieurs matériaux. Pour cela, deux stratégies ont été développées et présentées dans les chapitres précédents :

- revêtement de silicium pour créer un alliage Al-Si après fusion ;
- dépôt de cuivre par *electroless* pour créer un alliage Al-Cu après fusion.

Poudre d'aluminium avec revêtement absorbant de silicium L'idée ici est de créer un alliage Al-Si à partir d'un revêtement de silicium sur une poudre d'aluminium pur. À partir des épaisseurs de silicium déposées, il est possible de contrôler la masse de silicium ajouté à l'alliage pour en connaître la composition chimique finale. Cependant, bien qu'avec une poudre théorique de 4 μm de rayon il soit possible d'obtenir un alliage proche d'une composition de l'AlSi12 à partir d'un revêtement absorbant de 215 nm, cela n'est plus le cas avec une poudre de granulométrie comprise entre 10 et 50 μm de diamètre qui rend alors l'ajout de silicium négligeable en termes de pourcentage massique avec moins de 1 %. Par conséquent, bien que cette voie ait un réel intérêt d'un point de vue de l'amélioration optique de la poudre, la quantité de matière déposée n'est pas suffisante pour la réalisation d'un alliage spécifique lors du procédé à partir de poudre composite revêtue.

Poudre d'AlSi12 nanostructurée par revêtement de cuivre Les alliages d'aluminium cuivre sont réputés présenter des phénomènes de fissuration lors du refroidissement du bain de fusion, autant pour les procédés de soudage à l'arc [101] que pour la fusion laser dans le cas présent [125, 139]. Les travaux réalisés dans cette thèse ont porté ici sur le dépôt de cuivre à 4 %_m pour se rapprocher des alliages Al-Cu les plus communs tels que le 2024 (AlCu4Mg). Il a été montré que dans le cas d'un alliage présentant 9 %_m de silicium et 4 %_m de cuivre, une pièce ne présentant pas de fissure a pu être imprimée sur une large gamme de conditions opératoires. Bien qu'il soit difficile de montrer ici une véritable preuve de faisabilité, cette stratégie de création de nouveaux alliages Al-Cu peut être envisagée pour pallier les problématiques inhérentes à ces alliages.

5.4.3 Interaction du laser avec la poudre

Lors du procédé de fusion laser de la poudre, il est légitime de se demander si le laser interagit réellement avec la poudre ou si le bain de fusion se déplace en amont du spot laser. Plusieurs informations peuvent être développées pour apporter des éléments de réponse à ce sujet.

Tout d'abord, dans le cas du procédé de frittage laser sur lit de poudre cette question ne se pose pas du fait qu'il n'existe alors pas de bain de fusion proprement dit lors du procédé d'impression. Les particules interagissent donc directement avec la lumière du laser lors du procédé. Les procédés de projection de poudre comme le procédé DMD sont eux aussi directement confrontés à la problématique d'interaction entre la poudre et le laser. Lors de la projection de la poudre, une partie des particules est directement fondue par le laser avant d'être en contact avec le substrat ou la pièce en cours de fabrication. Une diminution de la réflectivité de la poudre permet alors d'optimiser la fusion de celle-ci tout en évitant une réflexion spéculaire de la lumière incidente dans

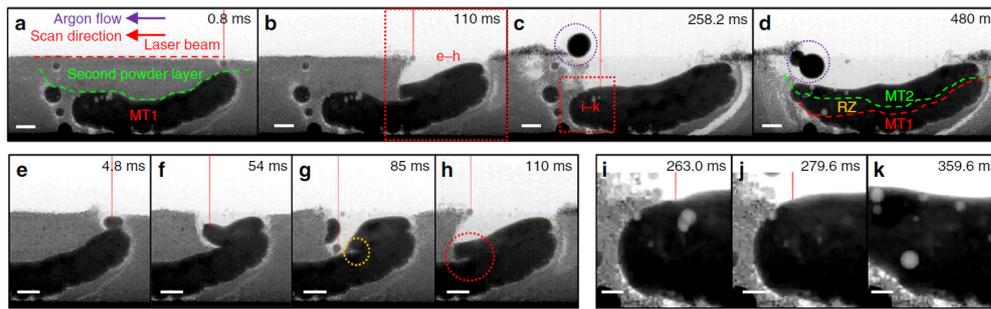


FIGURE 5.13 – Imagerie RX de la formation *in situ* d'un cordon de fusion laser d'une poudre [58]

la direction du laser, phénomène qui peut l'endommager (cf. graphique polaire 3.4 du chapitre 3).

Ensuite, les premiers instants d'un nouveau cordon mettent en jeu une interaction laser/poudre avant même qu'une phase liquide soit présente. De fait, aux premiers instants de chaque cordon, l'amélioration des propriétés d'absorption des poudres peut trouver un intérêt, d'autant plus que la formation et la stabilité du bain de fusion au début du cordon peut être déterminante sur la qualité globale de celui-ci. Une meilleure absorption de la lumière peut alors être une voie d'amélioration du procédé. Cependant, il n'est pas possible à l'issue des travaux réalisés dans cette thèse de pouvoir montrer un réel impact de l'absorption de la poudre sur une amélioration du procédé en lui-même.

Enfin, les travaux de modélisation du cordon de fusion semblent en effet montrer que le bain précède le laser par conduction thermique du lit de poudre ce qui pourrait mettre à mal les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse. [12, 32, 64, 99]. Cependant, cette conclusion doit dépendre de paramètres physiques comme la conductivité thermique des poudres élémentaires ou de paramètres procédé comme la pression de compaction ou la vitesse du laser. Par ailleurs, la figure 5.13 issue des travaux de LEUNG et coll. [58] sur l'imagerie à rayons X de la formation d'un cordon de fusion sur plusieurs images successives montre que la zone d'interaction du laser avec la poudre est très éloignée des modèles réalisés et que l'existence d'un « bain liquide » est discutable. Par conséquent, il est encore impossible, à l'heure actuelle, de démontrer une absence totale d'interaction du laser avec la poudre lors du procédé LBM.

5.5 Conclusion

Ce chapitre concrétise les travaux réalisés dans les deux précédents chapitres sur la voie de structuration de poudres par revêtement de cuivre pour améliorer les propriétés optiques et créer un alliage *in situ* lors du procédé de fusion laser sur lit de

poudre.

Dans un premier temps, et pour compenser une quantité de matière bien inférieure à celle que les équipements de fabrication additive requièrent, un protocole simplifié d'optimisation des paramètres de fabrication d'un alliage a été développé. Celui-ci se base sur la fabrication de deux couches de différents cordons et surfaces avec des paramètres variables. Bien que celui-ci ne permette pas d'accéder à la densité des pièces imprimées, protocole classique, il est tout de même possible d'identifier une surface de bonne qualité représentative de paramètres optimaux.

Ce protocole a été utilisé sur la poudre développée dans le chapitre 4 consistant à réduire du cuivre sur des particules d'AlSi12 afin de créer une nouvelle nuance d'aluminium lors de la fusion du métal. La densité d'énergie volumique identifiée comme optimale pour imprimer la poudre a pu être déterminée avec une valeur de 225 J mm^{-3} . Cette densité, inférieure d'environ 100 J mm^{-3} en comparaison des alliages Al-Cu étudiés de la littérature tend à montrer un impact positif du gain en absorption de la poudre sur le procédé. Cependant, du fait que l'alliage obtenu soit de composition différente de ceux comparés, il est difficile d'attribuer cette différence seulement à l'aspect optique. D'autres paramètres entrent en effet dans l'équation comme la température de fusion ou encore la viscosité du bain de fusion (dépendante du paramètre précédent) et jouent un rôle non négligeable et ne sont pas pris en compte dans le calcul de la densité d'énergie.

La microstructure obtenue de l'alliage AlSi12-Cu a de fortes similitudes avec celle de l'AlSi12 avec la présence d'une structure dendritique fine composée de phases riches en aluminium et des phases riches en silicium. Des études plus poussées au MET sont en cours de réalisation pour étudier la présence des phases métastables θ'' et θ' ainsi que l'intermétallique stable θ avant et après un revenu à $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conclusion

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont été réalisés au sein du CEA de Grenoble et dans le cadre d'un co-financement avec la DGA. Cette thèse a été initiée au LITEN à la suite du démarrage de l'activité de fabrication additive à la Direction de la recherche technologique (DRT) en 2014.

L'objectif souhaité de la thèse était d'identifier une méthode d'intégration de nanomatériaux dans le procédé LBM dans le but de l'améliorer et de définir des pistes de développement sur de nouveaux matériaux. La thèse s'est portée sur l'amélioration des propriétés optiques des poudres d'aluminium avec un intérêt sous-jacent de la création d'un alliage *in situ* lors du procédé.

L'étape préalable des travaux de thèse a été de définir les différentes méthodes d'intégration de nanomatériaux dans le procédé de fusion laser sur lit de poudre. Pour cela, une étude bibliographique a permis d'identifier trois voies développées dans la littérature.

1. L'utilisation de nanopoudres en remplacement des poudres conventionnelles de distribution granulométrique comprise entre 10 et 50 μm utilisées en fabrication additive a été la première voie d'intégration de la dimension nanométrique au procédé. Cependant, celle-ci est très minoritaire dans la littérature du fait de la réactivité des poudres métalliques (oxydation, auto-inflammation) et des difficultés de manipulation lorsque les particules ont un diamètre de quelques dizaines de nanomètres. D'un point de vue rhéologie, les nanopoudres métalliques sont assez cohésives et empêchent la réalisation d'un lit de poudre homogène et régulier. Enfin, la densité apparente des nanopoudres étant très faible en comparaison de celle des poudres micrométriques, un effet important de retrait du cordon de fusion apparaît pendant le procédé. Par conséquent, cette voie a très rapidement été écartée des solutions envisageables pour améliorer le procédé.

2. Le mélange d'une poudre conventionnelle avec quelques pour-cents massiques d'une nanopoudre céramique ou d'oxyde métallique est la voie la plus étudiée dans la littérature actuellement et depuis 2010. Le principal objectif recherché est l'amélioration des caractéristiques mécaniques des pièces imprimées du fait de la présence d'un matériau durcissant dans une matrice métallique. De nombreuses charges ont été étudiées comme des carbures ou nitrures de titane et de silicium, des matériaux carbonés (graphène, nanotubes de carbone) ou encore des oxydes métalliques (alumine, oxyde de fer).
3. La dernière voie identifiée est la nanostructuration de la surface d'une poudre conventionnelle dans le but de fonctionnaliser les poudres. Bien qu'il n'existe que très peu d'études sur ce sujet à ce jour, certaines équipes ont développé des revêtements spécifiques sur des poudres utilisées en fabrication additive. L'objectif principal est la fonctionnalisation de la surface dans le but d'ajouter des nouvelles propriétés de la poudre : amélioration des propriétés optiques et formation d'un alliage spécifique après fusion.

À partir de ces trois pistes d'études identifiées, il a été décidé d'orienter le travail de thèse sur la troisième voie qui était la plus pertinente pour l'amélioration des propriétés optiques des poudres et la moins étudiée tout en ouvrant de nombreuses possibilités afin d'améliorer le procédé. Deux solutions de fonctionnalisation ont été étudiées et développées au cours de la thèse.

La première consiste à réaliser des revêtements homogènes d'épaisseur contrôlée à la surface des particules dans le but de créer des phénomènes interférentiels. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- le logiciel MSTM basé sur la théorie de Mie a permis de modéliser le comportement optique de poudres revêtues (structure cœur/coquille) en fonction de la nature des matériaux (indice optique), l'épaisseur du revêtement et la longueur d'onde du rayonnement incident ;
- à partir de plusieurs poudres de tungstène revêtues d'épaisseurs de silicium connues, il a été possible de valider les résultats théoriques par confrontation à des mesures réalisées au spectrophotomètre ;
- une fois le modèle validé, il a été possible d'identifier des épaisseurs de silicium optimales sur une particule d'aluminium visant à maximiser l'absorption optique à 1 064 nm ;
- l'étude des propriétés optiques d'un lit de poudre et de l'influence de la source lumineuse (onde plane ou gaussienne) a été possible avec le logiciel MSTM pour expliquer les écarts sur l'intensité de la réflectance entre le spectre théorique d'une particule individuelle et le spectre expérimental mesuré sur un lit de poudre.

La seconde piste développée au cours de la thèse est la nanostructuration de la surface des particules d'une poudre d'aluminium afin d'augmenter les phénomènes de

diffusion/réabsorption lors de l'interaction laser/poudre. Les résultats de ces travaux sont les suivants :

- un procédé de synthèse de poudre revêtue de cuivre a été développé par réduction chimique en voie liquide (procédé *electroless*);
- une poudre d'AlSi12 a été revêtue de 4 %_m de cuivre dans l'objectif d'atteindre la composition chimique typique d'un alliage Al-Cu;
- le cuivre déposé se présente sous forme de particules de quelques centaines de nanomètres réparties aléatoirement à la surface des poudres;
- un phénomène de gravure chimique vient s'ajouter au dépôt de cuivre révélant alors la microstructure de l'AlSi12;
- cette révélation de phases riches en silicium joue un rôle important dans les propriétés optiques des poudres obtenues du fait de la présence d'une nanostructuration à la surface des particules;
- une diminution de 70 % de la réflectance optique de la poudre a été constatée à la suite de la synthèse.

Des essais de fusion laser de la poudre d'AlSi12 revêtue de cuivre ont été réalisés pour évaluer l'impact des propriétés optiques de la poudre sur le procédé et pour comparer la métallurgie de l'alliage ainsi obtenu :

- une pré-étude visant à optimiser les paramètres du procédé (vitesse, puissance et *hatching*) a été réalisée pour identifier les paramètres optimaux de fabrication par analyse de la surface au microscope optique;
- la densité d'énergie nécessaire à la consolidation du matériau est bien plus importante de celle de l'AlSi12 mais est plus faible que celle des alliages Al-Cu. Il n'est cependant pas possible, à ce jour, de dire que cette différence est due à une meilleure absorption optique de la poudre du fait de la différence de composition chimique des alliages étudiés;
- à partir de ces paramètres, une pièce de 1 cm² de surface sur 500 µm de hauteur a pu être imprimée. La pièce a été caractérisée par microscope électronique à balayage sur une section transversale;
- la métallurgie observée s'apparente à celle de l'AlSi12 issue du procédé LBM avec des phases riches en aluminium et des phases riches en silicium. Il n'a pas pu être mis en évidence la présence d'intermétalliques Al₂Cu de taille nanométrique qui peuvent se former dans les alliages Al-Cu du fait que le cuivre est présent en solution solide dans l'alliage. Un traitement thermique à 180 °C pendant plusieurs jours est en cours de réalisation pour permettre la formation de ces précipités durcissants.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ouvrent de nombreuses perspectives.

Tout d'abord, la synthèse d'une poudre d'aluminium revêtue de 215 nm de silicium par PVD sur 100 g est en cours et permettra de valider le modèle théorique développé dans le chapitre 3. Il sera alors possible de réaliser des tests de fusion laser de la poudre

pour comparer la densité d'énergie optimale sans changer significativement la composition chimique de l'alliage obtenu et ainsi dire si l'amélioration optique d'une poudre peut être un paramètre d'amélioration du procédé LBM.

Ensuite, concernant la synthèse de poudre revêtue afin de créer un alliage *in situ*, plusieurs points seraient à développer à l'avenir :

- optimiser le procédé de dépôt de cuivre sur les particules d'AlSi12 et d'aluminium pur ;
- réaliser des dépôts multi-matériaux sur une même poudre afin de chercher des compositions plus complexes d'alliages ;
- augmenter le volume de poudre afin de réaliser des tests d'optimisation plus significatifs en LBM : fabrication de cubes et optimisation des paramètres opératoires à partir de la densité des pièces imprimées. On pourra ainsi mieux intégrer les effets géométriques du procédé et leur influence sur l'optimisation des paramètres machine ;
- étudier les propriétés métallurgiques et mécaniques des pièces fabriquées à partir de poudres revêtues et les comparer à des poudres conventionnelles de composition identique.

Enfin, les travaux réalisés pendant cette thèse pourraient être extrapolés à d'autres matériaux comme des alliages de cuivre, dont la réflectivité optique d'un lit de poudre avoisine les 60 %, ou des matériaux plus spécifiques comme des alliages haute entropie dont la fabrication de la poudre est soit complexe soit coûteuse.

Références bibliographiques

« Nous sommes comme des nains assis sur des épaules de géants. Si nous voyons plus de choses et plus lointaines qu'eux, ce n'est pas à cause de la perspicacité de notre vue, ni de notre grandeur, c'est parce que nous sommes élevés par eux. »

Bernard de CHARTRES

- [1] 2015, « L'aluminium », *Techniques de l'ingénieur Techniques du bâtiment : Connaître les matériaux de la construction*, vol. base documentaire : TIE804DUO., n° ref. article : tba1066.
- [2] ABOULKHAIR, N. T., N. M. EVERITT, I. ASHCROFT et C. TUCK. 2014, "Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting", *Additive Manufacturing*, vol. 1-4, doi :10.1016/j.addma.2014.08.001, p. 77–86, ISSN 22148604.
- [3] ASGARI, H., C. BAXTER, K. HOSSEINKHANI et M. MOHAMMADI. 2017, "On microstructure and mechanical properties of additively manufactured AlSi10Mg_200C using recycled powder", *Materials Science and Engineering : A*, vol. 707, doi :10.1016/j.msea.2017.09.041, p. 148–158, ISSN 09215093.
- [4] ASTFALCK, L. C., G. K. KELLY, X. LI et T. B. SERCOMBE. 2017, "On the Breakdown of SiC during the Selective Laser Melting of Aluminum Matrix Composites", *Advanced Engineering Materials*, vol. 19, n° 8, doi :10.1002/adem.201600835, p. 1600 835, ISSN 14381656.
- [5] AZZARO, G. 2013, "Barack Obama: Next industrial revolution", <http://www.gillesazzaro.com/pages/en/printing3D.htm>.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [6] BELMONTE, T. 2010, « Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse », *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu*, vol. base documentaire : TIB360DUO., n° ref. article : m1660.
- [7] BOHREN, C. 1983, *Absorption and scattering of light by small particles*, ISBN 978-3-527-40664-7.
- [8] BOUILLARD, J., A. VIGNES, O. DUFAUD, L. PERRIN et D. THOMAS. 2010, "Ignition and explosion risks of nanopowders", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, n° 1-3, doi :10.1016/j.jhazmat.2010.05.094, p. 873–880, ISSN 03043894.
- [9] BRANDL, E., U. HECKENBERGER, V. HOLZINGER et D. BUCHBINDER. 2012, "Additive manufactured AlSi10Mg samples using Selective Laser Melting (SLM): Microstructure, high cycle fatigue, and fracture behavior", *Materials & Design*, vol. 34, doi :10.1016/j.matdes.2011.07.067, p. 159–169, ISSN 02613069.
- [10] BRODARAC, Z., N. DOLIC et F. UNKIC. 2014, "Influence of copper content on microstructure development of AlSi9Cu3 alloy", *Journal of Mining and Metallurgy, Section B : Metallurgy*, vol. 50, n° 1, doi :10.2298/JMMB130125009B, p. 53–60, ISSN 1450-5339, 2217-7175.
- [11] BROWN, R. J. C., P. J. BREWER et M. J. T. MILTON. 2002, "The physical and chemical properties of electroless nickel–phosphorus alloys and low reflectance nickel–phosphorus black surfaces", *J. Mater. Chem.*, vol. 12, n° 9, doi :10.1039/B204483H, p. 2749–2754, ISSN 0959-9428, 1364-5501.
- [12] BRUNA-ROSSO, C., A. G. DEMIR et B. PREVITALI. 2018, "Selective laser melting finite element modeling: Validation with high-speed imaging and lack of fusion defects prediction", *Materials & Design*, vol. 156, doi :10.1016/j.matdes.2018.06.037, p. 143–153, ISSN 02641275.
- [13] CAIAZZO, F., V. ALFIERI, P. ARGENIO et V. SERGI. 2017, "Additive manufacturing by means of laser-aided directed metal deposition of 2024 aluminium powder: Investigation and optimization", *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 9, n° 8, doi :10.1177/1687814017714982, p. 168781401771 498, ISSN 1687-8140, 1687-8140.
- [14] CAMPBELL, F. C. 2006, *Manufacturing technology for aerospace structural materials*, 1^{re} éd., Elsevier, Amsterdam ; Boston, ISBN 1-85617-495-6 978-1-85617-495-4.
- [15] CHOU, R., J. MILLIGAN, M. PALIWAL et M. BROCHU. 2015, "Additive Manufacturing of Al-12Si Alloy Via Pulsed Selective Laser Melting", *JOM*, vol. 67, n° 3, doi :10.1007/s11837-014-1272-9, p. 590–596, ISSN 1047-4838, 1543-1851.

- [16] COBLEY, A., D. COMESKEY, L. PANIWNKY et T. MASON. 2010, “Through hole plating of printed circuit boards using ultrasonically dispersed copper nanoparticles”, *Circuit World*, vol. 36, n° 3, doi :10.1108/03056121011066288, p. 9–13, ISSN 0305-6120.
- [17] CONSULTANCY.UK. 2015, “3D printing market to boom, reaches 17 billion by 2020”, <https://www.consultancy.uk/news/2486/3d-printing-market-to-boom-reaches-17-billion-by-2020>.
- [18] CROTEAU, J. R., S. GRIFFITHS, M. D. ROSSELL, C. LEINENBACH, C. KENEL, V. JANSEN, D. N. SEIDMAN, D. C. DUNAND et N. Q. VO. 2018, “Microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Zr alloys processed by selective laser melting”, *Acta Materialia*, vol. 153, doi :10.1016/j.actamat.2018.04.053, p. 35–44, ISSN 13596454.
- [19] DADBAKHS, S. et L. HAO. 2014, “Effect of Layer Thickness in Selective Laser Melting on Microstructure of Al/5 wt.%Fe₂O₃ Powder Consolidated Parts”, *The Scientific World Journal*, vol. 2014, doi :10.1155/2014/106129, p. 1–10, ISSN 2356-6140, 1537-744X.
- [20] DAS, M., V. K. BALLA, D. BASU, S. BOSE et A. BANDYOPADHYAY. 2010, “Laser processing of SiC-particle-reinforced coating on titanium”, *Scripta Materialia*, vol. 63, n° 4, doi :10.1016/j.scriptamat.2010.04.044, p. 438–441, ISSN 13596462.
- [21] DU, Z., M. J. TAN, J. F. GUO et J. WEI. 2016, “Aluminium-carbon nanotubes composites produced from friction stir processing and selective laser melting: Komposit aus Aluminium und Kohlenstoffnanoröhren durch Reib-Rühr-Schweißen und selektives Laserschmelzen”, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 47, n° 5-6, doi :10.1002/mawe.201600530, p. 539–548, ISSN 09335137.
- [22] DUBOIS, F. et R. MOZUL. 2017, « LMGC90 », https://git-xen.lmgc.univ-montp2.fr/lmgc90/lmgc90_user.
- [23] DURSUN, T. et C. SOUTIS. 2014, “Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys”, *Materials & Design*, vol. 56, doi :10.1016/j.matdes.2013.12.002, p. 862–871, ISSN 02613069.
- [24] EMADINIA, O., A. C. MACHADO, A. R. FARINHA, B. TRINDADE et M. T. VIEIRA. 2014, “New powder for additive manufacturing”, European Powder Metallurgy Assoc.
- [25] FÉDÉRATION FORGE FONDERIE. 2013, « Chiffres-clés de la Fonderie Française », .

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [26] GALY, C., E. LE GUEN, E. LACOSTE et C. ARVIEU. 2018, “Main defects observed in aluminum alloy parts produced by SLM: From causes to consequences”, *Additive Manufacturing*, vol. 22, doi :10.1016/j.addma.2018.05.005, p. 165–175, ISSN 22148604.
- [27] GARAT, M. 2012, « Propriétés des alliages d'aluminium de fonderie », *Techniques de l'ingénieur Métaux et alliages non ferreux*, vol. base documentaire : TIB357DUO, n° ref. article : m4675.
- [28] GU, D., W. MEINERS, Y.-C. HAGEDORN, K. WISSENBAACH et R. POPRAWA. 2010, “Bulk-form TiC_x/Ti nanocomposites with controlled nanostructure prepared by a new method: selective laser melting”, *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43, n° 29, doi :10.1088/0022-3727/43/29/295402, p. 295 402, ISSN 0022-3727, 1361-6463.
- [29] GU, D., H. WANG, D. DAI, P. YUAN, W. MEINERS et R. POPRAWA. 2015, “Rapid fabrication of Al-based bulk-form nanocomposites with novel reinforcement and enhanced performance by selective laser melting”, *Scripta Materialia*, vol. 96, doi :10.1016/j.scriptamat.2014.10.011, p. 25–28, ISSN 13596462.
- [30] GU, D., H. WANG et G. ZHANG. 2014, “Selective Laser Melting Additive Manufacturing of Ti-Based Nanocomposites: The Role of Nanopowder”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 45, n° 1, doi :10.1007/s11661-013-1968-4, p. 464–476, ISSN 1073-5623, 1543-1940.
- [31] GUO, L., L. XIAO, X. ZHAO, Y. SONG, Z. CAI, H. WANG et C. LIU. 2017, “Preparation of WC/Co composite powders by electroless plating”, *Ceramics International*, vol. 43, n° 5, doi :10.1016/j.ceramint.2016.11.220, p. 4076–4082, ISSN 02728842.
- [32] GUSAROV, A. et I. SMUROV. 2010, “Modeling the interaction of laser radiation with powder bed at selective laser melting”, *Physics Procedia*, vol. 5, doi :10.1016/j.phpro.2010.08.065, p. 381–394, ISSN 18753892.
- [33] HAN, Q., Y. GENG, R. SETCHI, F. LACAN, D. GU et S. L. EVANS. 2017, “Macro and nanoscale wear behaviour of Al-Al₂O₃ nanocomposites fabricated by selective laser melting”, *Composites Part B : Engineering*, vol. 127, doi :10.1016/j.compositesb.2017.06.026, p. 26–35, ISSN 13598368.
- [34] HAN, Q., R. SETCHI, F. LACAN, D. GU et S. L. EVANS. 2017, “Selective laser melting of advanced Al-Al₂O₃ nanocomposites: Simulation, microstructure and mechanical properties”, *Materials Science and Engineering : A*, vol. 698, doi : 10.1016/j.msea.2017.05.061, p. 162–173, ISSN 09215093.

- [35] HEDWIG, G. R. et H. K. J. POWELL. 1973, “Thermodynamics of complex formation of 1,5,8,12-tetra-azadodecane with copper(II) ions and protons in aqueous solution”, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, , n° 8, doi : 10.1039/dt9730000793, p. 793, ISSN 0300-9246, 1364-5447.
- [36] HEINZ, A., A. HASZLER, C. KEIDEL, S. MOLDENHAUER, R. BENEDICTUS et W. S. MILLER. 2000, “Recent development in aluminium alloys for aerospace applications”, *Materials Science and Engineering : A*, vol. 280, n° 1, p. 102–107.
- [37] HOLESINGER, T. G., J. S. CARPENTER, T. J. LIENERT, B. M. PATTERSON, P. A. PAPIN, H. SWENSON et N. L. CORDES. 2016, “Characterization of an Aluminum Alloy Hemispherical Shell Fabricated via Direct Metal Laser Melting”, *JOM*, doi :10.1007/s11837-015-1798-5, ISSN 1047-4838, 1543-1851.
- [38] HU, Z., F. CHEN, J. XU, Q. NIAN, D. LIN, C. CHEN, X. ZHU, Y. CHEN et M. ZHANG. 2018, “3D printing graphene-aluminum nanocomposites”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 746, doi :10.1016/j.jallcom.2018.02.272, p. 269–276, ISSN 09258388.
- [39] HUANG, C. et S. KOU. 2004, “Liquation cracking in full-penetration Al-Mg-Si welds”, *Welding Journal New-York*, vol. 83, n° 4, p. 111–S.
- [40] HUANG, J., V. E. GRUZDEV, Y. ZHANG et J. CHEN. 2014, “Sintering of titanium and nickel nanopowders with a Nd:YAG nanosecond laser”, *Frontiers in Heat and Mass Transfer*, vol. 5, doi :10.5098/hmt.5.1, ISSN 2151-8629.
- [41] HUANG, T., D. SUN, W. YANG, Q. WU et R. XIAO. 2017, “The Fabrication of Porous Si with Interconnected Micro-Sized Dendrites and Tunable Morphology through the Dealloying of a Laser Remelted Al–Si Alloy”, *Materials*, vol. 10, n° 4, doi :10.3390/ma10040357, p. 357, ISSN 1996-1944.
- [42] HUANG, Y., G. RISHA, V. YANG et R. YETTER. 2006, “Flame Propagation in Bimodal Nano/Micro-Sized Aluminum Particles/Air Mixtures”, American Institute of Aeronautics and Astronautics, ISBN 978-1-62410-039-0, doi :10.2514/6.2006-1155.
- [43] J. R. DAVIS & ASSOCIATES et ASM INTERNATIONAL, éd.. 1993, *Aluminum and aluminum alloys*, ASM specialty handbook, ASM International, Materials Park, OH, ISBN 0-87170-496-X.
- [44] JARRIGE, R. 2012, *Détermination des propriétés optiques de matériaux granulaires*, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [45] JERRARD, P. G. E., L. HAO, S. DADBAKHSI et K. E. EVANS. 2012, “Consolidation Behaviour and Microstructural Characteristics of Al and a Mixture of Al-Cu Alloy

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Powders Following Selective Laser Melting Processing”, *Lasers in Engineering (Old City Publishing)*, vol. 22.
- [46] JIANG, L., T. LIU, C. ZHANG, K. ZHANG, M. LI, T. MA et W. LIAO. 2018, “Preparation and mechanical properties of CNTs-ALSi10Mg composite fabricated via selective laser melting”, *Materials Science and Engineering : A*, vol. 734, doi : 10.1016/j.msea.2018.07.092, p. 171–177, ISSN 09215093.
- [47] JUE, J., D. GU, K. CHANG et D. DAI. 2017, “Microstructure evolution and mechanical properties of Al-Al₂O₃ composites fabricated by selective laser melting”, *Powder Technology*, vol. 310, doi :10.1016/j.powtec.2016.12.079, p. 80–91, ISSN 00325910.
- [48] KANG, B., J. LEE, H. J. RYU et S. H. HONG. 2018, “Ultra-high strength WNbMoTaV high-entropy alloys with fine grain structure fabricated by powder metallurgical process”, *Materials Science and Engineering : A*, vol. 712, doi :10.1016/j.msea.2017.12.021, p. 616–624, ISSN 09215093.
- [49] KANG, N., M. EL MANSORI, F. GUITTONNEAU, H. LIAO, Y. FU et E. AUBRY. 2018, “Controllable mesostructure, magnetic properties of soft magnetic Fe-Ni-Si by using selective laser melting from nickel coated high silicon steel powder”, *Applied Surface Science*, vol. 455, doi :10.1016/j.apsusc.2018.06.045, p. 736–741, ISSN 01694332.
- [50] KARG, M., B. AHUJA, S. WIESENMAYER, S. KURYNTSEV et M. SCHMIDT. 2017, “Effects of Process Conditions on the Mechanical Behavior of Aluminium Wrought Alloy EN AW-2219 (AlCu6mn) Additively Manufactured by Laser Beam Melting in Powder Bed”, *Micromachines*, vol. 8, n° 1, doi :10.3390/mi8010023, p. 23, ISSN 2072-666X.
- [51] KARTHIK, G., S. PANIKAR, G. J. RAM et R. S. KOTTADA. 2017, “Additive manufacturing of an aluminum matrix composite reinforced with nanocrystalline high-entropy alloy particles”, *Materials Science and Engineering : A*, vol. 679, doi :10.1016/j.msea.2016.10.038, p. 193–203, ISSN 09215093.
- [52] KAUFMANN, N., M. IMRAN, T. WISCHEROPP, C. EMMELMANN, S. SIDDIQUE et F. WALTHER. 2016, “Influence of Process Parameters on the Quality of Aluminium Alloy EN AW 7075 Using Selective Laser Melting (SLM)”, *Physics Procedia*, vol. 83, doi :10.1016/j.phpro.2016.08.096, p. 918–926, ISSN 18753892.
- [53] KIJASZEK, W., W. OLESZKIEWICZ, A. ZAKRZEWSKI, S. PATELA et M. TŁACZAŁA. 2016, “Investigation of optical properties of silicon oxynitride films deposited by RF PECVD method”, *Materials Science-Poland*, vol. 34, n° 4, doi :10.1515/msp-2016-0111, ISSN 2083-134X.

- [54] KIMURA, T. et T. NAKAMOTO. 2016, “Microstructures and mechanical properties of A356 (AlSi7Mg0.3) aluminum alloy fabricated by selective laser melting”, *Materials & Design*, vol. 89, doi :10.1016/j.matdes.2015.10.065, p. 1294–1301, ISSN 02641275.
- [55] KNOWLES, A., X. JIANG, M. GALANO et F. AUDEBERT. 2014, “Microstructure and mechanical properties of 6061 Al alloy based composites with SiC nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 615, doi :10.1016/j.jallcom.2014.01.134, p. S401–S405, ISSN 09258388.
- [56] KOSYACHENKO, L. A., éd.. 2015, *Solar Cells - New Approaches and Reviews*, InTech, ISBN 978-953-51-2184-8.
- [57] LAVEN, P. 2016, « MiePlot », <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>.
- [58] LEUNG, C. L. A., S. MARUSSI, R. C. ATWOOD, M. TOWRIE, P. J. WITHERS et P. D. LEE. 2018, “In situ X-ray imaging of defect and molten pool dynamics in laser additive manufacturing”, *Nature Communications*, vol. 9, n° 1, doi : 10.1038/s41467-018-03734-7, ISSN 2041-1723.
- [59] LI, C.-W., K.-C. CHANG, A.-C. YEH, J.-W. YEH et S.-J. LIN. 2018, “Microstructure characterization of cemented carbide fabricated by selective laser melting process”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 75, doi :10.1016/j.ijrmhm.2018.05.001, p. 225–233, ISSN 02634368.
- [60] LI, R., J. LIU, Y. SHI, L. WANG et W. JIANG. 2012, “Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 59, n° 9-12, doi :10.1007/s00170-011-3566-1, p. 1025–1035, ISSN 0268-3768, 1433-3015.
- [61] LI, X., G. JI, Z. CHEN, A. ADDAD, Y. WU, H. WANG, J. VLEUGELS, J. VAN HUMBEECK et J. KRUTH. 2017, “Selective laser melting of nano-TiB₂ decorated AlSi10mg alloy with high fracture strength and ductility”, *Acta Materialia*, vol. 129, doi : 10.1016/j.actamat.2017.02.062, p. 183–193, ISSN 13596454.
- [62] LI, Y., J. LEE, B. KANG et S. H. HONG. 2017, “Microstructure and elevated-temperature mechanical properties of refractory AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr High Entropy Alloy fabricated by powder metallurgy”, *ArXiv e-prints*.
- [63] LI, Y., Q. WANG et M. SHI. 2015, “Process of electroless silver coated Al-Mg alloy powder”, *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 44, n° 11, p. 2633–2636, ISSN 1002185X.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [64] LI, Z., B.-Q. LI, P. BAI, B. LIU et Y. WANG. 2018, “Research on the Thermal Behaviour of a Selectively Laser Melted Aluminium Alloy: Simulation and Experiment”, *Materials*, vol. 11, n° 7, doi :10.3390/ma11071172, p. 1172, ISSN 1996-1944.
- [65] LIAO, Y., S. ZHANG et R. DRYFE. 2012, “Electroless copper plating using dimethylamine borane as reductant”, *Particuology*, vol. 10, n° 4, doi :10.1016/j.partic.2011.09.009, p. 487–491, ISSN 16742001.
- [66] LOUVIS, E., P. FOX et C. J. SUTCLIFFE. 2011, “Selective laser melting of aluminium components”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 211, n° 2, doi : 10.1016/j.jmatprotec.2010.09.019, p. 275–284, ISSN 09240136.
- [67] MA, C., D. GU, D. DAI, W. CHEN, F. CHANG, P. YUAN et Y. SHEN. 2015, “Aluminum-based nanocomposites with hybrid reinforcements prepared by mechanical alloying and selective laser melting consolidation”, *Journal of Materials Research*, vol. 30, n° 18, doi :10.1557/jmr.2015.267, p. 2816–2828, ISSN 0884-2914, 2044-5326.
- [68] MACKOWSKI, D. et M. MISHCHENKO. 2011, “A multiple sphere T-matrix Fortran code for use on parallel computer clusters”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 112, n° 13, doi :10.1016/j.jqsrt.2011.02.019, p. 2182–2192, ISSN 00224073.
- [69] MACKOWSKI, D. W. 2013, « Multiple Sphere T-Matrix », <http://www.eng.auburn.edu/~dmckwski/scatcodes>.
- [70] MACKOWSKI, D. W. 2013, “A multiple sphere T-matrix FORTRAN code for use on parallel computer clusters”, .
- [71] MALLORY, G. O. 1978, “The Effects of Ultrasonic Irradiation on Electroless Nickel Plating”, *Transactions of the IMF*, vol. 56, n° 1, doi :10.1080/00202967.1978.11870458, p. 81–86, ISSN 0020-2967, 1745-9192.
- [72] MANJOTH, S., R. KESHAVAMURTHY et G. S. P. KUMAR. 2016, “Optimization and Analysis of Laser Beam Machining Parameters for Al7075-TiB₂ In-situ Composite”, *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, vol. 149, doi : 10.1088/1757-899X/149/1/012013, p. 012 013, ISSN 1757-8981, 1757-899X.
- [73] MARTIN, J. H., B. D. YAHATA, J. M. HUNDLEY, J. A. MAYER, T. A. SCHAEGLER et T. M. POLLOCK. 2017, “3D printing of high-strength aluminium alloys”, *Nature*, vol. 549, n° 7672, doi :10.1038/nature23894, p. 365–369, ISSN 0028-0836, 1476-4687.

- [74] MINISSALE, M., C. PARDANAUD, R. BISSON et L. GALLAIS. 2017, “The temperature dependence of optical properties of tungsten in the visible and near-infrared domains: an experimental and theoretical study”, *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 50, n° 45, doi :10.1088/1361-6463/aa81f3, p. 455-601, ISSN 0022-3727, 1361-6463.
- [75] MONTERO SISTIAGA, M. L., R. MERTENS, B. VRANCKEN, X. WANG, B. VAN HOOREWEDER, J.-P. KRUTH et J. VAN HUMBEECK. 2016, “Changing the alloy composition of Al7075 for better processability by selective laser melting”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 238, doi :10.1016/j.jmatprotec.2016.08.003, p. 437–445, ISSN 09240136.
- [76] MULLIS, A. M., L. FARRELL, R. F. COCHRANE et N. J. ADKINS. 2013, “Estimation of Cooling Rates During Close-Coupled Gas Atomization Using Secondary Dendrite Arm Spacing Measurement”, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 44, n° 4, doi :10.1007/s11663-013-9856-2, p. 992–999, ISSN 1073-5615, 1543-1916.
- [77] MURRAY, J. L. 1985, “The aluminium-copper system”, *International Metals Reviews*, vol. 30, n° 1, doi :10.1179/imtr.1985.30.1.211, p. 211–234, ISSN 0308-4590.
- [78] MURRAY, J. L. et A. J. McALISTER. 1984, “The Al-Si (Aluminum-Silicon) system”, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, n° 1, doi :10.1007/BF02868729, p. 74, ISSN 0197-0216.
- [79] NIE, X., H. ZHANG, H. ZHU, Z. HU, L. KE et X. ZENG. 2018, “Analysis of processing parameters and characteristics of selective laser melted high strength Al-Cu-Mg alloys: From single tracks to cubic samples”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 256, doi :10.1016/j.jmatprotec.2018.01.030, p. 69–77, ISSN 09240136.
- [80] NIEL, A., F. DESCHAUX-BEAUME, C. BORDREUIL et G. FRAS. 2010, « Influence de la microstructure lors d’essais de fissuration à chaud d’alliage d’aluminium 6061 en soudage TIG », dans *Matériaux 2010*, p. 12p.
- [81] OLAKANMI, E. 2013, “Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al-Mg, and Al-Si powders: Effect of processing conditions and powder properties”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 213, n° 8, doi :10.1016/j.jmatprotec.2013.03.009, p. 1387–1405, ISSN 09240136.
- [82] OLAKANMI, E., R. COCHRANE et K. DALGARNO. 2015, “A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties”, *Progress in Materials Science*, vol. 74, doi : 10.1016/j.pmatsci.2015.03.002, p. 401–477, ISSN 00796425.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [83] PARK, S., M. VOSGUERICHIAN et Z. BAO. 2013, “A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics”, *Nanoscale*, vol. 5, n° 5, doi :10.1039/c3nr33560g, p. 1727, ISSN 2040-3364, 2040-3372.
- [84] PIĄTKOWSKI, J., R. PRZELIORZ et A. GONTARCZYK. 2016, “The Study of Phase Transformations of AlSi9Cu3 Alloy by DSC Method”, *Archives of Foundry Engineering*, vol. 16, n° 4, doi :10.1515/afe-2016-0093, ISSN 2299-2944.
- [85] PLANA, D. et R. A. DRYFE. 2011, “The electro-oxidation of dimethylamine borane: Part 1, polycrystalline substrates”, *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 11, doi :10.1016/j.electacta.2011.02.041, p. 3835–3844, ISSN 00134686.
- [86] POLYANSKIY, M. 2018, “RefractiveIndex”, <https://refractiveindex.info>.
- [87] POZDNIAKOV, A., A. Y. CHURYUMOV, I. LOGINOVA, D. DAUBARAYTE, D. RYABOV et V. KOROLEV. 2018, “Microstructure and properties of novel AlSi11CuMn alloy manufactured by selective laser melting”, *Materials Letters*, vol. 225, doi :10.1016/j.matlet.2018.04.077, p. 33–36, ISSN 0167577X.
- [88] PRASHANTH, K., B. DEBALINA, Z. WANG, P. GOSTIN, A. GEBERT, M. CALIN, U. KÜHN, M. KAMARAJ, S. SCUDINO et J. ECKERT. 2014, “Tribological and corrosion properties of Al–12Si produced by selective laser melting”, *Journal of Materials Research*, vol. 29, n° 17, doi :10.1557/jmr.2014.133, p. 2044–2054, ISSN 0884-2914, 2044-5326.
- [89] PRASHANTH, K., S. SCUDINO et J. ECKERT. 2017, “Defining the tensile properties of Al-12Si parts produced by selective laser melting”, *Acta Materialia*, vol. 126, doi :10.1016/j.actamat.2016.12.044, p. 25–35, ISSN 13596454.
- [90] PRASHANTH, K., S. SCUDINO, H. KLAUSS, K. SURREDDI, L. LÖBER, Z. WANG, A. CHAUBEY, U. KÜHN et J. ECKERT. 2014, “Microstructure and mechanical properties of Al–12Si produced by selective laser melting: Effect of heat treatment”, *Materials Science and Engineering : A*, vol. 590, doi :10.1016/j.msea.2013.10.023, p. 153–160, ISSN 09215093.
- [91] QI, T., H. ZHU, H. ZHANG, J. YIN, L. KE et X. ZENG. 2017, “Selective laser melting of Al7050 powder: Melting mode transition and comparison of the characteristics between the keyhole and conduction mode”, *Materials & Design*, vol. 135, doi :10.1016/j.matdes.2017.09.014, p. 257–266, ISSN 02641275.
- [92] RAKIĆ, A. D., A. B. DJURIŠIĆ, J. M. ELAZAR et M. L. MAJEWSKI. 1998, “Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices”, *Appl. Opt.*, vol. 37, n° 22, doi :10.1364/AO.37.005271, p. 5271–5283.

- [93] RAO, H., S. GIET, K. YANG, X. WU et C. H. DAVIES. 2016, “The influence of processing parameters on aluminium alloy A357 manufactured by Selective Laser Melting”, *Materials & Design*, vol. 109, doi :10.1016/j.matdes.2016.07.009, p. 334–346, ISSN 02641275.
- [94] RAPPAZ, M., J.-M. DREZET et M. GREMAUD. 1999, “A new hot-tearing criterion”, *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 30, n° 2, p. 449–455.
- [95] REVIE, R. W., H. H. UHLIG et H. H. UHLIG, éd.. 2000, *Uhlig’s corrosion handbook*, 2^e éd., Electrochemical Society series, Wiley, New York, ISBN 978-0-471-15777-9.
- [96] ROSALIE, J. M. et L. BOURGEOIS. 2012, “Silver segregation to θ' (Al_2Cu)–Al interfaces in Al–Cu–Ag alloys”, *Acta Materialia*, vol. 60, n° 17, doi :10.1016/j.actamat.2012.07.039, p. 6033–6041, ISSN 13596454.
- [97] SACHS, M., O. HENTSCHEL, J. SCHMIDT, M. KARG, M. SCHMIDT et K.-E. WIRTH. 2014, “Production of Al/Cu-Particles and their Potential for Processing by Laser Beam Melting (LBM)”, *Physics Procedia*, vol. 56, doi :10.1016/j.phpro.2014.08.155, p. 125–134, ISSN 18753892.
- [98] SARGENT, A. et O. A. SADIK. 2001, “Probing the Mechanism of Electroless Gold Plating Using an EQCM: II. Effect of Bath Additives on Interfacial Plating Processes”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, n° 6, doi :10.1149/1.1370963, p. C413, ISSN 00134651.
- [99] SCHOINORITIS, B., D. CHANTZIS et K. SALONITIS. 2017, “Simulation of metallic powder bed additive manufacturing processes with the finite element method: A critical review”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B : Journal of Engineering Manufacture*, vol. 231, n° 1, doi : 10.1177/0954405414567522, p. 96–117, ISSN 0954-4054, 2041-2975.
- [100] SHACHAM-DIAMAND, Y., A. INBERG, Y. SVERDLOV, V. BOGUSH, N. CROITORU, H. MOSCOVICH et A. FREEMAN. 2003, “Electroless processes for micro- and nano-electronics”, *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 20-22, doi :10.1016/S0013-4686(03)00364-5, p. 2987–2996, ISSN 00134686.
- [101] SHEIKHI, M., F. MALEK GHAINI et H. ASSADI. 2015, “Prediction of solidification cracking in pulsed laser welding of 2024 aluminum alloy”, *Acta Materialia*, vol. 82, doi :10.1016/j.actamat.2014.09.002, p. 491–502, ISSN 13596454.
- [102] SIDDIQUE, S., M. IMRAN et F. WALTHER. 2017, “Very high cycle fatigue and fatigue crack propagation behavior of selective laser melted AlSi12 alloy”, *International Journal of Fatigue*, vol. 94, doi :10.1016/j.ijfatigue.2016.06.003, p. 246–254, ISSN 01421123.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [103] SIDDIQUE, S., M. IMRAN, E. WYCISK, C. EMMELMANN et F. WALTHER. 2015, “Influence of process-induced microstructure and imperfections on mechanical properties of AlSi12 processed by selective laser melting”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 221, doi :10.1016/j.jmatprotec.2015.02.023, p. 205–213, ISSN 09240136.
- [104] SIDDIQUE, S., M. IMRAN, E. WYCISK, C. EMMELMANN et F. WALTHER. 2016, “Fatigue Assessment of Laser Additive Manufactured AlSi12 Eutectic Alloy in the Very High Cycle Fatigue (VHCF) Range up to 1e9 cycles”, *Materials Today : Proceedings*, vol. 3, n° 9, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2016.07.004, p. 2853 – 2860, ISSN 2214-7853.
- [105] SIMONELLI, M., N. ABOULKHAIR, I. MASKERY, C. TUCK, I. ASHCROFT, N. EVERITT, R. WILDMAN et R. HAGUE. 2015, “Aspects of the Process and Material Relationships in the Selective Laser Melting of Aluminium Alloys”, *TMS 2015 Supplemental Proceedings*, p. 389.
- [106] SONG, B., Z. WANG, Q. YAN, Y. ZHANG, J. ZHANG, C. CAI, Q. WEI et Y. SHI. 2017, “Integral method of preparation and fabrication of metal matrix composite: Selective laser melting of in-situ nano/submicro-sized carbides reinforced iron matrix composites”, *Materials Science and Engineering : A*, vol. 707, doi : 10.1016/j.msea.2017.09.092, p. 478–487, ISSN 09215093.
- [107] SPIERINGS, A. B., K. DAWSON, M. VOEGTLIN, F. PALM et P. J. UGGOWITZER. 2016, “Microstructure and mechanical properties of as-processed scandium-modified aluminium using selective laser melting”, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, vol. 65, n° 1, doi :10.1016/j.cirp.2016.04.057, p. 213–216, ISSN 00078506.
- [108] STARKE, E. et S. STALEY. 1996, “Application of modern aluminum alloys to aircraft”, *Prog. Aerospace Sci.*
- [109] SUDAGAR, J., J. LIAN et W. SHA. 2013, “Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 571, doi :10.1016/j.jallcom.2013.03.107, p. 183–204, ISSN 09258388.
- [110] TAN, H., D. HAO, K. AL-HAMDANI, F. ZHANG, Z. XU et A. T. CLARE. 2018, “Direct metal deposition of TiB₂/AlSi10Mg composites using satellited powders”, *Materials Letters*, vol. 214, doi :10.1016/j.matlet.2017.11.121, p. 123–126, ISSN 0167577X.
- [111] TAN, J. H., W. L. E. WONG et K. W. DALGARNO. 2017, “An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process”, *Additive Manufacturing*, vol. 18, doi :10.1016/j.addma.2017.10.011, p. 228–255, ISSN 22148604.

- [112] THE WHITE HOUSE. 2013, “Remarks by the President in the State of the Union Address”, <https://obamawhitehouse.archives.gov/the-press-office/2013/02/12/remarks-president-state-union-address>.
- [113] UHLMANN, E., A. BERGMANN et W. GRIDIN. 2015, “Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting”, *Procedia CIRP*, vol. 35, doi :10.1016/j.procir.2015.08.060, p. 8–15, ISSN 22128271.
- [114] UJIHARA, K. 1972, “Reflectivity of Metals at High Temperatures”, *Journal of Applied Physics*, vol. 43, n° 5, doi :10.1063/1.1661506, p. 2376, ISSN 00218979.
- [115] VAHLAS, C., B. CAUSSAT, P. SERP et G. N. ANGELOPOULOS. 2006, “Principles and applications of CVD powder technology”, *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 53, n° 1-2, doi :10.1016/j.mser.2006.05.001, p. 1–72, ISSN 0927796X.
- [116] VANNI, F. 2015, *Etude du procédé de CVD en lit fluidisé en vue de revêtir des particules denses pour applications nucléaires*, thèse de doctorat.
- [117] VANNI, F., B. CAUSSAT, C. ABLITZER, X. ILLIS et M. BOTHIER. 2015, “Silicon coating on very dense tungsten particles by fluidized bed CVD for nuclear application: Silicon coating on very dense tungsten particles by fluidized bed CVD”, *physica status solidi (a)*, vol. 212, n° 7, doi :10.1002/pssa.201532304, p. 1599–1606, ISSN 18626300.
- [118] VANNI, F., M. MONTAIGU, B. CAUSSAT, C. ABLITZER, X. ILLIS et M. BROTHIER. 2015, “Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition of Silicon on Very Dense Tungsten Powder”, *Chemical Engineering & Technology*, vol. 38, n° 7, doi : 10.1002/ceat.201400350, p. 1254–1260, ISSN 09307516.
- [119] VUYE, G., S. FISSON, V. NGUYEN VAN, Y. WANG, J. RIVORY et F. ABELÈS. 1993, “Temperature dependence of the dielectric function of silicon using in situ spectroscopic ellipsometry”, *Thin Solid Films*, vol. 233, n° 1-2, doi :10.1016/0040-6090(93)90082-Z, p. 166–170, ISSN 00406090.
- [120] WANG, H. et D. GU. 2015, “Nanometric TiC reinforced AlSi10Mg nanocomposites: Powder preparation by high-energy ball milling and consolidation by selective laser melting”, *Journal of Composite Materials*, vol. 49, n° 13, doi : 10.1177/0021998314538870, p. 1639–1651, ISSN 0021-9983, 1530-793X.
- [121] WANG, L., D. YAN, Y. DONG, J. ZHANG et X. CHEN. 2013, “Nanostructured ceramic composite coating prepared by reactive plasma spraying micro-sized Al-Fe₂O₃ composite powders”, *Ceramics International*, vol. 39, n° 3, doi :10.1016/j.ceramint.2012.08.095, p. 2437–2442, ISSN 02728842.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [122] WANG, L.-z., T. CHEN et S. WANG. 2017, “Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced AlSi10Mg composites fabricated by selective laser melting”, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 143, doi :10.1016/j.ijleo.2017.06.086, p. 173–179, ISSN 00304026.
- [123] WANG, P., L. DENG, K. PRASHANTH, S. PAULY, J. ECKERT et S. SCUDINO. 2017, “Microstructure and mechanical properties of Al-Cu alloys fabricated by selective laser melting of powder mixtures”, *Journal of Alloys and Compounds*, doi : 10.1016/j.jallcom.2017.10.168, ISSN 09258388.
- [124] WANG, P., C. GAMMER, F. BRENNE, T. NIENDORF, J. ECKERT et S. SCUDINO. 2018, “A heat treatable TiB₂/Al–3.5Cu–1.5Mg–1Si composite fabricated by selective laser melting: Microstructure, heat treatment and mechanical properties”, *Composites Part B : Engineering*, vol. 147, doi :10.1016/j.compositesb.2018.04.026, p. 162–168, ISSN 13598368.
- [125] WANG, P., C. GAMMER, F. BRENNE, K. G. PRASHANTH, R. G. MENDES, M. H. RÜMMELI, T. GEMMING, J. ECKERT et S. SCUDINO. 2018, “Microstructure and mechanical properties of a heat-treatable Al–3.5Cu–1.5Mg–1Si alloy produced by selective laser melting”, *Materials Science and Engineering : A*, vol. 711, doi : 10.1016/j.msea.2017.11.063, p. 562–570, ISSN 09215093.
- [126] WANG, P., H. LI, K. PRASHANTH, J. ECKERT et S. SCUDINO. 2017, “Selective laser melting of Al-Zn-Mg-Cu: Heat treatment, microstructure and mechanical properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 707, doi :10.1016/j.jallcom.2016.11.210, p. 287–290, ISSN 09258388.
- [127] WANG, X., A. TEBIB, Y. VESCHETTI et S. BASTIDE. 2011, “Photoelectrochemical etching of cone-shaped macropores in N-type Si for solar cell texturization”, *physica status solidi (a)*, vol. 208, n° 1, doi :10.1002/pssa.201026324, p. 215–220, ISSN 18626300.
- [128] WANG, X., L. ZHANG, M. FANG et T. SERCOMBE. 2014, “The effect of atmosphere on the structure and properties of a selective laser melted Al–12Si alloy”, *Materials Science and Engineering : A*, vol. 597, doi :10.1016/j.msea.2014.01.012, p. 370–375, ISSN 09215093.
- [129] WANG, Y., J. SHI, S. LU et W. XIAO. 2017, “Investigation of Porosity and Mechanical Properties of Graphene Nanoplatelets-Reinforced AlSi10Mg by Selective Laser Melting”, *Journal of Micro and Nano-Manufacturing*, vol. 6, n° 1, doi : 10.1115/1.4038454, p. 010 902, ISSN 2166-0468.

- [130] WEI, P., Z. WEI, Z. CHEN, J. DU, Y. HE, J. LI et Y. ZHOU. 2017, “The AlSi10Mg samples produced by selective laser melting: single track, densification, microstructure and mechanical behavior”, *Applied Surface Science*, vol. 408, doi : 10.1016/j.apsusc.2017.02.215, p. 38–50, ISSN 01694332.
- [131] WEINGARTEN, C., D. BUCHBINDER, N. PIRCH, W. MEINERS, K. WISSENBACH et R. POPRAWA. 2015, “Formation and reduction of hydrogen porosity during selective laser melting of AlSi10Mg”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 221, doi :10.1016/j.jmatprotec.2015.02.013, p. 112–120, ISSN 09240136.
- [132] WILLIAMS, J. C. et E. A. STARKE. 2003, “Progress in structural materials for aerospace systems”, *Acta Materialia*, vol. 51, n° 19, doi :10.1016/j.actamat.2003.08.023, p. 5775–5799, ISSN 13596454.
- [133] XANTHAKIS, E., J. RUUD VAN OMMEN et L. AHRNÉ. 2015, “Flowability characterization of nanopowders”, *Powder Technology*, vol. 286, doi :10.1016/j.powtec.2015.08.015, p. 156–163, ISSN 00325910.
- [134] YADROITSEV, I. 2009, *Selective laser melting: direct manufacturing of 3D-objects by selective laser melting of metal powders*, Lambert Acad. Publ, Saarbrücken, ISBN 978-3-8383-1794-6.
- [135] YANG, K. V., Y. SHI, F. PALM, X. WU et P. ROMETSCH. 2018, “Columnar to equiaxed transition in Al-Mg(-Sc)-Zr alloys produced by selective laser melting”, *Scripta Materialia*, vol. 145, doi :10.1016/j.scriptamat.2017.10.021, p. 113–117, ISSN 13596462.
- [136] YAP, C. Y., C. K. CHUA, Z. L. DONG, Z. H. LIU, D. Q. ZHANG, L. E. LOH et S. L. SING. 2015, “Review of selective laser melting: Materials and applications”, *Applied Physics Reviews*, vol. 2, n° 4, doi :10.1063/1.4935926, p. 041 101, ISSN 1931-9401.
- [137] YUAN, P. et D. GU. 2015, “Molten pool behaviour and its physical mechanism during selective laser melting of TiC/AlSi10Mg nanocomposites: simulation and experiments”, *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 48, n° 3, doi :10.1088/0022-3727/48/3/035303, p. 035 303, ISSN 0022-3727, 1361-6463.
- [138] YUAN, P., D. GU et D. DAI. 2015, “Particulate migration behavior and its mechanism during selective laser melting of TiC reinforced Al matrix nanocomposites”, *Materials & Design*, vol. 82, doi :10.1016/j.matdes.2015.05.041, p. 46–55, ISSN 02641275.
- [139] ZHANG, H., H. ZHU, T. QI, Z. HU et X. ZENG. 2016, “Selective laser melting of high strength Al–Cu–Mg alloys: Processing, microstructure and mechanical

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- properties”, *Materials Science and Engineering : A*, vol. 656, doi :10.1016/j.msea.2015.12.101, p. 47–54, ISSN 09215093.
- [140] ZHAO, X., B. SONG, W. FAN, Y. ZHANG et Y. SHI. 2016, “Selective laser melting of carbon/AlSi10Mg composites: Microstructure, mechanical and electrical properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 665, doi :10.1016/j.jallcom.2015.12.126, p. 271–281, ISSN 09258388.
- [141] ZHOU, W., X. SUN, K. KIKUCHI, N. NOMURA, K. YOSHIMI et A. KAWASAKI. 2018, “Carbon nanotubes as a unique agent to fabricate nanoceramic/metal composite powders for additive manufacturing”, *Materials & Design*, vol. 137, doi :10.1016/j.matdes.2017.10.034, p. 276–285, ISSN 02641275.

Index

electroless, 80

CVD, 49, 52, 78

Diffusion

 Géométrique, 25, 41

 Mie, 25, 39, 41

 Rayleigh, 25, 41

DMD, 7, 122

EBM, 7

Efficacité

 Absorption, 41

 Diffusion, 41

 Extinction, 41

Granulométrie, 70

Indice optique, 40

LBM, 7, 11

Logiciel

 CoCo, 43

 DEM, 62

 MiePlot, 43

 MSTM, 43

 Optilayer, 54

Morphologie, 70

Nanomatériau, 20

Onde

 Gaussienne, 64, 65

 Plane, 62, 65

PVD, 52, 58, 79

Section efficace

 Absorption, 41

 Diffusion, 41

 Extinction, 40

Spectrophotométrie, 50, 96

Stéréolithographie, 6

INDEX

Utilisation du logiciel MSTM

MSTM est un logiciel développé en langage Fortran et s'utilise par l'intermédiaire d'une console, il n'existe pas d'interface graphique. Il utilise deux fichiers principaux : `mstm.out` et un fichier en `.inp` permettant de rentrer les données d'entrée : longueur d'onde, particules, indices, etc.

A.1 Fichier d'entrée

Le fichier d'entrée en `.inp` (texte brut) comporte les différentes informations nécessaires à l'exécution du calcul. Les trois cas suivants montrent la composition de ce fichier pour une particule revêtue, un lit de poudre soumis à une onde plane et à une onde gaussienne.

A.1.1 Cas d'une particule revêtue

Le code ci-dessous montre les informations données dans le fichier d'entrée pour pouvoir exécuter un calcul sur un système cœur/coquille.

```
1 number_spheres
2 2
3 sphere_sizes_and_positions
4 4.000 0. 0. 0. 2.91681 3.74255
5 4.200 0. 0. 0. 3.5968 0
6 output_file
7 4000nm_200nm.dat
8 length_scale_factor
9 5.90525
10 fixed_or_random_orientation
11 0
12 incident_polar_angle_deg
```

ANNEXE A. UTILISATION DU LOGICIEL MSTM

```
13 0.d0
14 calculate_scattering_coefficients
15 1
```

Les différents paramètres du code ci-dessus sont les suivants :

- number_spheres : nombre de sphères à modéliser, ici deux
- sphere_sizes_and_positions : rayon, coordonnées cartésiennes et indices complexes de chaque sphère, dans ce cas, les deux sphères sont concentriques avec un rayon différent permettant de modéliser un système cœur/coquille
- output_file : nom du fichier de sortie, ici 4000nm_200nm.dat
- length_scale_factor : $\frac{2\pi}{\lambda}$ en μm^{-1}
- fixed_or_random_orientation : orientation de l'onde incidente fixe et non aléatoire
- incident_polar_angle_deg : direction de propagation de l'onde incidente, ici selon l'axe z
- calculate_scattering_coefficients : calcul des coefficient de diffusion (Q_{ext} , Q_{sca} et Q_{abs})

A.1.2 Cas d'un lit de poudre

Dans ce cas, un lit de 80 particules non revêtues est modélisé. Comme pour la situation précédente, on retrouve la liste de toutes les particules avec leur coordonnées (x ; y ; z) et leur indice respectif.

```
1 number_spheres
2 80
3 sphere_sizes_and_positions
4 3.996 -3.5537595 -13.262511 4 3.15834 2.52502
5 3.996 4.9923694 -14.128461 3.9999999 3.15834 2.52502
6 3.996 -0.62864253 -5.77087165 4 3.15834 2.52502
7 3.996 7.371138 -5.8271212 4 3.15834 2.52502
8 3.996 13.6081736 -16 4 3.15834 2.52502
9 3.996 3.37409982 1.17990716 4 3.15834 2.52502
10 3.996 -4.65659954 1.14100877 4 3.15834 2.52502
11 3.996 -9.061945 -6.1643959 4 3.15834 2.52502
12 3.996 -0.71868839 8.10455527 4 3.15834 2.52502
13 3.996 7.7536659 8.02384798 4 3.15834 2.52502
14 ...
15 output_file
16 80p_1350nm.dat
17 length_scale_factor
18 17.95196
19 fixed_or_random_orientation
20 0
```

```

21 incident_polar_angle_deg
22 0.d0
23 calculate_scattering_coefficients
24 1

```

A.1.3 Lit de poudre avec rayonnement gaussien

Cette dernière situation montre le code dans le cas d'un lit de poudre soumis à un rayonnement gaussien.

```

1 number_spheres
2 601
3 sphere_sizes_and_positions
4 3.996 -23.2192776 21.2879858 4 2.91681 3.74255
5 3.996 -30.032666 22.6298031 8.0803861 2.91681 3.74255
6 3.996 -29.8092143 15.752172 4 2.91681 3.74255
7 3.996 -24.0001934 15.369665 9.487033 2.91681 3.74255
8 3.996 -23.8386505 9.55013085 4 2.91681 3.74255
9 3.996 -30.784771 8.8381831 7.9041356 2.91681 3.74255
10 3.996 -21.082321 4.9749017 9.955598 2.91681 3.74255
11 3.996 -26.49921455 1.10661109 3.8165646 2.91681 3.74255
12 3.996 -17.782228 24.549303 8.902474 2.91681 3.74255
13 3.996 -21.098558 30.118607 3.7721991 2.91681 3.74255
14 ...
15 output_file
16 601p_11064nm_CB0.0056.dat
17 length_scale_factor
18 5.90525
19 fixed_or_random_orientation
20 0
21 incident_polar_angle_deg
22 0.d0
23 gaussian_beam_constant
24 0.0056
25 calculate_scattering_coefficients
26 1

```

Ici, un nouveau paramètre est intégré dans le fichier : `gaussian_beam_constant`. Celui-ci correspond à la valeur de C_B obtenue par la relation suivante, avec ω_0 pour le rayon du spot et k pour le nombre d'onde égal à $\frac{2\pi}{\lambda}$ (en μm^{-1}).

$$C_B = \frac{1}{k\omega_0} \quad (\text{A.1})$$

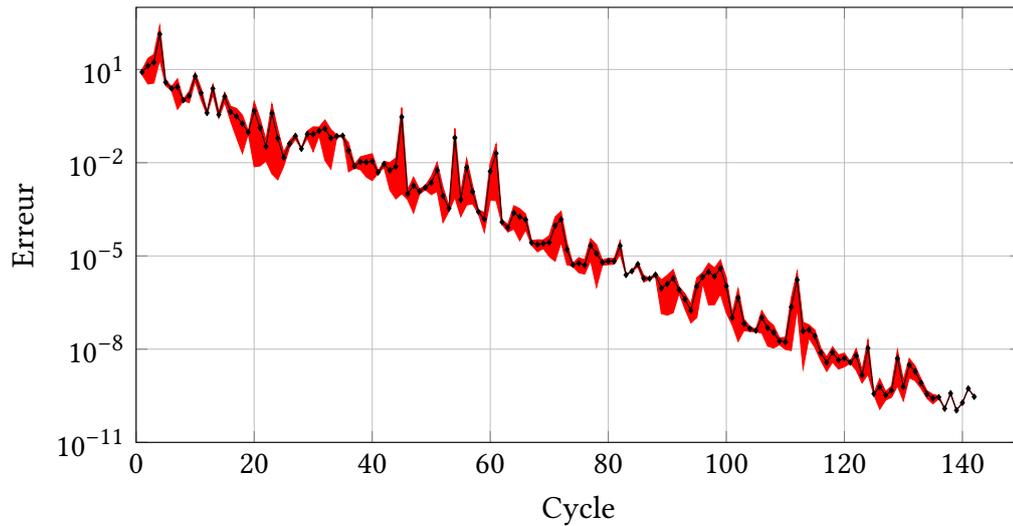


FIGURE A.1 – Évolution du paramètre à minimiser lors du calcul en fonction du cycle d'itération

A.1.4 Exécution du code

La commande à taper dans la console permettant de lancer le calcul est la suivante :

```
$ ./mstm.out <fichier>.inp
```

Le calcul se fonde sur un modèle itératif visant à minimiser un paramètre d'erreur autour de 10^{-9} . Le nombre d'itérations peut varier entre 100 et 150 cycles de durée variable. Le graphique de la figure A.1 montre sur le calcul d'une particule le min/max de l'erreur pour chaque cycle (en rouge) et la moyenne (en noir).

Sur les derniers points, on peut constater que le minimum et le maximum de l'erreur convergent sur une même valeur ce qui confirme que le calcul s'est bien réalisé.

A.2 Fichier de sortie

Une fois le calcul terminé, le fichier au format `.dat` créé rassemble les résultats du calcul. Le texte ci-dessous montre l'intégralité du résultat dans le cas d'une particule revêtue.

```
1 input file is
2 particule_w_Si.inp
3 number of processors:
4 1
5 input parameters for run number
6 1
```

A.2. FICHER DE SORTIE

```

7  number of spheres, volume size parameter:
8    2 0.24684E+02
9  position file:
10
11 output file:
12 180nm.dat
13 length, ref. indx. scale factors:
14 5.905 1.000 1.000
15 chiral factors:
16 0.00000E+00 0.00000E+00
17 scattering matrix directions based on incident frame
18 automatic scattering angle calculation
19 thetamin, thetamax:
20 0.0 180.0
21 phimin, phimax:
22 0.0 0.0
23 number scattering angles:
24 0
25 epsmie, epssoln, max number iterations:
26 0.1000E-03 0.1000E-09 2000
27 medium refractive index:
28 1.0000 0.0000
29 target euler rotation angles:
30 0.0000 0.0000 0.0000
31 far field kr, iterations/correction:
32 0.1000E+09 20
33 plane wave incidence
34 fixed orientation calculations
35 incident azimuth and polar angles:
36 0.000 0.000
37 common expansion epsilon:
38 0.1000E-05
39 scattering coefficients calculated
40 calculation results for run
41 1
42 sphere host ka x-x(host) y-y(host) z-z(host) Re(m) Im(m) Qext
   Qsca  Qabs  Qabs(V)
43 1 2 23.6210 0.0000 0.0000 0.0000 2.916810 3.742550 0.00000E
   +00 0.16434E+01 0.98103E+00 0.98103E+00
44 2 0 24.6839 0.0000 0.0000 0.0000 3.596800 0.000000 0.23038E
   +01 0.14054E+01 0.89836E+00 0.00000E+00
45 unpolarized total ext, abs, scat efficiencies, w.r.t. xv, and
   asym. parm
46 0.23038E+01 0.89836E+00 0.14054E+01 0.00000E+00
47 parallel total ext, abs, scat efficiencies
48 0.23038E+01 0.89836E+00 0.14054E+01

```

ANNEXE A. UTILISATION DU LOGICIEL MSTM

```
49 perpendicular total ext, abs, scat efficiencias  
50 0.23038E+01 0.89836E+00 0.14054E+01
```

Le fichier reprend quelques données initiales du fichier d'entrée, des informations liées au calcul et enfin les résultats finaux en bas. Le modèle donne alors les valeurs des efficacités Q pour les deux particules (lignes 43 et 44) et ainsi que les efficacités du système global pour une lumière non polarisée (ligne 46), polarisée parallèlement (ligne 48) et perpendiculairement (ligne 50). Les données utilisées dans le chapitre 3 sont celles pour le cas d'une lumière non polarisée.

A.3 Limites du logiciel

Comme il a été dit dans le chapitre 3, la taille des particules est limitée à $4\ \mu\text{m}$ à cause du modèle utilisé. Il est cependant possible de calculer les efficacités d'une particule de $4\ \mu\text{m}$ revêtue d'un second matériau de plusieurs centaines de nanomètres à sa surface.

Dans le cas d'un lit de poudre, il est important de vérifier que les sphères ne se superposent pas, il ne sera alors pas possible de lancer le calcul. Par ailleurs, il n'a pas été possible avec ce logiciel de calculer les efficacités sur un lit de poudre revêtues, par conséquent, seules des particules simples ont été modélisées.

Enfin, la dernière limitation rencontrée dans ce modèle est le temps de calcul qui est très dépendant du nombre de particules à modéliser et de la longueur d'onde. Le temps peut alors être compris entre quelques secondes sur une seule particule revêtue et plusieurs jours par point dans le cas d'un lit de 600 particules. Sur le graphique de la figure 3.23 par exemple, seuls les points correspondant à $1\ 064\ \text{nm}$ pour un lit de 339 et 601 particules ont été calculés du fait d'un temps de calcul beaucoup plus long (estimé à plusieurs milliers d'heures au total pour tous les points).

Résumé

Le procédé de fabrication additive par fusion laser sur lit de poudre (LBM) propose de nombreux avantages pour beaucoup de secteurs industriels par rapport à d'autres procédés conventionnels : formes complexes, allègement structural, temps de fabrication plus rapide, etc. Contrairement à de nombreux alliages déjà qualifiés industriellement, les alliages d'aluminium demeurent encore pénalisés lors de la mise en œuvre avec ce procédé : réflectivité optique élevée, conductivité thermique importante, phénomène de fissuration ou encore porosité liée à la présence d'alumine non fondue. Les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont portés sur l'amélioration des propriétés optiques des poudres d'aluminium par une approche de nanostructuration de la surface des particules. Pour cela, deux voies de fonctionnalisation des poudres ont été étudiées. La première s'est portée sur la réalisation de revêtements uniformes de silicium créant alors des phénomènes interférentiels et permettant de maximiser l'absorption optique à une longueur d'onde précise qui correspond à celle des lasers utilisés en LBM (1 064 nm). Les travaux basés sur un modèle utilisant la théorie de Mie ont permis d'identifier l'intérêt de déposer un revêtement de silicium de 215 nm augmentant ainsi l'absorbance d'une particule d'aluminium de 4 % à 25 %. La seconde solution étudiée est l'augmentation de la rugosité de la poudre d'aluminium par un dépôt en surface de particules nanométriques. Ce procédé a été réalisé par réduction chimique en voie liquide pour déposer du cuivre. L'objectif ici, en plus d'une augmentation de l'absorption optique, est la formation *in situ* d'un alliage Al-Cu lors du procédé de fusion laser. Après dépôt de cuivre, l'absorption optique de la poudre à 1 064 nm est améliorée de 70 %. Pour terminer, des essais de fusion laser de la poudre d'AlSi12 revêtue de 4 % massique de cuivre ont été réalisés pour étudier l'impact du revêtement sur la densité d'énergie permettant de fabriquer une pièce dense. Il a été constaté une diminution notable de cette densité en comparaison de celle d'autres alliages Al-Cu de la littérature, sans toutefois pouvoir attribuer ce résultat à la seule amélioration de l'absorption optique de la poudre dans la mesure où les alliages sont de stœchiométrie légèrement différente.

Abstract

Laser powder bed fusion process (LPBF) offers many advantages for industrials compared to conventional processes: complex shapes, structural lightening, faster prototyping, etc. Unlike other metals already industrially qualified, aluminium alloys still face several difficulties with this process: high optical reflectivity, significant thermal conductivity, crack phenomenon or porosity due to the presence of unmelted alumina. Studies carried out during the thesis focused on improving optical properties of aluminium powders. For this purpose, two strategies were studied. The first is the development of a silicon coating in order to create interferential phenomena to maximize the optical absorption for a specific wavelength (1 064 nm). Model-based work using Mie theory has identified the interest in depositing a silicon coating of 215 nm on the surface of aluminium particles reducing the reflectivity from 96 % to 75 %. The second strategy is the increase of the roughness of aluminium powder with nanoparticles deposit on the surface. The process used is electroless to deposit copper on the powder. The objective here, in addition to a better optical absorption, is the *in situ* formation of a new Al-Cu alloy during the process. After copper deposition (4 %_{wt}), the absorption of the powder at 1 064 nm is improved by 70 %. Finally, laser melting tests of the AlSi12 powder coated by 4 %_{wt} of copper were performed to evaluate the impact of the coating on the energy density to print dense parts. Results showed a reduction of the necessary energy density with respect to literature data for other Al-Cu alloys. However, due to differences in stoichiometry, such an improvement cannot be unambiguously assigned to a better optical absorption.